



HAL
open science

Etude chimique et structurale de l'ivoire d'éléphant moderne et ancien

Marie Alberic

► **To cite this version:**

Marie Alberic. Etude chimique et structurale de l'ivoire d'éléphant moderne et ancien. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066258 . tel-01132313

HAL Id: tel-01132313

<https://theses.hal.science/tel-01132313>

Submitted on 17 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

ED 388 – Chimie physique et chimie analytique de Paris centre

Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale / Evolution des matériaux biologiques et archéologiques au cours du temps

Etude chimique et structurale de l'ivoire d'éléphant moderne et ancien

Par Marie Albéric

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Dirigée par Ina Reiche

Présentée et soutenue publiquement le 15 septembre 2014

Devant le jury composé de :

Mme Ina Reiche	Directeur de recherche, UPMC, Paris	Directeur de thèse
M. Edouard Jallot	Professeur, Université de Clermont-Ferrand	Rapporteur
M. Christophe Drouet	Chargé de recherche, HDR, Université de Toulouse	Rapporteur
M. Peter Fratzl	Professeur, Université de Potsdam, Allemagne	Examineur
M. Ludovic Bellot-Gurlet	Maître de conférence, UPMC, Paris	Examineur
M. Antoine Zazzo	Chargé de recherche, MNHN, Paris	Examineur
Mme Florence Babonneau	Directeur de recherche, UPMC, Paris	Examineur

La Nature, son fonctionnement et le rôle des êtres vivants qui la constituent n'ont cessé d'être une source d'inspiration et de débats à travers le temps.

Sacré dans les mythes chinois et indous, le cosmos est représenté par un monde porté par quatre éléphants, eux-mêmes soutenus par une tortue.

La Nature est ensuite désacralisée par le rationalisme cartésien et n'est plus considérée comme un cosmos ordonné et réglé par des principes extérieurs et incompréhensibles par l'homme.

La Nature est alors décrite par Descartes (1637) comme un enchaînement de causes et d'effets qu'il est possible de comprendre et de maîtriser.

Darwin (1859) mesure les propos de Descartes et rappelle qu'avant de pouvoir maîtriser la Nature, il nous faut la comprendre. Il avance alors la théorie de l'évolution des espèces, selon laquelle « la nature est prodigue de variétés, tout en étant avare d'innovations ».

L'ivoire d'éléphant, du fait de son caractère précieux, a été sculpté et gravé par l'homme depuis plusieurs millénaires.

Il est présent dans bien des poèmes d'Ovide (1 ap. J.-C.) qui reprennent les mythologies grecques et romaines :

- Le sculpteur Pygmalion tombe amoureux de sa statue en ivoire Galatée à laquelle Aphrodite donne vie.

- Les dieux ramènent Pélops à la vie en lui donnant une épaule en ivoire.

- Le faîte des toits du palais de Phébus, le roi soleil, est recouvert d'ivoire resplendissant.

Bien plus tard, même la machine à explorer le temps de Wells (1895) est composée d'ivoire.

Finalement, les paroles de la chanson «Ebony and Ivory » de Paul McCartney et de Stevie Wonder (1982) reprennent le refrain « ebony and ivory live together in perfect harmony » et traitent de l'harmonie entre les hommes.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS, UMR 8220 CNRS UPMC, Paris) grâce au financement de l'UPMC. La bourse DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst, A/12/70967) et le projet Procope (Campus France, 285764C) ont permis de financer mes divers séjours au « Max Planck Institute of Colloids and Interfaces » (MPICI, Potsdam).

Mes remerciements vont tout d'abord à ma directrice de thèse, **Ina Reiche** (LAMS, Paris) qui a initié ce travail de doctorat, obtenu son financement et me l'a ensuite confié. C'est à mes yeux un très beau projet qui fut rempli de surprises et d'opportunités que j'espère avoir saisies et menées à bien le mieux possible. Je la remercie pour ses conseils et sa disponibilité constante même au cours des derniers six mois, lors de son affectation à la direction du laboratoire du Rathgen à Berlin. Je la remercie de m'avoir, ouvert les portes des expériences au synchrotron et donné la possibilité de collaborer avec **Aurélien Gourrier** (LIPhy, ESRF, Grenoble) et les personnes du MPICI. Ce fut une grande expérience sur tous les points de vue que je n'oublierai jamais.

Je tiens à exprimer ma gratitude à **Ludovic Bellot-Gurlet** (MONARIS, Paris), **Peter Fratzl** (MPICI, Potsdam), **Antoine Zazzo** (MNHN, Paris) et **Florence Babonneau** (LCMCP, Paris) pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse. Mes remerciements vont tout particulièrement à **Edouard Jallot** (LPC, Clermont-Ferrand) et **Christophe Drouet** (CIRIMAT, Toulouse) pour avoir accepté d'en être les rapporteurs. J'espère que ce manuscrit relatera au mieux mes trois ans de recherche.

Je souhaite remercier **Philippe Walter** (LAMS, Paris) pour son accueil au C2RMF puis au LAMS. Merci de m'avoir permis de faire partie de cette petite famille qu'est le LAMS.

Je souhaite remercier tout particulièrement **Katharina Müller** (LAMS, Paris) d'avoir toujours été là pour ses relectures diverses (articles et thèse), ses conseils et remarques perspicaces et raisonnées.

Je remercie à présent les personnes avec qui j'ai collaboré durant ces trois ans et qui m'ont tant appris.

Je pense à **Matthieu Lebon** (MNHN, Paris), pour son initiation à mes premières expériences synchrotron à BESSY (Berlin) et ce, dès le premier jour de ma thèse. Merci pour ses nombreux soutiens, ses encouragements pour le début de la rédaction ainsi que pour m'avoir présenté ses collègues du MNHN.

Un grand merci à **Aurélien Gourrier** de s'être montré patient quant à mon apprentissage des expériences SAXS à BESSY et de m'avoir épaulé et guidé dans les traitements de données lourds et fastidieux. Merci à toi, à **Ismen, Luna** et **Coline** de votre accueil dans la campagne grenobloise.

Les expériences au synchrotron à BESSY de tomographie n'auraient pu se dérouler sans l'aide précieuse d'**Andreas Staude** (BAM, Berlin), celles de XANES/EXAFS sans les conseils de **Yael Politi** (MPICI, Postdam) et celles de FX au synchrotron ANKA (Karlsruhe) sans le détecteur transportable d'**Oliver Scharf** et de son expertise. Ces dernières expériences n'auraient pas été possibles sans la flexibilité tant appréciée d'**Andrea Wähning**, la conservatrice des objets d'art en ivoire du musée du Badisches landesmuseum (BLM, Karlsruhe) pour veiller sur les objets et les manipuler de jour comme de nuit. Je remercie également le BLM de nous avoir donné la possibilité d'étudier ces ivoires si précieux. Finalement, ces expériences ont pu être menées grâce aux temps de faisceau alloués par BESSY (2012-1-110796, 2011-1-101266 et 2011-2-110516 à la ligne MySpot, à la ligne BAM et à ligne UE52-Multi-Colour-PES) et ANKA (MR-171 à la ligne FLUO).

Je tiens à exprimer ma gratitude à **Elisabeth Fontan**, conservatrice du musée du Louvre (Paris) pour l'accès aux ivoires d'Arslan Tash. L'étude de ces artefacts n'aurait jamais vu le jour sans les travaux de recherche préalablement initiés par elle-même et **Giorgio Affinni**. Je les remercie pour les discussions passionnées sur ces objets.

Merci également aux saisies de douanes de nous avoir fourni les défenses d'éléphant moderne et à **Nathalie Huet** (DRASSM) pour les trois défenses du site archéologique sous-marin des Poulins (St Brieuc). Je souhaite personnellement remercier **Daniel David**, un des inventeurs de l'épave et **Nolwenn Herry**, une ancienne étudiante en archéologie, pour leurs propos précieux sur ce site.

L'équipe AGLAE du C2RMF (Paris) composée de **Claire Pacheco, Laurent Pichon, Quentin Lemasson** et **Brice Moignard** est ici profondément remerciée. Sans eux, leur connaissance et leur infinie patience à mon égard, l'aspect analytique chimique de cette thèse n'aurait pu être accompli. Merci également à ceux de passage dans la salle de contrôle d'AGLAE, toujours prêts à aider ou à discuter des traitements de données. Je pense particulièrement à **Thomas Calligaro** pour sa maîtrise indéniable du PIXE et à **Marc Aucoutrier** pour sa passion pour le RBS.

Je n'oublie pas **Jolanda** du LRS (nos voisins d'Ivry-sur-Seine) pour sa connaissance sur les nanoparticules et son enthousiasme à toute épreuve.

Je finirai ici par notre collaboration avec le MPICI qu'Ina Reiche a initiée. Je souhaite particulièrement remercier **Peter Fratzl** de m'avoir accueilli dans son département des Biomatériaux sous la supervision de **Wolfgang Wagermaeir**. J'ai pu travailler dans d'excellentes conditions matérielles et humaines, que ce soit pour la préparation des échantillons avec **Birgit** et **Gabbi**, aux expériences SAXS avec **Ingrid** ou au MEB avec **Susann**. J'exprime toute ma gratitude, ma reconnaissance et mon respect à **Peter Fratzl**, pour son immense talent, ses réflexions scientifiques, sa patience, sa générosité et enfin ses « danses tubulaires » lors de nos diverses réunions. Je n'oublie pas les conférences auxquelles j'ai pu participer grâce à l'aide financière du MPICI. Un grand merci à **Wolfgang Wagermaeir** pour son soutien, son optimisme et son « take it easy ». Merci à **Kerstin Gabbe** pour sa gentillesse et son efficacité et à **John Dunlop** pour ses conseils.

Je tiens désormais à nommer toutes les personnes rencontrées au cours de ses trois années et qui ont participé de près ou de loin à cette belle histoire.

Merci à mes collègues et amis du C2RMF : à **Aurélia**, **Marie** et **Sophie**, mes premières co-thésardes pour m'avoir épaulé en tant que nouvelle arrivante, merci d'avoir tracé la voie avant moi ; à **Anita** pour ses attentions sucrées, nos chemins se sont séparés quant il a fallu quitter le C2RMF ; à **Laurent** pour ses pics mais pas que ; à **Quentin** pour sa patience devant mes innombrables questions, sa gentillesse immense et sa relecture rapide ; à **Brice** pour sa grosse voix, pour le semi-marathon et pour mon vélo qui m'a changé la vie à Paris ; à **Abdel** et **Cathy** pour les footings ; aux anciens et aux nouveaux doctorants et post-doctorants (**Carlotta**, **Céline**, **Manon**, **Victor**, **Karim...**) et aux autres (**Eric**, **Christelle**, **Nathalie**, **Fred...**).

Un grand merci à mes collègues et amis du MIPCI : à **Rebecca** pour son accueil, à **Michael** pour mes premières expériences dans le métro berlinois ; à **Igor** pour les « underground » et « open air parties » à Berlin, à **Lena** pour les tournois de volley, à **Dmitri** pour les footings autour de Golm, à **Yael** pour ses conseils sur après la thèse ; à **Roman**, le seul à travailler sur des objets du patrimoine au MPICI ; à **Matthieu** pour ces « zebra fish » à nourrir et pour son punch, à **Sébastien** pour cet avion presque loupé et son côté moitié allemand moitié français ; à **Kubock** pour la Corée du Sud et le football ; à **André** pour l'appartement à Friedrichshain avec **Paul** et **Kristin** ; à **Lorenzo** pour ses cheveux ; à **Maria** pour ses petits plats italiens et l'hébergement à Prenzlauer ; à **Teresa** et **Carmen** pour leur espagnol andalous ; à **Agata** pour tout, hiver comme été à Potsdam, pour la vodka tout droit de Pologne, pour ces longues discussions et son infinie générosité ; à **Cécile** pour les dépannages de dernière minute ; à **Clara** pour ses araignées, et son français toulousain ; à **Felix** pour les heures devant le microscope confocal pour rien, pour Tempelhof et la luge en hiver ; à **Garrett** pour être l'américain parfait à parler à toute vitesse et sans articuler et surtout pour m'avoir expliqué la publication de Locke (2008) ; à **Admir** pour ses conseils, sa joie de vivre et les barbecues ; à

Tim pour l'appartement à Charlottenburg et ses longues discussions sur la recherche ; à **Berndt** pour ses essais de français ; à **Britta** et **Ingo** pour avoir espéré qu'un jour je puisse parler deux mots d'allemand ; et à **Ana** dernière rencontre au détour du Weizmann (Israël).

Un immense merci à mes collègues et amis du LAMS qui ont participé, chacun à leur manière, à ses trois ans inoubliables. Un grand merci à **Elsa** pour sa gentillesse infinie et son dévouement à partager son savoir avec les plus jeunes ; à **Laurence** pour ses innombrables conseils et son soutien permanent ; à **Fabienne** pour son accent, sa joie de vivre et son efficacité à régler toutes sortes de problèmes administratifs dans les plus brefs délais ; à **Hélène** pour sa générosité et son attention ; à **Thiéry** pour ses cafés et son humour ; à **Muriel** pour son dynamisme et ses jupes ; à **Agnès** pour ses conseils ; à **Emi** pour sa fraîcheur, tu vas trouver une thèse j'en suis sûre ! ; à **Marie, Gregorio** et **Souhila** pour avoir défilé devant mon bureau pendant ces trois ans ; aux stagiaires, doctorants et post-doctorants de passage (**Isabel, Liliana, Lina, ...**). Je tiens tout particulièrement à remercier **Marine**, ma petite soeur de thèse, de m'avoir supportée, soutenue et accompagnée durant les deux dernières années, c'est quand même beaucoup mieux à deux ! Courage la prochaine c'est toi ! Finalement, un grand merci à celui et celles qui ont participé à la chasse aux fautes d'orthographe de ce manuscrit.

Je n'oublie pas **Céline**, pour avoir partagé son expérience de thèse et m'avoir éclairé dans les moments difficiles.

Je souhaite également remercier **ma famille** : mon père pour m'avoir communiqué sa passion pour la recherche, pour son efficacité à se procurer des publications et à localiser avec une précision infaillible les sites archéologiques sur les cartes géologiques, même sous l'eau ; ma mère, entre autre pour avoir trouvé l'offre de thèse sur internet, ce qui n'est pas chose facile ; ma sœur à qui je voue une admiration certaine, au moins toi tu seras un vrai docteur ; et mon grand père pour : « ton titre est parfait garde le ! » (Excuse moi, il a un tout petit peu changé).

Merci à **Fabrice, Marie Guigui, Véro** et **Alex** mes amis et amours de ma vie pour avoir été là avant, pendant et après la thèse. Merci également à **Tiff, Momo, Rud, Lucas, Susi, Ane, David, Patrice, Romain** et **les autres**.

Finalement je tiens à remercier tout ceux qui auront le courage et l'envie de lire cette thèse, j'espère que **vous** y trouverez des informations intéressantes qui pourront vous aider dans vos recherches respectives.

Table des matières

Remerciements	7
Introduction	15
Chapitre 1. L'ivoire d'éléphant - Etat de l'art.....	23
1.1. Origine de l'ivoire d'éléphant	23
1.1.1. Les éléphantidés	23
1.1.2. Les défenses d'éléphant	24
1.2. L'ivoire d'éléphant, un matériau biologique hiérarchique.....	28
1.2.1. Motifs à la macro-échelle	28
1.2.2. Une organisation complexe à la micro-échelle	31
1.2.3. Un matériau composite à la nano-échelle	34
1.3. Comparaison des défenses avec d'autres matériaux osseux	41
1.3.1. Composition chimique et structure	41
1.3.2. Croissance et structure	42
1.3.3. Fonction et propriétés mécaniques	46
Chapitre 2. La diagenèse des matériaux osseux - Etat de l'art.....	51
2.1. Milieux diagénétiques	51
2.2. Diagenèse post-mortem, précoce et tardive	52
2.3. Phénomènes de diagenèse des matériaux osseux.....	52
2.3.1. Perte du collagène	53
2.3.2. Modifications des cristaux d'HAP biologiques	55
2.3.3. Modifications morphologiques	61
2.4. Séquences diagénétiques	65
Chapitre 3. Des défenses d'éléphant aux objets en ivoire - Etat de l'art	
.....	67
3.1. Quelques objets en ivoire au cours du temps	67
3.2. Fabrication des objets décoratifs en ivoire au Moyen Orient (3000 - 600 av. J.-C.).....	70
3.2.1. Sources des matières premières.....	70
3.2.2. Elimination du ciment	71
3.2.3. Formation des plaquettes en ivoire.....	71
3.2.4. Sculpture.....	72
3.2.5. Finition et décoration	73
3.2.6. Dorure.....	73
3.2.7. Polychromie	74

3.3. Effets du temps et de l'environnement sur les objets décorés	77
3.3.1. Altérations de l'ivoire.....	77
3.3.2. Altérations des pigments	77
3.3.3. Altérations de l'or.....	78

Chapitre 4. Les défenses d'éléphant - Matériel..... 79

4.1. Les défenses d'éléphant modernes.....	79
4.1.1. Vers une identification de l'espèce d'éléphant	79
4.1.2. Différence de croissance	81
4.2. Les défenses d'éléphant archéologiques et leur milieu marin	82
4.2.1. Le site sous-marin des Poulins (Baie de St Briec, France)	82
4.2.2. Les défenses d'éléphant archéologiques	86
4.2.3. Stockage post-fouilles	91

Chapitre 5. Les objets d'art Phénicien en ivoire - Matériel 93

5.1. Le site archéologique d'Arslan Tash	93
5.1.1. Historique	93
5.1.2. Terrain des fouilles.....	95
5.2. Les objets sculptés en ivoire	97
5.2.1. Provenance et conservation dans les musées	97
5.2.2. Campagnes de restauration.....	98
5.2.3. Les objets analysés	98
5.2.4. Les objets et leurs questions.....	101
5.3. Les éprouvettes d'ivoire dorées	111

Chapitre 6. Stratégie analytique - Méthode..... 113

6.1. Analyses non-invasives des objets d'art en ivoire	115
6.1.1. Observations optiques	115
6.1.2. Analyse structurale	116
6.1.3. Analyse chimique élémentaire de surface.....	117
6.1.4. Analyse chimique élémentaire en profondeur.....	126
6.1.5. Caractère « non-invasif » des analyses à AGLAE	128
6.2. Analyses des défenses modernes et archéologiques	129
6.2.1. Préparation des échantillons	129
6.2.2. Observations microscopiques.....	130
6.2.3. Analyse structurale	131
6.2.4. Profil et imagerie chimique élémentaire quantitatifs	137
6.3. Traitement de données supplémentaires	138
6.3.1. Analyse d'image.....	138
6.3.2. Modélisation.....	139
6.3.3. Représentation des données	139
6.3.4. Analyse des séries temporelles.....	139

Chapitre 7. L'ivoire d'éléphant moderne - Résultats et discussion . 141

7.1. Composition chimique et paramètres structuraux.....	142
7.1.1. Préviation des variations chimiques et structurales du ciment à la pulpe.....	142
7.1.2. Variations de la composition chimique du ciment à la pulpe.....	144
7.1.3. Variations des paramètres structuraux du ciment à la pulpe	155
7.1.4. Influence de la composition chimique sur l'épaisseur des cristaux d'HAP.....	161
7.1.5. Aspects mécaniques	163
7.2. Modèle 3D de la microstructure de l'ivoire d'éléphant moderne	164
7.2.1. Le motif de Schreger	164
7.2.2. Orientation des fibres de collagène minéralisées (MCF).....	166
7.2.3. Arrangement des tubules.....	175
7.2.4. Relation entre l'orientation des MCF et l'arrangement des tubules.....	189

Chapitre 8. Diagenèse précoce des défenses d'éléphant en milieu marin - Résultats et discusion 191

8.1. Diagenèse précoce des défenses d'éléphant en milieu marin	192
8.2. Stades de la diagenèse précoce: vers une restitution de l'environnement local des défenses dans leur milieu marin.....	227
8.2.1. Les cinq stades de diagenèse précoce	227
8.2.2. Préviation des stades de diagenèse	228
8.2.3. Nature des modifications du ciment à la pulpe.....	229
8.2.4. Nature des modifications le long de l'axe de la défense	235
8.2.5. Environnement local des défenses dans leur milieu d'immersion	239
8.3. Mécanismes de diagenèse	241
8.3.1. Tendances biogéniques ou diagénétiques ?.....	241
8.3.2. Echanges et adsorptions ioniques.....	244
8.3.3. Augmentation de la cristallinité	246

Chapitre 9. Les objets d'art Phénicien en ivoire - Résultats et discussion 249

9.1. Etats de préservation	251
9.1.1. Etats de préservation macroscopique	251
9.1.2. Etats de préservation microscopique.....	256
9.2. Reconstructions de la polychromie et de la dorure	262
9.2.1. Objets du BLM.....	262
9.2.2. Objets du Louvre	275
9.3. Comparaison des ivoires des collections du BLM et du Louvre	299
9.3.1. Techniques de décoration.....	299
9.3.2. Sédiments et altérations.....	299
9.4. Influence de la polychromie et de la dorure sur les altérations de l'ivoire	302
9.4.1. Polychromie	302
9.4.2. Dorure.....	304

Conclusions générales	309
Perspectives	309
Références bibliographiques	319
Liste des figures	349
Liste des tableaux	353
Annexes	355

Introduction

Grâce à leur instinct de perfectionnement, les espèces s'adaptent à leur environnement (conditions environnementales, réparation des dommages, auto-guérison) en évoluant vers des structures de plus en plus complexes. Celles-ci sont fortement hiérarchiques de la macro- à la nano-échelle et sont propres aux matériaux biologiques qui possèdent alors d'incroyables propriétés mécaniques. Les processus de croissance responsables de ces structures utilisent des principes d'auto-assemblage de substances de base bien pauvres comparées à celles dont disposent les ingénieurs d'aujourd'hui. Les matériaux d'ingénierie sont eux, réalisés selon des designs exacts et sont censés durer dans le temps sans avoir à adapter leur structure.

De manière à profiter au mieux des caractéristiques remarquables que nous offrent les matériaux biologiques, des recherches sur la relation entre leurs structures et leurs fonctions sont menées afin de créer des matériaux bio-inspirés des os, des dents, du bois, des coquillages, des éponges ou encore des araignées (Fratzl et Weinkamer 2007).

L'ivoire d'éléphant fait partie de ces matériaux biologiques et est donc un bon candidat pour les recherches bio-inspirées. Il est présent dans les dents de cachalot, d'orque, dans les canines de morse, de phacochère et de sanglier, dans les canines et incisives inférieures d'hippopotame ainsi que dans l'incisive supérieure du narval (Espinoza et Mann 1992). Cependant, le mot générique « ivoire » s'applique préférentiellement aux incisives supérieures des éléphantidés (Espinoza et Maan 1992).

A l'instar des matériaux osseux, l'ivoire est composé principalement d'une partie organique, les fibres de collagène de type I et d'une partie minérale à base de particules d'hydroxyapatite. Il est également caractérisé par un réseau de tubules à l'échelle microscopique, tout comme la dentine des dents. Quelques études fondamentales se sont intéressées à la structure hiérarchique et la composition chimique de l'ivoire d'éléphant (Miles et White 1960, Espinoza et Mann 1993, Raubenheimer *et al.* 1998, 1999, Su et Cui 1999, Locke 2008, Jantou-Morris *et al.* 2010, Virag 2012). Les résultats de ces recherches sont parfois en contradiction et restent encore à être précisés.

Du fait de son caractère précieux, l'ivoire d'éléphant est un matériau prisé au grand détriment des animaux qui le produisent. Bien que les éléphants soient considérés comme des espèces protégées depuis 1989, ils sont encore aujourd'hui victimes d'un important braconnage destiné à approvisionner le commerce illégal et effréné de leur ivoire. Des études morphologiques, chimiques, structurales et des analyses ADN ont été mises en place pour lutter contre ce braconnage. Elles permettent de distinguer les différentes espèces produisant

de l'ivoire, (Espinoza et Mann 1992, Palombo et Villa 2001, Singh *et al.* 2006, Locke 2008, Müller *et al.* 2011, Wasser *et al.* 2004, Lee *et al.* 2013 et Wozney et Wilson 2012). Cependant, des marqueurs chimiques, structuraux ou morphologiques fiables et plus faciles à mettre en oeuvre que des analyses ADN manquent à l'appel.

Le premier aspect de cette thèse porte alors sur **l'étude de la structure et de la composition chimique de la partie organique et minérale de l'ivoire d'éléphant moderne à différentes échelles**. Plusieurs questions sont soulevées :

- *Quelles sont les variations de la composition chimique et des paramètres structuraux (nano) de l'ivoire d'éléphant moderne au sein de la défense ? La composition chimique influence-t-elle la nanostructure ? Quels sont les mécanismes physico-chimiques participant à la formation de l'ivoire ?*
- *Quelle est la microstructure en trois dimensions (3D) de l'ivoire d'éléphant moderne considérant le réseau tubulaire et l'arrangement des fibres de collagène ?*

Les réponses à ces questions, issues de la recherche fondamentale, permettront d'établir des critères renseignant sur les mécanismes physico-chimiques de la formation de l'ivoire d'éléphant. Elles serviront également de référence pour l'étude des ivoires archéologiques ayant subi les effets du temps et de l'environnement.

La caractérisation chimique et structurale d'un matériau hétérogène tel que l'ivoire, nécessite des analyses hautement résolues sur l'ensemble du matériau et à différentes échelles. La microscopie (optique et électronique) et la diffusion aux petits et aux grands angles des rayons X (Fratzl *et al.* 1992, 1996, 1997, Hiller *et al.* 2004, 2006, Reiche *et al.* 2011, Gourrier *et al.* 2011) ont permis la caractérisation de la micro- et de la nanostructure de l'ivoire d'éléphant. L'émission de rayons X induite par protons (PIXE) couplée à la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et élastique (EBS) (Pichon *et al.* 2014) a été mis en oeuvre pour l'étude de la composition chimique du matériau.

Une fois l'ivoire moderne caractérisé en détail, l'étude des ivoires anciens a pu être abordée. Elle concerne deux types d'objets : les défenses archéologiques issues de fouilles sous-marines de l'épave des Poulins, qui a sombré au 18^{ème} siècle dans la Baie de St Brieuc (France) et les objets d'art en ivoire du site Néo-Assyrien d'Arslan Tash (Syrie, 8^{ème} siècle av. J.-C.). Les problématiques abordées pour ces deux types d'objets sont différentes.

Les défenses d'éléphant sont considérées comme des archives à fort potentiel informatif puisqu'elles sont témoins des modes de vie des animaux, des climats et des milieux. Des

études paléogéographiques, paléoclimatologiques et isotopiques de ces matériaux renseignent sur les conditions de vie de l'animal, leurs migrations et permettent même de reconstituer les climats au cours du temps (Vogel *et al.* 1990, Fisher *et al.* 2003, Cerling *et al.* 2009, Codron *et al.* 2012).

Cependant, l'action du temps et de l'environnement sur tout matériau biologique modifie les informations morphologiques, chimiques, isotopiques et structurales qu'il contient. Ces modifications peuvent donc fausser les interprétations que nous tirons de l'étude de ces archives. Elles doivent alors être prises en compte pour évaluer le réel potentiel informatif des ivoires.

Les altérations physico-chimiques des matériaux au cours du temps sont du ressort de la diagenèse. L'étude de ces mécanismes requiert des méthodes d'analyse résolues en profondeur et mène donc, la plupart du temps, à la destruction de l'échantillon. Nous avons pu couper les défenses archéologiques du site des Poulins qui sont alors des matériaux idéaux pour étudier les phénomènes de diagenèse précoce de l'ivoire d'éléphant en milieu marin. C'est dans ce but que ces objets ont été étudiés avec les mêmes techniques d'analyse de pointe que celles des défenses modernes. Ceci permet alors de comparer la structure et la composition chimique de l'ivoire moderne à celles du matériau altéré.

La diagenèse précoce en milieu marin des défenses d'éléphant définit alors le deuxième axe de cette thèse. C'est ainsi que nous proposons de soulever une autre série de questions :

- *Quelles sont les altérations chimiques et structurales de la surface et du cœur des défenses dans ce milieu marin ? Ce milieu est-il plus ou moins destructeur que d'autres milieux diagénétiques ?*
- *Quels sont les phénomènes de diagenèse précoce et la séquence diagénétique des défenses propre à ce milieu marin ?*
- *Les degrés d'altération et les phénomènes de diagenèse sont-ils homogènes d'une défense à l'autre ? Pouvons nous définir différents stades de diagenèse précoce ?*

Tout comme les défenses, les objets d'art en ivoire sont des archives de grand intérêt qui constituent des témoins des sociétés passées, des réseaux d'échange et des savoir-faire technique.

Des études archéologiques sur de tels objets osseux (os, dent, ivoire, bois de rennes) ont permis d'identifier la matière première utilisée afin de comprendre la manière dont les sociétés anciennes ont sélectionné, utilisé et façonné les ressources à leur disposition.

Des études liées à l'histoire des techniques et de l'art ont livré des informations sur les procédés de fabrication de ces objets si précieux et sur les savoir-faire exceptionnels des artisans parfois mal renseignés dans les textes.

Ce point initie le troisième aspect de cette thèse qui portant sur **la restitution de l'ancienne polychromie et de la dorure d'origine d'objets d'art en ivoire**.

Nous avons pu étudier deux collections d'objets en ivoire : ceux originellement peints et dorés du site Néo-Assyrien d'Arslan Tash (Syrie, 8^{ème} siècle av. J.-C. ; découvert en 1928), conservés au musée du Louvre (Paris, France) ainsi que ceux du Badische Landesmuseum (BLM) (Karlsruhe, Allemagne) acquis sur le marché de l'art et qui sont stylistiquement très similaires aux ivoires de la collection du musée du Louvre.

Les objets issus des fouilles de 1928 font partie d'une prise de guerre appartenant à Hazäel, roi de Damas, et ramenée par Teghath-Phalazar III à Arslan Tash. Ces objets ont donc été retrouvés hors de leur contexte de fabrication et d'utilisation première.

Du fait de leur ressemblance frappante avec les objets d'Arslan Tash, les objets du BLM sont très certainement issus du même atelier de production que ceux du Louvre. Cependant, leur appartenance au site même d'Arslan Tash comme l'attestait leur propriétaire reste encore incertaine (Affinni 2010 et 2012).

Les différents objets ont tout d'abord été étudiés d'un point de vue stylistique (Winter 1981, Hermman 1986). Les procédés de fabrication tels que l'extraction des plaquettes d'ivoire dans les défenses, les outils utilisés pour la sculpture et plus récemment les matériaux de décorations employés ont ensuite été considérés comme des critères permettant l'attribution des objets à un atelier de production précis (Poplin 1977, Poplin et Caubet 1987, Affinni 2010).

L'identification des matériaux de décoration n'en est qu'à ses débuts et des analyses chimiques adaptées à ces objets sont nécessaires pour valider et approfondir les hypothèses soulevées quant aux techniques de décoration de cette époque (Fontan et Reiche 2011, Reiche *et al.* 2013a). Les méthodes d'analyses pour l'étude des objets d'art doivent être non-invasives, portables ou situées à proximité des œuvres, de haute résolution et mettant en œuvre des techniques d'imagerie.

Les deux techniques d'imagerie mises en place dans le cadre de cette thèse pour l'analyse des ivoires sont la fluorescence X plein champ avec le détecteur couleur de rayons X à la ligne FLUO à ANKA (Karlsruhe, Allemagne) (Scharf *et al.* 2011) et la méthode PIXE/RBS-EBS à

l'Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire (AGLAE, C2RMF, Paris) (Pichon *et al.* 2014). Les questions portant sur les objets sont les suivantes :

- *Quel était l'aspect d'origine des objets d'art en ivoire ?*
- *Quelles étaient les techniques de décoration utilisées ?*
- *Sont-elles les mêmes pour les deux collections ? Les objets ont-ils donc bien été réalisés dans le même atelier de fabrication ?*

Les réponses à ces questions permettront d'identifier l'emplacement et la nature de l'ancienne polychromie ainsi que de caractériser la dorure d'origine des objets du musée du Louvre et du BLM. Des conclusions quant à l'attribution ou non des objets du BLM au même atelier de production que ceux du Louvre pourront être établies. Cependant, l'appartenance éventuelle des objets du BLM au même atelier de production que ceux du Louvre ne certifie en aucun cas qu'ils proviennent du site archéologique d'Arslan Tash.

Ces objets sont sujets aux effets du temps dans leur milieu d'enfouissement pendant de très longues périodes. Les altérations en résultant sont, elles, propres à chaque environnement et peuvent servir comme critère d'appartenance d'un objet à un site. D'autres questions sont alors soulevées sur **l'impact de la décoration et de l'environnement sur l'altération de la surface des objets en ivoire** :

- *Quel est le rôle de la polychromie et de la dorure sur les altérations de surface des ivoires au cours du temps et dans leur milieu d'enfouissement particulier ?*
- *Les altérations sont-elles les mêmes pour les objets des deux collections ? Si oui, est-ce un critère en faveur d'une provenance commune (le site d'Arslan Tash) ?*

Ces questions apporteront des réponses quant à la compréhension de l'influence des éléments de décoration et de l'environnement sur les altérations de surface des objets. Les sédiments issus du sol archéologique encore présents sur les ivoires peuvent également être spécifiques à un environnement, et servir à l'identification du site dont proviennent les objets. Le but ultime est ici de restituer les objets dans leur contexte archéologique.

Afin d'aborder au mieux les différentes questions composant les trois axes de cette thèse, un plan détaillé est proposé. Un état de l'art sera présenté dans une première partie, puis le matériel et la stratégie analytique développée. Les discussions développées autour des résultats qui seront préalablement présentés tenteront de répondre aux différentes questions soulevées.

Etat de l'art : L'état de l'art est divisé en trois chapitres. Le premier porte sur l'origine de l'ivoire en tant que matériau biologique osseux (**Chapitre 1. L'ivoire d'éléphant - Etat de l'art**). Le deuxième chapitre s'intéresse à la confection des objets en ivoire au cours du temps et plus particulièrement en Egypte Ancienne au Moyen-Orient (**Chapitre 2. Les objets d'art en ivoire - Etat de l'art**). Le troisième chapitre expose les phénomènes de diagenèse modifiant les parties organique et minérale des matériaux osseux en fonction de leur milieu d'enfouissement ou d'immersion (**Chapitre 3. La diagenèse - Etat de l'art**).

Matériel et stratégie analytique : Le matériel faisant l'objet de cette thèse est décrit en détail. Les défenses d'éléphant modernes venant de saisies de douanes et les défenses archéologiques mises à disposition par la DRASSM (Département de la Recherche Archéologique Sous-Marine) sont tout d'abord présentées. Les conditions environnementales du milieu marin du site des Poulins ainsi que les informations sur les fouilles sous-marines recueillies par Nolwenn Leroy et Daniel David, un des inventeurs de l'épave sont précisées (**Chapitre 4. Les défenses d'éléphant modernes et archéologiques - Matériel**). Les objets d'art en ivoire du musée du Louvre et du BLM sont ensuite décrits. La situation du site archéologique d'Arslan Tash et les informations très précises sur les campagnes de fouilles sont également rapportées (**Chapitre 5. Les objets d'art Phénicien en ivoires - Matériel**). La stratégie multi-analytique choisie pour répondre aux différentes questions abordées est spécifique suivant le matériel considéré. Les objets d'art requièrent des méthodes d'analyses non-invasives alors que les défenses ont pu être coupées et analysées par des méthodes invasives, inspirées des recherches du domaine biomédical (**Chapitre 6. La stratégie analytique - Méthode**).

Résultats et discussion : La partie « résultats et discussion » comprend trois chapitres faisant référence aux trois axes développés ci-dessus. L'étude de la structure et de la composition chimique de la partie organique et minérale de l'ivoire d'éléphant moderne à différentes échelles est tout d'abord présentée (**Chapitre 7. L'ivoire d'éléphant moderne - Résultats et discussion**). Les phénomènes de diagenèse et la séquence diagénétique des défenses d'éléphant en milieu marin font l'objet du Chapitre 8 (**Chapitre 8. La diagenèse précoce des défenses d'éléphant en milieu marin - Résultats et discussion**). Enfin le Chapitre 9 traite de la restitution de la polychromie et de la dorure d'origine des objets d'art ainsi que de l'impact de la décoration et de l'environnement sur les altérations de surface des objets (**Chapitre 9. Les objets d'art Phénicien en ivoires - Résultats et discussion**).

Les conclusions générales et les perspectives entrevues à l'issue de nos recherches seront finalement présentées.

Chapitre 1. L'ivoire d'éléphant - Etat de l'art

1.1. Origine de l'ivoire d'éléphant

1.1.1. Les éléphantidés

La famille des éléphantidés (*Elephantidae*) fait partie de l'ordre des proboscidiens (*Proboscidea*) et diverge des autres lignées comme par exemple celle des mammutidés (*Mammutidae*), pendant le Miocène (Barnes *et al.* 2007, Debruyne *et al.* 2008). La famille des éléphantidés est divisée en deux tribus : *loxodontini* et *elephantini*, elles-mêmes séparées en espèces. Les éléphants d'Afrique de forêt (*Loxodonta cyclotis*) et de savane (*Loxodonta africana*) font partie de la tribu *loxodontini*. Les mammoths à poils laineux (*Mammuthus primigenius*) et les éléphants d'Asie (*Elephas maximus*) appartiennent quant à eux à la tribu *elephantini* (Osborn 1926, Fowler et Mikota 2006, Rohland *et al.* 2010). De plus, l'espèce des éléphants d'Asie est divisée en quatre sous-espèces : l'éléphant de Sumatra (*Elephas maximus sumatranus*), indien (*Elephas maximus indicus*), celui de Bornéo (*Elephas maximus borneensis*) et celui du Sri Lanka (*Elephas maximus maximus*). L'arbre phylogénique présenté Fig. 1. indique les périodes (en million d'années) pendant lesquelles les différentes espèces ont divergé ainsi que leurs ressemblances génétiques de par leur proximité sur l'arbre. Les éléphants d'Asie sont plus proches génétiquement des mammoths que le sont les éléphants d'Afrique. Les éléphants de savane sont quant à eux plus proches des éléphants d'Asie que le sont ceux de forêt. Les éléphants sont actuellement les seuls survivants de l'ordre des proboscidiens et de la famille des éléphantidés, les mammoths ayant commencé à disparaître il y a 30 000 ans.

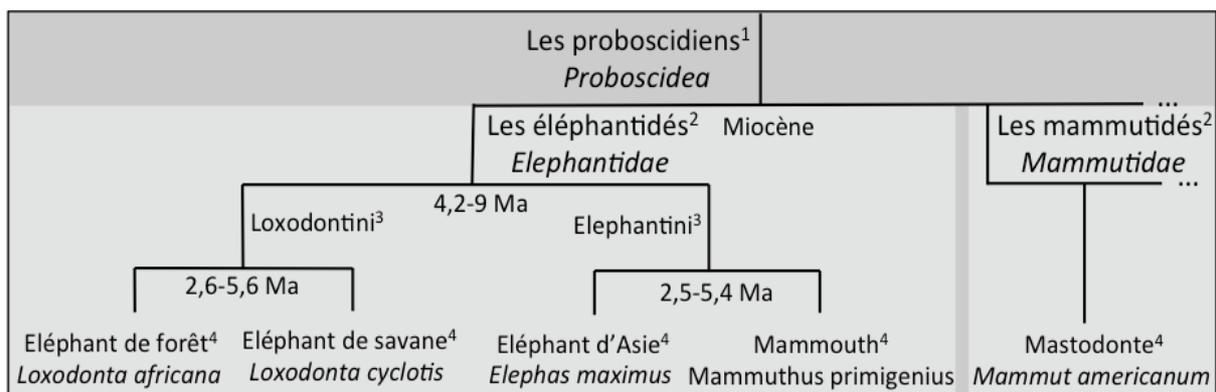


Fig. 1. Arbre phylogénique des familles des éléphantidés et mammutidés de l'ordre des proboscidiens inspiré de Fowler et Mikota (2006) et Rohland *et al.* (2010). ¹Ordre, ²famille, ³tribu et ⁴espèces.

1.1.2. Les défenses d'éléphant

1.1.2.1. Définition et différences suivant les espèces

Les défenses sont des dents proéminentes projetées au-delà des lèvres. Elles peuvent être issues des canines ou des incisives suivant les mammifères. Dans le cas des éléphants, elles ont évolué à partir de leurs incisives supérieures (Miller 1890, Raubenheimer 2000). Les éléphants d'Afrique possèdent tous des défenses alors que ceux d'Asie sont peu à en avoir (Fowler et Mikota 2006).

L'éléphant est par ailleurs un diphyodonte de par ces incisives supérieures. En effet, des dents déciduales temporaires précèdent les permanentes (Miller 1890, Raubenheimer 2000). Les défenses permettent aux éléphants de gratter l'écorce des arbres ou des parois rocheuses et de creuser le sol pour l'approvisionnement en eau, en nourriture et en sels minéraux. Elles servent également lors de combats ou encore pour porter des charges lourdes.

Les divergences et ressemblances génétiques entre les espèces d'éléphantidés vues précédemment sont à l'origine des différences anatomiques observées. Celles-ci, en particulier, la forme, la taille et le poids des défenses peuvent aider à différencier certaines espèces (Fowler et Mikota 2006). Ainsi, l'éléphant de savane d'Afrique a les défenses les plus grosses et les plus lourdes pouvant peser 90 kg et mesurer 2 m (Tripathi and Godfrey, 2007), elles sont courbées vers le haut (Fig. 2. a)). L'éléphant de forêt d'Afrique a des défenses plus minces, plus droites que celles de l'éléphant de savane et pointant vers le bas (Fig. 2. b)). Finalement, l'éléphant d'Asie possède des défenses plus petites et plus légères que celles des éléphants d'Afrique. Leur forme est plus proche de celle des défenses de l'éléphant de savane d'Afrique, c'est-à-dire plus courbée (Fig. 2. c)).

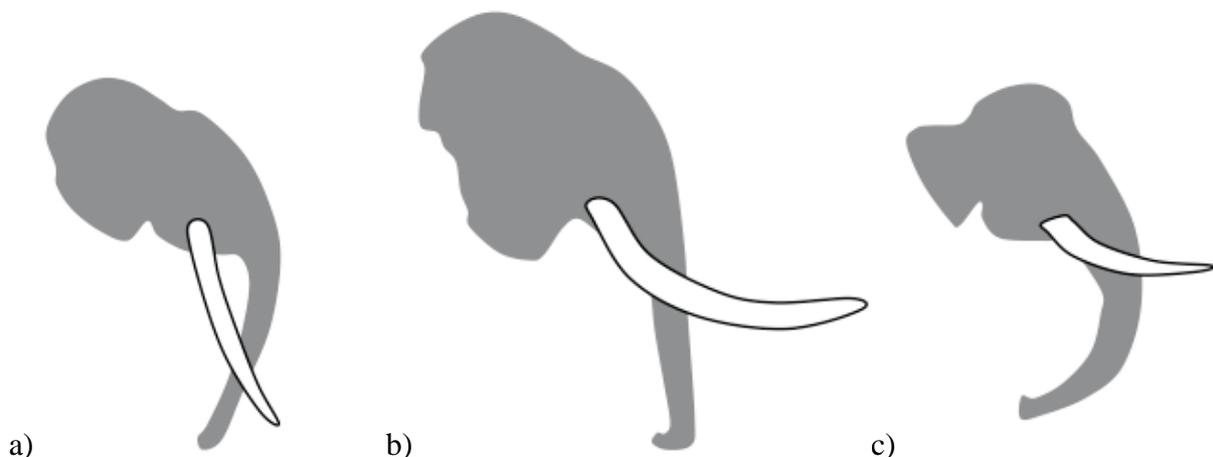


Fig. 2. Représentation schématique de la forme des défenses de a) l'éléphant de forêt d'Afrique, b) l'éléphant de savane d'Afrique et c) l'éléphant d'Asie de Sumatra.

1.1.2.2. Formation de la défense d'éléphant

La description de l'odontogénèse de la défense présentée dans cette partie est basée sur celle de la dent puisqu'aucune littérature détaillée concernant celle des défenses d'éléphant n'existe à notre connaissance.

Les premiers stades de l'odontogénèse

Les premiers stades de l'odontogénèse sont à l'origine de la formation de la couronne de la dent. Ils concernent la formation de la lame dentaire qui est un épaissement de l'épithélium et celle de la crête neurale qui est issue de la convergence de la lame dentaire (Fig. 3. a) et b)).

Le germe dentaire est ensuite formé (Fig. 3. c)). Il comprend plusieurs stades qui sont des transitions séquentielles morphologiques : le stade du bourgeon, de la cupule et de la cloche donnant à la dent ou la défense sa forme finale. Le germe dentaire est constitué de l'épithélium et du mésenchyme formé par les cellules souches mésenchymateuses issues de la crête neurale.

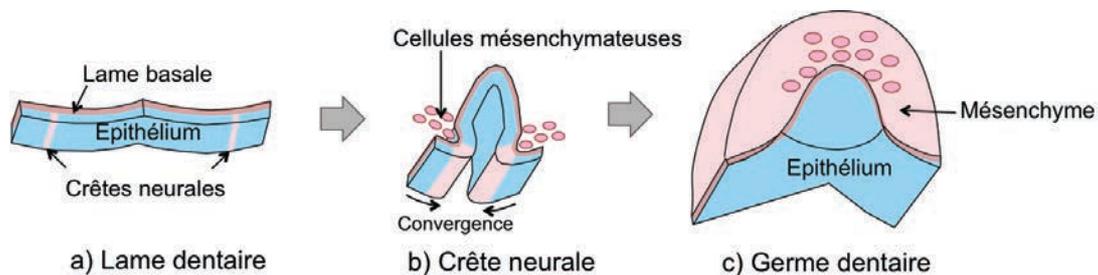


Fig. 3. Premiers stades de l'odontogénèse avec a) la formation de la lame dentaire, b) celle de la crête neurale et c) celle du germe dentaire (Inspiré de Gammill et Bronner-Fraser 2003 et Ohshima *et al.* 2008).

Débutent ensuite l'amélogénèse (formation de l'émail) et la dentinogénèse (formation de la dentine) (Fig. 4.). L'organe de l'émail formé à la place de l'épithélium comprend quatre grands ensembles cellulaires dont l'épithélium externe et interne. Il a de plus une forme cônica. Le mésenchyme forme à la fois la papille et le follicule dentaire (Fig. 4. a)). Les cellules souches mésenchymateuses à l'interface de l'épithélium interne de l'organe de l'émail et de la papille dentaire se différencient en odontoblastes et améloblastes.

Les améloblastes se déplacent de façon centrifuge et sont à l'origine de l'amélogénèse alors que les odontoblastes ont un mouvement centripète et initient la dentinogénèse (Fig. 4. b)). L'émail est un tissu ectodermale alors que la dentine est un tissu mésodermale (Elliot 2002).

L'émail est présent seulement sur la partie distale de la défense et est rarement observable sur les défenses d'éléphant adultes où il a été usé (Miller 1890).

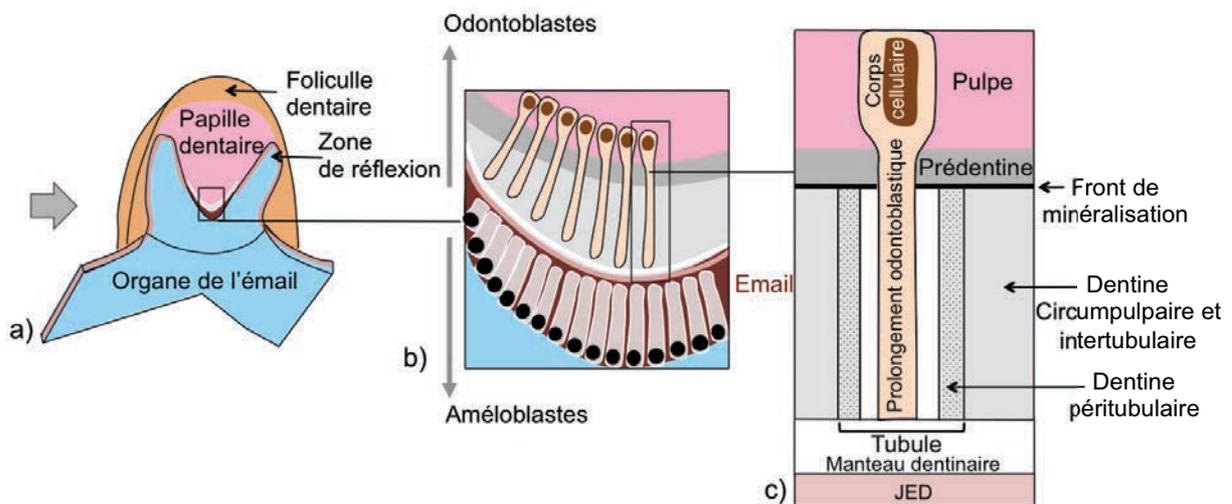


Fig. 4. Premiers stades de l'amélogénèse et de la dentinogénèse avec a) formation de la papille et du follicule dentaire, b) déplacement centrifuge des améloblastes et centripète des odontoblastes et c) formation des différents types de dentine par un odontoblaste (Inspiré de Gammill et Bronner-Fraser 2003 et Ohshima *et al.* 2008).

La dentinogénèse

Lors de la dentinogénèse (Fig. 4. c)), une prédentine est premièrement déposée par les odontoblastes. Elle sera formée pendant toute la vie de l'animal et est composée essentiellement de matière organique. Les odontoblastes sont des cellules avec un corps cellulaire et un prolongement odontoblastique pouvant mesurer jusqu'à quelques μm (Garberoglio et Brannstrom 1976). Une fois sécrétée, la prédentine est minéralisée dans la partie éloignée du corps cellulaire des odontoblastes pour former la dentine. Les processus physico-chimiques de minéralisation de la prédentine ainsi que ceux de maturation de la dentine seront détaillés par la suite. La première couche de dentine est appelée manteau dentinaire. Elle est très fine et située près de la jonction émail-dentine (JED). La deuxième couche est nommée dentine circumpulpaire et représente la plus grande partie de la dentine qui est adjacente à la pulpe (Jones et Boyde 1984, Raubenheimer 1999). L'interface entre la prédentine, non minéralisée (Beniash *et al.* 2000), et la dentine minéralisée est appelée le front de minéralisation.

Lors du parcours centripète des odontoblastes, leurs prolongements odontoblastiques laissent derrière eux un réseau vide de tubules. Une autre distinction de dentine est alors faite, entre la dentine péri-tubulaire autour des tubules et la dentine intertubulaire située entre les tubules (Jones et Boyde 1984) (Fig. 4. c)). Bien que les dentine péri- et intertubulaire présentent des

organisations cristallines similaires, la dentine péritubulaire est néanmoins plus minéralisée et enrichie en protéines acides par rapport à l'intratubulaire (Weiner *et al.* 1999). La dentine péritubulaire de l'ivoire d'éléphant est néanmoins très faible ($< 0,5 \mu\text{m}$) ou parfois inexistante (Nalla *et al.* 2003).

L'Eruption de la défense

La formation d'une racine ou non pour les défenses d'éléphant ne fait pas l'unanimité (Saunders 1979 et Fowler et Mikota 2006). Selon Saunders (1979), lors de la formation d'une racine, la pulpe, développée à partir de la papille dentaire est progressivement enfermée et n'est donc plus alimentée en cellules souches qui permettent la croissance permanente de la défense tout au long de la vie de l'animal. Cependant, Fowler et Mikota (2006) étudient la chirurgie dentaire des racines des défenses d'éléphant. L'éruption de la défense dans la Fig. 5. est décrite sans la formation d'une racine.

Les tissus de soutien et d'adhésion de la défense sont ensuite formés. Les cellules du follicule dentaire se différencient en cémentoblastes et en cellules du ligament parodontal (Fig. 5. a)). Les premières forment ensuite le ciment à la périphérie de la dentine nouvellement formée et les secondes, le ligament parodontal. Puis, la défense commence à sortir à l'âge de un an (Fig. 5. b)).

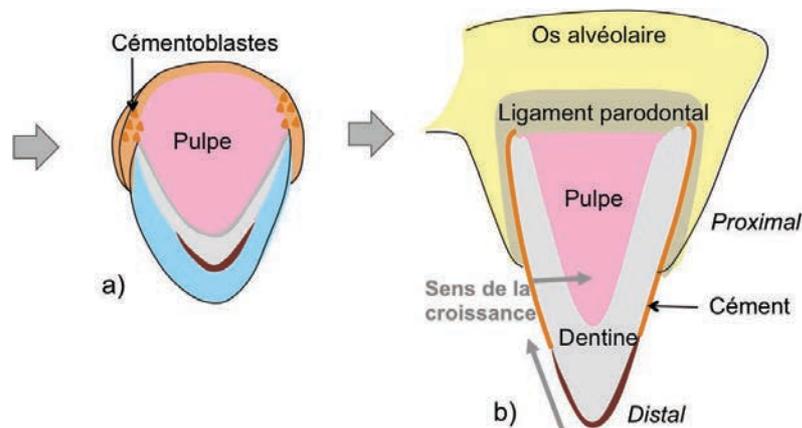


Fig. 5. a) Formation des cémentoblastes et des cellules de ligament parodontal et b) éruption de la défense (Inspiré de Gammill et Bronner-Fraser 2003 et Ohshima *et al.* 2008).

Finalement, la défense croît tout au long de la vie de l'éléphant par apposition de dentine. L'ivoire nouvellement formé est celui proche de la pulpe et de la mâchoire (partie proximale). L'ivoire le plus vieux se situe près du ciment et de la pointe (partie distale). Cette croissance continue entraîne le rétrécissement de la pulpe jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un tiers de la longueur de la défense mature (Miller 1890, Saunders 1979). Contrairement aux pulpes des autres mammifères, celle des éléphants présente des propriétés remarquables de cicatrisation

après blessure grâce à son importante vascularisation et à son innervation éparse (Weissengruber *et al.* 2005).

L'épaisseur du ciment peut varier de quelques dizaines de microns à quelques millimètres suivant l'âge de l'animal et la partie de la défense considérée. Au niveau de la partie distale, le ciment est plus épais qu'à l'extrémité proximale (Miller 1890). Le ciment est plus riche en matière organique que la dent. C'est un tissu cellulaire comme l'os, formé par les cémentoblastes qui deviennent des cémentocytes eux mêmes retenus dans le tissu au même titre que les ostéoblastes et les ostéocytes de l'os (Hillson 2005).

1.2. L'ivoire d'éléphant, un matériau biologique hiérarchique

L'ivoire d'éléphant, c'est-à-dire la dentine des défenses d'éléphant, est un matériau biologique hiérarchique. Il présente plusieurs organisations de la macro- à la nano-échelle: les lignes de croissance et le motif de Schreger (macro-échelle), le réseau tubulaire et celui des fibres organiques (micro-échelle) et l'arrangement des molécules organiques et des cristaux (nano-échelle) (Fig. 6.).

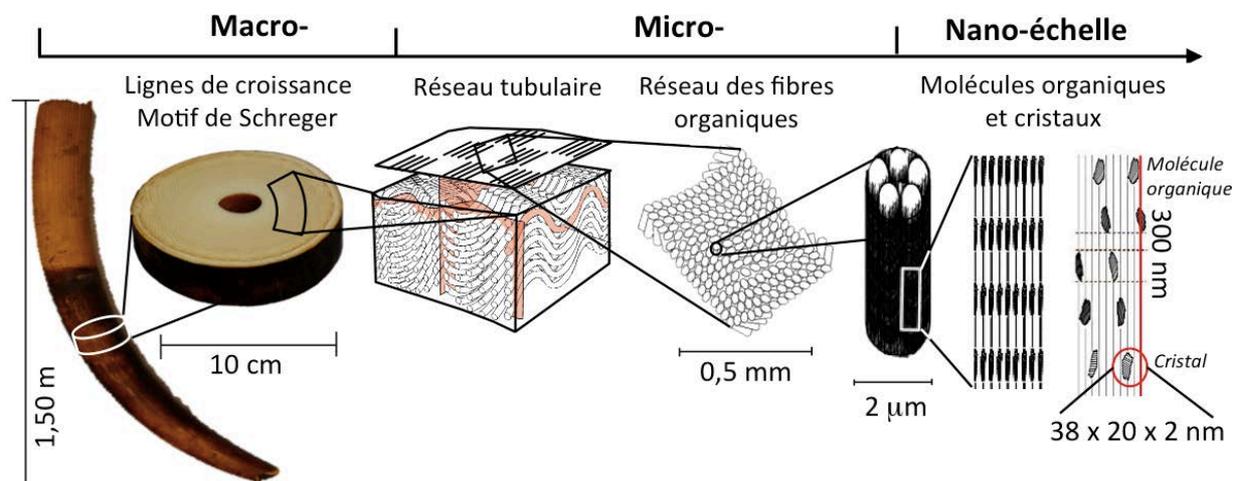


Fig. 6. Schéma hiérarchique de l'ivoire d'éléphant de la macro- à la nano-échelle inspiré de Virag (2012), Su et Cui (1999) et Jantou-Morris *et al.* (2010).

1.2.1. Motifs à la macro-échelle

1.2.1.1. Les lignes de croissance

L'ivoire d'éléphant est formé tout au long de la vie de l'animal suivant des vitesses de croissance différentes en fonction des sexes, des saisons et des espèces (Schefer et Myrick 1980).

Des changements journaliers périodiques de la composition, de la densité, de l'organisation et des orientations des fibres organiques et des cristaux de la dentine sont observés. (Mjör 1984, Jones et Boyde 1984). Ces variations chimiques et structurales induisent des indices de réfraction différents suivant les zones de la dentine. Ces derniers sont responsables des lignes de croissance plus ou moins foncées observées à la surface de sections de défense. Les lignes de croissance ou lignes d'incrémentation journalière comprennent chacune une paire de bandes sombre et claire. Elles ont été observées par von Ebner (1922) et sont désignées par ce même nom. Les espacements entre chaque ligne de von Ebner sont différents suivant les espèces et peuvent mesurer entre 2 et 20 μm . Elles sont donc caractéristiques des degrés de minéralisation de la dentine. Une des deux composantes (claire ou sombre), les deux ou plusieurs lignes d'incrémentation de von Ebner peuvent être accentuées par des perturbations systématiques physiologiques, pathologiques ou environnementales affectant les mécanismes de minéralisation. Ces lignes sont appelées les lignes d'Owen (1840) et sont donc plus facilement identifiables que les lignes de von Ebner.

Il existe plusieurs ordres d'incrémentation, tous constitués d'une composante claire et sombre (Fisher et Fox 2006). Le premier ordre est l'espacement entre deux lignes de croissance annuelle dont la partie sombre correspond à une minéralisation plus lente pendant les saisons sèches et la claire à une minéralisation plus rapide pendant les saisons humides (Koch *et al.* 1989). Le second ordre est la quantité de dentine apposée en deux semaines. Finalement, le troisième ordre ou lignes de von Ebner traduit un taux d'incrémentation journalier.

Les lignes de croissances annuelles sont plus facilement observables sous lumière UV (Fig. 7. a)) car elles sont riches en matière organique (Fisher et Fox 2006). En effet, la matière organique, lorsqu'elle est bien conservée, fluoresce sous lumière UV et apparaît bleu clair (Hoke *et al.* 2011, Yin *et al.* 2013).

Sur des sections transverses, c'est-à-dire des sections perpendiculaires à l'axe de la défense, les lignes de croissance sont concentriques et circulaires chez l'éléphant (Fig. 7. a)). Elles sont témoins d'une croissance centripète radiale qui est environ de 5 mm par an pour le mastodonte (*Mammuth americanum*) (Fisher et Fox 2006), de 4 à 7 mm pour l'éléphant (Codron 2008).

Sur des sections longitudinales, c'est-à-dire des sections le long de l'axe de la défense, les lignes de croissance sont également observables (Fig. 7. b)). Elles sont ici révélées par les fissures du matériau car nous verrons que ce sont des plans de fragilité du matériau propice aux fissures. Celles-ci ont une forme triangulaire pointant vers la partie distale de la défense. Ceci est signe d'une croissance longitudinale de la défense qui est environ de 50 mm par an pour le mastodonte (*Mammuth americanum*) (Fisher et Fox 2006).

L'ivoire d'éléphant et de mammoths présentent donc une double croissance : longitudinale et radiale correspondant à « l'emboîtement » de cônes (Fisher *et al.* 2003). On peut donc parler de cônes de croissance plutôt que de lignes de croissance (Fig. 7. c)).

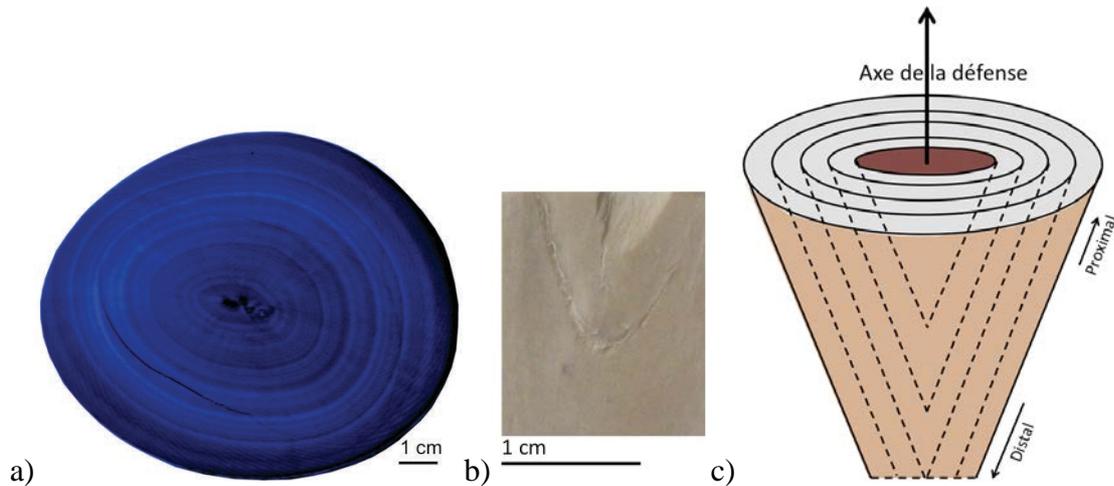


Fig. 7. a) Lignes de croissance concentriques et circulaires d'une section transverse d'une défense d'éléphant observée sous lumière UV, b) lignes de croissance obliques d'une section longitudinale d'une défense d'éléphant fissurée et c) schéma représentant la croissance coniques de l'ivoire d'éléphant.

1.2.1.2. Le motif de Schreger

Le motif de Schreger, du nom de l'anatomiste Bernhard Gottlob Schreger qui le décrit pour la première fois en 1800, est une caractéristique macroscopique remarquable observée sur les sections transverses (Fig. 8. a)) et longitudinales (Fig. 8. b)) des défenses d'éléphant et de certains autres proboscidiens comme le mammoth (Espinoza et Mann 1992). Il est également qualifié de motif en forme de losange (Miles et White 1960, Raubenheimer *et al.* 1998) ou de damier (Saunders 1979) lorsqu'il est observé sur des sections transverses de défenses.

Sur les sections transverse, le motif de Schreger est un arrangement en quinconce de parallélépipèdes clairs et sombres donnant l'illusion optique d'un croisement de courbes radiales dans le sens horaires (lignes rouges de la Fig. 8. a)) et dans le sens antihoraire (lignes vertes de la Fig. 8. a)). Le croisement de ces courbes forment les angles de Schreger dont leur valeurs diffèrent suivant les espèces de proboscidiens (Palombo et Villa 2001, Singh *et al.* 2006, Abelova 2008).

Le motif de Schreger est également présent sur les sections longitudinales des défenses sous la forme d'une alternance de bandes parallèles claires et sombres (Fig. 8. b)).

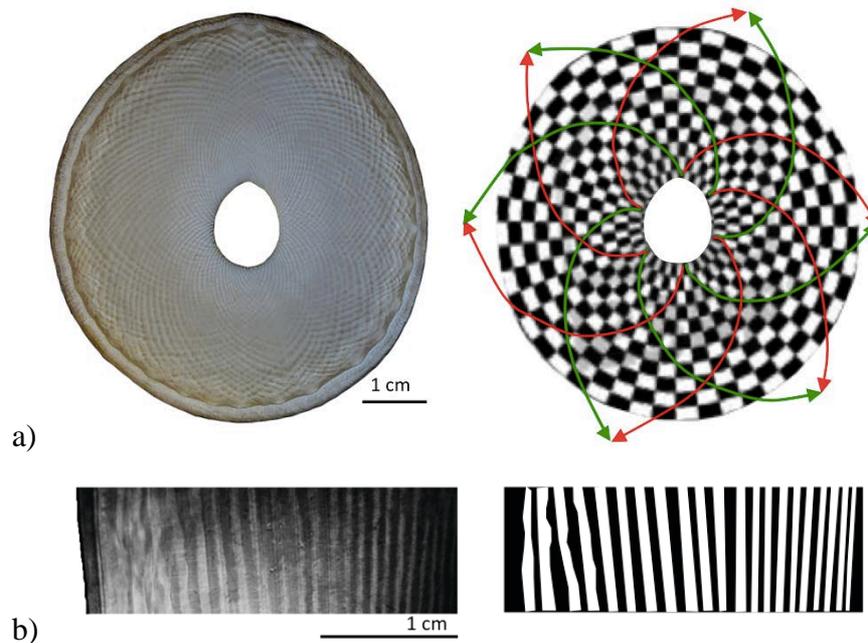


Fig. 8. a) Le motif de Schreger sur une section transverse épaisse et polie d'ivoire d'éléphant et b) Le motif de Schreger sur une section fine longitudinale d'ivoire d'éléphant.

1.2.2. Une organisation complexe à la micro-échelle

1.2.2.1. Arrangement du réseau tubulaire

L'ivoire est constitué d'un réseau de tubules vides créé lors de la dentinogénèse. Le réseau tubulaire est en grande partie responsable de la porosité de l'ivoire et infère au matériau une densité de $1,7 \text{ g. cm}^{-3}$ (Rajaram 1986). Ces tubules d'environ $2 \mu\text{m}$ de diamètre sont le résultat du parcours centripète des odontoblastes décrit précédemment. La trajectoire des odontoblastes lors de leur migration vers le centre de la pulpe détermine donc la forme et l'arrangement des tubules entre eux.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'arrangement des tubules de l'ivoire d'éléphant à l'échelle microscopique afin d'expliquer le motif de Schreger. Ils sont basés sur des observations microscopiques optiques ou électroniques.

Miles et White (1960) sont les premiers à proposer des tubules sinusoïdaux, radiaux, perpendiculaires à l'axe de la défense et parallèles entre eux (Fig. 9. a)). Les tubules voisins dans le plan transverse présentent une phase identique et forment un même groupe. Les parallépipèdes clairs du motif de Schreger observés sur les sections transverses correspondent à la partie des tubules sinusoïdaux inclinée par rapport à la section transverse. Les parallépipèdes sombres correspondent eux, à la partie des tubules parallèle par rapport à la

section transverse. L'arrangement en quinconce des parallépipèdes clairs et sombres est expliqué par une différence de phase entre groupes de tubules adjacents.

Espinoza et Mann (1993) et Raubenheimer *et al.* (1998, 1999) ajoutent que le motif de Schreger est également le résultat de différences de densité des tubules (ou distance inter-tubulaire). Raubenheimer *et al.* (1998, 1999) soumettent l'hypothèse selon laquelle les bandes claires et sombres observées sur les sections longitudinales sont respectivement dues à des zones de faible et de forte densité de tubules (Fig. 9. b)). La ramification de certains tubules augmente la densité tubulaire alors que la mort des cellules impliquant l'arrêt d'un tubule la diminue.

Cependant, Locke (2008) suppose que les tubules ne sont pas sinusoïdaux mais droits (Fig. 9. c)). Les courbes sinusoïdales observées par microscopie optique sur des coupes longitudinales ne sont alors qu'une illusion d'optique due à l'empilement particulier de feuillets de tubules droits et parallèles entre eux. D'un feuillet à l'autre les tubules changent d'orientation formant une architecture hélicoïdale.

Récemment Virag (2012) propose un modèle de l'organisation des tubules introduisant un modèle de déphasage progressif des tubules sinusoïdaux radiaux et perpendiculaire à l'axe de la défense (Fig. 9. d)).

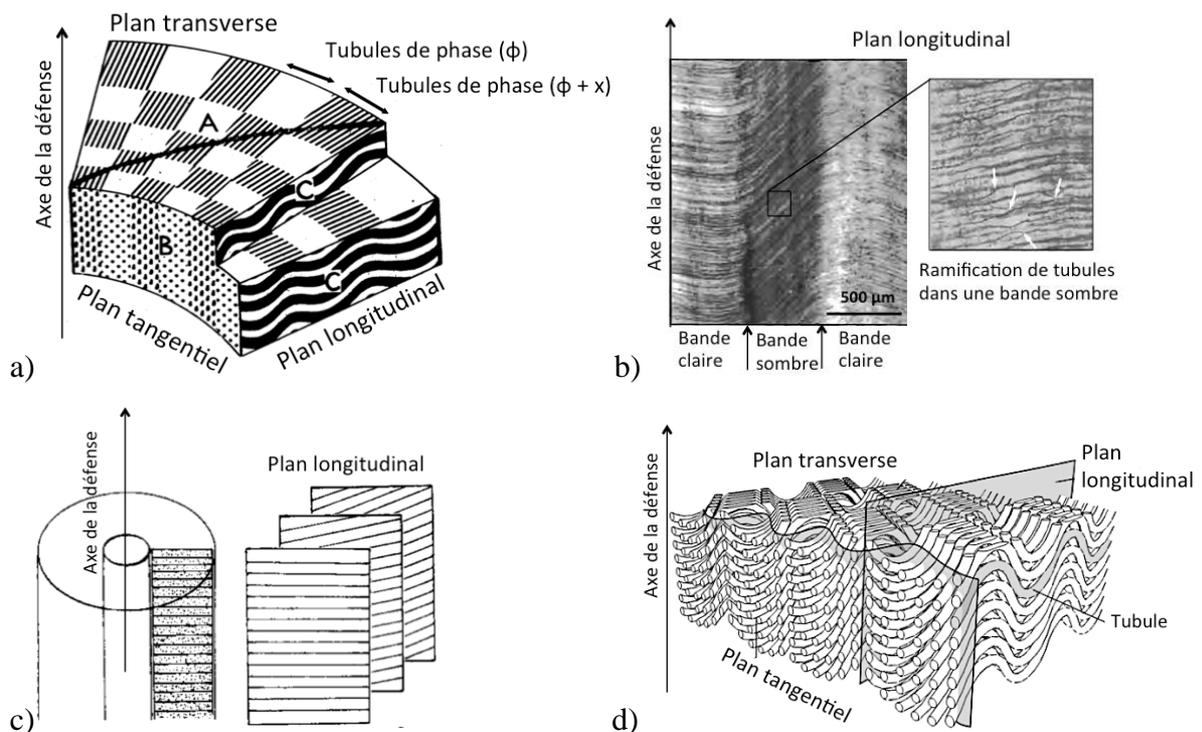


Fig. 9. Modèles tubulaires de l'ivoire d'éléphant proposé par a) Miles et White (1960), b) Raubenheimer (1999), c) Locke (2008) et d) Virag (2012).

Ce mouvement sinusoïdal des tubules a été expliqué par une surpopulation des odontoblastes qui se déplacent vers le centre de la pulpe et subissent alors une forte pression. Cette pression est relâchée pour maintenir la cohésion du tissu par le changement de direction des cellules (Raubenheimer *et al.* 1998). Cette hypothèse a été validée par des simulations réalisées sur des cellules qui, une fois soumises à des forces mécaniques importantes changent de direction (Cox 2010).

1.2.2.2. Arrangement des fibres organiques

L'arrangement des fibres organiques de l'ivoire d'éléphant à l'échelle microscopique a été observé au microscope électronique à balayage sur des coupes fracturées du plan transverse et du plan perpendiculaire aux courbes radiales de Schreger (Su et Cui 1999, Fig. 10. a) et b)).

Tout d'abord, Su et Cui (1999) admettent que l'ivoire d'éléphant est un matériau très organisé du point de vue des fibres organiques. Ces dernières présentent alors des orientations préférentielles. Ensuite, grâce aux observations microscopiques électroniques, ils mettent en évidence l'empilement de lamelles de fibres organiques dont l'orientation varie selon une structure de type « rotated-plywood » ou « torsade » (Fig. 10. c)). Cette rotation progressive des fibres organiques le long d'un même axe est de 90° pour l'ivoire d'éléphant (Su et Cui 1999).

Les courbes radiales droites et gauches du motif de Schreger observées sur les sections transverses se croisent en formant des losanges. Chaque losange correspond à un « rotated-plywood » à deux axes de rotation perpendiculaires entre eux et qui suivent les courbes radiales de Schreger (axe en pointillés verts et noirs Fig. 10. d)).

Cet arrangement complexe est à l'origine de mécanismes faisant intervenir des trajectoires d'odontoblastes difficilement envisageables (Su and Cui 1999). De plus, il n'explique pas la différence de couleur entre les zones sombres et claires du motif de Schreger des sections transverses.

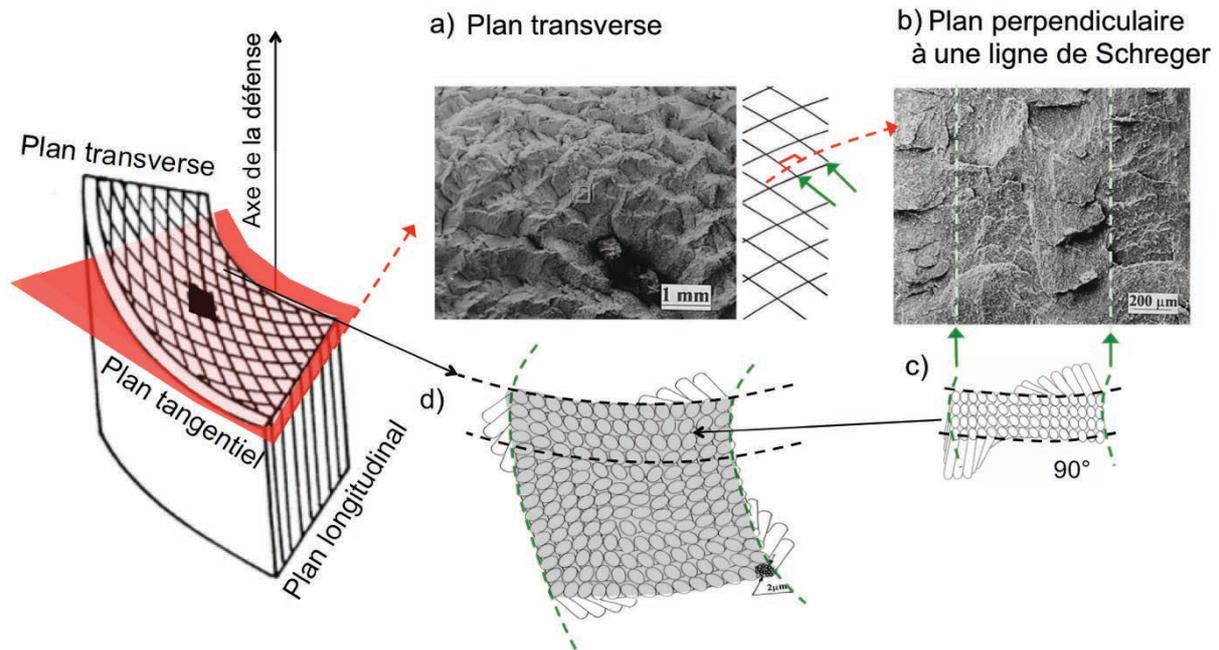


Fig. 10. Organisation des fibres organiques de l'ivoire d'éléphant proposé par Su et Cui (1999) a) section fracturée du plan transverse, b) section fracturée du plan perpendiculaire à une ligne de Schreger, c) représentation schématique de la rotation de 90° des fibres de collagène et d) orientation complète des fibres de collagène dans un losange de Schreger.

Les fibres organiques de l'ivoire d'éléphant sont perpendiculaires ou obliques aux tubules (Su et Cui 1999 et Nalla *et al.* 2003)).

1.2.3. Un matériau composite à la nano-échelle

L'ivoire d'éléphant est composé d'une partie organique à 30 % massique et d'une partie minérale à 70 % massique (Cui *et al.* 1994a). Cependant, de par sa porosité, l'eau est également présente dans la structure de l'ivoire en quantité importante. Les pourcentages massiques sont alors plus vraisemblablement de 20 % massique pour la partie organique, 70 % massique pour la partie minérale et 10 % massique pour l'eau.

1.2.3.1. Structure

Molécules, fibrilles et fibres de collagène

La partie organique de l'ivoire est constituée principalement de molécules de collagène (Edwards *et al.* 1997, 2005), vraisemblablement de type I comme dans tous tissus mésodermaux (Butler 1984, Zaslansky 2008). D'autres molécules non collagéniques minoritaires sont également présentes et jouent un rôle important dans les processus de minéralisation de la prédentine.

La molécule de collagène ou plus exactement le tropocollagène est une glycoprotéine formée par l'enroulement de trois hélices gauches α chacune composée d'un enchaînement d'environ mille acides aminés. L'enroulement des trois hélices forme une hélice droite de 300 nm de long et de 1,5 nm de diamètre. Les acides aminés sont unis les uns aux autres par les liaisons peptidiques qui sont des liaisons covalentes entre le carbone α de la fonction carboxyle d'un acide aminé et celui de la fonction amine de l'acide aminé suivant.

L'arrangement de plusieurs molécules de tropocollagène en décalage les unes en-dessous des autres forme les fibrilles de collagène. Ce décalage crée des zones de vide de 40 nm (60%) et des zones de recouvrement de 27 nm (40%). Celui-ci est à l'origine de la striation périodique de 67 nm (Hodges et Petruska 1963, Hulmes *et al.* 1995). Le diamètre des fibrilles de collagène de l'ivoire d'éléphant varie entre 60 et 200 nm (Su et Cui 1999, Large et al. 2011).

Les fibrilles de collagène sont ensuite arrangées en petits paquets pour former les fibres de collagène (Jones et Boyde 1984, Su et Cui 1999). Pour l'ivoire d'éléphant ces fibres mesurent 2 μm (Su et Cui 1999). Elles peuvent présenter des arrangements différents suivant les matériaux osseux. Weiner et Wagner (1998) répertorient quatre arrangements de ces fibres de collagène : parallèle le long d'une orientation préférentielle (Fig. 11. a)), entrecroisées en 3D (Fig. 11. b)), parallèle avec une rotation d'une couche à l'autre, le célèbre « rotated-plywood » (Fig. 11. c)) et radiale (Fig. 11. d)).

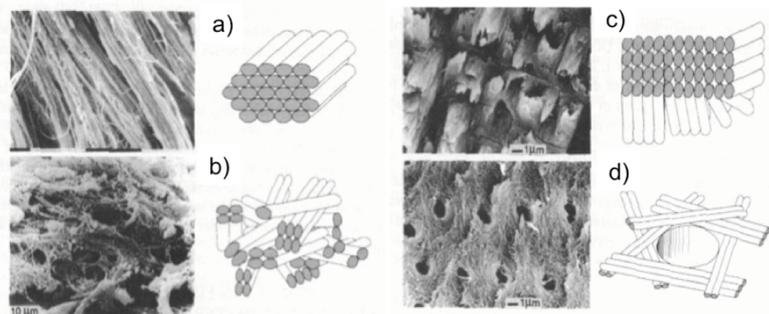


Fig. 11. Les quatre types d'arrangement des fibres de collagène (Weiner et Wagner 1998) a) parallèle, b) entrecroisé, c) « rotated-plywood » et d) radiale.

Phase minérale de Mg-carb-HAP

La partie minérale de l'ivoire d'éléphant a été initialement identifiée comme une phase d'hydroxyapatite biologique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAP) (Cui *et al.* 1994a). Cependant, plusieurs substitutions anioniques et cationiques ont été mises en évidence et la phase minérale de l'ivoire d'éléphant proposée est alors une hydroxyapatite biologique déficiente en calcium (Ca-def HAP), carbonatée (CO_3HAP ou dahllite) et riche en magnésium (Su et Cui 1997). Les Ca-def-HAP ont la formule suivante $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$,

avec $0 \leq x \leq 1$ (Elliot 1994). Les carbonates occupent les sites des phosphates (substitution de type B) ou des hydroxydes (substitution de type A) et le Mg occupe les sites du Ca (Elliot 2002). Dans l'ivoire d'éléphant 10% de Ca est remplacé par le Mg (Cui *et al.* 1994a).

Suivant ces considérations, la formule suivante pour l'ivoire d'éléphant peut alors être proposée $\text{Ca}_{10-x-m}\text{Mg}_m(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x-n}(\text{CO}_3)_n(\text{OH})_{1-x-p}(\text{CO}_3)_p$ (Mg-carb-HAP). D'autres éléments traces comme Na, K, Sr, Cl et F peuvent également être présents dans la phase minérale.

Les cristaux d'HAP biologiques contrairement à ceux géologiques ne présentent pas une forme hexagonale mais passent d'une forme en aiguille à une en plaquette au cours de leur croissance (Porter *et al.* 2005). Pour l'ivoire d'éléphant, Cui *et al.* (1994a) et Su et Cui (1997) ont identifié des particules minérales en forme de plaquette. Jantou *et al.* (2009) proposent en plus des plaquettes, des cristaux en forme d'aiguilles. Récemment Large *et al.* (2011) ont identifié des cristaux en forme d'aiguille dans les plans transverses des défenses d'éléphant. La forme exacte des particules est difficile à déterminer. Des études basées sur des analyses de diffusion des rayons X permettent de s'affranchir de cette caractéristique en faisant référence à la plus petite dimension des particules (le paramètre T) sans tenir compte de la forme des cristaux (Fratzl *et al.* 1991, 1996).

Les cristaux d'HAP biologiques sont par ailleurs des nanocristaux. Pour l'ivoire d'éléphant, des tailles moyennes de 38 nm x 20 nm x 3-5 nm et de 7-69 nm x 5,4 nm ont respectivement été mesurées par Cui *et al.* (1994a), Su et Cui (1997) et Jantou *et al.* (2009).

Une des propriétés intéressantes de ces nanocristaux est qu'ils présentent une couche hydratée en surface où les ions sont faiblement liés et peuvent être facilement remplacés par d'autres ions présents dans le milieu et ce réversiblement. En effet, pendant les processus de maturation, les ions incorporés peuvent être inclus dans l'apatite croissante stable ou rester dans la couche hydratée ce qui les rend disponibles pour de nouvelles substitutions (Rey *et al.* 2007). Les taux de réversibilité varient suivant les ions incorporés (Drouet *et al.* 2008).

1.2.3.2. Relation entre les particules de Mg-carb-HAP, fibrilles et fibres de collagène

Les particules de Mg-carb-HAP sont insérées dans le réseau de collagène à différents niveaux : entre les fibrilles à 65% et à l'intérieur à 35%. Elles sont respectivement appelées Mg-carb-HAP inter- et intrafibrillaires dans la Fig. 12. Les particules de Mg-carb-HAP intrafibrillaires sont, de plus, majoritairement situées dans les zones de vide et minoritairement dans les zones de recouvrement (Christoffersen et Landis 1991).

L'orientation des particules de Mg-carb-HAP est étudiée par rapport à leur axe-c qui est perpendiculaire au plan (002) et parallèle au vecteur directeur [001] de la particule (Fig. 12.).

D'après Cui *et al.* (1994a), dans l'ivoire d'éléphant, les particules de Mg-carb-HAP intrafibrillaires sont organisées et leur axe-c est aligné avec les fibrilles de collagène alors que les cristaux Mg-carb-HAP interfibrillaires ne présentent aucune orientation préférentielle.

Cependant, Su et Cui (1997, 1999) proposent que toutes les particules sont organisées et orientées parallèlement aux fibrilles de collagène.

Jantou-Morris *et al.* 2010 postulent que les particules intrafibrillaires sont en forme de plaquette et ne sont pas organisées alors que celles interfibrillaires sont en forme d'aiguille et orientées suivant l'axe de fibrilles de collagène.

Large *et al.* (2011) ont finalement montré que les cristaux entre les fibres étaient plus gros que ceux dans les fibrilles.

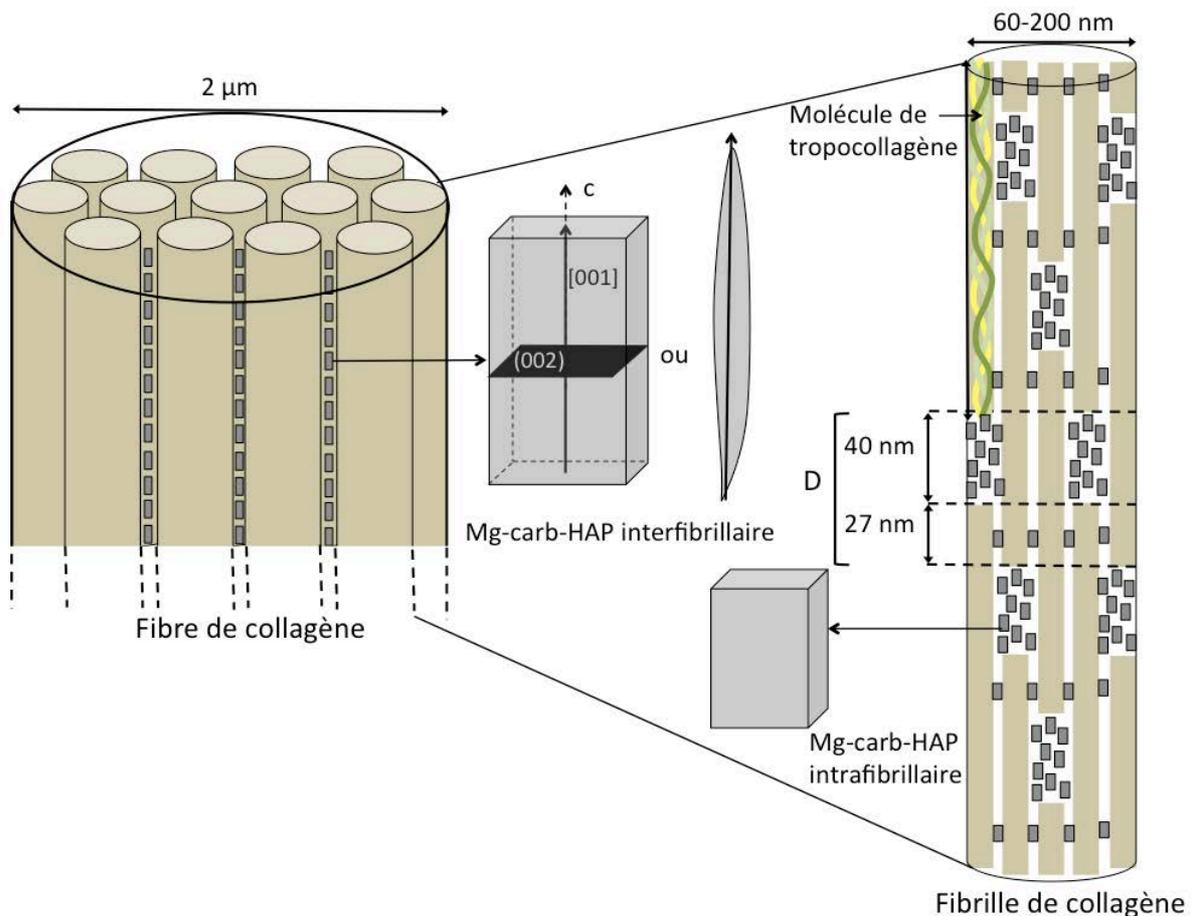


Fig. 12. Représentation schématique de l'arrangement des particules de Mg-carb-HAP avec les fibrilles et les fibres de collagène inspirée par Hodges et Petruska 1963, Su et Cui 1997, 1999 et Jantou-Morris *et al.* 2009, 2010.

1.2.3.3. Processus de minéralisation de la prédentine et de maturation de la dentine

Une fois le collagène sécrété par les odontoblastes lors de la dentinogénèse et le réseau de collagène formé et organisé, la matrice organique (prédentine) est minéralisée (Mjör 1984). Les protéines acides non collagéniques et fortement phosphorées jouent un rôle majeur dans les premiers stades de minéralisation de la prédentine, en particulier pour l'initiation de la nucléation des cristaux d'HAP (Moradian-Oldak *et al.* 1992, George *et al.* 1996, George et Veis 2008). Sécrétées à proximité du front de minéralisation, ces protéines phosphorées se fixent sur les fibres de collagène, concentrent les ions calcium et induisent ainsi la précipitation des particules d'HAP à l'intérieur et à la surface des fibres de collagène (Christoffersen et Landis 1991). De récentes études ont cependant montré que la matrice de collagène, de par son organisation hiérarchique suffit à elle seule à la nucléation et à la croissance de la partie minérale des tissus osseux (Wang *et al.* 2012).

La nucléation des cristaux est initiée par l'interaction entre les groupes présents dans la matrice organique et les ions en solution, principalement Ca^{2+} et PO_4^{3-} . Elle a lieu dans les foyers de minéralisation autour et à l'intérieur de la matrice organique où la croissance des minéraux débute alors.

Les foyers de minéralisation grossissent sous la forme de structure sphérique appelée calcosphérites (Ca, P) qui fusionnent entre elles (mécanisme d'Ostwald (1896)). Ce premier type de minéralisation est sphérique alors que le suivant est linéaire et correspond aux différentes lignes d'incrémentations vues précédemment (Mjör 1984). Les calcosphérites sont transformées en cristaux d'HAP biologiques via des intermédiaires instables, les phosphates d'octacalcium (OCP) ou plus vraisemblablement les phosphates de calcium amorphes (ACP) qui peuvent être encore partiellement présent dans le tissu mature (Elliot 1994).

Une fois la prédentine minéralisée, les processus de maturation débutent. Ceux-ci sont lents et continus. Lors de ces processus, les cristaux d'HAP grossissent et les ions issus des substitutions ioniques comme celles de CO_3^{2-} à PO_4^{3-} ou celles de Sr^{2+} et Mg^{2+} à Ca^{2+} , ayant lieu dans la couche hydratée sont intégrés ou non au réseau d'HAP croissant. Nous verrons le rôle de ces substitutions dans la formation de la phase minérale ci-après.

Les phénomènes de minéralisation sont régis par quatre principes : une délimitation de l'espace de croissance des cristaux contrôlant leur taille et leur forme, des flux ioniques à diffusion limitée qui contrôlent la composition chimique de la solution, des régulations chimiques qui augmentent les concentrations ioniques et finalement des surfaces organiques qui régissent la nucléation des cristaux.

Le contrôle de la composition chimique intervient dans toutes les étapes de minéralisation et de maturation des matériaux osseux. Il dicte la composition chimique finale des particules d'HAP et varie dans le temps. Ainsi, la composition chimique de la dentine varie en fonction du temps et de l'avancement de ces processus. Si les directions de croissance d'un matériau sont connues, ces variations chimiques peuvent être identifiées par la mesure de profils perpendiculairement aux lignes de croissance.

Certains éléments mineurs ou traces tels que Mg sont loin d'être de simples impuretés dans les phases minérales des tissus osseux. Ils jouent un rôle spécifique dans les phénomènes de minéralisation suivant la place qu'ils occupent dans le matériau. En effet, des ions Mg insérés dans le réseau d'HAP n'ont par exemple, pas d'effet sur les cellules contrairement aux ions Mg présents en solution. Ces derniers empêchent le bon fonctionnement des odontoblastes qui sont responsables de la minéralisation de la pré-dentine (Inoue *et al.* 2005).

De nombreuses études se sont intéressées à la place de Mg dans le réseau d'HAP, à son rôle dans les phénomènes de minéralisation et à sa possible utilité dans les apatites biomimétiques à applications biomédicales (Quint *et al.* 1980, Msayuki *et al.* 1986, Bigi *et al.* 1993, Martin et Brown 1997, Jallot 2003, Inoue *et al.* 2005, Finch et Allison 2008, Ma *et al.* 2009, Politi *et al.* 2010, Laurencin *et al.* 2011).

Le Mg a un rôle sur la formation des cristaux d'HAP mais également sur l'évolution de ces cristaux au cours du temps. Le rôle premier de Mg est de libérer les phosphates des protéines phosphorées près du front de minéralisation et donc de permettre la précipitation de Ca^{2+} et PO_4^{3-} formant les cristaux d'HAP (Quint *et al.* 1980). La présence de Mg empêche le développement des cristaux d'HAP et stabilise les HAP amorphes (Finch et Allison 2008, Addadi 2010 et Politi *et al.* 2010). L'incorporation de Mg se fait préférentiellement dans les sites II de Ca (Laurencin *et al.* 2011). Il a été montré que des taux maximum de Mg (0,4 % massique) pouvaient être substitués au Ca des cristaux d'HAP. Une fois ce maximum atteint, le réseau d'HAP est fortement déformé et Mg empêche le système de croître en restreignant la taille des particules d'HAP substituées. Le Mg contrôle donc la taille des cristaux d'HAP (Bigi *et al.* 1993).

1.2.3.4. Composition chimique

Composition chimique moyenne

La composition chimique élémentaire globale de la partie minérale de l'ivoire d'éléphant d'Asie (*Elephas*) et d'Afrique (*Loxodonta*) a été établie par spectrométrie d'absorption atomique (Raubenheimer *et al.* 1998) et par spectrométrie d'émission atomique induite par ionisation (ICP AES) (Singh *et al.* 2006). Des concentrations élémentaires de 15,9 à 19,4 % massique en Ca, de 8,3 à 11,5 % massique en P et de 1,3 à 1,7 % massique en Mg ont été mesurées. Plus récemment, la composition chimique moyenne de différents types d'ivoire (éléphant, hippopotame, morse et narval) a été mesurée par spectrométrie d'émission de photons X induite par protons (PIXE) (Müller et Reiche 2011). Des concentrations de 43,7 à 51,8 % massique en CaO, de 39,9 à 45,4 % massique en P₂O₅ et de 2,6 à 6,5 % massique en MgO ont été déterminées. Plusieurs éléments traces ont été détectés par ces méthodes. Ils s'agit de F, Na, Al, Si, S, Cl, Sr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba et Pb.

La composition en acides aminés de la partie organique de l'ivoire d'éléphant a été déterminée par Raubenheimer *et al.* (1998) avec majoritairement de la glycine (30,8%), de la proline (12,2%), de l'alanine (10%) et de l'hydroxyproline (9,9%).

Distributions spatiales de la composition chimique

Quelques études se sont intéressées à la distribution spatiale de la composition chimique élémentaire des éléments Ca et Mg (Raubenheimer 1990 et Müller et Reiche 2011) et des traces tel que Mn, Zn et Sr dans l'ivoire d'éléphant (Prozesky *et al.* 1995). La diminution des concentrations en Ca et l'augmentation de celles en Mg du ciment à la pulpe sont observées (Raubenheimer 1990 et Müller et Reiche 2011). Ces distributions chimiques ainsi que leur caractère homogène ont également fait l'objet d'études concernant la dentine humaine et celle d'autres animaux. Ainsi, des distributions homogènes, c'est-à-dire l'absence de gradients de concentrations ou de variations locales dans le matériau, sont signes d'un achèvement de la maturation de ce dernier (Verdelis *et al.* 2003 et 2007). Des gradients de Mg croissants ont été mesurés pour la dentine humaine de la jonction email-dentine (JED) à la pulpe (Kuczumow *et al.* 2011) ainsi que pour les dents de crocodile (Enax *et al.* 2013) ou encore les incisives de rat (Hiller *et al.* 1975, Quint *et al.* 1980). Finalement, des gradients décroissants en Ca et P ont été identifiés de l'email à la pulpe pour les dents de crocodile et les incisives de rat (Enax *et al.* 2013 et Lin *et al.* 2013).

Ces profils semblent de plus révéler des variations périodiques représentatives des phénomènes de minéralisation lors de la formation de l'ivoire au cours de la vie de l'éléphant.

En particulier, une forte corrélation entre les concentrations en Sr et les lignes sombres et claires d'incrémentation a été observée, les lignes sombres contenant moins de Sr que les lignes claires. Des corrélations positives entre Ca et Sr ont également été mises en évidence (Prozesky *et al.* 1995).

1.3. Comparaison des défenses avec d'autres matériaux osseux

1.3.1. Composition chimique et structure

L'ivoire des défenses d'éléphant, la dentine des dents des mammifères, les os lamellaires ainsi que les bois de cervidé sont des matériaux osseux composites ayant tous une partie minérale à base de particules d'HAP et une partie organique composée de fibres de collagène.

Des différences sont tout de même observées dans la composition chimique de la phase minérale du fait des substitutions plus ou moins importantes suivant les matériaux. Des différences existent également dans les densités et les épaisseurs des particules (Tableau 1.).

Tableau 1. Valeurs moyennes des rapports Ca/P molaires et massiques, des densités et des épaisseurs des cristaux d'HAP rapportés dans la littérature (Rajaram 1986, Cui *et al.* 1994b, Raunbenheimer *et al.* 1998, Elliot 2002, Currey 2002, Rubin *et al.* 2003, Solaimani *et al.* 2003, Fratzl *et al.* 2004, Porter *et al.* 2005, Singh *et al.* 2006, Chen *et al.* 2009 et Krauss *et al.* 2011). *MET, +SAXS.

Matériaux	Ivoire	Dentine	Bois de cervidé	Os
Ca/P massique	1,7-2,1	2,2	2,2-2,5	2,1
Ca/P molaire	-	1,67	-	1,65
Densité (g.cm ⁻³)	1,7	1,6	1,7	2,1
Epaisseur des particules d'HAP (nm)	3-5*	4	3-4 ⁺	2-7

La composition chimique est indiquée par les rapports Ca/P massiques (Tableau 1.), ils traduisent entre autre des éventuelles carbonatations ou substitutions de Mg à Ca au sein du matériau. L'HAP (Ca₁₀(PO₄)₆OH₂) pure sans substitution a un rapport Ca/P molaire de 1,67 et un rapport Ca/P massique de 2,15.

L'os et l'ivoire sont les matériaux les plus proches en termes de composition chimique, ils sont déficitaires en Ca par rapport à l'HAP pure. La densité de l'ivoire est comparable à celle du bois de cervidé. Les épaisseurs des particules d'HAP sont pour les quatre matériaux très proches. Cependant, les valeurs des épaisseurs des cristaux d'HAP sont à considérer avec

précaution car elles ont été mesurées par les méthodes SAXS ou MET qui peuvent donner des valeurs légèrement différentes (Palmer *et al.* 2008). La dentine des dents et l'ivoire ont les épaisseurs des cristaux d'HAP les plus faibles que le bois de cervidé et l'os.

Finalement, nous rappelons que la particularité de l'ivoire d'éléphant par rapport aux trois autres matériaux est de présenter des hauts taux de Mg pouvant aller jusqu'à 5 % massique.

1.3.2. Croissance et structure

1.3.2.1. Les dents

Croissance

Les défenses sont biologiquement issues des dents, la formation des premières est donc similaire à celle des deuxièmes. A l'exception de l'absence de racine chez les défenses, les dents et les défenses sont constituées d'une cavité pulpaire, de dentine, de ciment et d'émail.

Une caractéristique importante qui différencie les dents des défenses est le type de croissance. Elle est continue et régulière pour la défense tout au long de la vie de l'éléphant alors qu'elle est fortement ralentie jusqu'à être pratiquement stoppée pour la dent. De plus, la croissance de la dent consiste en une superposition de couches planes alors que celle de la défense en un emboîtement de cônes. Les taux d'apposition de la dentine et de l'ivoire sont aussi différents, avec une croissance moyenne de 5 à 14 μm radialement et de 140 μm longitudinalement par jour pour la défense d'éléphant contre une de 4 μm pour la dent humaine (Dean 1998).

Tubules

Les dents comme les défenses présentent un réseau tubulaire. La densité tubulaire au centre de la dentine des dents humaines est environ de 32 000 mm^{-2} avec un espacement de tubules compris entre 5 et 15 μm (Mjör 1984). La densité tubulaire augmente près de la pulpe (Mjör 1984). Ces paramètres pour l'ivoire d'éléphant n'ont pas été mesurés à notre connaissance.

Les tubules dentaires des mammifères ont généralement une forme en S et sont plus ou moins inclinés par rapport à la normale de la jonction émail-dentine (Boyde et Jones 1983, Mjör *et al.* 1984, Jones et Boyde 1984, Zaslansky *et al.* 2010, Chowdhary et Reddy 2012). Chez les mammifères présentant de l'ivoire, les tubules peuvent être droits ou sinusoïdaux et l'organisation tubulaire peut être très différente (Locke 2008). Pour l'ivoire d'éléphant, l'étude la plus récente (Virag 2012) propose des tubules sinusoïdaux. Finalement, les *lumina*

des tubules de l'ivoire d'éléphant (au singulier *lumen* : intérieur des tubules, base ou section du tubule) sont plus elliptiques que ceux des dents (Nalla *et al.* 2003).

Les fibres de collagène

La dentine des dents est anisotrope du point de vue de l'orientation des fibrilles et fibres de collagène. Ces dernières sont perpendiculaires ou obliques aux tubules et situées dans les plans de minéralisation (Johnson et Poole 1967, Jones et Boyde 1984, Kinney *et al.* 2001). Un modèle de l'arrangement radial des fibres de collagène autour des tubules de la dentine racinaire humaine a été proposé (Wang et Weiner 1998).

Arrangement des fibrilles de collagène et des cristaux d'HAP

Les particules d'HAP intrafibrillaires sont organisées et orientées le long de l'axe principal des fibrilles de collagène alors que les cristaux d'HAP interfibrillaires ne présentent pas d'orientation préférentielle (Johansen et Parks 1960 et Schmidt et Keil 1958).

Märten *et al.* (2010) ont montré que seulement 20% des particules d'HAP de la dentine coronaire humaine sont alignées. Ceci peut être dû au fait qu'il y ait beaucoup plus de cristaux d'HAP désorganisés entre les fibrilles qu'il n'y ait de particules d'HAP organisées dans les fibrilles ou que l'orientation des fibres de collagène soit isotrope. L'organisation des particules d'HAP est plus importante à la surface de l'émail avec 40% des cristaux d'HAP alignés parallèlement à la surface de l'émail (Märten *et al.* 2010). De plus, l'épaisseur des particules d'HAP diminue près de la pulpe avec des cristaux en forme d'aiguille contrairement aux plaquettes observées près de la jonction émail-dentine (Kinney *et al.* 2001).

1.3.2.2. Les os lamellaires

Croissance

Comme tous les os, les os lamellaires sont caractérisés par un remodelage permanent tout au long de la vie. Les os lamellaires sont créés lors de l'ossification secondaire et tertiaire. Ils apparaissent en remplacement du tissu osseux primaire non lamellaire préexistant. Lors de l'ossification secondaire le tissu primaire est détruit par les premiers ostéoclastes puis le tissu osseux lamellaire secondaire est formé par les ostéoblastes sous forme de lamelles concentriques avec un taux d'apposition de 1 μm par jour. Lors de l'ossification tertiaire ou remodelage osseux permanent, un équilibre entre la construction et la destruction des os lamellaires est mis en place tout au long de la vie (Currey 2002).

Les ostéons secondaires

Les os lamellaires sont constitués de nombreux ostéons secondaires qui sont des canaux cylindriques. Ils sont tout d'abord créés par la destruction du tissu primaire par les ostéoclastes qui forment une cavité cylindrique creuse. Cette cavité de 200 μm de diamètre et de 300 μm de long est ensuite remplie de tissu osseux nouvellement formé par les ostéoblastes de manière centripète. Différentes couches concentriques sont alors créées (Currey 2002). Elles sont appelées lamelles et mesurent entre 5 et 7 μm d'épaisseur (Wagermaier *et al.* 2006 et Granke *et al.* 2013). Les ostéons secondaires présentent au centre, des vaisseaux sanguins ainsi que des nerfs et à l'extérieur, une couche appelée ciment (Currey 2002).

La formation des ostéons secondaires des os lamellaires ainsi que leur structure finale (ciment, couches concentriques, vaisseaux sanguins et nerfs au centre), ressemblent beaucoup à la formation de l'ivoire d'éléphant (emboîtement de cône) ainsi qu'à sa structure (ciment, dentine, pulpe).

Les fibres de collagène

Dans une lamelle, les fibres de collagène sont alignées parallèlement les unes à côté des autres et forment une spirale autour de l'axe principal de l'ostéon secondaire avec des angles de rotations différents (Fig. 13.). Ce modèle est similaire à la structure « rotated-plywood » décrite pour la première fois par Bouligand (1972).

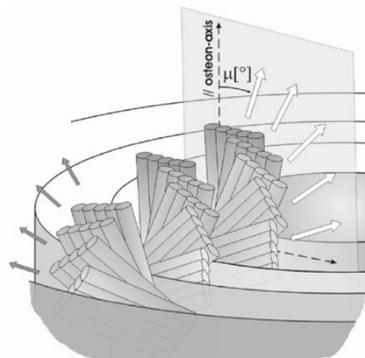


Fig. 13. Orientation des fibres de collagène par rapport à l'axe principal de l'ostéon (Wagermaier *et al.* 2006).

Sous lumière polarisée, les différentes lamelles de l'ostéon sont vues comme une alternance de lamelles sombres et claires due à la biréfringence des fibres de collagène (Ascenzi *et al.* 2003). Les lamelles sombres correspondent aux fibres de collagène orientées le long de l'axe

principal de l'ostéon alors que les lamelles claires sont dues aux fibres de collagène inclinées par rapport à ce même axe (Ascenzi *et al.* 2003).

Cette structure « rotated-plywood » a également été reprise par Su et Cui (1999) pour les fibres de collagène de l'ivoire d'éléphant. Pour les os lamellaires la structure « rotated-plywood » est distribuée circulairement autour de l'axe de l'ostéon alors que pour l'ivoire elle est arrangée suivant deux axes de rotation perpendiculaires entre eux.

Arrangement des fibrilles de collagène et des cristaux d'HAP

Les particules d'HAP des os sont plus organisées que celles des dents, 60% contre 20% (Zizak *et al.* 2003, Märten *et al.* 2010). Comme pour la dentine des dents, les cristaux d'HAP intrafibrillaires sont plus orientés que les particules d'HAP interfibrillaires (Fratzl et Weinkamer 2007).

1.3.2.3. Les bois de cervidé

Croissance

Les bois de cervidé sont des tissus osseux qui tombent et repoussent chaque année. Leur croissance est exceptionnellement rapide, elle peut atteindre jusqu'à 6 mm par jour pour les cerfs élaphe (*Cervus elaphus*) (Tzalkin *et al.* 1945). Les bois de cervidé sont constitués d'os spongieux au centre et d'os compact à sa périphérie (Chen *et al.* 2009).

La trame tubulaire

Krauss *et al.* (2011) proposent un modèle de la formation de l'os compact du bois de cervidé. Une étape intermédiaire à la formation classique de l'os est mise en évidence. Elle consiste en la transformation du cartilage minéralisé en une trame osseuse. Celle-ci a la forme d'un réseau en nid d'abeille avec des pores cylindriques de 100 µm de diamètre orientés le long de l'axe principal du bois. La formation intermédiaire de cette trame ainsi que sa géométrie tubulaire sont à l'origine de la croissance rapide du matériau. Ce réseau tubulaire fait penser à celui de l'ivoire.

Les fibres de collagène

La partie compacte des bois de cervidé est composée d'ostéons primaires avec des fibres de collagène alignées le long de l'axe principal de l'ostéon (Krauss *et al.* 2011).

1.3.3. Fonction et propriétés mécaniques

Du fait de leurs fonctions, les défenses d'éléphants sont sujettes à des forces mécaniques importantes qui peuvent être à l'origine de fissures dans le matériau. Pendant le repos de l'éléphant, des forces de compression et de traction sont naturellement appliquées sur la défense. Au cours de l'activité de l'éléphant, ces forces peuvent être, par ailleurs, des forces de flexion ou des contraintes de cisaillement (Fig. 14.).

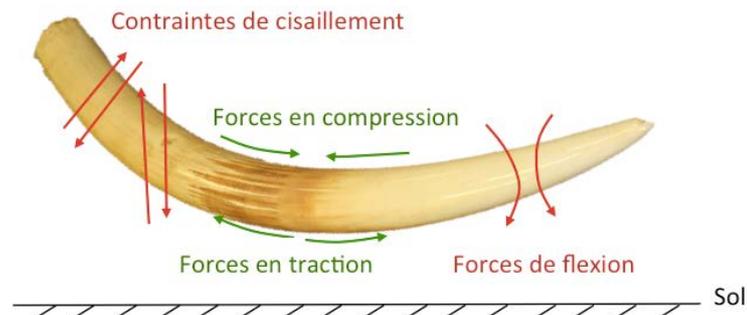


Fig. 14. Les différentes forces pouvant être appliquées sur la défense lors du repos (en vert) ou de l'activité (en rouge) de l'éléphant.

L'ivoire d'éléphant doit donc présenter des propriétés mécaniques qui lui permettent de résister aux chocs. La dureté (résistance à la pénétration d'un corps) et la raideur en traction (déformation élastique en traction mesurée par le module d'Young en GPa) ont été déterminées pour l'ivoire d'éléphant (Cui *et al.* 1994b, Rajaram 1986). L'ivoire est un matériau assez élastique en traction avec des valeurs de module d'Young relativement faibles de 12 GPa (Rajaram 1986). C'est un matériau anisotrope en termes de dureté. Le plan tangentiel qui est le plan de minéralisation de l'ivoire présente la dureté la plus importante (350 MPa pour une force appliquée de 200g). Le plan transverse présente une dureté intermédiaire (300 MPa pour une force appliquée de 200g), tandis que le plan longitudinal est le plus faible en termes de dureté (270 MPa pour une force appliquée de 200g) (Cui *et al.* 1994b).

D'un point de vue mécanique, les dents servent à la mastication des aliments, les os supportent les structures corporelles et les bois de cervidé servent essentiellement aux combats. Les forces appliquées sur ces matériaux sont différentes, les dents sont soumises à des cycles de compression répétés, les os travaillent en compression et traction, les bois de cervidé sont de plus soumis à des contraintes de cisaillement. D'un point de vue fonctionnel, les défenses ressemblent plus aux os et aux bois de cervidé. Ainsi, l'ivoire d'éléphant est moins dur que la dent, il est plus élastique que l'os mais moins que le bois de cervidé. Après le bois de cervidé, c'est le matériau le plus résistant à des forces de tension (Tableau 2.).

Tableau 2. Valeurs moyennes des duretés et raideurs de l'ivoire d'éléphant, de la dentine, de l'os compact des bois de cervidé et de l'os type fémur rapportés dans la littérature (Rajaram 1986, Cui *et al.* 1994b, Landis *et al.* 1995, Norman *et al.* 1995, Ziv *et al.* 1996, Wang et Weiner 1998, Currey 1999, Zaslansky 2008, Chen *et al.* 2009).

	Ivoire	Dentine	Bois de cervidé	Os
Dureté (MPa)	320	680	-	570
Raideur (Module d'Young, GPa)	12	20	7,5	15

La Fig. 15. représente la résistance à la fracture, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à fournir au matériau avant qu'il ne cède en fonction de la raideur. Du point de vue de ces propriétés mécaniques l'ivoire d'éléphant se situe entre l'os et le bois de cervidé.

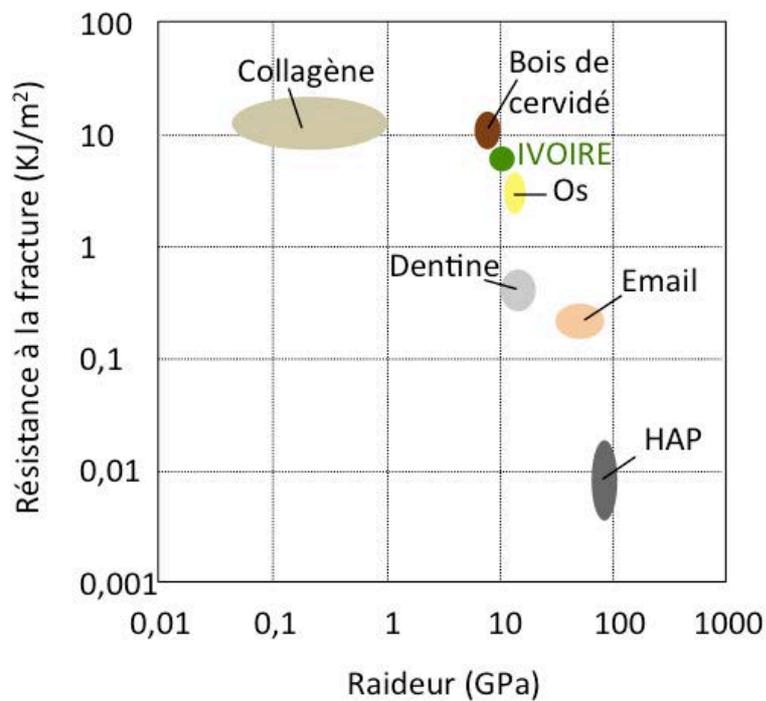


Fig. 15. Résistance à la fracture en fonction de la raideur pour le collagène, les HAP, l'émail, la dentine, l'os, le bois de cervidé et l'ivoire d'éléphant. Inspiré de Fratzl *et al.* (2004).

1.3.4. Propriétés mécaniques et structure

Les dents

Contrairement à l'ivoire d'éléphant, la dentine des dents est un matériau isotrope en termes de dureté (Wang et Weiner 1998). Contrairement aux os, les dents n'ont pas la capacité de se remodeler et des zones éventuelles de fissuration ne peuvent être réparées. Leurs structures doivent donc leur permettre de résister à ses cycles de compressions quotidiens.

L'émail est la partie de la dent la première sujette aux risques de fissuration dus aux cycles de mastication. C'est un matériau plus minéralisé que la dentine présentant des HAP plus épaisses et plus organisées que cette dernière (Märten *et al.* 2010) pour lui permettre de résister. Si l'émail a été abimé, la dentine doit être capable de bloquer la propagation des fissures. C'est le rôle de la présence d'une couche « molle » de 250 μm entre l'émail et la dentine. Celle-ci possède une dureté beaucoup plus faible que celle de l'émail permettant de stopper la propagation de fissures éventuelles (Zaslanky *et al.* 2006). Sous cette première couche, la dentine présente des propriétés mécaniques (dureté et raideur) qui augmentent graduellement de l'émail vers la pulpe (Tesch *et al.* 2001). Ces caractéristiques mécaniques sont corrélées à la diminution des épaisseurs de HAP et l'augmentation des degrés de minéralisation (Tesch *et al.* 2001 et Märten *et al.* 2010).

Le réseau tubulaire semble modérer les fractures et leur propagation mais ne semble pas intervenir sur les propriétés élastiques contrairement aux fibres de collagène (Kinney *et al.* 2003). Comme pour l'ivoire (Nalla *et al.* 2003), les dents présentent des tensions de rupture plus importantes le long des tubules c'est-à-dire perpendiculaires aux fibres de collagène (Inoue *et al.* 2002). Il en va de même pour la dentine du narval qui est plus résistante perpendiculairement aux fibres (Currey *et al.* 1994).

Les os lamellaires

Comme l'ivoire d'éléphant, les os fibrillaires simples sont mécaniquement anisotropes en termes de dureté du fait de leur structure anisotrope basée sur l'arrangement des fibrilles de collagène et des HAP (Weiner et Traub 1986).

Les os lamellaires sont eux isotropes du fait de la structure « rotated-plywood » de leur ostéons secondaires. En effet, bien que basée sur le même arrangement anisotrope des fibrilles et des HAP, la rotation graduelle de la structure « rotated-plywood » des os lamellaires leur confère des propriétés mécaniques isotropes (Ziv *et al.* 1996). Cette structure hélicoïdale est

sûrement à l'origine de phénomènes permettant de bloquer la propagation des fissures (Weaver *et al.* 2012).

De plus, les propriétés élastiques d'un ostéon secondaire présentent des modulations périodiques de l'intérieur vers son centre et d'une lamelle à l'autre (Granke *et al.* 2013). Ces modulations sont dues au changement d'orientation des fibres de collagène d'une lamelle à l'autre (Granke *et al.* 2013). Les lamelles, constituées majoritairement de fibres de collagène orientées le long de l'axe principal de l'ostéon (lamelles sombres en lumière polarisée) sont moins élastiques que celle ayant des fibres obliques à l'axe (lamelles claires en lumière polarisée) (Granke *et al.* 2013).

Les bois de cervidé

Les bois de cervidé présentent des ostéons primaires, ils sont alors fortement anisotropes en termes de propriétés mécaniques. Ils présentent des forces de compression et de flexion plus importantes le long de l'axe du bois que perpendiculairement à celui. Ils sont par ailleurs plus élastiques perpendiculairement à l'axe (Chen *et al.* 2009).

Chapitre 2. La diagenèse des matériaux osseux - Etat de l'art

La diagenèse, du grec *dia*, en divisant (ou processus) et *génis*, création, est l'ensemble des processus physico-chimiques et biologiques à l'origine des modifications de la morphologie, de la composition chimique et de la structure des matériaux dans leur milieu d'enfouissement ou d'immersion au cours du temps (Wilson et Pollard 2002).

Les phénomènes de diagenèse dépendent de la nature du matériau, de la durée pendant laquelle il a été en contact avec son milieu diagénétique et des conditions environnementales de ce milieu. Leur but est de modifier le matériau jusqu'à ce qu'il soit en équilibre parfait avec son milieu digénétique.

La compréhension des phénomènes de diagenèse pour un matériau, un milieu et une période donnés est essentielle pour révéler les informations originelles que ce matériau a contenues avant sa dégradation. Elle permet également de mieux appréhender des solutions de conservation et de restauration adéquates pour chaque objet.

2.1. Milieux diagénétiques

Nous distinguons quatre milieux diagénétiques : deux milieux terrestres d'enfouissement (les sols arides et saturés en eau) et deux milieux aquatiques d'immersion (les eaux marines et lacustres). En archéologie, les milieux aquatiques sont également appelés milieux ou stations subaquatiques.

Ces milieux diagénétiques peuvent être différenciés par leur température, leur hydrologie et leur géochimie c'est-à-dire leur composition chimique, leur pH, leur potentiel d'oxydo-réduction et leur teneur en oxygène.

Nous verrons que ces paramètres conditionnent le développement d'organismes vivants pouvant être nocifs aux matériaux osseux, régissent les mécanismes de dissolution / précipitation / recristallisation des particules d'HAP, d'hydrolyse du collagène et des changements de morphologie comme l'augmentation de la porosité. Ils sont donc responsables de la diagenèse des matériaux osseux dans leur milieu.

2.2. Diagenèse post-mortem, précoce et tardive

Avant l'enfouissement ou l'immersion des matériaux dans leur milieu diagénétique, les premières dégradations responsables des modifications physico-chimiques des matériaux sont appelées altérations post-mortem (Bell *et al.* 1996, Trueman *et al.* 2004, Fernández-Jalvo *et al.* 2010).

Une fois déposé dans son milieu diagénétique, un matériau est tout d'abord exposé à la diagenèse précoce qui rend compte des premiers processus d'altération et peut durer entre mille et dix mille ans (Khon et Law 2006). Les premiers échanges chimiques et isotopiques ont alors lieu entre le matériau et son milieu diagénétique. C'est pendant la diagenèse précoce que le matériau subit le plus de changements (Nielsen-Marsh et Hedges 2000). C'est donc la diagenèse précoce qui conditionne toute la séquence diagénétique future. Son étude est alors primordiale pour comprendre l'ensemble des phénomènes de diagenèse depuis l'enfouissement ou l'immersion de l'objet jusqu'à nos jours.

La diagenèse précoce laisse ensuite place à la diagenèse tardive. Pour les matériaux osseux, cette dernière débute dès lors que la matière organique est complètement dégradée et remplacée par les cristaux d'HAP néoformés et des phases exogènes (Pfretzschner 2004).

2.3. Phénomènes de diagenèse des matériaux osseux

Les matériaux osseux que sont les défenses, l'os et la dent sont des matériaux poreux avec une partie organique et une partie minérale pouvant être largement modifiées ou perdues suivant les conditions du milieu diagénétique. Pour un milieu et une période donnés, ces trois matériaux peuvent réagir différemment. En effet, nous avons vu que la taille des particules des particules d'HAP, la porosité, les proportions des phases organiques et minérales varient entre ces matériaux. Les degrés d'altération en résultant sont alors différents (Tütken *et al.* 2008). Par exemple, l'émail de la dent est le matériau le plus résistant aux processus de diagenèse.

Les modifications structurales, chimiques et morphologiques des matériaux osseux ainsi que les processus physico-chimiques dont elles sont issues sont tout d'abord présentés indépendamment de leur ordre dans la séquence diagénétique. Les phénomènes spécifiques à un milieu en particulier sont précisés.

2.3.1. Perte du collagène

2.3.1.1. Oxydation par attaque microbienne

L'attaque microbienne de la partie organique commence dès la dégradation post-mortem, dans les trois mois après la mort de l'animal (Bell *et al.* 1996) et peut durer jusqu'à 500 ans (Millard et Hedges 1995). Elle est maximale dans les sols hydromorphes et en milieu oxydant, là où l'activité biologique est la plus intense (Hedges 2002).

Pour se développer, les micro-organismes vivants doivent constituer leur propre matière organique. Pour se faire ils ont besoin d'une source de carbone organique (hétéro-) ou inorganiques (auto-) et d'une source d'énergie lumineuse (photo-) ou chimique (chimio-). Certains micro-organismes ont été identifiés comme responsables des attaques microbiennes des matériaux osseux. Ce sont les champignons et certaines bactéries (*Escherichia*, *Pseudomonas*, *Proteus*, *Bacillus*, Baud 1984) en milieu terrestre et les cyanobactéries en milieu aquatique (Marchiafava *et al.* 1974, Hackett *et al.* 1981, Bell *et al.* 1991). Le collagène des matériaux osseux est une source nutritionnelle de carbone pour les champignons et les protéobactéries. Ces derniers catalysent l'oxydation du collagène pour synthétiser leurs propres composés carbonatés.

L'oxydation du carbone par des radicaux libres est responsable de la rupture des liaisons peptidiques qui unissent deux acides aminés dans le collagène. Cette oxydation dénature les acides aminés, fragmente les chaînes et libère des acides organiques. Des désaminations des acides aminés peuvent alors se produire et dégager de l'ammoniaque.

2.3.1.2. Hydrolyse

Il existe deux types d'hydrolyse : l'hydrolyse enzymatique et l'hydrolyse chimique, toutes deux responsables de la rupture des liaisons peptidiques entre les acides aminés du collagène (Fig. 16.).

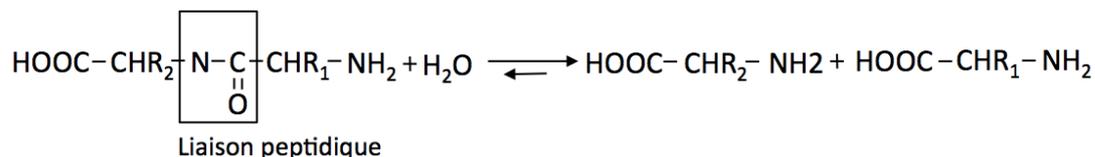


Fig. 16. Rupture des liaisons peptidiques par hydrolyse.

Lors de l'hydrolyse enzymatique, les liaisons peptidiques sont rompues par les enzymes. L'hydrolyse enzymatique peut éventuellement avoir lieu si les conditions environnementales du milieu permettent une première dissolution des cristaux d'HAP afin de faciliter l'accès des

enzymes aux fibres de collagène minéralisées. Cependant, elle est très peu observée contrairement à l'hydrolyse chimique qui fait intervenir les molécules d'eau, plus petites que les enzymes et qui pénètrent plus facilement à l'intérieur des fibres de collagène minéralisées (Lees 1989). En milieu aquatique, la dégradation du collagène est dominée par les phénomènes d'hydrolyse (Bocherens *et al.* 1997).

Lors de l'hydrolyse chimique qui peut être acide ou alcaline, les ions H^+ ou OH^- issus de la dissociation de l'eau rompent les liaisons peptidiques. La rupture des liaisons peptidiques entraîne la dépolymérisation de la chaîne de collagène et la fragmentation de cette dernière. Les vitesses d'hydrolyse sont néanmoins plus élevées dans les milieux alcalins (Rudakova et Zaikov 1987).

Finalement, des températures élevées sont à l'origine de la dégradation du collagène par attaque microbienne et par hydrolyse (Hedges 2002, Collins *et al.* 2002).

2.3.1.3. Formation de la gélatine et lessivage

Une fois la molécule de collagène fragmentée, une gélatine à base d'eau se forme avec les fragments de collagène qui sont solubles dans l'eau contrairement à la molécule de collagène. La gélatine est ensuite éliminée du matériau par lessivage. Ce lessivage est accéléré dans les sols présentant des cycles répétés d'assèchement et d'humidification (Smith *et al.* 2002, Reiche *et al.* 2003a).

Le départ de cette gélatine peut être retardé par la réticulation entre les fragments de collagène. Cette dernière est plus favorable entre les terminaisons azote (N) que carbone (C) (Collins *et al.* 1995). Ainsi, considérer les rapports C/N pour évaluer la quantité de collagène présente dans les matériaux osseux anciens doit être fait avec précaution (Collins *et al.* 1995).

Finalement, les cristaux d'HAP intimement liés aux fibres de collagène retardent la dénaturation des fibres de collagène et la formation de la gélatine et donc son lessivage (Collins *et al.* 1995).

2.3.2. Modifications des cristaux d'HAP biologiques

2.3.2.1. Modifications de la cristallinité des cristaux d'HAP

Les modifications de la cristallinité des particules d'HAP par les phénomènes de diagenèse passent par la dissolution, la précipitation et la recristallisation de ces cristaux.

Dissolution

La dissolution de la phase minérale s'effectue par l'eau du milieu qui solvate les atomes de la phase minérale. La dissolution est initiée par la formation de complexes entre les molécules d'eau (H^+ et OH^-) et les ions de surface (Ca^{2+} et PO_4^{3-}) des particules d'HAP (Christoffersen et Christoffersen 1981). La coordination de surface avec les ions H^+ et OH^- polarise, affaiblit et casse les liaisons oxygène de l'HAP sous la surface.

Les phénomènes de dissolution dépendent de la composition chimique initiale du milieu, de sa température, de son pH, de la cristallinité initiale des cristaux d'HAP, des impuretés présentes dans les cristaux et enfin de la présence ou non de micro-organismes.

Composition chimique du milieu. Les phénomènes de dissolution ont lieu si le milieu est sous-saturé en Ca, P et OH, ce qui est généralement le cas. Dans le cas des cristaux d'HAP la réaction de dissolution est : $Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)} \rightarrow 5 Ca^{2+}_{(aq)} + 3 PO_4^{3-}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$, si $[Ca^{2+}]^5 \cdot [PO_4^{3-}]^3 \cdot [OH^-] < K_{so}$ ($25^\circ C$, $pH=7$) = $10^{-53,28}$ (Zhu 2009).

L'interaction de certains ions du milieu avec les HAP influence également les phénomènes de dissolution des particules d'HAP. L'adsorption de certains ions comme Sr^{2+} ou Mg^{2+} inhibe la dissolution des cristaux d'HAP en bloquant les sites réactifs (Christoffersen et Christoffersen 1981, Bracci 2009). A l'inverse, l'introduction de certains ions dans le réseau cristallin par échanges ioniques peut augmenter les phénomènes de dissolution. Suivant la taille ionique de l'ion introduit, les paramètres cristallins sont modifiés ainsi que la solubilité. La substitution d'un ion plus gros que l'ion initialement présent peut augmenter la solubilité alors que la substitution d'un ion plus petit peut la diminuer (LeGeros et LeGeros 1984). Ainsi, la substitution de F^- à OH^- diminue la solubilité et celle de Sr^{2+} à Ca^{2+} l'augmente (Christoffersen *et al.* 1997). La substitution des carbonates aux phosphates augmente également la solubilité (Mayer et Featherstone 2000).

Température du milieu. En général les minéraux sont plus solubles à chaud à l'exception des carbonates qui précipitent à température élevée.

pH du milieu. L'HAP est peu soluble en milieu alcalin. Pour des pH supérieur à 5, c'est le phosphate calcique le moins soluble, comme le montrent les isothermes de solubilité de la Fig. 17. (Thirioux 1990). Cependant, sa solubilité augmente fortement quand le pH décroît en-dessous de 6 (Pate *et al.* 1989). Le taux de dissolution dépend du pH puisque les ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} et CO_3^{2-} participent à de nombreuses réactions acide-base avec l'eau.

Cristallinité de la phase minérale initiale. Une phase minérale bien cristallisée présentant des gros cristaux, a une surface d'échange plus faible qu'une phase moins bien cristallisée qui a de plus petits cristaux. De faibles surfaces d'échanges sont à l'origine de solubilité élevée (Schindler *et al.* 1965). Ainsi, une phase bien cristallisée est moins soluble qu'une phase peu cristallisée.

Micro-organismes. Les micro-organismes photoautotrophes tels que les cyanobactéries puisent leur source de carbone dans les carbonates de la partie minérale en les dissolvant puis en catalysant la réduction des HCO_3^- en matière organique par photosynthèse. Nous rappelons que les cyanobactéries participent à l'altération des matériaux osseux en milieu marin (Davis 1997, Bell *et al.* 1991 et 2008). La partie minérale est également une source de phosphore (qui est en général le nutriment limitant) pour les micro-organismes. Comme les carbonates, les phosphates sont dissous puis intégrés par les micro-organismes pour synthétiser leur matière organique.

Plusieurs mécanismes de solvataion des micro-organismes de la phase minérale ont été proposés.

Le premier est l'émission d'acides organiques par ces micro-organismes qui acidifient le milieu et entraînent la dissolution des Ca^{2+} , PO_4^{3-} et CO_3^{2-} . Cependant, ce mécanisme a été critiqué dans les cas de la dissolution des carbonates par les cyanobactéries, car il n'est pas en accord avec les phénomènes géologiques et biologiques qui ont réellement lieu (Garcia-Pichel 2006).

Garcia-Pichel (2006) a proposé un mécanisme pour expliquer la formation des tunnels par les cyanobactéries dans la calcite. La dissolution de la calcite est contrôlée par la concentration des ions Ca^{2+} et non par l'acidification locale du milieu souvent proposée mais qui est en contradiction avec la géochimie des métabolismes des cyanobactéries. Ce mécanisme peut certainement également s'appliquer aux phosphates.

Du fait de leur besoin de lumière, les cyanobactéries vivant dans les milieux aquatiques sont situées dans les zones épipelagiques (de la surface jusqu'à 200m) de la colonne d'eau ou près des côtes où la photosynthèse est toujours possible.

Précipitation

Les phénomènes de précipitation ont lieu si le milieu est sursaturé en ions participant à la formation des cristaux. De nouvelles particules d'HAP sont alors formées, elles sont qualifiées de *néoformées*. La précipitation des HAP néoformées à partir des HAP biogéniques passe par la précipitation de phases intermédiaires selon la règle d'étapes d'Ostwald. Cette règle postule que la phase la moins stable et la plus soluble précipite pour être remplacée par une série de phases de plus en plus stables thermodynamiquement. Dans le cas des cristaux d'HAP, les phases intermédiaires peuvent être la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou l'octocalcium de phosphate (OCP, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$) (Fig. 17.). La brushite est formée pour des pH entre 4,5 et 6 alors que l'octocalcium de phosphate apparaît pour des pH entre 6 et 7 (Piepenbrink 1989).

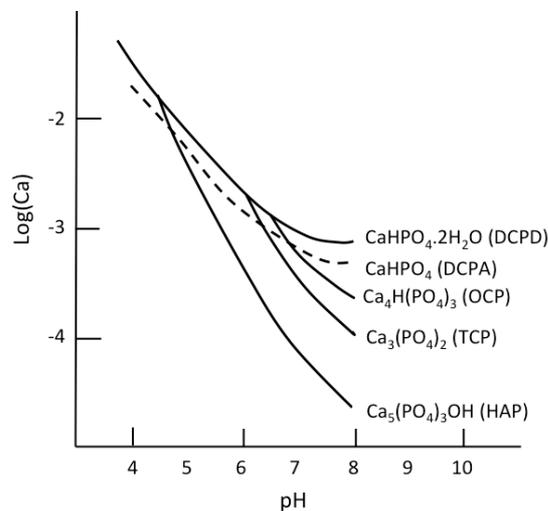


Fig. 17. Isothermes de solubilité à 25°C des phosphates calciques, hydroxyapatite (HAP), tricalcium de phosphate (TCP), octocalcium de phosphate (OCP), dicalcium de phosphate anhydre (DCPA), dicalcium de phosphate dihydraté ou brushite (DCPD) (Thirioux 1990).

Recristallisation

La recristallisation implique l'augmentation de la cristallinité d'une phase minérale préexistante sans modification chimique. Elle peut avoir lieu après dissolution et précipitation des cristaux d'HAP néoformés ou directement sur les particules d'HAP biogéniques. Les phénomènes de recristallisation ont lieu pour des pH entre 7 et 8,1 (Berna *et al.* 2004).

L'augmentation de la cristallinité peut se traduire par l'augmentation de la taille des cristaux, leur changement de forme ou leur réarrangement.

L'augmentation de la taille des particules d'HAP durant la recristallisation se fait suivant le mécanisme de « ripening » (maturation, murissement ou accrétion) d'Ostwald (1896) (Lu *et*

al. 2009). Les particules les plus petites s'unissent aux plus grosses pour les faire grossir (Werz *et al.* 2014) (Fig. 18.). Il en résulte donc d'une augmentation de la tailles des particules très largement observée lors de la diagenèse des matériaux osseux (Reiche 2003, Hiller et al 2004, Hiller et Wess 2006, Reiche 2010a et b, Dumont *et al.* 2011, Gourrier *et al.* 2011, Reiche *et al.* 2011b). Les processus de recristallisation rendent moins solubles ces matériaux qui sont alors mieux conservés dans leur milieu (Berna *et al.* 2004).

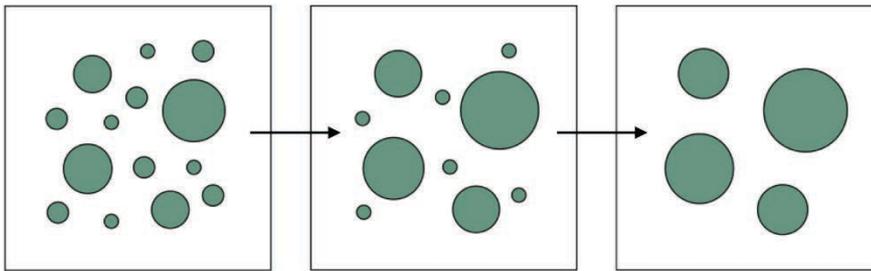


Fig. 18. Schéma du mécanisme de maturation d'Oswald (Werz *et al.* 2014).

Des changements de forme des cristaux d'HAP ont également été observés. Si la recristallisation a lieu après des phénomènes de dissolution, les HAP nouvellement formées ayant une forme en aiguille (Reiche *et al.* 2002) passent à une forme en plaquette (Hiller et Wess 2006). Si la recristallisation se fait directement sur les particules d'HAP biogénétiques (forme en plaquette), une augmentation de la taille des cristaux ne devrait pas s'accompagner la forme en plaquette est conservée.

Finalement, lors des phénomènes de recristallisation, des éléments du milieu extérieur peuvent être intégrés à la nouvelle phase minérale. Ils influent sur la cristallinité totale suivant leur nature. Par exemple, l'incorporation du fluor favorise des cristaux plus grands et donc une augmentation de la cristallinité.

2.3.2.2. Modifications de la phase des cristaux d'HAP et formations de nouvelles phases

Modifications de la phase des cristaux d'HAP

Les modifications de phase des particules d'HAP se font par le lessivage, l'ajout ou les échanges (ou substitutions) entre les ions des particules d'HAP biologiques et ceux du milieu diagénétique.

Lessivage. Les éléments tels que le Na, le Mg et le Cl sont généralement lessivés pendant les phénomènes de diagenèse car ils présentent de fortes solubilités et de faibles adsorptions (Reiche *et al.* 2003).

Substitution ionique. Les substitutions ioniques sont favorisées si l'ion qui est substitué et celui qui substitue présentent des rayons de Van der Waals similaires (<15%) (Reichert et Binner 1996). Les ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} et OH^- de la phase minérale sont concernés par ces substitutions.

Les ions du milieu susceptibles de remplacer les Ca^{2+} sont principalement les cations divalents Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Pb^{2+} (Suzuki *et al.* 1981 et 1982, Reiche *et al.* 2003). Les ions OH^- peuvent être remplacés par les ions F^- ou CO_3^{2-} (substitution de type A). Cependant, la substitution de F^- à OH^- est privilégiée à celle de CO_3^{2-} à OH^- , car F^- a plus d'affinité que CO_3^{2-} avec l'HAP de la phase minérale (Michel *et al.* 1995, Sponheimer et Lee-Throp 1999). Quant à la substitution de Cl^- à OH^- , elle se fait à des températures élevées (250°C) et n'est donc probablement pas observée dans les milieux diagénétiques. Finalement, les sites des PO_4^{3-} peuvent être occupés par des CO_3^{2-} (substitution de type B). Cette substitution est plus fréquente que celle de type A car elle est thermodynamiquement plus stable (Michel *et al.* 1995, Sponheimer et Lee-Throp 1999).

Les modifications chimiques impliquent des changements de composition des phases minérales biogéniques évaluées par les rapports Ca/P et C/P (Arnaud *et al.* 1978, Fosse *et al.* 1981, Reiche *et al.* 2003, Reiche *et al.* 2010a, Fernandez-Jalvo *et al.* 2010, Müller *et al.* 2011). Les phénomènes de lessivage ou de substitution des éléments sont mesurés par les corrélations entre les éléments chimiques tels que Mg/Ca, Sr/Ca, C/P (Elliot et Grime 1993). Les rapports (Ca+Mg)/P et Mg/(Ca+Mg) sont également considérés pour évaluer les substitutions de Mg à Ca (Mayer *et al.* 1997).

Influence du milieu. Les échanges ioniques dépendent de la composition chimique du milieu, de son pH et de son hydrologie.

Les sols assez bien drainés sont fréquemment renouvelés en eau ce qui augmente le lessivage des éléments de la matrice osseuse et l'incorporation d'éléments du milieu plus profondément au sein du matériau (Reiche *et al.* 2003).

La mobilité ionique ainsi que la présence des ions du milieu susceptibles d'interagir avec les cristaux d'HAP dépendent du pH. Par exemple, l'incorporation de Sr^{2+} est plus prononcée en milieu acide (Elliot et Grime 1993).

Les constantes de dissociation permettent de tracer les diagrammes de spéciation qui indiquent les espèces présentes suivant le pH (Fig. 19.). Par exemple, à pH=7, les ions H_2PO_4^- et HCO_3^- sont majoritaires.

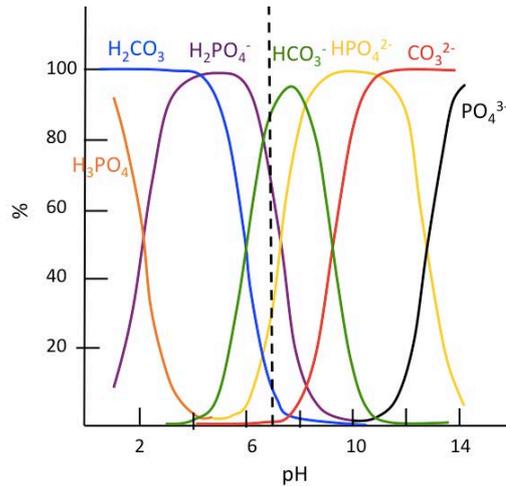


Fig. 19. Diagrammes de spéciation des carbonates et des phosphates.

Une fois substitués à la surface du matériau, les ions peuvent diffuser à l'intérieur. Les cristaux tels que ceux des cristaux d'HAP sont très fins (quelques nanomètres), ils ont donc des surfaces d'échanges très grandes qui favorisent les phénomènes de diffusion (Perrone 1999). Les phénomènes de diffusion à l'intérieur des matériaux varient suivant les éléments et les milieux diagénétiques. Ils peuvent être plus ou moins lents (Reiche *et al.* 1999 et 2003). Les profils chimiques d'éléments traces tels que Fe, S, Cu, Pb, Zn réalisés au sein des matériaux permettent d'évaluer la pénétration des éléments exogènes et donnent également une information sur la porosité du matériau (Fosse *et al.* 1981, Reiche *et al.* 1999, Reiche *et al.* 2003, Müller *et al.* 2011).

Formation de nouvelles phases

Des phases minérales très similaires aux particules d'HAP peuvent précipiter. La fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_3)_3\text{F}$) est souvent observée dans les ossements très anciens (Pate *et al.* 1989) et est plus stable que l'HAP. Dans le cas de l'ivoire d'éléphant, la phase minérale est enrichie en Mg. Des phosphates de magnésium ont été observés sur des objets en ivoire et des défenses de mammoths (Freund *et al.* 2002). La précipitation de ces phases est supposée être postérieure à des phénomènes de dissolution possible de la phase minérale riche en Mg. Les phases identifiées sont la bobierite ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) formée pour des $\text{pH} < 6,2$, la newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) pour des $\text{pH} > 6,2$ et la struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) qui est formée par réaction entre l'ivoire et l'ammoniaque émis lors des attaques microbienne du collagène (Freud *et al.* 2002).

La précipitation d'autres minéraux comme les carbonates à la surface des matériaux osseux est également envisageable. Les environnements alcalins sont favorables à la précipitation de calcite (Brena *et al.* 2004).

D'autres phases telles que les sulfures de fer (pyrite FeS_2), les sulfates de baryum (barite, BaSO_4) ou encore les oxydes de manganèse peuvent également précipiter à la surface des matériaux ou dans les porosités et les fissures créées lors de la diagenèse (Reiche *et al.* 1999 et 2003, Trueman *et al.* 2004, Pfretzschner 2004).

Finalement, des minéraux de petite taille tels que le quartz ou certaines argiles peuvent également pénétrer dans les porosités et fissures (Weiner et Bar-Yosef 1990, Reiche *et al.* 2003).

2.3.3. Modifications morphologiques

Les modifications morphologiques responsables des changements histologiques sont principalement évaluées par des observations optiques ou électroniques (Arnaud *et al.* 1978, Jans *et al.* 2004, Bell *et al.* 2008, Fernandez-Jalvo *et al.* 2010, Müller *et al.* 2011).

2.3.3.1. Aspects macroscopiques

Bioérosion en milieu aquatique

Des organismes marins plus gros que les micro-organismes décrits précédemment tels que les éponges (Young and Nelson, 1985), les oursins (McClanahan and Kurtis 1991) et les escargots de mer (Symth 1988) sont responsables de la bioérosion des matériaux riches en carbonates de calcium mais également en phosphates de calcium (Davis 1997). De la même manière que les micro-organismes, ces animaux se nourrissent des carbonates et phosphates de calcium pour constituer leur squelette. Ils perforent la surface originellement lisse des matériaux et laissent des trous plus ou moins gros dans cette surface (Fig. 20. a) et b)).

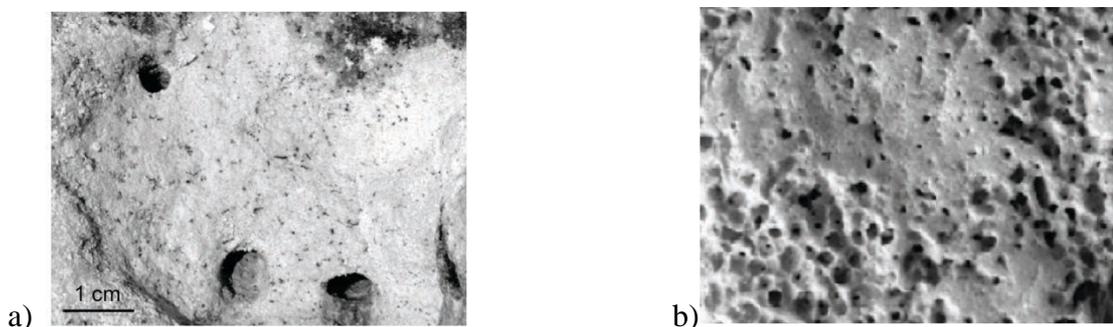


Fig. 20. Bioérosion par les organismes marins a) Larges trous réguliers laissés par l'habitat d'oursins observés dans les eaux de faible profondeur et b) petits trous formés par des éponges perforantes (Dermircan 2012).

Fissures en milieu terrestre

Les matériaux osseux sont constitués en partie d'eau (10-20 % massique). Enfouis en milieu aride, ils sèchent et des fissures sont alors formées. Des cycles répétés d'assèchement et d'humidification entraînent le gonflement et le rétrécissement répétés des molécules organiques. Ceci affaiblit le matériau et favorise la formation de fissures le long des plans de fragilité, c'est-à-dire le long de l'axe principal des fibres de collagène. Dans le cas de l'ivoire, des fissures se créent le long de l'axe de la défense et suivent les lignes concentriques et coniques de croissance qui sont les plans de fragilité du matériau. Sur des sections transverses à l'axe de la défense, des fissures tangentielles sont couramment observées (Lafontaine et Wood 1982, Abelova 2008) (Fig. 21. a) et b)). Les fissures radiales sont plus rares mais également identifiées.

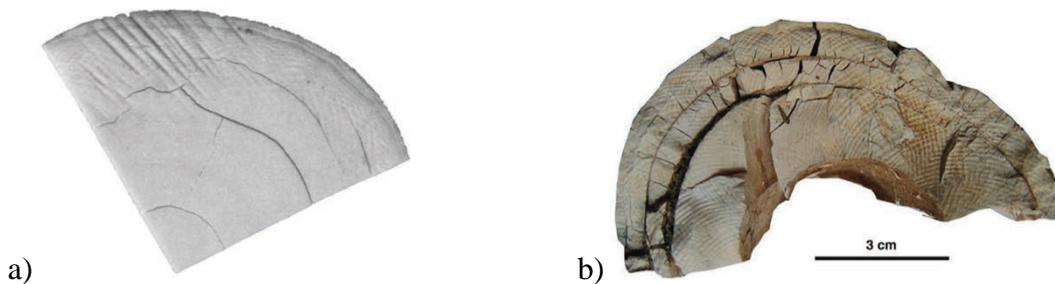


Fig. 21. Fissures tangentielles de sections transverses de a) ivoire d'éléphant (Lafontaine 1982) et b) de mammoth (Abelova 2008).

2.3.3.2. Histologie microscopique

L'histologie microscopique des matériaux osseux peut être fortement modifiée ou complètement perdue par l'augmentation de la porosité et l'apparition de microfissures causées par les processus de diagenèse.

Porosité

L'augmentation de la porosité d'un matériau est due à la perte de la matière organique (hydrolyse et/ou attaque microbienne) et minérale (attaque microbienne et/ou dissolution) non remplacée. La perte de collagène est responsable de la diminution de la microporosité des matériaux alors qu'elle est, avec la dissolution des particules d'HAP, la cause de l'augmentation de la macroporosité (Nielsen-Marsh et Hedges 2000). L'hydrologie des sols détermine la microporosité des matériaux osseux. Plus le milieu est humide plus la microporosité augmente (Nielsen-Marsh et Hedges 2000). De plus, comme pour les fissures, des cycles répétés d'assèchement et d'humidification des sols augmentent la porosité (Reiche *et al.* 2003).

L'augmentation de la porosité a été largement étudiée en ce qui concerne l'attaque microbienne. Les micro-organismes responsables de la solubilisation de la partie minérale et de la perte du collagène, créent des réseaux vides dans les dents (Fig. 22. a) et b)) et les os (Fig. 22. c. et d.) issus de sites terrestres et aquatiques (Ascenzi 1969, Arnaud *et al.* 1978, Jans *et al.* 2004, Bell *et al.* 2008, Müller *et al.* 2011). La morphologie de ces réseaux varie suivant le type de micro-organismes (Hackett 1981, Trueman et Martill 2002). Les champignons forment en général de large tunnels (5 à 10 μm de diamètre) bien définis alors que les bactéries sont à l'origine de la présence de pores et de fins sillons (0,1 à 2 μm) accompagnées de zones hyper-minéralisées (Fernandez-Jalvo *et al.* 2010, Jans *et al.* 2004, Turner-Walker *et al.* 2002, Müller *et al.* 2011). Les zones hyper-minéralisées ont été identifiées comme des restes de bactéries (Baud et Lacotte 1984) ou comme une recristallisation importante des particules d'HAP (Wess *et al.* 2001).

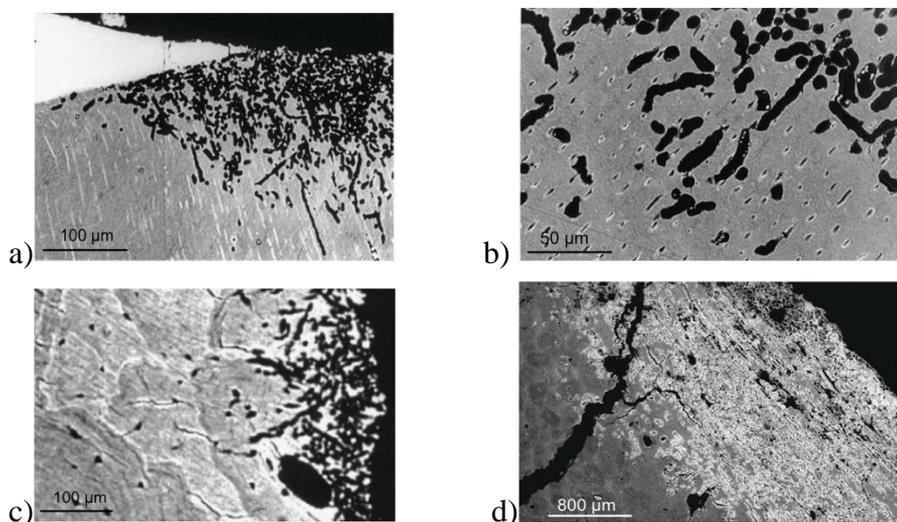


Fig. 22. Attaques microbiennes observées sur des micrographies électroniques des a) et b) dents humaines en milieu marin (Bell *et al.* 2008), c) os en milieu marin (Bell *et al.* 2008) et d) os en milieu terrestre (Müller *et al.* 2011).

Microfissures

Alors que les fissures macroscopiques sont souvent réservées aux milieux terrestres, les microfissures peuvent aussi bien être observées en milieu terrestre (Pfretzschner et Tütken 2011) qu'en milieu aquatique (Pfretzschner 2004).

Tout d'abord, l'augmentation de la porosité peut initier la formation de fissures qui se propagent ensuite dans le matériau (Nalla *et al.* 2003).

En milieu aquatique, les microfissures sont également dues à l'hydratation de la gélatine des fragments de molécule de collagène qui gonfle au contact de l'eau. Dans les ostéons

secondaires des os lamellaires, l'hydratation de la gélatine est due à l'approvisionnement d'eau par le canal Haversien central et les canicules. Les tensions créées au sein de l'ostéon sont relâchées par la formation de fissures radiales à la périphérie des ostéons (Pfretzschner 2004). Ces fissures radiales unissent les ostéons entre eux (Fig. 23. a)).

En milieu terrestre, comme pour les fissures macroscopiques, les microfissures sont formées dans des sols arides (Pfretzschner et Tütken 2011). Leur mécanisme de formation est différent de celui des milieux aquatiques. Les premières fissures sont radiales et situées au centre des ostéons (Fig. 23. b)), des fissures tangentielles apparaissent ensuite à la périphérie des ostéons et les séparent les uns des autres (Fig. 23. c)), puis des fissures radiales périphériques sont finalement formées (Fig. 23. c)).

En milieu aquatique, ces microfissures apparaissent lors des derniers stades de la diagenèse précoce (Pfretzschner 2004) alors qu'en milieu terrestre, elles apparaissent dès les dégradations post-mortem (Pfretzschner et Tütken 2011). Dans les deux types de milieux, ces microfissures conditionnent les stades suivants de la diagenèse précoce et tardive. En effet, elles facilitent les échanges entre le matériau et son milieu. La gélatine est alors plus facilement lessivée et les échanges ioniques s'accroissent. La formation de ces microfissures accélère les processus de fossilisation (Pfretzschner 2000).

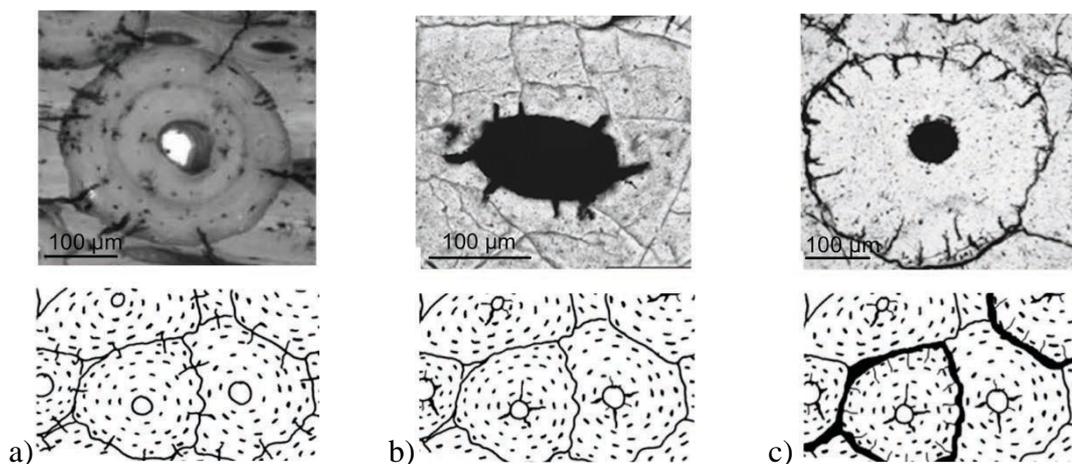


Fig. 23. Motifs des microfissures observées pour les ostéons secondaires des os lamellaires a) en milieu aquatique (Pfretzschner 2004, Pfretzschner et Tütken 2011) et b) et c) en milieu terrestre aride (Pfretzschner et Tütken 2011).

Comme spécifié précédemment, l'organisation lamellaire et circulaire des ostéons secondaires ressemble beaucoup à celle d'une section transverse de la défense d'éléphant avec ces lignes de croissance. Les mécanismes de fissuration peuvent être étendus de la micro-échelle pour les ostéons secondaires à la macro-échelle pour les sections transverses de défense.

2.4. Séquences diagénétiques

Pfretzschnner (2004) propose une séquence de la diagenèse précoce des matériaux osseux en trois étapes : la dégradation des composés organiques (principalement le collagène) pendant environ un an, la formation de la gélatine accompagnée de microfissures du matériau et le remplacement du collagène par des cristaux d'HAP néoformés et d'autres phases minérales exogènes. Une fois cette dernière étape achevée, la diagenèse tardive débute. Lors de la diagenèse tardive, les particules d'HAP continuent à recristalliser et d'autres minéraux à précipiter mais avec des vitesses de formation plus lentes que pendant la diagenèse précoce.

Le fait que la dégradation du collagène ait lieu avant ou après la dissolution des cristaux reste une question en suspens. Nielsen-Marsh *et al.* (2000) proposent qu'une dissolution préalable de la partie minérale est indispensable pour permettre aux molécules responsables de l'hydrolyse du collagène de pénétrer à l'intérieur du matériau pour pouvoir dégrader le collagène. Cependant, Hedges (2002) postule que la dégradation du collagène par attaque microbienne ne devrait pas nécessiter de dissolution préalable de la partie minérale. Il a également été montré que les cristaux protègent la partie organique et vice-versa.

Chapitre 3. Des défenses d'éléphant aux objets en ivoire - Etat de l'art

3.1. Quelques objets en ivoire au cours du temps

Les propriétés mécaniques de l'ivoire ainsi que sa finesse de grain en font un matériau idéal pour les sculptures et les gravures. Elles sont à l'origine de son aspect brillant obtenu après polissage (Tripathi et Godfrey 2007 et Heckel 2009). L'ivoire a donc été largement utilisé tout au long de la préhistoire et de l'histoire. Quelques exemples non exhaustifs du travail de l'ivoire de la préhistoire à nos jours sont cités afin d'illustrer son utilisation au cours du temps.

Dès le Paléolithique supérieur, l'ivoire de mammouth est considéré comme un objet précieux. Son utilisation est préférée à celle de l'os pour la réalisation de perles, d'ornements et de figurines alors que les outils et les objets fonctionnels sont plus fréquemment en os (White 1997). Plusieurs figurines ont été retrouvées dans le Jura Souabe (Allemagne du Sud) datant de l'Aurignacien (45 000 à 35 000 BP), comme la vénus de la grotte de Hohle Fels (Fig. 24. a)), le cheval sauvage (Fig. 24. b)) ou encore le mammouth laineux (Fig. 24. c)) de la grotte de Vogelherd (Conard 2009). La vénus de Lespugue (Haute Garonne) (Fig. 24. d)), la Dame de Brassempouy (Fig. 24. e.) de la grotte du Pape et les perles rectangulaires de l'abri Pataud (Dordogne) (Fig. 24. f)) datent du Gravettien (30 000 à 20 000 BP) et sont également faites en ivoire de mammouth (Vercoutère *et al.* 2011, Reiche *et al.* 2011a).

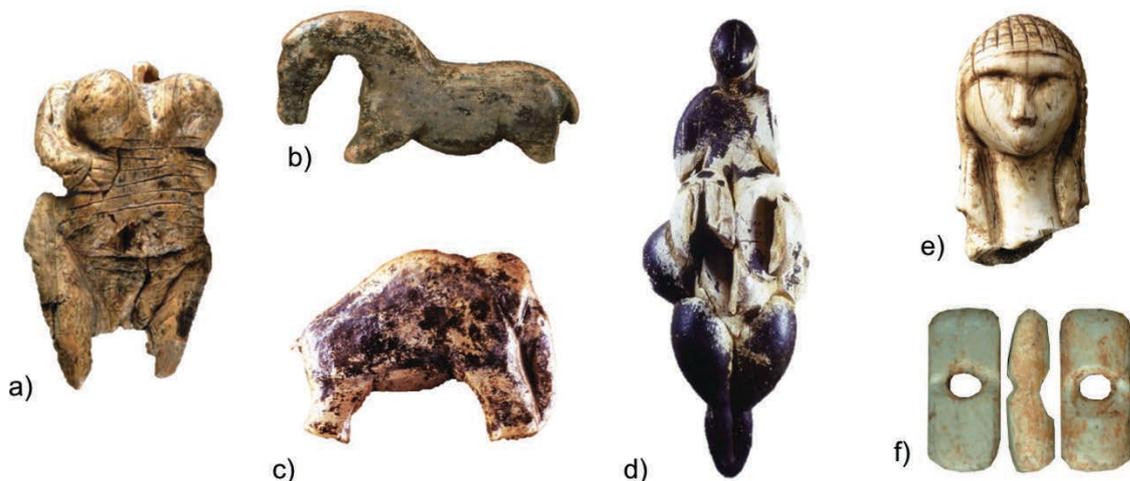


Fig. 24. Objets en ivoire de la préhistoire avec leurs dimensions en longueur, a) la vénus de la grotte de Hohle Fels (4,5 cm), b) le cheval sauvage (5 cm) et c) le mammouth laineux (5 cm) de la grotte de Vogelherd, d) la vénus de Lespugue (14,7 cm) e) la Dame de Brassempouy de la grotte du Pape (3,7 cm) et f) les perles rectangulaires de l'abri Pataud (1cm).

La disparition progressive du mammouth à partir de 30 000 BP réduit le travail de l'ivoire. Il reprend en 3 000 av. J.-C. en Egypte, pour la confection d'objets (peignes, boîtes) en ivoire d'hippopotame (Fig. 25. a)) puis en ivoire d'éléphant. L'ivoire d'éléphant participe ensuite pleinement à l'art composite et décoratif de l'Egypte ancienne. Les sculptures en ivoire sont souvent associées au bois, aux pierres semi-précieuses (lapis-lazuli, turquoise) et à l'or (Delange 1998, Krzyszkowska et Morkot 2000, Affinni 2010, Reiche *et al.* 2013). Elles peuvent également avoir été peintes (Veri *et al.* 2009, Affinni 2010, Reiche *et al.* 2013a et 2013b). L'utilisation de l'ivoire diminue durant la 3^{ème} période intermédiaire (1000 - 650 av. J.-C.) du fait d'une pénurie de matière première et d'un changement de traditions (Krzyszkowska et Morkot 2000).

Les égyptiens, les assyriens (2 000 - 600 av. J.-C.) et les phéniciens (1 200 - 300 av. J.-C.) occupèrent des territoires frontaliers d'une partie du Moyen-Orient actuel (Egypte, Israël, Palestine, Jordanie, Liban, Syrie, Irak, Iran et Turquie) et cohabitèrent à certaines périodes, essentiellement pendant l'Apogée de l'empire Assyrien entre 824 et 671 av. J.-C. Les arts assyrien et phénicien sont alors grandement influencés par l'art égyptien et, ces civilisations produisent de nombreux objets en ivoire. Bien qu'un déclin de la production soit également observé en Asie de l'ouest au début de l'Age du fer (1 000 av. J.-C.) (Caubet et Poplin 1992), la reprise de la confection d'objet en ivoire dans ces régions entre 900 et 700 av. J.-C. est très importante (Hermann 1986). Les ensembles retrouvés sur les sites de Samarie (Israël, 800 av. J.-C.) (Caubet 1993), Nimrud (Iraq, 800 av. J.-C.) (Herrmann 1986) (Fig. 25. b) et c)) et Arslan Tash (Syrie, 800 av. J.-C.) (Fontan et Reiche 2011) (Fig. 25. d), e) et f)) en sont de très bons exemples. Ces ivoires sont similaires stylistiquement mais présentent tout de même quelques différences. Les ivoires de Nimrud sont de style nord syrien alors que ceux de Samarie sont de style phénicien et ceux d'Arslan Tash de style syrien intermédiaire et/ou phénicien (Hermann 1986).



Fig. 25. Objets en ivoire de l’Egypte ancienne avec leurs dimensions en longueur, a) boîte à fard en ivoire d’hippopotame d’Ougarit (Syrie, 13th av. J.-C.), b) dame à la fenêtre de Samarie (10 cm), c) sphinx de Nimrud (10 cm), d) sphinx (12cm), e) lion (10 cm) et f) colonnette (piéd de meuble) (12 cm) d’Arslan Tash.

Dans les civilisations grecque et romaine les sculptures en ivoire d’éléphant, essentiellement des statues, sont réservées aux objets décoratifs de luxe, aux boîtes à maquillage et aux coffrets à bijoux (pyxide, Fig. 26. a)). L’ivoire est un matériau précieux très apprécié des grecs qui mettent au point la technique chryséléphantine du grec *chrysós*, « or » et *elephántinos*, « ivoire ». Cette technique consiste en l’assemblage sur un support en bois de plaques d’ivoire symbole de la chair. Les statues sont ensuite vêtues d’or, des exemples en sont les statues détruites d’Athéna Parthénos à Athènes et de Zeus à Olympie.

Plus tard à l’époque médiévale on retrouve des pièces d’échec en ivoire de morse et de cachalot comme celles de l’île de Lewis en Ecosse (12^{ème}-13^{ème} siècles) (Tate *et al.* 2011) (Fig. 26. b)). Des statues religieuses en ivoire, comme des Vierges à l’Enfant gothique (13^{ème} siècle) (Sandron 1993) sont également réalisées (Fig. 26. c)).

Finalement, l’ivoire est façonné jusqu’au 20^{ème} siècle pour la confection de boules de billard, de touches de piano, de boutons, d’éventails, de manches de couvert ou encore de reliures de livres. Pour certains peuples, comme celui des Lega en Afrique centrale, le travail de l’ivoire fait partie intégrante de leurs culture et rituels (Fig. 26. d) et e)).



Fig. 26. Objets en ivoire des civilisations grecque et romaine à nos jours, a) pyxide d'Athènes, b) pièces d'échec en ivoire de morse et de cachalot de l'île de Lewis (5cm), c) Vierge à l'Enfant gothique (36 cm) (France), d) masque (20 cm) et e. tortue (11 cm) Lega.

En 1989, la CITES (Convention sur le commerce international des espèces de faune et de flore sauvages menacées d'extinction) interdit le commerce de l'ivoire qui depuis 30 ans avait décimé les populations d'éléphants d'Afrique et d'Asie passant de plusieurs millions d'individu à quelques centaines de milliers.

3.2. Fabrication des objets décoratifs en ivoire au Moyen Orient (3000 - 600 av. J.-C.)

3.2.1. Sources des matières premières

Les sources d'approvisionnement en ivoire d'éléphant pour la confection des objets en Egypte Ancienne, Phénicie et Assyrie sont aussi bien les éléphants d'Asie que d'Afrique suivant les périodes. L'ivoire d'éléphant d'Asie est tout d'abord le plus importé et ce jusqu'à la fin de l'Age du bronze (1200 av. J.-C.), puis ce sont ensuite les éléphants d'Afrique qui sont le plus exploités pour leur ivoire. En particulier, les éléphants de savane (*Loxodonta africana*) du Soudan central lorsque le commerce est encore dominé par le Nil. A l'époque romaine (30 av. J.-C.- 400 ap. J.-C.), du fait du commerce par la mer Rouge, ce sont les éléphants de forêt (*Loxodonta cyclotis*) qui sont finalement le plus braconnés (Krzyszkowska et Morkot 2000).

Les procédés de fabrication des objets en ivoire sont très peu documentés et ont donc été principalement déterminés par les observations faites directement sur les objets (Poplin 1977, Caubet et Poplin 1987 et Affinni 2009).

3.2.2. Elimination du ciment

La première étape de la fabrication des objets est en général l'élimination du ciment de la défense. Elle peut se faire par décollement à l'aide d'outils similaires à des petites haches ou des grandes lames tranchantes en tenant la défense en position verticale et en lui infligeant des coups successifs. Cette pratique est représentée sur une des fresques du tombeau de Rekhmire à Thèbes (Garies 1943) (Fig. 27.). Le ciment peut également être éliminé par polissage avec du sable grossier.

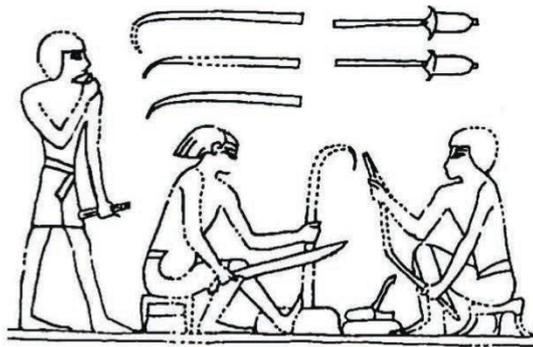


Fig. 27. Représentation de l'élimination du ciment à la surface de la défense sur une des fresques du tombeau de Rekhmire à Thèbes (Garies 1943).

3.2.3. Formation des plaquettes en ivoire

Les défenses sont tout d'abord sectionnées en rondins d'ivoire pour permettre une manipulation plus aisée. Ces derniers sont ensuite débités en plaquettes de manière à perdre le moins possible de matière première. Ils sont sciés avec une lame métallique à petites dents similaire à une scie à chantourner dans le sens de la longueur de la défense. Les plaquettes sont ensuite détachées par petits coups avec une hache (Affini 2009).

Les plaquettes ont des formes et des tailles différentes. Ce sont de fines plaques carrées ou rectangulaires pour les bas-reliefs et les objets ajourés alors que pour les sculptures en ronde-bosse, ce sont plutôt des cubes (Affini 2009).

L'emplacement du rondin d'ivoire dans la défense est facilement identifiable grâce à la taille et la forme finales de l'objet. Les objets en ronde-bosse ont été sculptés à l'extrémité de la défense ou à celle de la pulpe en utilisant l'ouverture pulpaire à bon escient pour rentabiliser au maximum la matière première. Un exemple en est la confection de boîtes pyxide (Krzyszowska et Morkot 2000). Les bas reliefs ou les objets ajourés de grandes dimensions viennent de la zone après la fin de la cavité pulpaire là où la dentine est présente en plus grande quantité dans la défense. Finalement les bas reliefs ou les objets ajourés de petites

dimensions sont sculptés dans la dentine près de la cavité pulpaire (Affinni 2009) (Fig. 28. a)).

L'emplacement de la plaquette dans le rondin d'ivoire (au centre ou proche du ciment) est indiqué par la forme des lignes de croissance de l'ivoire observables à la surface de l'objet. Des lignes de croissance coniques indiquent que la plaquette a été extraite du centre du rondin alors que des lignes droites signifient que la plaquette vient de l'extérieur, proche du ciment.

Finalement, la courbure de la défense ainsi que l'emplacement de la plaquette dans le rondin d'ivoire affectent la forme de ces dernières. Les plaquettes peuvent être légèrement bombées si elles sont longues et extraites à proximité du ciment. Elles sont également bombées, si les lignes de croissance observées sur la face de la plaquette transverse à la défense, sont le long de l'axe principal de la plaquette (Fig. 28. b) et c)).

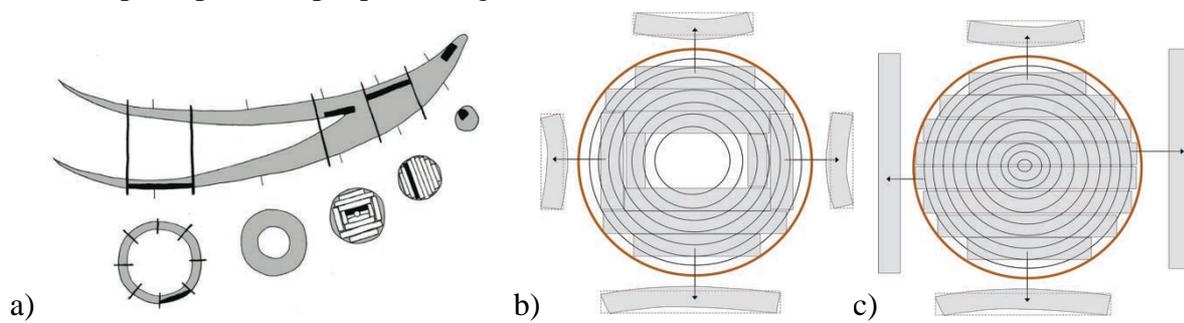


Fig. 28. a) Emplacement des rondins dans une défense en fonction de leurs tailles (Affinni 2009), b) emplacement des plaquettes dans le rondin à l'extrémité de la pulpe et c) celui dans la dentine. La tendance à la flexion des plaquettes à cause de l'humidité est représentée (Wood hand book 1935).

3.2.4. Sculpture

Les plaquettes sont ensuite sculptées à l'aide de différents outils permettant d'enlever plus ou moins de matière. Ces outils sont très similaires à ceux utilisés pour le travail du bois. Tout d'abord, le couteau est utilisé pour sculpter grossièrement les premières formes puis la gouge permet de lisser la surface afin de la préparer à la gravure des détails. Cette dernière est réalisée avec une pointe acérée ou une pierre taillée. Un tour est utilisé pour les objets en ronde-bosse, un compas peut servir à dessiner les formes circulaires et enfin des outils de forage fins permettent d'achever les derniers détails tels que les yeux (Affinni 2009). La face de la plaquette qui est sculptée est en général celle du côté de la pulpe (Krzyszowska 1992). Cependant, afin d'économiser la matière première, les plaquettes extraites près du ciment sont sculptées du côté proche de la pulpe alors que les plaquettes extraites près de la pulpe sont sculptées du côté proche du ciment (Affinni 2009). Ainsi dans le dos de certains objets

sont présents des traces de ciment (si il n'a pas été préalablement éliminé) ou la forme conique de la pulpe.

3.2.5. Finition et décoration

Du fait des traitements de restauration et des nettoyages intempestifs des objets après leur exhumation, il est difficile d'identifier de possibles finitions des surfaces des objets. Un lissage par des outils ou des abrasifs tels que le sable aurait néanmoins pu être effectué.

Les décorations des objets sont principalement la dorure, la polychromie et des incrustations en verre (Moorey 1994, Veri *et al.* 2009, Affinni 2009, Fontan et Reiche 2011, Reiche *et al.* 2013a et b). Il est possible qu'un vernis à base de résine d'arbre ou une cire d'abeille ait été utilisé avant et après l'application de la polychromie (Lucas et Harris 1989). Nous détaillons ici les techniques de dorure et de polychromie.

3.2.6. Dorure

Tout comme l'ivoire, l'or est un matériau précieux. Il est le symbole du divin, de la souveraineté, du soleil, de la lumière ou encore de la pureté et de l'immortalité (Sülberg 1991). Sa malléabilité ainsi que sa ductilité permettent d'obtenir facilement des feuilles d'or. L'or est un métal natif extrait des mines sous forme de pépites ou de filaments (Guerra et Calligaro 2003). Les feuilles d'or étaient obtenues par fonte de l'or métallique puis par martelage.

Les épaisseurs et les compositions des feuilles d'or de l'Égypte Ancienne sont assez variables. La composition peut varier d'un or blanc (> 25 % massique Ag) ou d'un alliage Au-Cu-A à un or pur (> 99,8 % massique). Les épaisseurs des feuilles peuvent varier entre 1 µm et 10 µm (Berthelot 1906). A titre d'exemple, les fragments de feuille d'or retrouvés dans une tombe sur l'île Eléphantine (Égypte, 4^{ème} av. J.-C.) sont assez purs avec seulement 1,3 % massique d'Ag et 0,3 % massique de Cu et ont une épaisseur de 1,2 µm alors que les feuilles du livre en or (Égypte, date inconnue) ont 8 % massique d'Ag et une épaisseur d'environ 5 µm (Darque-Ceretti *et al.* 2011).

Au cours de l'histoire, plusieurs techniques d'apposition des feuilles d'or ont existé. En Égypte Ancienne, une préparation blanche contenant de la calcite, du gypse et/ou éventuellement un adhésif organique était en général appliqué avant l'apposition de la feuille d'or. En Grèce antique, aucune préparation n'était utilisée et les feuilles d'or étaient directement appliquées sur le support (Katsibiri 2004).

3.2.7. Polychromie

La couleur a un double rôle dans l'Antiquité : un rôle tangible et un autre symbolique. Certaines représentations de la nature sont peintes comme dans la réalité avec leur couleur d'origine alors que d'autres possèdent des couleurs en contradiction avec la réalité mais avec des connotations symboliques, comme par exemple les cheveux bleus des dieux (Wilkinson 1999). Les pigments bleu et vert sont utilisés comme substituts des pierres précieuses tel que le lapis lazuli ou la turquoise. Le bleu représente l'eau, le ciel, la vie, la réincarnation et la fécondité alors que le vert est le symbole de la santé, la vie et la nature (Wilkinson 1999). Les peintures sont appliquées sur différents supports : murs en pierre (Fig. 29. a)), sarcophages en bois (Fig. 29. b)), cartonnage en papyrus (Fig. 29. c)), poterie et ivoire.

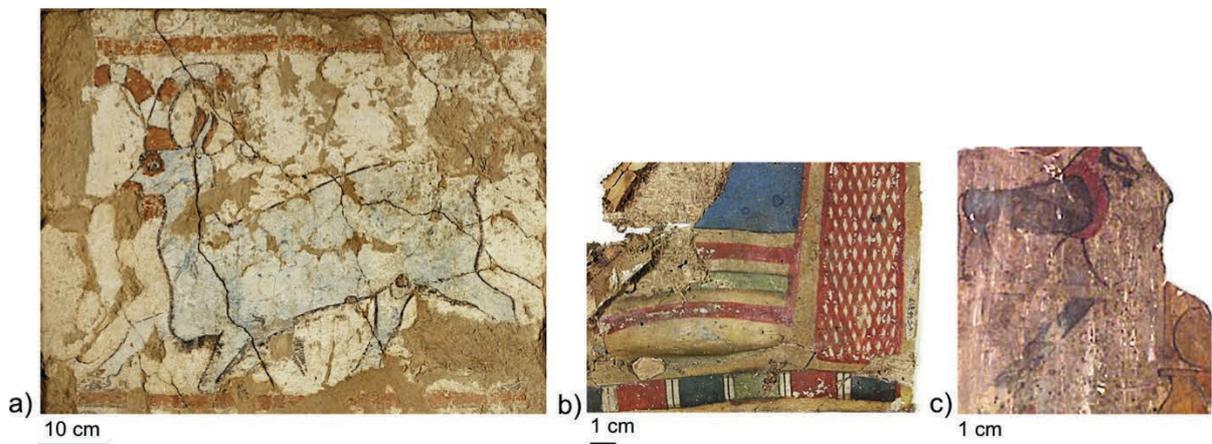


Fig. 29. Peintures sur supports a) Peinture murale, la chèvre bleue du Palais de Til Barsip (Syrie, 800 av. J.-C.) (Musée du Louvre), b) fragment de cartonnage (Egypte, 300-100 av. J.-C.) (Musée de Petrie, Scott *et al.* 2009) et c) fragment de sarcophage (Egypte, 200 av. J.-C.) (Musée de Manchester, Edwards *et al.* 2004).

Les peintures sont composées d'une charge, d'un liant et d'un pigment.

La charge est inorganique et incolore (argile, gypse, natron et sels). Elle modifie les propriétés des pigments et améliore la cohésion de la peinture, son recouvrement sur le support et sa conservation (Newmann et Serpico 2000).

Les liants sont organiques (albumen, cire d'abeille, colle, gomme et résine d'arbre) et assurent la fixation de la matière au support (Newmann et Serpico 2000).

Les pigments sont inorganiques et donnent la couleur à la peinture. Les pigments les plus utilisés en Egypte Ancienne, en Assyrie et en Phénicie sont répertoriés dans le Tableau 3. Les pigments rouges sont l'ocre rouge (hématite) et le rouge au plomb (minium) les jaunes, l'ocre

jaune (goethite) et l'orpiment les bleus, l'azurite, le bleu égyptien (cuprorivaïte), le lapis lazuli et les verts, le vert égyptien (parawollastonite + Cu), la malachite et la chrysocole. Les noirs sont réalisés à base de noir de carbone provenant soit du charbon minéral soit du charbon de bois, d'os ou d'ivoire (Lee et Quirke 1998, Afifi 2010, Mahmoud 2011).

Tableau 3. Pigments les plus utilisés en Egypte Ancienne, Assyrie et Phénicie.

Couleurs	Composition	Formules chimiques
Rouge	Hématite	Fe_2O_3
	Minium	Pb_3O_4
Jaune	Goethite	FeOOH
	Orpiment	As_2O_3
Bleu	Azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
	Cuprorivaïte (+ Phase vitreuse)	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (+ Na, K, Al, Mg, Pb)
	Lapis lazuli	$\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_2\text{S}_{2-4}$
Vert	Parawollastonite (+ Phase vitreuse)	CaSiO_3 (+ Cu, Na, K, Al, Mg)
	Malachite	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
	Chrysocole	$\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les pigments peuvent être naturels ou synthétiques. Ces derniers sont composés d'une phase cristalline et d'une phase amorphe (ou vitreuse) qui est obtenue par chauffage d'un mélange de sable et de soude ou de potasse. L'ensemble phase vitreuse et phase cristalline est appelé « fritte ». Le bleu (Fig. 30. a)) et le vert (Fig. 30. b)) égyptiens sont les premiers pigments synthétiques (Mahmoud 2012).

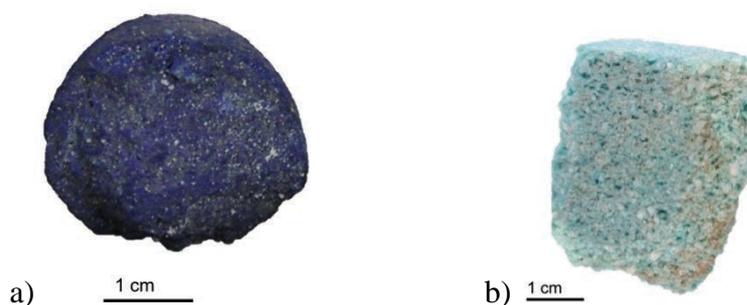


Fig. 30. a) Frittes de bleu et b) de vert égyptiens (2500-2350 av. J.-C.).

Le bleu et le vert égyptiens ont longtemps été considérés comme n'étant qu'un seul pigment : le bleu égyptien. Le vert était considéré comme un bleu plus pâle, mal chauffé ou encore une altération du bleu (Bayer et Wiedemann 1976, Pagès-Camagna 1998). Cependant, des études

ont montré que le bleu et le vert étaient bien deux pigments distincts qui avaient été appliqués par les artisans de manière intentionnelle (Pagès-Camagna et Colinart 2003).

Les compositions chimiques élémentaires (en % massique) établies par Mahmoud (2011) de fragments muraux bleu, jaune et rouge de l’Ancienne Egypte et celles établies par Hatton *et al.* (2008) de frites de bleu et de vert égyptiens sont comparées dans le Tableau 4. Elles sont en accord avec les phases minérales attribuées à chaque couleur et permettent de différencier chimiquement les couleurs.

Tableau 4. Compositions chimiques élémentaires (en % massique) de pigment de bleu et vert égyptiens et de fragments muraux bleu, rouge et jaune. ¹Mahmoud (2011) et ²Hatton *et al.* (2008).

Eléments (% massique)	Echantillons sur des peintures murales ¹			Frites ²	
	Couleur Rouge	Couleur Jaune	Couleur Bleue	Bleu égyptien	Vert égyptien
Na	7,7	1,7	0,8	0,8-3,5	0,8-5,7
Mg	1,4	0,8	0,8	0,2-3,8	0,1-3,7
Al	5	24,4		0,2-2,3	0,2-1,6
Si	15,2	42,4	41,9	26,8-36,0	27,1-38,1
S	18,3	4,3	3,3	-	-
Cl	1,4	0,6	1,4	-	-
K	-	3,9	-	0,1-2,0	0,1-1,2
Ca	27,5	13,9	24,3	2,9-11,9	2,9-16,9
Ti	0,8	2,2	1,5	-	-
Fe	22,6	6	0,71	0,2-1,2	0,2-1,0
Cu	-	-	25,4	2,8-14,5	1,6-7,3

La couleur rouge est plus riche en Fe et en Ca que la couleur jaune, elle-même plus riche en Si et Al. La couleur bleue, riche en Si, présente des proportions en Cu et Ca similaires qui sont en accord avec celles du bleu égyptien. Le bleu et le vert égyptiens diffèrent chimiquement de par leurs concentrations en Cu et Na. Le vert est moins riche en Cu et plus riche en Na que le bleu. Cependant, la différence de couleur n’est pas due à ces variations de composition chimique ni au degré d’oxydation du Cu qui est le même pour les deux pigments. La différence de couleur est due aux différentes coordinations chimiques du Cu dans les phases colorantes. Dans le bleu égyptien, Cu est présent dans la phase cristalline alors que dans le vert il est situé dans la phase amorphe (Pagès-Camagna *et al.* 2006). Ces arrangements particuliers ont lieu lors des processus de fabrication des pigments qui varient légèrement entre le bleu et le vert.

Le bleu égyptien est obtenu par chauffage entre 870°C et 1080°C d'un mélange de composés calcaires, siliceux et cuivreux en présence d'un fondant sodique. La phase cristalline formée et responsable de la couleur bleue est la cuprorivaïte ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) où Ca et Cu sont présents dans les mêmes proportions. La phase vitreuse siliceuse et sodique pouvant contenir des impuretés (Pb, Ti) (Daniels *et al.* 2003) donne sa texture au pigment. Des cristaux de petites tailles sont responsables d'un pigment bleu clair alors que des cristaux de grosses tailles donnent un pigment bleu foncé. L'ajout d'autres phases minérales en faible quantité permet de modifier les propriétés optiques et mécaniques du mélange. Par exemple l'ajout de calcite ou de gypse permettait l'obtention de teintes plus claires de bleu (Daniels *et al.* 2004).

Le vert égyptien est obtenu par chauffage entre 950 et 1150 °C d'un mélange composé des mêmes matières premières que le bleu mais plus riche en Na et moins riche en Cu. Un mélange de parawollastonite, de quartz, de cristobalite et d'une phase amorphe est formé (Pagès-Camagna et Colinart 2003, Hatton *et al.* 2008). La phase amorphe est responsable de la couleur verte.

3.3. Effets du temps et de l'environnement sur les objets décorés

3.3.1. Altérations de l'ivoire

Les altérations de l'ivoire des objets sont les mêmes que celles des défenses décrites dans le chapitre 2.

3.3.2. Altérations des pigments

Les peintures se dégradent au cours du temps. Les altérations peuvent être mécaniques (effritement, séparation des différentes couches dues à la cristallisation de sels) et optiques (changement ou la perte de couleur). Ces altérations sont dues à différents types d'interactions chimiques : entre pigment et liant, entre peinture et substrat ou encore entre peinture et polluants de l'atmosphère. L'environnement climatique (humidité et température) joue de plus, un rôle important quant à la dégradation des peintures (Christensen 1995).

Les pigments

Dans le cas des pigments à base de cuivre tels que le bleu et le vert égyptiens, il a été montré que les interactions chimiques entre les oxydes de cuivre des pigments et les carbonates de calcium des murs entraînaient la formation de chlorures de cuivre (Sharkey et Lewin 1971) responsables du changement de couleur du bleu égyptien en un bleu vert ou un vert foncé. Le

noircissement du bleu égyptien a de plus été observé (Daniels *et al.* 2004), il est dû à la formation d'oxydes de cuivre (tenorite) (Green 2001).

Les pigments à base de fer tels que l'hématite sont des phases très stables et ne subissent pas d'altération particulière au cours de temps.

La phase vitreuse

La phase vitreuse est plus sujette aux altérations que le pigment à cause de son taux important d'alcalins. Les alcalins sont facilement lessivés et cristallisent à la surface de la peinture. Ils réagissent ensuite avec les polluants de l'air et forment des sulfates. Des croûtes de gypse peuvent alors se former et devenir noires du fait de l'accumulation de polluants (Daniels *et al.* 2004).

Les liants et les vernis

Les liants peuvent également être la cause de décoloration. Un mélange de gomme arabique et de résine est responsable d'un brunissement du bleu égyptien au cours du temps (Daniels *et al.* 2004). La cire d'abeille appliquée en tant que vernis sur les peintures provoque également leurs brunissements ainsi qu'une possible perte de la couche picturale (Miller 2008).

3.3.3. Altérations de l'or

L'or est inoxydable à température ambiante et à la pression atmosphérique. Il est cependant altérable. Il se dissout dans les mélanges de chlorures, de bromures d'iodures, dans certains mélanges oxydants, dans les cyanures alcalins et dans l'eau régale qui est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (Sülberg 1991). La dissolution de l'or par l'eau régale aboutit à la formation de sels AuCl_4^- suivant : $\text{Au} + 3\text{NO}_3^- + 4\text{Cl}^- = \text{AuCl}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$.

Chapitre 4. Les défenses d'éléphant - Matériel

4.1. Les défenses d'éléphant modernes

4.1.1. Vers une identification de l'espèce d'éléphant

Trois défenses d'éléphant modernes ont été étudiées dans le cadre de cette thèse (Fig. 31. a), b) et c)). Elles sont issues de saisies de douane. Aucune information quant à leur provenance ou quant à l'espèce d'éléphant d'Afrique (*Loxodonta africana* ou *cyclotis*) ou d'Asie (*Elephas maximus*) auxquelles elles appartenaient ne nous a été communiquée. Cependant, la plupart des saisies d'ivoire d'éléphant actuelles et déclarées comme « bois blanc » se font lors de trafics illégaux de l'Afrique vers l'Asie. Les défenses sont probablement des défenses d'éléphant d'Afrique.

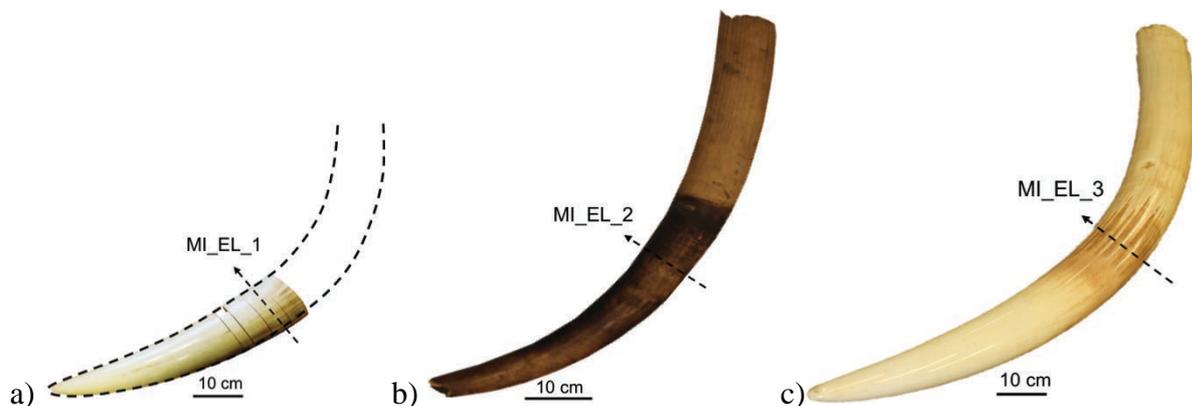


Fig. 31. Les trois défenses d'éléphant modernes a) MI_EL_1, b) MI_EL_2 et c) MI_EL_3. Les flèches indiquent la position des sections transverses dans chaque défense.

Les caractéristiques des trois défenses sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Caractéristiques des défenses modernes (Taille, diamètre maximum, courbure, et densité) MI_EL_1, MI_EL_2 et MI_EL_3. Les mesures de courbure et de densité sont détaillées en Annexe 1.

Défenses	MI_EL_1	MI_EL_2	MI_EL_3
Taille (cm)	129	78	194
Diamètre maximum (mm)	130	80	200
Courbure (mm ⁻¹)	0,3	0,2	0,3
Densité (g.cm ⁻³)	1,58	1,67	1,65

Macroscopiquement, les défenses MI_EL_1 (Fig. 31. a)) et MI_EL_3 (Fig. 31. c)) sont similaires : elles sont plus grandes, plus courbes et ont un ciment plus clair que la défense MI_EL_2 (Fig. 31. b)). Le ciment de la défense MI_EL_2 est particulièrement foncé. A notre connaissance, cette particularité n'est *a priori* pas observable chez les éléphants de leur vivant. Des techniques de teinture de l'ivoire en noir avec des cires sont également connues. De plus, avec le temps, les objets en ivoire se patinent. Cependant, ces phénomènes concernent l'ivoire c'est-à-dire la dentine de la défense et non le ciment.

Les trois défenses présentent des densités similaires entre 1,6 et 1,7 g.cm⁻³. Ces valeurs sont en accord avec la littérature.

En l'attente d'analyses ADN pour identifier les espèces des trois défenses, nous avons vu qu'il existe des techniques morphologiques à différentes échelles pour aider à distinguer les espèces d'éléphant.

Taille et courbure

La taille peut servir d'élément de comparaison si l'âge de la perte de la défense est le même pour les trois éléphants et si les vitesses de croissance des défenses sont similaires, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas ici. Une section transverse au milieu de chaque défense a été effectuée (Fig. 32. a), b) et c)). Les sections transverses de MI_EL_1 et MI_EL_3 (Fig. 32. a) et c)) présentent un canal pulpaire et un ciment très fin alors que celle de MI_EL_2 a une cavité pulpaire et un ciment plus large. Cela signifie que les défenses MI_EL_1 et MI_EL_3 sont soit issues d'éléphants plus âgés que celui de la défense MI_EL_2 soit ont été formées plus rapidement. La taille des défenses ne peut donc pas être considérée ici pour distinguer les éléphants d'Afrique de ceux d'Asie.

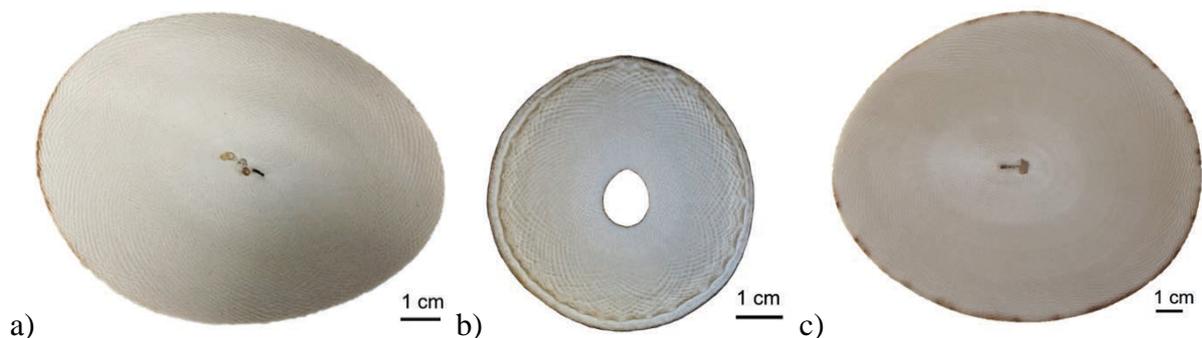


Fig. 32. Faces distales des sections transverses des trois défenses d'éléphant modernes de a) MI_EL_1, b) MI_EL_2 et c) MI_EL_3.

La courbure des défenses peut aider à différencier celles des éléphants d’Afrique de savane (ou d’Asie) de celles des éléphants d’Afrique de forêt. Les défenses MI_EL_1 et MI_EL_3 sont plus courbes que MI_EL_2, elles auraient donc pu appartenir à des éléphants d’Afrique de savane (ou d’Asie) alors que la défense MI_EL_2 à un éléphant d’Afrique de forêt.

Angles de Schreger

A l’échelle microscopique, la détermination des angles de Schreger a permis de différencier les éléphants d’Asie et d’Afrique (Singh *et al.* 2006). Les mesures des angles de Schreger des sections transverses des trois défenses modernes sont présentées dans le Tableau A. de l’Annexe 2. Les trois sections ont des angles similaires et proches de ceux déterminés pour les éléphants d’Afrique (Singh *et al.* 2006).

Les observations macroscopiques et microscopiques concordent sur le fait que les trois défenses seraient issues d’éléphant d’Afrique. De plus, les deux défenses les plus similaires (MI_EL_1 et MI_EL_3) pourraient venir d’éléphants de savane alors que la défense MI_EL_2 proviendrait plutôt d’un éléphant de forêt. Néanmoins des analyses ADN sont nécessaires pour confirmer cette détermination.

4.1.2. Différence de croissance

Les taux annuels de croissance radiale des trois défenses peuvent être évalués grâce à l’observation sous lumière UV des lignes de croissance du troisième ordre des sections transverses (Fig. 33.). Ainsi la défense MI_EL_1 est celle qui présentait la croissance la plus rapide avec un taux moyen d’incrémentation annuel de 7,8 mm. La défense MI_EL_3 avait une croissance radiale de 6,4 mm par an et la défense MI_EL_2 de 3,1 mm. Les croissances de 7,8 et 6,4 mm par an pour les éléphants d’Afrique de savane sont en accord avec la littérature alors que celle de 3,1 mm pour l’éléphant d’Afrique supposé de forêt est plutôt faible.

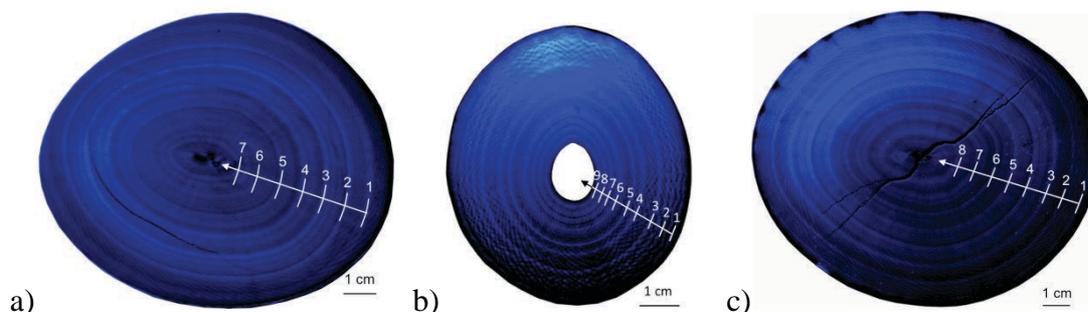


Fig. 33. Lignes de croissance annuelles (3^{ème} ordre) des sections transverses observées sous lumière UV de a) MI_EL_1, b) MI_EL_2 et c) MI_EL_3.

La croissance longitudinale peut être estimée à partir de la croissance radiale de sections transverses assez épaisses. En effet, la mesure de l'épaisseur des sections et de la circonférence des faces proximales et distales permet d'établir des rapports entre croissance radiale et longitudinale (Fig. 34. et Tableau A. de l'Annexe 2.). Ainsi, la défense MI_EL_1 présentait une croissance longitudinale de 41,3 mm par an, la MI_EL_3 de 24,3 mm et la MI_EL_2 de 15,5 mm. Suivant la longueur des défenses et la croissance longitudinale annuelle, l'âge approximatif à laquelle l'éléphant a perdu ses défenses peut alors être estimé. L'éléphant d'Afrique de savane de la défense MI_EL_1 aurait eu 30 ans, celui de la défense MI_EL_3, 80 ans et l'éléphant d'Afrique de forêt 50 ans. L'espérance de vie d'un éléphant d'Afrique ou d'Asie en liberté est de 60 ans et celle d'un éléphant en captivité est de 80 ans.

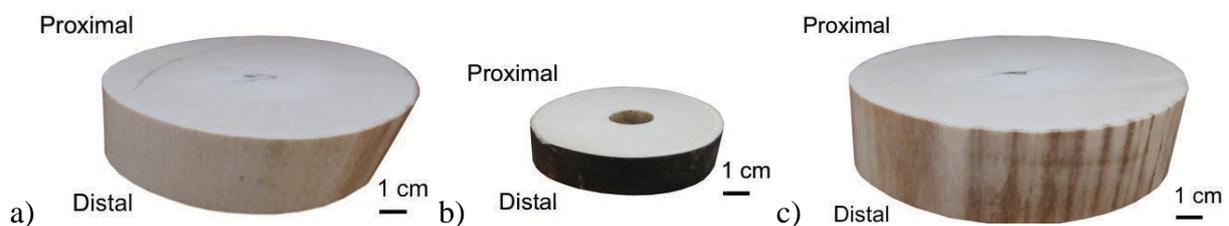


Fig. 34. Sections transverses des trois défenses d'éléphant modernes de a) MI_EL_1, b) MI_EL_2 et c) MI_EL_3.

4.2. Les défenses d'éléphant archéologiques et leur milieu marin

4.2.1. Le site sous-marin des Poulins (St Brieuc, France)

4.2.1.1. Historique

En raison de découvertes fortuites de fragments d'ivoire dans les filets de pêcheurs au large de Saint-Quay-Portrieux (Côte d'Armor, France), René-Yves Creston lance en 1961 une première campagne de fouilles sous-marine, mais l'épave n'est pas localisée. C'est en 1987 que deux plongeurs, Daniel David (Fig. 35. a) et b) à gauche) et Loïc Le Tiec découvrent l'épave à 8 m de profondeur, à une latitude de $48^{\circ} 39' 40''$ et une longitude de $2^{\circ} 47' 24''$. L'épave doit son nom aux roches du même nom : les Poulins (Herry 2002 et 2004). A l'occasion de cette découverte, une dizaine de défenses d'éléphants ont été remontées à la surface (Fig. 35. b)).

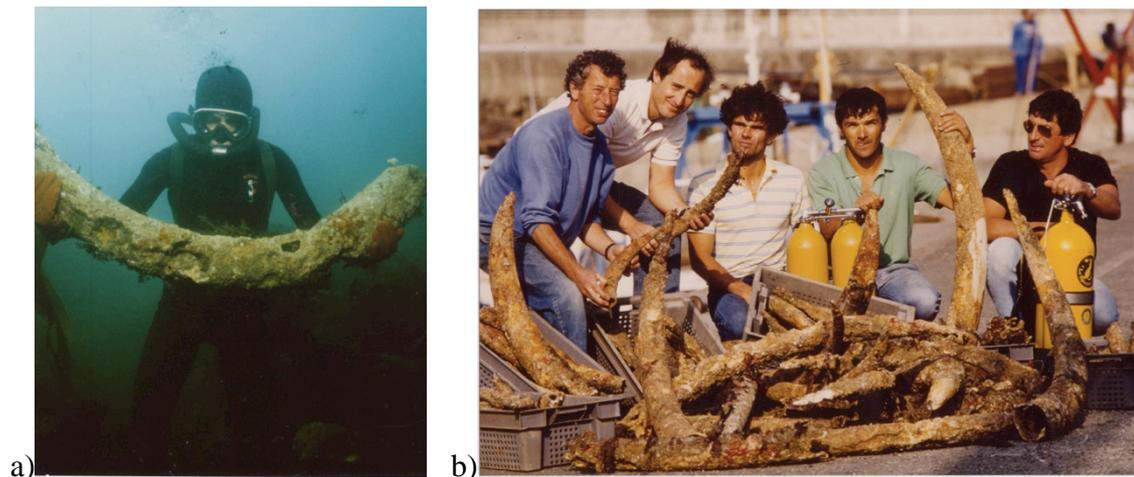


Fig. 35. Photographies des fouilles sous-marines des Poulins a) Daniel David en possession d'une des défenses d'éléphant retrouvées sur le site de l'épave des Poulins et b) l'équipe de plongeur participant aux fouilles sous-marines avec quelques unes des défenses découvertes, à gauche Daniel David.

De nouvelles fouilles ont eu lieu entre 1991 et 1993 et ont mis en évidence de nombreux objets appartenant au navire, à son armement et à sa marchandise, ainsi que des objets d'usage personnel, des objets domestiques et de troc (Fig. 36.) (Herry 2004). En l'absence d'informations dans les archives à propos du naufrage d'un bateau proche des côtes de Saint Brieuc, la découverte de ces objets est essentielle pour retracer l'histoire de ce navire.

Une brique (Fig. 36. a)) de four de cuisine ou de fragment de ballaste de fabrication hollandaise permet d'avancé l'origine de l'épave. Les instruments de navigation sont un compas hexagonal (Fig. 36. b)) et une arbalestrille pour mesurer la hauteur des astres. La découverte de ce dernier est primordiale pour la datation du navire, puisqu'il a pu être identifié comme ayant été fabriqué à Amsterdam entre 1711 et 1719 (Herry 2002). Des boulets en fonte font partie de l'armement (Fig. 36. c)) ainsi qu'un canon lui-même d'origine hollandaise. De nombreux objets d'usage ont été retrouvés, dont un gobelet à liqueur en étain (Fig. 36. d)) et des boucles de chaussure en laiton (Fig. 36. e)). Les objets domestiques sont, un fond de marmite en cuivre (Fig. 36. f)), des cuillers en étain (Fig. 36. g)) et un fragment de faïence de Delft (Fig. 36. h)) qui est caractéristique de la période hollandaise du début du 18^{ème} siècle. Les objets de troc tels que les manilles (Fig. 36. i)) et les perles en verre (Fig. 36. j)) ainsi que la cargaison de défenses d'éléphant (s'élevant à une tonne d'ivoire) penche pour la thèse d'un commerce maritime triangulaire ou direct avec l'Afrique.



Fig. 36. Quelques objets issus de la fouille de l'épave des Poulins a) brique en clinker hollandais (longueur : 16 cm), b) tête de compas de navigation (longueur : 6,5 cm), c) boulets pleins et troués en fonte (diamètre : 5 à 7 cm), d) gobelet à liqueur en étain (hauteur : 4,2 cm), e) boucles de chaussures en laiton (longueur 4,3 à 4,5 cm), f) cuillers en étain (18 à 20 cm), g) fond de marmite en cuivre (diamètre : 43 cm), h) fragment de couvercle en faïence de Delft i) manille en bronze (diamètre : 7,7 cm) et j) perles de verre (diamètre : 0,5 à 3,5 cm).

Pour résumer, grâce aux objets issus des fouilles, le navire marchand aurait été hollandais et aurait coulé à proximité des côtes de St Brieuc au début du 18^{ème} siècle lors de son retour d'un voyage commercial avec l'Afrique. La puissance maritime des Pays-Bas joue, à cette époque, un rôle important en Afrique et les hollandais approvisionnaient grandement les marchés européens en ivoire.

En 2000, la plupart du matériel issu des différentes campagnes de fouilles du site des Poulins est déposé par le DRASSM (Département de la recherche archéologique subaquatique et sous-marine) au musée d'Art et d'Histoire de Saint- Brieuc.

4.2.1.2. Géochimie

Géologie marine

Grâce à la localisation très précise de l'épave (Fig. 37. a)) par les plongeurs et aux informations recueillies par Daniel David, le site sous-marin est bien renseigné. Les différents objets issus des fouilles étaient plus ou moins recouverts de boue, de sable et de concrétions marines (Herry 2004). Certaines défenses d'éléphant ont été retrouvées avec des oursins à proximité.

La géologie marine du site des Poulins (Fig. 37. b)) nous informe que des roches plutoniques affleurent dans la baie de Saint-Brieuc. Elles sont composées de diorites et de gabbros, qui sont des silicates de Fe, Ca, Mg, Na et Al avec d'éventuels oxydes de Fe et Ti. Ces roches plutoniques sont très sensibles aux altérations, elles sont friables et à l'origine du sable grossier des fonds marin du site des Poulins (Egal *et al.* 1995). La géochimie du site est définie comme calco-alcaline.

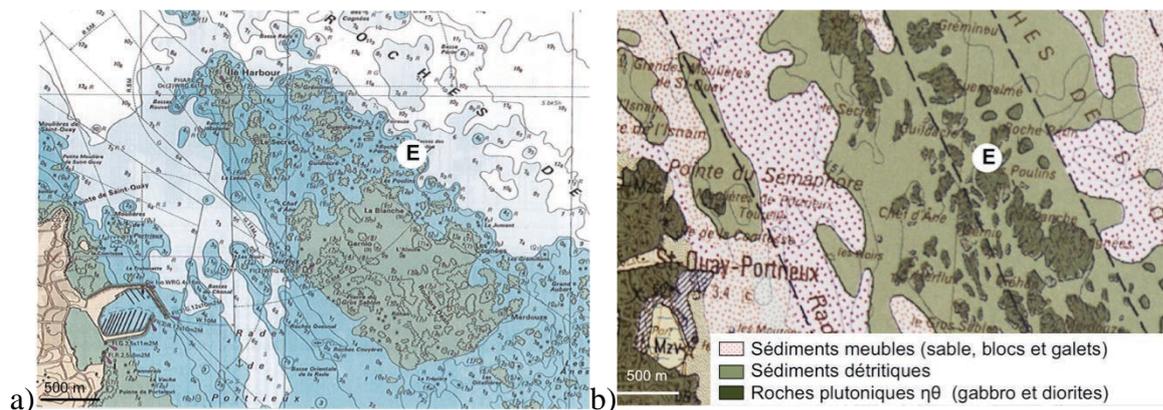


Fig. 37. a) Localisation de l'épave par un E sur la carte des roches de Saint-Quay (extrait de la carte 7128 du SHOM, Herry 2002) et b) géologie marine du site des Poulins, extraite de la carte géologique 1/ 50 000 de Pontrieux-étables-sur-mer (www.infoterre.brgm.fr), notice Egal *et al.* (1995).

Composition, température et pH de l'eau

Les caractéristiques de l'eau de mer de cette région sont des températures allant de 8°C à 17°C, une salinité de 34‰ et un pH moyen de 8,1 (Doney 2006). Les principaux ions dans l'eau de mer en % massique sont : Cl⁻ à 55 %, Na⁺ à 30,7 %, SO₄²⁻ à 7,7 %, Mg²⁺ à 3,7 %, Ca²⁺ à 1,2 %, K⁺ à 1,1 %, HCO₃³⁻ à 0,3 %, Br⁻ à 0,2 %, CO₃²⁻ à 0,04 % et Sr²⁺ à 0,02% (Millero 2008).

4.2.1.3. Hydrologie

Les courants de marée intenses dans cette région (3 noeuds) (SHOM) ainsi que la faible profondeur du site (8 m) provoquent un mélange continu de l'eau de mer à l'origine d'un milieu très probablement oxique.

4.2.2. Les défenses d'éléphant archéologiques

4.2.2.1. Caractéristiques générales des défenses archéologiques

Trois défenses d'éléphants du site des Poulins ont été mises à notre disposition par les services de la DRASSM (Fig. 38.). Ces défenses sont arbitrairement nommées AI_EL_POU1, AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 puisqu'aucune information stratigraphique concernant les défenses dans le site archéologique n'a été répertoriée. Elles viennent d'ailleurs probablement de la même couche archéologique.

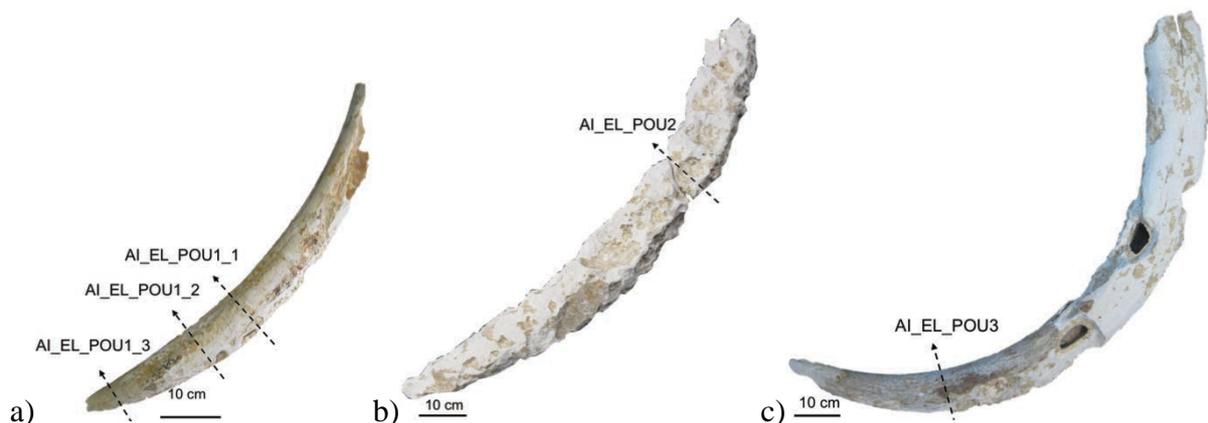


Fig. 38. Les trois défenses issues du sites de l'épave des Poulins, a) AI_EL_POU1, b) AI_EL_POU2 et c) AI_EL_POU3.

A l'instar des défenses modernes, les défenses archéologiques sont caractérisées macroscopiquement par leur taille, leur poids, leur diamètre maximum, leur courbure et leur densité (Tableau 6.).

Les défenses AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 sont plus grandes et plus lourdes que AI_EL_POU1. Suivant la mesure de leurs courbures, les défenses AI_EL_POU1 et AI_EL_POU2 pourraient être issues d'éléphants d'Afrique de forêt alors que AI_EL_POU3, de savane. Les défenses AI_EL_POU1 et AI_EL_POU3 sont moins denses que les défenses modernes présentées précédemment alors que AI_EL_POU2 est aussi dense que les défenses modernes. Ces données sont à prendre avec précaution, car les densités des défenses archéologiques ne sont pas homogènes du fait des phénomènes d'altération hétérogènes.

Tableau 6. Caractéristiques des défenses archéologiques (Taille, diamètre maximum, courbure, densité et poids) AI_EL_POU1, AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3.

Défenses	AI_EL_POU1	AI_EL_POU2	AI_EL_POU3
Taille (cm)	78	100	152
Diamètre maximum (mm)	150	170	210
Courbure (mm ⁻¹)	0,2	0,2	0,4
densité (g.cm ⁻³)	1,55	1,69	1,42
Poids (Kg)	2,3	8	10,6

4.2.2.2. Etats de surface des défenses archéologiques

Les trois défenses archéologiques étudiées dans le cadre de cette thèse ont été sélectionnées parmi les défenses non exposées au musée de St Briec. Elles ont été choisies de sorte à présenter des états de conservation de surface différents.

Deux états de préservation différents de la surface sont identifiables : celui de la défense AI_EL_POU1 (Fig. 39.) et ceux des défenses AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 (Fig. 40. et Fig. 41.).

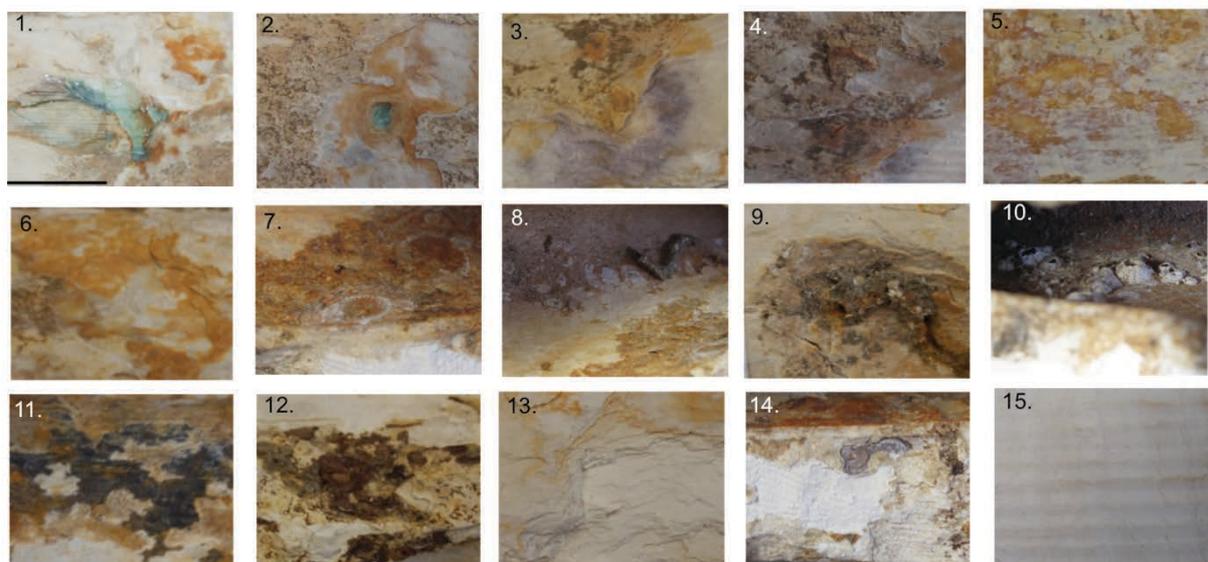


Fig. 39. Etats de surface microscopiques de AI_EL_POU1. La barre d'échelle représentée par le trait noir est de 1 cm.

La surface de AI_EL_POU1 présente plusieurs colorations : bleu turquoise (Fig. 39. 1 et 2), violet (Fig. 39. 3 et 4), orange (Fig. 39. 6 et 7), noir (Fig. 39. 11) et marron (Fig. 39. 12). Ces colorations sont présentes sur le ciment de la défense encore conservé ou à même l'ivoire. L'ivoire sous le ciment apparaît à certains endroits comme pulvérulent (Fig. 39. 13 et 14) ou

avec une texture striée (Fig. 39. 15). Certains restes d'animaux marins sont identifiables. Des empreintes de petits coquillages sont observées (Fig. 39. 7.). Des bernacles sont présentes dans la cavité pulpaire (Fig. 39. 10) ainsi que des tubes calcaires de serpule (Fig. 39. 8), également situés à la surface de la défense (Fig. 39. 9).

Les surfaces de AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 sont très similaires. Macroscopiquement elles présentent des surfaces très érodées. De nombreux trous sont présents, et la forme de la défense originelle est, à certains endroits, complètement perdue (Fig. 40.).



Fig. 40. Forages macroscopiques de la surface de a) AI_EL_POU2 et b) AI_EL_POU3. La barre d'échelle représentée par le trait noir est de 1 cm.

Microscopiquement, la surface de AI_EL_POU2 présente des teintes marrons (Fig. 41. a) 3), grises, beiges et blanches (Fig. 41. a) 1 et 2, 4 à 6). Les zones blanches pulvérulentes laissent apparaître en-dessous d'elles, l'ivoire beige plus dur et plus compact. Des traces d'animaux marins sont également identifiables, comme une huître (Fig. 41. a) 1) et des empreintes d'éponges marines (Fig. 41. a) 4).

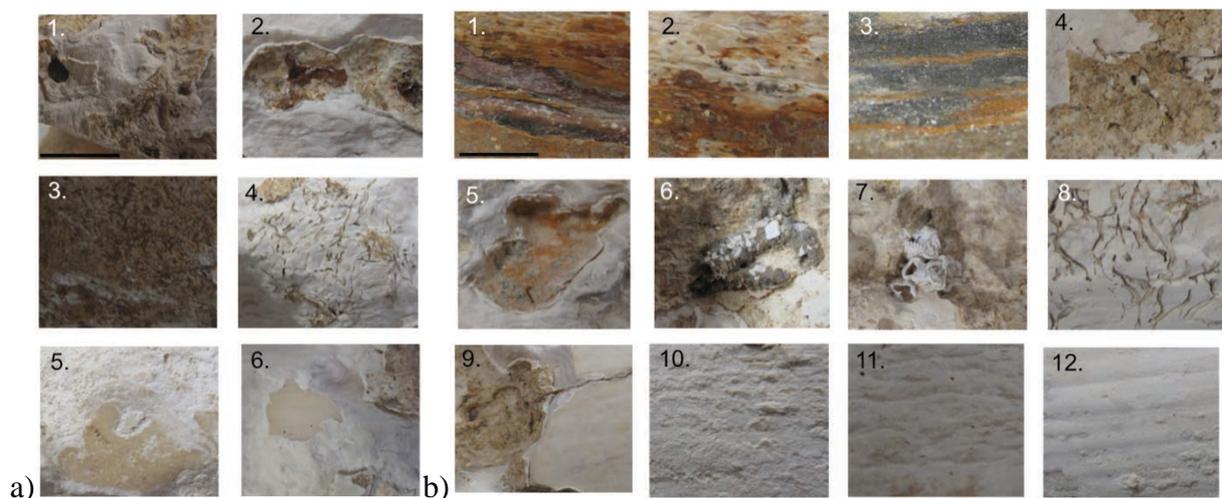


Fig. 41. Etats de surface microscopiques de a) AI_EL_POU2 et b) AI_EL_POU3. La barre d'échelle représentée par le trait noir est de 1 cm.

La défense AI_EL_POU3 montre des colorations violettes (Fig. 41. b) 1), oranges (Fig. 41. b) 1 à 3), et verdâtres (Fig. 41. b) 3) dans la cavité pulpaire. Les états de la surface extérieure sont semblables à ceux de AI_EL_POU2. Des teintes beiges et blanches sont observées. La couche blanche est pulvérulente (Fig. 41. b) 10 et 11) ou striée (Fig. 41. b) 12) comme pour AI_EL_POU1. Des animaux marins sont présents à la surface, des restes de tube de calcaire de serpule (Fig. 41. b) 6) et de bernacle (Fig. 41. b) 7) sont observés.

4.2.2.3. Sections transverses des défenses archéologiques

Etats de conservation

Comme pour les défenses d'éléphant modernes, des sections transverses des défenses archéologiques ont été réalisées et ont servi à la préparation de coupes fines. La localisation de ces sections dans la défense est indiquée Fig. 38. L'observation des sections transverses renseigne sur l'état macroscopique de conservation de l'ivoire.

La défense AI_EL_POU1 a été sectionnée à trois endroits. La section transverse AI_EL_POU1_1 (Fig. 42. a)) a été réalisée au niveau de la cavité pulpaire, qui présente un diamètre d'environ 1 cm. La forme circulaire de la section est aux trois quarts conservée. Un quart est régulièrement rongé. Le ciment est par endroit encore conservé et la dentine montre une coloration au niveau de la pulpe, des fissures radiales et tangentiels. La section transverse AI_EL_POU1_2 (Fig. 42. b)) a été réalisée à la fin de la cavité pulpaire, sa forme circulaire est bien conservée, une coloration violette près de la pulpe est observée ainsi que des fissures radiales et tangentiels. La section AI_EL_POU1_3 (Fig. 42. c)) effectuée proche de la pointe de la défense, est circulaire et son ciment est complètement conservé. Quelques fissures sont néanmoins présentes.



Fig. 42. Les sections transverses des défenses archéologiques a) AI_EL_POU1_1, b) AI_EL_POU1_2 et c) AI_EL_POU1_3.

La défense AI_EL_POU2 a été sectionnée près de la mâchoire. La dimension minimale de la cavité pulpaire indique soit que l'éléphant dont est issue la défense était très vieux et donc sa cavité pulpaire très petite même proche de la mâchoire, soit que la défense n'est pas entière. La forme circulaire de la section transverse est complètement perdue. La surface a été rongée irrégulièrement. La dentine montre une forte coloration foncée au centre de la défense. L'étendue de la coloration semble suivre la forme de la section rongée (Fig. 43. a)).

La défense AI_EL_POU3 a été sectionnée près de la pointe. La moitié de la section transverse a conservé sa forme circulaire alors que l'autre moitié a été rongée de façon irrégulière (Fig. 43. b)). Le ciment est encore présent sur la partie de la section ayant conservé sa forme circulaire. Une coloration est identifiable près de la pulpe ainsi que des fissures radiales.

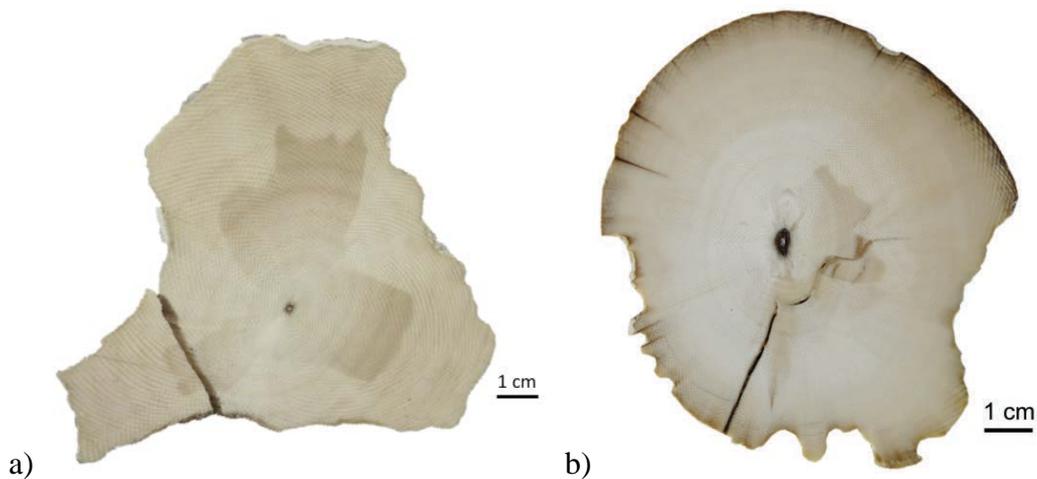


Fig. 43. Les sections transverses des défenses archéologiques a) AI_EL_POU2 et b) AI_EL_POU3.

Angles de Schreger et lignes de croissance

Les lignes de Schreger sont plus ou moins bien observables sur les sections des défenses archéologiques. La mesure des angles de Schreger est présentée dans le Tableau B. de l'Annexe 2. Pour les trois défenses, les angles de Schreger sont proches de ceux des défenses modernes et donc similaires de ceux des défenses d'éléphant d'Afrique de la littérature (Singh *et al.* 2006).

Les lignes de croissance sont difficilement observables sur les sections transverses des défenses archéologiques mais le sont tout de même plus en lumière normale qu'en lumière UV, du fait de la perte de collagène certaine. Pour la défense AI_EL_POU1, ce sont les fissures tangentielles le long des lignes de croissance qui nous ont permis d'estimer la croissance radiale. Ainsi, les croissances radiales des défenses AI_EL_POU1 et AI_EL_POU2 sont de 5,5 mm par an alors que celle de AI_EL_POU3 est de 3,5 mm par an.

A l'instar des défenses modernes, la mesure de la circonférence des faces des sections distale et proximale (quand la forme circulaire est encore conservée) et la mesure de l'épaisseur de la section (quand elle est assez épaisse) permettent de comparer les croissances radiales et longitudinales. Le calcul peut être fait seulement pour la défense AI_EL_POU1 (Tableau B. et Figure de l'Annexe 2.), qui a alors une croissance longitudinale de 29 mm par an.

4.2.3. Stockage post-fouilles

Grâce aux propos recueillis par Daniel David, nous possédons des informations précieuses quant à la conservation post-fouilles des défenses, essentielles pour comprendre et interpréter au mieux les phénomènes de diagenèse ayant eu lieu dans le milieu aquatique marin pendant 300 ans.

Une fois sorties de l'eau, les défenses ont tout d'abord été grattées pour enlever le maximum de concrétions, puis elles ont été conservées dans une première citerne remplie d'eau de pluie pendant deux mois. L'eau de pluie a, en général, des pH acides. Les défenses ont ensuite été conservées, pendant deux ans, dans une deuxième citerne remplie d'eau de source probablement riche en ions. Les niveaux d'eau de cette deuxième citerne ont varié suivant les saisons et les périodes de l'année puisqu'elle servait à alimenter les jardins de la ville en eau, et ce surtout en été. Il est donc possible que les défenses du fond de la citerne étaient toujours immergées alors que celles du dessus pouvaient être laissées à l'air libre pendant des périodes variables. Finalement, les défenses ont été stockées sous une bâche à température ambiante au musée de St Brieuc.

Chapitre 5. Les objets d'art Phénicien en ivoire - Matériel

5.1. Le site archéologique d'Arslan Tash

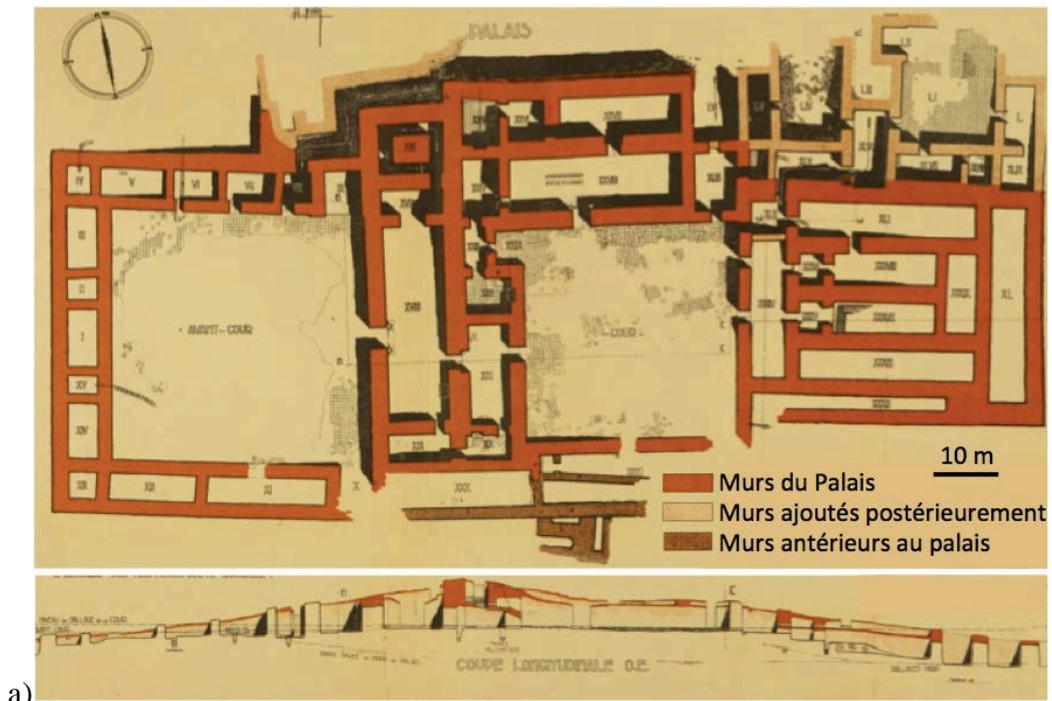
5.1.1. Historique

Le site archéologique d'Arslan Tash situé au nord de la Syrie, à la frontière avec la Turquie a été repéré dès 1850 grâce à deux lions en pierre situés près du village d'Arslan Tash qui signifie en turc « Lion de pierre ». Le village d'Arslan Tash est également nommé Shyran ou Seran qui signifie « deux lions » en kurde.

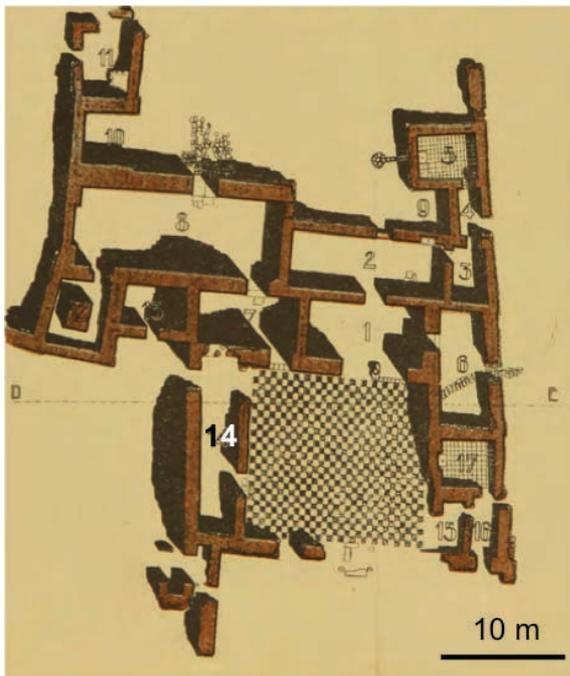
Les premières campagnes de fouilles en 1928 ont été menées par François Thureau-Dangin du musée du Louvre. Thureau-Dangin était assisté de M. G. Dossin et du frère dominicain A. Barrois de l'Ecole Biblique de Jérusalem (Israël). Le centre du site est localisé à 36 ° 50'55, 68 "Nord et 38 ° 24'29, 18" Est. L'élévation maximale est de 482 mètres au-dessus du niveau de la mer.

Un palais de gouverneur d'une province assyrienne datant du règne de Teglat-Phalasar III (745-727 av. J.-C.) de 150 m de long a été découvert (Fig. 44. a)). Ce palais est recouvert en partie par un temple construit à l'époque hellénistique après la chute de l'Empire assyrien à la fin du 8^{ème} siècle av. J.-C. À l'est du palais, un édifice de petite taille appelé « Bâtiment aux ivoires » a été exhumé lors de la première campagne de fouille par Barrois (Fig. 44. b) et c)). Il tient son nom de la découverte d'un grand ensemble de plaques en ivoire finement sculptées.

Comme l'indiquent les plans de la Fig. 44. certains murs sont antérieurs et d'autres postérieurs à la construction du palais. Du point de vue de la stratigraphie, le Bâtiment aux ivoires, qui se trouve 4,60 m en-dessous d'une des cours du palais, est considéré comme avoir été construit avant le palais (Thureau-Dangin *et al.* 1931). L'ordre chronologique des différentes constructions reste encore incertain et la campagne de fouille de 2008, menée par Serena Maria Cecchini et Fabrizio Venturi (Université de Bologne, Italie) a permis d'apporter de nouveaux éléments. En 2008, et encore aujourd'hui, le site archéologique d'Arslan Tash est recouvert à 80% par des résidences de taille moyenne. Des études géophysiques ont permis de localiser les monuments et d'établir une stratigraphie complète du sol du Bâtiment aux ivoires (Cecchini et Venturi 2012).



a)



b)



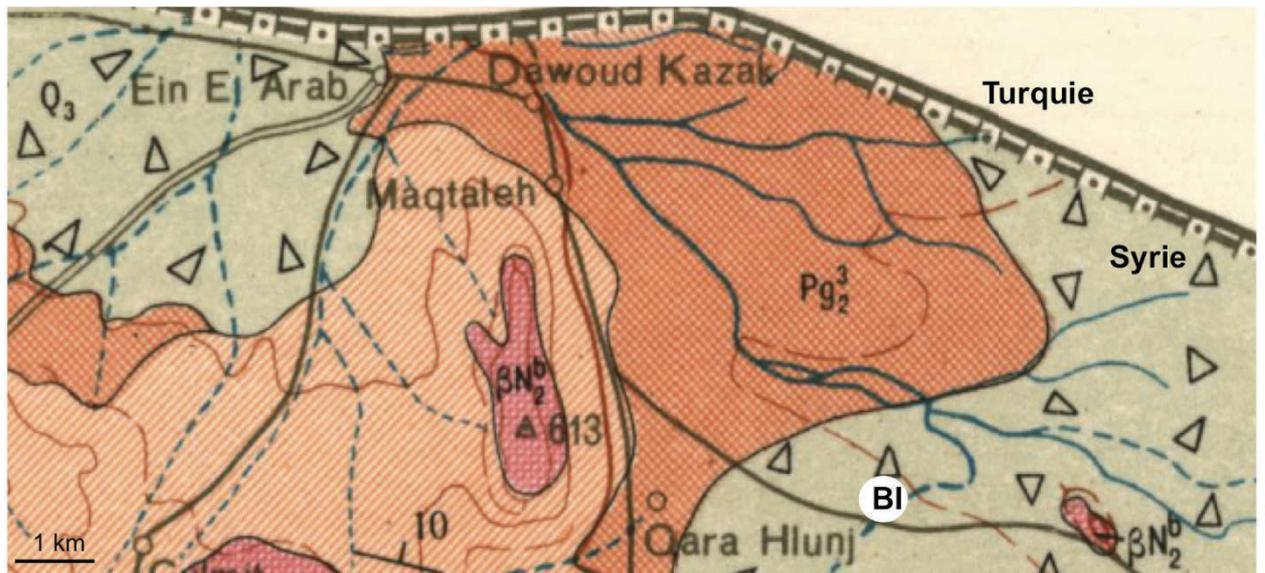
c)

Fig. 44. a) Plan du Palais, b) plan du Bâtiment aux ivoires et c) photos de Thureau-Dangin devant le Bâtiment aux ivoires en haut, et dans la salle 14 en bas où la plus grande partie des ivoires a été découverte (Thureau-Dangin *et al.* 1931).

5.1.2. Terrain des fouilles

5.1.2.1. Géologie du sol d'Arslan Tash

Grâce à ses coordonnées, la nature géologique du site d'Arslan Tash peut être précisément connue. L'extrait de la carte géologique de Syrie (Fig. 45.) indique que le site d'Arslan Tash se trouve sur un sol alluvial constitué de sédiments (sables, limons et argiles). Ces alluvions ont été transportées par le cours d'eau sur lequel se trouve le site. Des roches sédimentaires ainsi que des basaltes affleurent dans la région proche du site d'Arslan Tash.



■ Roches sédimentaires (calcaire et argiles) ■ Basaltes ■ Alluvions (sable, limon, argile, galet)

Fig. 45. Carte géologique de la Syrie (Ponikarov *et al.* 1963) 1/200 000, le Bâtiment aux ivoires (BI) est indiqué.

5.1.2.2. La salle 14 du Bâtiment aux ivoires

Les conditions dans lesquelles ont été trouvés les objets en ivoire sont très bien renseignées (Thureau-Dangin *et al.* 1931). La chambre 14 du Bâtiment aux ivoires était celle où se trouvait le gisement le plus important de plaquettes en ivoire (Fig. 44. b)). Une grande partie des ivoires était munie de tenons d'assemblage et faisaient donc probablement partie de la décoration d'un meuble. Au nord-est de la chambre, des débris de lames d'ivoire étaient disposés de façon rectangulaire et entourée d'une poussière très fine mêlée à des débris ligneux. Cette dernière était probablement issue d'un cadre en bois, dont les dimensions correspondraient à celles d'un lit. La quantité d'ivoire retrouvée est trop importante pour avoir seulement servi à décorer un lit. D'autres meubles tels qu'un siège sont supposés avoir existé. Les pièces retrouvées plus au sud du cadre, comme par exemple l'objet représentant des

papyri (AI_AT_Louv21), auraient pu appartenir à un autre meuble. Certains ivoires étaient en miettes au moment de leur découverte et n'ont pu être retirés du sol. Les plaquettes ayant été retrouvées loin du cadre en bois avaient certainement été déplacées accidentellement au moment de l'abandon des meubles et sont moins bien conservées que les ivoires qui étaient encore incrustés dans la boiserie.

La composition des matériaux de construction du Bâtiment aux ivoires (Thureau-Dangin *et al.* 1931) ainsi que la stratigraphie des premières couches archéologiques informent dans quel sol les ivoires ont été retrouvés (Fig. 46., Cecchini et Venturi 2012).

Thureau-Dangin *et al.* (1931) rapportent que les plaquettes étaient enterrées dans une argile compacte. La stratigraphie du sol du Bâtiment aux ivoires, jusqu'à deux mètres de profondeur, indique que les ivoires ont été retrouvés dans une couche blanchâtre, d'argile et de fragments de brique ainsi que dans une couche fine d'argile rouge. Les briques sont issues des murs, elles ont un aspect blanchâtre ou gris clair et ne renferment que très peu de paille, leur liaison est assurée par un épais jointoiment de mortier d'argile. Un enduit d'argile rouge contenant une forte proportion de paille hachée recouvrait les murs qui étaient ensuite enduits d'une couche de terre fine et grisâtre, puis blanchis à la chaux.

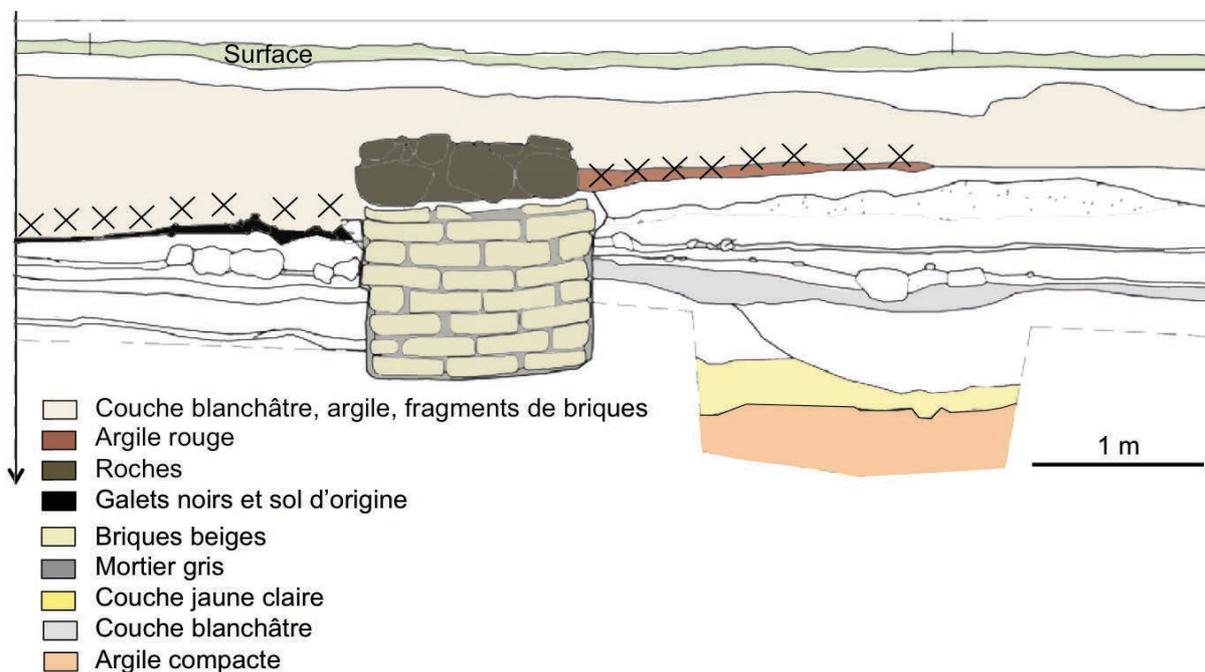


Fig. 46. Stratigraphie des différentes couches du Bâtiment aux ivoires (Cecchini et Venturi 2012). Les croix indiquent la position des objets.

5.2. Les objets sculptés en ivoire

5.2.1. Provenance et conservation dans les musées

Les conditions dans lesquelles la majeure partie des ivoires a été retrouvée convergent vers l'hypothèse de leur éventuelle appartenance à un lit en bois. Une inscription en Araméen sur l'un des objets indique que ce meuble royal était la propriété du roi Hazaël d'Aram-Damas (-842 à -805 av. J.-C.). Le lit aurait été confectionné dans un atelier de Damas (Sud-ouest de l'actuel Syrie) et constituait une prise de guerre ramenée par les Assyriens à Arslan Tash.

Après les fouilles de 1928 menées par Thureau-Dangin, l'ensemble de 123 objets sculptés en ivoire a été réparti entre le musée du Louvre (Paris, France) (46) et le musée d'archéologie d'Alep (Syrie) (71), 6 autres ont été rapportés par Barrois à la fin des fouilles à L'école biblique de Jérusalem.

En 1954, Borowsky achète sur le marché de l'art un grand ensemble d'objets sculptés en ivoire ainsi que des fragments jusque-là conservés dans les chambres fortes des banques de Paris et de Londres (Affinni 2010). Ces objets sont stylistiquement très similaires à ceux découverts par Thureau-Dangin sur le site d'Arslan Tash. Après les avoir prêtés temporairement au Musée de l'Ontario (Toronto, Canada), Borowsky revend quelques-uns des objets en 1957 au Metropolitan Museum of Art (17) (New-York, Etats-Unis), en 1966 au Museum für Kunst und Gewerbe d'Hamburg (1) et en 1970 au Badische Landesmuseum (41 et plus de 100 fragments) (Karlsruhe, Allemagne). Les objets restés en sa possession sont désormais conservés au Bible Museum (21) (Jérusalem, Israël). La provenance des objets de la collection de Borowsky reste incertaine (Affinni 2010 et 2012).

Du fait de la grande ressemblance stylistique des objets de la collection Borowsky à ceux issus des fouilles de 1928, il est fort probable que les objets des deux collections aient été réalisés dans le même centre de production de Damas. Leur appartenance au site d'Arslan Tash est moins sûre même si leur propriétaire le prétendait.

5.2.2. Campagnes de restauration

Les rapports de restauration sont rares et pourtant riches d'informations. Celles-ci sont essentielles pour interpréter au mieux les résultats des analyses structurales et chimiques de la surface des objets. Un dossier de restauration (Cascio et Lévy 2005) a été mis à notre disposition en ce qui concerne un des ivoires analysés dans le cadre de cette thèse (AI_AT_Louv23). Ce dossier nous informe qu'un premier nettoyage a probablement eu lieu pour éliminer les résidus de terre d'enfouissement à la sortie des objets du site archéologique. Il est possible que des restes de polychromie aient été enlevés lors de cette intervention. Les cassures ont ensuite été recollées avec un mastic blanc, probablement du plâtre (gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La surface semble avoir été recouverte par une colle animale (collagène, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_4$) pour consolider l'ivoire. Un adhésif translucide de type paraloid B 72, une résine acrylique (copolymère de méthacrylate d'éthyle ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$)) a finalement été utilisée dans les creux.

5.2.3. Les objets analysés

Dans le cadre de cette thèse nous avons pu mener des analyses chimiques et structurales non-invasives sur huit objets conservés au Département des Antiquités Orientales (DAO) du Musée du Louvre (Paris, France) et douze exposés au Badische Landesmuseum (BLM) (Karlsruhe, Allemagne). Les vingt objets sont répertoriés dans l'Annexe 3. Comme indiqué précédemment, les objets du Louvre et ceux du BLM sont stylistiquement très similaires. Ainsi, toutes collections confondues, nous avons pu étudier quatre dames à la fenêtre (Fig. 47. a), b), c) et d)), deux naissances d'Horus (Fig. 48. a) et b)), deux *genius* (Fig. 49. a) et b)), un dignitaire (Fig. 49. c)), un sphinx ailé (Fig. 50. a)), une tête de lion (Fig. 50. b)), un éventuel fragment d'une autre tête de lion (Fig. 50. c)), un veau (Fig. 50. d)), un cerf paissant (Fig. 50. e)), deux frises en forme de vague (Fig. 52. a) et b)), une avec des *papyri* (Fig. 52. c)), une avec des losanges (Fig. 51. d)), un fragment d'un disque solaire ailé (Fig. 51. e)) et une dernière frise représentant des *uraeus* (Fig. 51. f)).

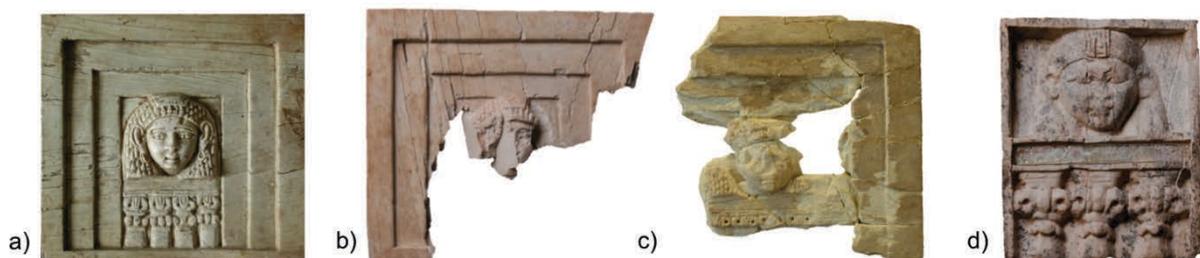


Fig. 47. Les dames à la fenêtre : a) dame à la fenêtre 1 (AI_AT_Louv18), b) dame à la fenêtre 2 (AI_EL_K5), c) dame à la fenêtre 3 (AI_EL_K6) et d) dame à la fenêtre 4 (AI_EL_K7).



Fig. 48. Les naissances d'Horus : a) naissance d'Horus 1 (AI_AT_Louv19) et b) naissance d'Horus 2 (AI_EL_K8).

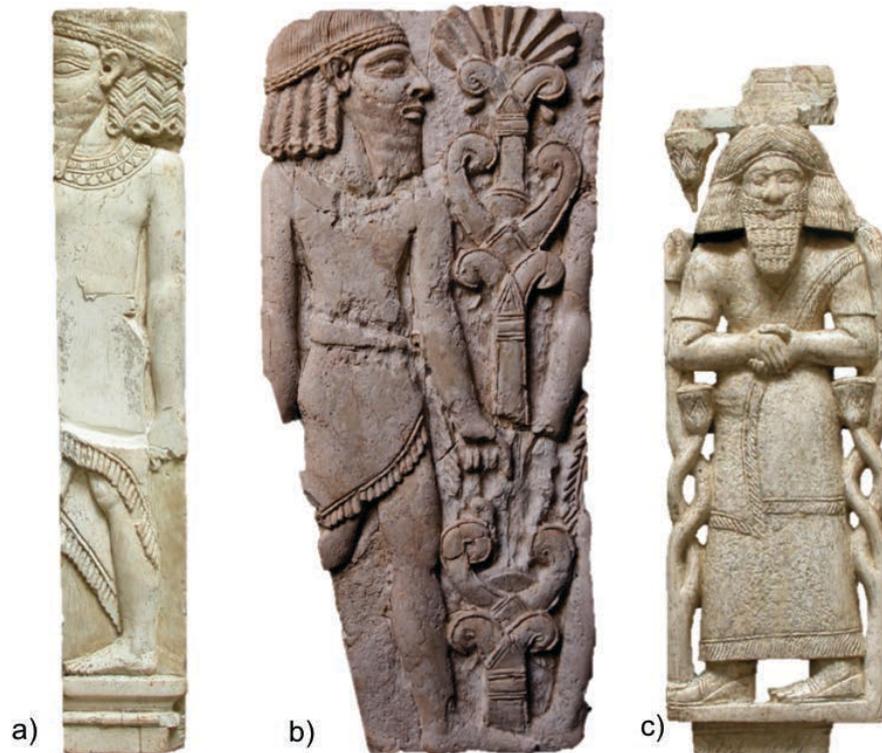


Fig. 49. Les personnages : a) le *genius* 1 (AI_AT_Louv22), b) le *genius* 2 (AI_EL_K1) et c) le dignitaire (AI_AT_Louv23).

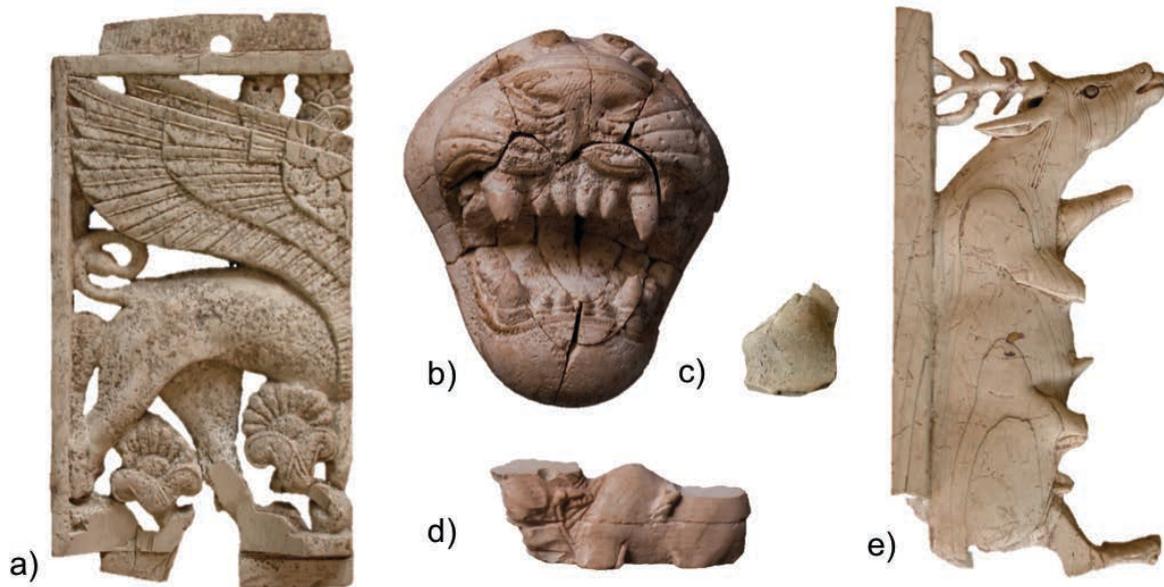


Fig. 50. Les animaux : a) le sphinx ailé (AI_AT_Louv20), b) la tête de lion (AI_EL_K2), c) le fragment éventuel d'une autre tête de lion (AI_EL_K3), d) le veau (AI_EL_K9) et e) le cerf paissant (AI_AT_Louv17).



Fig. 51. Les frises : a) la vague 1 (AI_AT_Louv24), b) la vague 2 (AI_EL_K11), c) les *papyri* (AI_AT_Louv21), d) les losanges (AI_EL_K10), e) le fragment d'un disque solaire ailé (AI_EL_K11b) et f) les *uraeus* (AI_EL_K12a).

5.2.4. Les objets et leurs questions

Du fait de l'environnement, du temps et des restaurations intempestives, la polychromie et la dorure d'origine de certains objets ne sont plus visibles à l'œil nu ou même sous microscopie optique. Seules des zones présentant des états de surface plus foncés et plus altérés que le reste de l'ivoire et ce de façon symétrique et alternée, sont visibles.

La plupart des objets du BLM ont été observés sous lumière UV par Affinni (2010) et ceux du Louvre l'ont été dans le cadre de cette thèse (Annexe 4.). Sous lumière UV, certaines zones des objets apparaissent avec des couleurs jaunes ou orangées. Ces zones sont souvent corrélées aux surfaces altérées et sont supposées avoir été peintes dans l'Antiquité. Deux restitutions de la polychromie ont été proposées pour deux objets du Louvre par Affinni (2010) et sont présentées ci-après.

Les radiographies X des objets du Louvre (réalisées par Jean Marsac, C2RMF) permettent de révéler les fissures internes des objets et traduisent la fragilité des objets (Annexe 5.).

Les objets sont ici décrits, leur état de conservation macroscopique présenté et les photographies UV rendant compte de possibles restaurations et de traces d'ancienne polychromie commentées. Ces informations permettent d'introduire les différentes questions encore en suspens concernant les vingt objets en ivoire.

5.2.4.1. Les dames à la fenêtre

Les quatre dames à la fenêtre présentent des états de préservation très différents et sont stylistiquement légèrement différentes.

La dame à la fenêtre 1 (AI_AT_Louv18) du Louvre est la mieux conservée. Seule la lame de verre, originellement incrustée au dessous de la tête, tomba en poussière lors du dégagement de la plaquette (Thureau-Dangin *et al.* 1931). Cet objet représente une tête de femme de face au-dessus de quatre balustres dans une fenêtre encadrée de trois bandes plates en retrait l'une de l'autre. Ses cheveux frisés sont à la mode égyptienne. Lors de l'exhumation de la plaquette, les chapiteaux des balustres gardaient encore des traces d'or (Thureau-Dangin *et al.* 1931). Sous lumière normale, les trois cadres de la fenêtre sont plus sombres et plus altérés que la tête de la femme. Sous lumière UV, les cadres et les balustres sont marron-verdâtres alors que la tête est bleue clair (Annexe 4.). La première question est donc : *les cadres et les balustres étaient-ils colorés, et de quelle couleur ?*, la deuxième concerne *la présence de dorure sur les balustres et la couronne*. Ces deux questions se posent également pour les trois autres dames à la fenêtre du BLM, qui sont moins bien conservées que celle du Louvre.

La dame 2 du BLM (AI_EL_K5) a été à moitié détruite. Les trois cadres de la fenêtre sont néanmoins visibles, ainsi que la couronne et une moitié de la tête. Sous lumière UV, les cadres sont plus foncés que la tête.

La dame 3 du BLM (AI_EL_K6) est encore plus altérée, l'ivoire est pulvérulent et l'objet semble avoir été largement restauré. Le visage n'est pas identifiable, les trois cadres sont présents ainsi que l'emplacement pour la lame de verre et le haut des balustres.

La dame 4 du BLM (AI_EL_K7) est bien conservée et est stylistiquement différente des trois autres. Les trois cadres de la fenêtre sont absents, les balustres sont au nombre de trois et la tête est plus grosse. Sous lumière UV, aucune différence particulière n'est notée entre les différentes parties de cet objet. La lame de verre est toujours présente mais son authenticité est remise en question. Finalement des tâches brunes recouvrent la plaquette. Deux questions supplémentaires sont ici soulevées concernant *l'authenticité de la lame de verre et la nature des tâches brunes*.

Afin de répondre à ces questions, dix zones des dames à la fenêtre ont été analysées : les trois cadres et une des colonnettes de la dame à la fenêtre 1 (Fig. 52. a) à d)), les cadres et les têtes des dames à la fenêtre 2, 3 et 4 (Fig. 52. e) à i)) et la lame de verre de la dame à la fenêtre 4 (Fig. 52. j)).

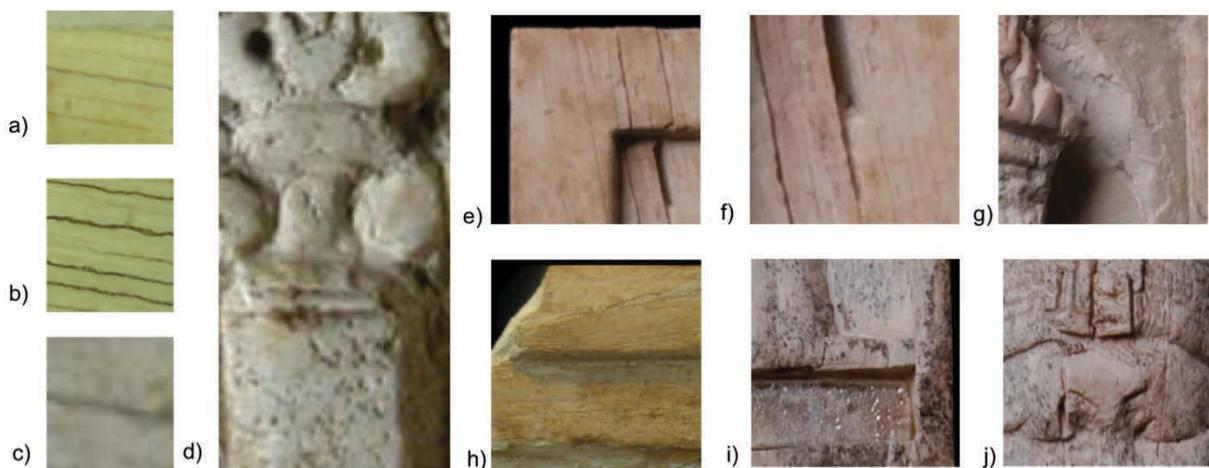


Fig. 52. Zones analysées par imagerie chimique du a) cadre extérieur, b) cadre du milieu, c) cadre intérieur et d) d'une colonnette de la dame à la fenêtre 1, e) cadre extérieur de la dame à la fenêtre 2, f) cadre du milieu et intérieur de la dame à la fenêtre 2, g) tête de la dame à la fenêtre 2, h) cadre extérieur de la dame à la fenêtre 3, i) haut de la tête de la dame à la fenêtre 4 et j) lame de verre de la dame à la fenêtre 4. La taille des zones analysées figure en Annexe 3., elle varie entre 3 x 5 mm² et 14 x 14 mm².

5.2.4.2. Les naissances d'Horus

La naissance d'Horus 1 du Louvre (AI_EL_Louv19) est entièrement conservée. C'est une plaquette rectangulaire bordée d'une bande en relief. Deux génies affrontés encadrent de leurs ailes un enfant nu (Horus), assis sur une tige fleurie. Ils portent la couronne de Haute et Basse Égypte sur une épaisse chevelure frisée à la manière égyptienne. Leur cou est orné d'un large collier de type égyptien. Ils tiennent dans chaque main, l'une levée, l'autre abaissée, une fleur de lys.

Certains détails du relief sont encore recouverts d'or : les ornements des vêtements, les nervures des ailes, la fleur en bas à gauche et la tige de celle en bas à droite. Des traces violacées sont également présentes sur le bas des couronnes, au-dessus du front des génies (Fig. 53. a)), sur le bas des cheveux, les fleurs, les nervures des ailes (Fig. 53. b)), les ornements des vêtements, la tête et la ceinture d'Horus ainsi que sur le cadre en bas à gauche.

Ces traces violettes présentent des teintes différentes, elles sont très foncées sur les nervures des ailes et plus claires sur les couronnes, les cheveux, les fleurs et la tête d'Horus. Sous lumière UV, les feuilles d'or ainsi que les taches violettes sont noires. Elles ont longtemps été considérées comme étant à l'origine du vernis appliqué pour l'adhérence des feuilles d'or en assiette (Thureau-Dangin *et al.* 1931). Ce sont en réalité des nanoparticules d'or issues de l'altération des dorures sur l'ivoire dans le milieu d'enfouissement des objets au cours du temps (Fontan et Reiche 2011). Notre préoccupation est ici de reconstruire *l'étendue de la dorure, de déterminer la composition de la feuille d'or et son épaisseur* et de comprendre les mécanismes de *formation des nanoparticules d'or*.

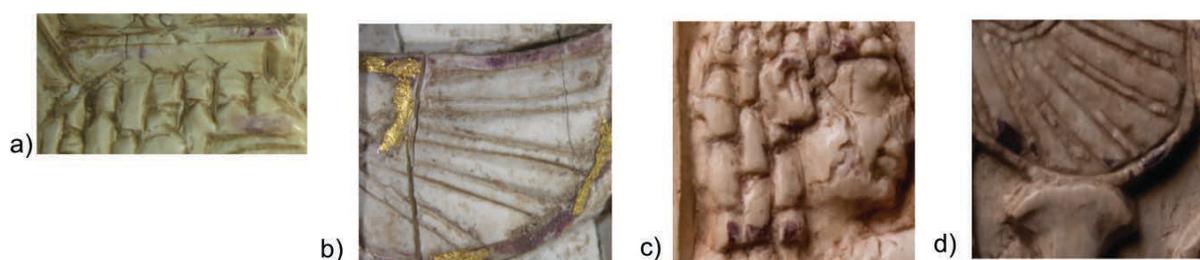


Fig. 53. Zones analysées par imagerie chimique de a) la couronne et les cheveux et b) l'aile de la naissance d'Horus 1, c) la tête de la naissance d'Horus 2 et d) l'aile de la naissance d'Horus 2. La taille des zones analysées figure en Annexe 3, elle varie entre 3 x 5 mm² et 14 x 14 mm².

La naissance d'Horus 2 du BLM (AI_EL_K8) est à moitié conservée et très restaurée. Un génie est représenté. Cette pièce est divisée en deux fragments, l'un supérieur et l'autre inférieur. Affini (2010) a montré que les deux fragments qui ont été rassemblés lors d'une restauration n'appartiennent en réalité pas à la même pièce. Le haut de la pièce est

stylistiquement le même que la naissance d'Horus 1 du Louvre alors que le bas ne l'est pas.

Aucune dorure n'a été conservée. Des traces violettes sont néanmoins observées sur le bas des cheveux et le haut du front du génie (Fig. 53. c)), sur la fleur du haut et les nervures de l'aile (Fig. 53. d)). Elles apparaissent noires sous lumière UV. Les tâches violettes sont également des nanoparticules d'or (Reiche *et al.* 2013a). *Quelle était l'étendue de la dorure, est-elle la même que pour l'objet du Louvre ?*

5.2.4.3. Les personnages

Les genius

Le *genius* 1 du Louvre (AI_AT_Louv22) et le *genius* 2 du BLM (AI_EL_K1) présentent les mêmes caractéristiques, ce sont des personnages représentés « à l'égyptienne », c'est-à-dire, le corps de face et la tête et les jambes de profil. Ils sont cependant drapés à la mode assyrienne (Thureau-Dangin 1931). Leurs cheveux frisés se terminent par des boucles et sont ceints d'un bandeau. Leurs barbes sont longues, leurs yeux sont grands et en amande. Le cou du *genius* 1 du Louvre est entouré d'un large collier égyptien contrairement au *genius* 2 du BLM. Finalement, le *genius* 1 est posé sur une stèle et son corps tourné vers la gauche n'est pas entier, contrairement à celui du *genius* 2, tourné vers la droite et regardant un arbre sacré. A droite de l'arbre on distingue un autre personnage tourné vers la gauche. Le *genius* 1 est restauré au niveau de la taille et le *genius* 2 a subi une restauration complète à l'exception de la tête et de l'extrémité gauche de la palmette du haut de l'arbre sacré.

Sous lumière UV, les cheveux, la barbe et le cadre sous la jambe du *genius* 1, ainsi que les cheveux, la barbe, l'œil et le sourcil du *genius* 2 sont marron-verdâtres comme les cadres de la dame à la fenêtre 1. *Ces zones ont-elles été peintes et de quelle couleur ?* Une autre question est également posée : *est-ce que la palmette de l'arbre sacré était dorée ?*

Afin de répondre à ces questions, sept zones des personnages ont été analysées par imagerie chimique : l'œil, les cheveux et la barbe du *genius* 1 (Fig. 54. a)) ainsi que l'œil, les lèvres, les cheveux et le haut de l'arbre sacré du *genius* 2 (Fig. 54. b) à e)).

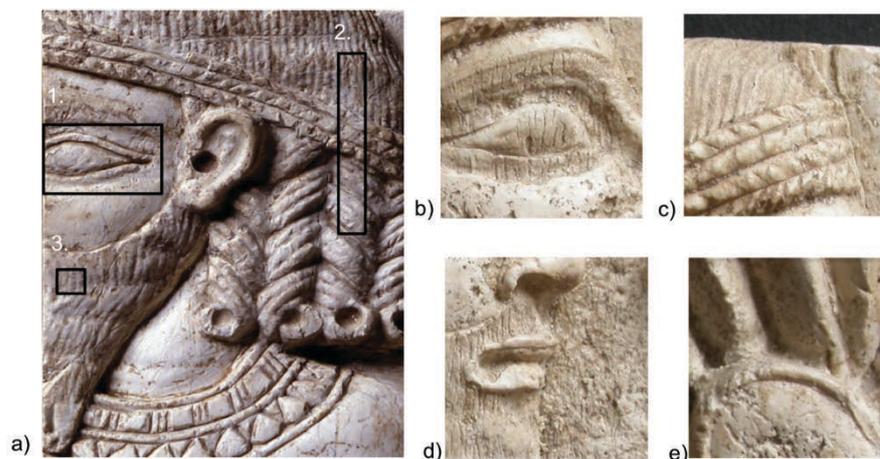


Fig. 54. Zones analysées par imagerie chimique de a) l'œil (1), les cheveux (2) et la barbe (3) du *genius* 1, b) l'œil du *genius* 2, c) les cheveux du *genius* 2, d) les lèvres et la barbe du *genius* 2 et e) le haut de l'arbre du *genius* 2. La taille des zones analysées figure en Annexe 3, elle varie entre 3 x 5 mm² et 14 x 14 mm².

Le dignitaire

Le dignitaire du Louvre (AI_AT_Louv23) est l'une des rares pièces à avoir été retrouvées en un seul exemplaire. C'est une plaquette ajourée sur laquelle un personnage de face avec les mains croisées contre la poitrine est représenté. Les franges du manteau, la tunique et les sandales à talonnière reflètent une mode d'origine assyrienne. Le type ethnique du visage représente très probablement un prince syrien (Thureau-Dangin *et al.* 1931). Des taches violettes sont identifiées sur son bandeau, sur les franges de son manteau et sur le bouton de la fleur à gauche de sa tête. *Quelle est la nature de ces traces violettes ?*

Sous lumière UV, l'objet est uniforme et présente la même couleur foncée que celle des cadres de la dame à fenêtre 1. Le dossier de restauration concernant cette oeuvre nous informe qu'une colle animale a été appliquée sur l'intégralité de l'objet afin de le consolider. En effet, il présente une surface alvéolée et maculée de petites taches noires. Cette colle est certainement responsable de la coloration sous lumière UV. Cet objet possède, de plus, de nombreuses fissures internes. *Quelles sont les causes de ces altérations ?*

5.2.4.4. Les animaux

Le sphinx

La plaquette ajourée du Louvre analysée (AI_AT_Louv20) n'est pas entière. Il ne reste que la partie postérieure du sphinx de gauche et trois palmettes : deux situées entre les pattes de l'animal et une, plus petite, au-dessus de l'aile. Des traces d'or sont indiquées dans le rapport de Thureau-Dangin *et al.* (1931). Une microtrace violette sur la palmette du haut est discernable mais aucune trace d'or métallique n'est observée. Cet objet est très altéré ; il présente une surface alvéolée, de nombreuses fissures ainsi que des traces noires similaires à celle du dignitaire. De nombreuses fissures internes sont de plus observées pour cette plaquette. Sous lumière UV, le sphinx ailé a la même couleur que le dignitaire. A l'instar du dignitaire, cet objet est supposé avoir été recouvert d'une colle pour le consolider du fait de son état très altéré. Les questions concernent les *causes de cette altération très prononcée et leur similitude avec celle du dignitaire.*

La tête de lion

La tête de lion que nous avons analysée provient du BLM (AI_EL_K2). Des études antérieures ont été réalisées sur un autre exemplaire conservé au musée du Louvre (Fontan et Reiche 2001). La tête de lion du BLM est très similaire à celle du Louvre. La gueule grande ouverte laisse apparaître les dents et la langue. Les babines sont piquetées de petits trous ayant peut-être contenu des fibres végétales ou animales (crin de cheval). Les yeux ont perdu leurs incrustations, sans doute vitreuses (Thureau-Dangin *et al.* 1931). De plus, une trace violette est observée au dos du Lion. *Quelle est la nature de cette trace violette ?*

Trois têtes de lion ont été retrouvées lors des fouilles de 1928. Les trois pièces ont été sculptées dans le cœur d'une défense et se sont fissurées suivant les lignes de croissance de l'ivoire. Le style de ces pièces est assyrien. Ces ivoires sont supposés avoir orné les angles d'un siège (Thureau-Dangin *et al.* 1931), de la même manière que les lions du trône de Toutankhamon (Vallées des Rois, Thèbes, Musée du Caire, Egypte). Sous lumière normale, les sourcils, le museau et le contour de la gueule de la tête de lion ont une couleur jaune foncé par rapport au reste de la tête. Sous lumière UV, ces mêmes zones sont noires. *Un pigment a-t-il réellement été appliqué sur ces zones et quelle était sa couleur ?*

D'après les observations UV et le contexte archéologique assyrien, Affinni (2010) propose que les sourcils, le museau et le contour de la gueule de la tête de lion du Louvre étaient rouges et que le reste de la tête était bleu (Fig. 55. a)).

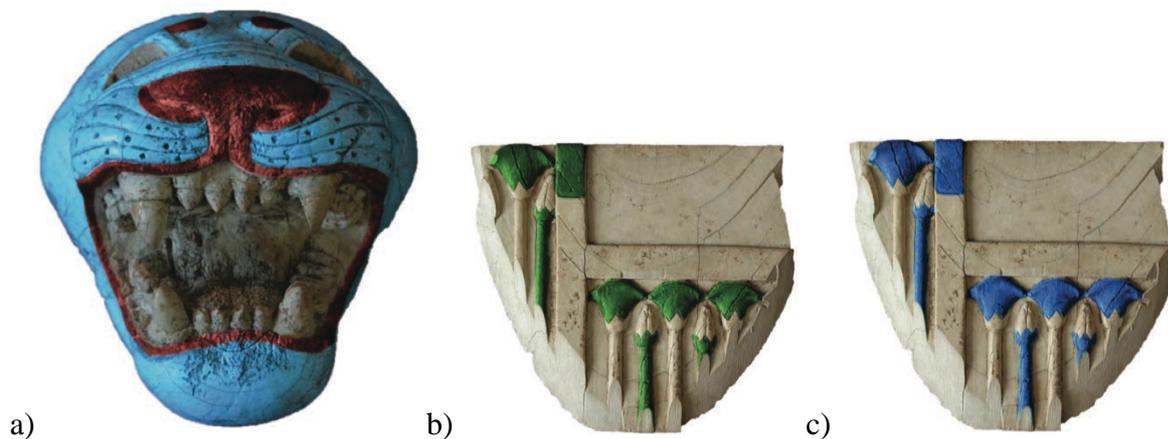


Fig. 55. Reconstruction hypothétique de la polychromie de a) la tête de lion du Louvre (AO 11490) et des *papyri* du Louvre (AO 11480) b) en vert et c) en bleu (Affinni 2010).

Le fragment de la tête de lion

Un des cent fragments du BLM est supposé faire partie d'une quatrième tête de lion (AI_EL_K3). Il correspond au sourcil droit du lion. Sous lumière normale, le sourcil, qui est circulaire, présente la même coloration que le sourcil de la tête de lion entière du BLM. *Y avait-il un pigment appliqué sur cette zone, de quelle couleur était-il et est-ce le même que celui présent sur les sourcils de la tête de lion entière du BLM ?*

Le cerf paissant

Cette plaquette ajourée rectangulaire, provenant du Louvre (AI_AT_Louv17), représente un cerf de profil et paissant à droite. Il a la tête baissée et la langue pendante, comme pour pâturer ou pour boire. La partie inférieure (bas des pattes et bande d'encadrement) a disparu. Le cerf ou le daim est très rare dans l'art classique égyptien. Il est au contraire fréquent dans l'art oriental. Le cerf paissant est sans doute de tradition égéenne (Thureau-Dangin *et al.* 1931). A part les fissures le long des lignes de croissance de l'ivoire, cet objet est dans l'ensemble bien conservé. Il ne présente pas de fissures internes.

L'œil du cerf est gravé en profondeur dans l'ivoire. Des traces bleues et rouges sont identifiables à sa surface. *Y avait-il un pigment dans l'œil ? de quelle couleur était-il, bleu ou rouge ?*

Des traces violettes sont présentes sur le bois et au centre du corps de l'animal. Elles ont été caractérisées comme étant des nanoparticules d'or (Spadavecchia *et al.* 2014). Elles sont par ailleurs plus ou moins hétérogènes et présentent des couleurs de teintes différentes. *Quel est le mécanisme de formation de ces nanoparticules d'or (Spadavecchia et al. 2014) ?*

Les traces violettes au centre du corps sont situées à côté et en-dessous d'une feuille d'or qui semble être repliée sur elle-même. D'un point de vue stylistique l'emplacement de cet feuille d'or est inhabituel. *L'emplacement de la feuille d'or était-il fortuit ?*

Plusieurs plaquettes ajourées représentant des cerfs paissant ont été retrouvées. Elles sont décrites comme « de vrais chefs-d'œuvre par l'harmonie des contours, par la beauté du mouvement auquel les lignes de croissance de l'ivoire développées dans le sens de la marche de l'animal donnent vie » (Thureau-Dangin *et al.* 1931).

Le veau

L'œil du veau du BLM (AI_EL_K9) a été sculpté en profondeur et présente des restes de pigment de couleur bleue. *Quelle est la nature de ce pigment ?*

Afin de répondre à ces questions, neuf zones des animaux ont été analysées par imagerie chimique : les sourcils de la tête de lion et du fragment (Fig. 56. a) à c)), un contour de la gueule et les babines de la tête de lion (Fig. 56. d) et e)), l'œil, la feuille d'or et les traces violettes sous-jacentes du cerf paissant (Fig. 56. f) et g)) ainsi que l'œil du veau (Fig. 56. h)).

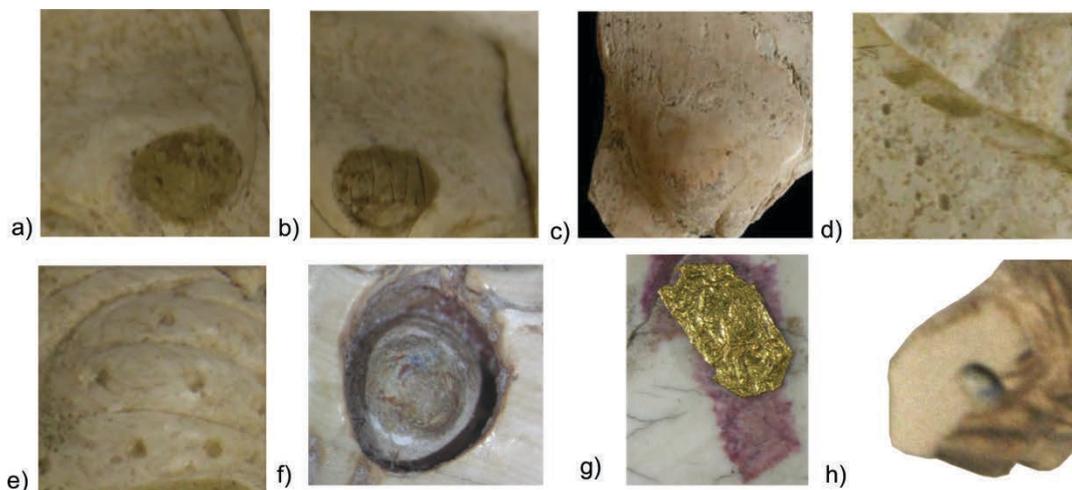


Fig. 56. Zones analysées par imagerie chimique de la tête de lion a) sourcil droit, b) sourcil gauche, c) fragment (d'une autre tête de lion), d) contours de la gueule et e) babines, f) l'œil et g) la feuille d'or et les taches violettes sous-jacentes du cerf paissant et h) œil du veau. La taille des zones analysées figure en Annexe 3, elle varie entre 3 x 5 mm² et 14 x 14 mm².

5.2.4.5. Les frises

Les vagues ou tresses

La vague 1 du Louvre (AI_AT_Louv24) et la vague 2 du BLM (AI_EL_K_11) sont très similaires (Fig. 57. a) et b)). Elles sont aussi appelées « tresses » par Thureau-Dangin *et al.* (1931) et ont été gravées au trait. Les creux de chaque vague sont occupés par de petits cercles pointés. Les fragments des deux vagues présentent tous deux huit petits cercles pointés. L'état de surface des deux vagues est le même, il diffère cependant suivant les zones de l'objet.

Certaines zones sont très altérées, elles sont jaune/marron et sont très fissurées. Elles sont alternées de façon symétrique et sont les mêmes pour les deux vagues. Les fissures sont assez régulières sur les zones foncées et sont orientées dans le sens de la longueur de la plaquette. Elles auraient pu avoir été réalisées intentionnellement par les artisans pour permettre à un éventuel pigment de mieux adhérer à la surface de l'ivoire. Cependant, cette technique n'est pas attestée chez les Egyptiens et les Assyriens de cette époque (Affinni 2010). Ces fissures sont en réalité présentes sur toute la surface de l'objet et sont certainement dues à la structure de l'ivoire (Annexe 5.). Elles sont accentuées sur les zones foncées et sont probablement dues à une altération particulière de l'ivoire à ces endroits.

Sous lumière UV, les zones altérées apparaissent vert/marron pour les deux vagues. Un pigment ou un liant (voire les deux) est responsable de cette coloration. *Y avait-il un pigment sur les zones altérées, de quelle couleur était-il ?*

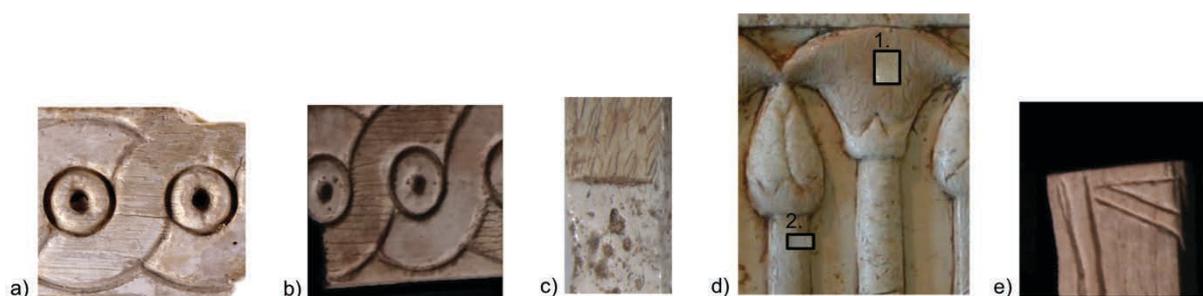


Fig. 57. Zones analysées par imagerie chimique de a) la jonction entre la zone altérée et la zone préservée de la vague 1, b) zone à la jonction entre une surface altérée et conservée de la vague 2, c) jonction entre le cadre altéré et le préservé, d) la corolle (1) et la tige du bouton (2) des *papyri* et e) haut du fragment du disque solaire ailé. La taille des zones analysées figure en Annexe 3, elle varie entre 3 x 5 mm² et 14 x 14 mm².

Les papyri

La frise des *papyri* est une plaquette carrée où est représentée, dans un cadre, une rangée de *papyri* alternativement en fleur et en bouton. Les extrémités du cadre (Fig. 57. c)), les corolles des fleurs et les tiges des boutons (Fig. 57. d)) sont plus foncées et plus fissurées que le reste de l'objet. Sous lumière UV, ces zones apparaissent également plus foncées et oranges. *Un pigment était-il appliqué sur ces zones et quel était-il ?*

Affinni (2010) propose deux reconstructions hypothétiques des *papyri*, une en vert (Fig. 55. a)) conforme aux couleurs naturelles et une en bleue (Fig. 55. b)), couleur plus symbolique.

Le fragment d'un disque solaire ailé

Le fragment d'un disque solaire ailé a été analysé (AI_EL_K11b, Fig. 57. e)). Bien qu'aucune altération ou couleur ne soit observées sous lumière UV, *la recherche d'un pigment est néanmoins réalisée.*

Les losanges

La frise des losanges du BLM (AI_EL_K10) est très géométrique (Fig. 58. a) et b)). Elle représente un succession de losanges encadrée par quatre bandes. Au-dessus de la frise, des motifs courbes sont gravés. Sous lumière normale, l'intérieur des losanges et les bandes extérieures sont plus sombres et plus altérés que le reste de la plaquette. Sous lumière UV, trois couleurs apparaissent : une pour l'intérieur des losanges et les deux bandes extérieures (marron foncé) une pour les motifs courbes (orange clair) et une pour les bandes intérieures et l'extérieur des (orange très clair). *Y avait-il des couleurs sur ces zones, étaient-elles différentes ?*



Fig. 58. Zones analysées par imagerie chimique des a) bandes de la frise des losanges, b) losanges de la frise des losanges, c) partie à la jonction entre le haut et le milieu du corps de l'*uraeus* de droite, d) partie du milieu du corps de l'*uraeus* de droite et e) partie du bas du corps de l'*uraeus* de droite. La taille des zones analysées figure en Annexe 3, elle varie entre 3 x 5 mm² et 14 x 14 mm².

Les uraeus

Finally, the frieze of the *uraeus* from BLM (AI_EL_K12a) was analyzed (Fig. 58. c) to e)). *Uraeus* is a female Egyptian deity. It is a female cobra who protects the pharaohs from their enemies. The motif of the *uraeus* is widely represented in ancient Egypt on the crowns of the pharaohs, on the reverse of the throne of Tutankhamon or even on the pectoral of the latter (Fig. 59.). They are made of an alternance of semi-precious stones such as lapis lazuli and turquoise. An alternance of blue and red/orange is characteristic of the body of the *uraeus*. The ivory fragment represents two bodies of *uraeus* divided into three parts. The two lower parts are more altered than the upper one under normal light and appear darker under UV light. *Were these parts colored in accordance with Egyptian art?*



Fig. 59. Pectoral of Tutankhamon from the Valley of the Kings (Thebes) and preserved in the Egyptian Museum in Cairo.

5.3. The gilded ivory test pieces

In the framework of a Master 2 Materials of the Heritage in the Environment (University Paris-Est Créteil), Emilande Apchain's gilded ivory test pieces were prepared: modern ivory MI_EL_2 and archaeological ivory AI_EL_POU2 were used as support for the application of the fish bladder glue (Kremer pigment) and then for the deposition of gold leaves made from pure 24 carats gold and supposed to be 2 μm by the manufacturers (Charrier and fils) (Fig. 60.). We will see that they are in reality inferior to 1 μm .

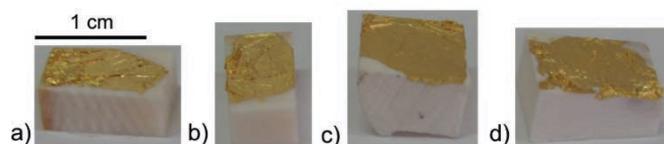


Fig. 60. Gilded ivory test pieces, gold leaves applied on a) and b) modern ivory and c) and d) archaeological ivory.

Chapitre 6. Stratégie analytique - Méthode

La stratégie analytique mise en place dans le cadre de cette thèse pour mener à bien nos recherches comprend les méthodes d'analyses employées et les démarches analytiques développées et adaptées aux spécificités de nos échantillons et de nos questions.

Le développement de nouvelles méthodologies analytiques destinées à l'étude des matériaux du patrimoine est, depuis 1960, en plein essor et a donné naissance à l'archéométrie (Regert *et al.* 2006). Les matériaux du patrimoine, en particulier les objets en ivoire, sont précieux, fragiles et souvent altérés. Ce sont des matériaux hétérogènes dont la composition chimique et la structure ont été modifiées au cours du temps. L'analyse de ces matériaux est donc contraignante et spécifique. Elle requiert des méthodes d'analyses non-invasives, portables ou situées proches des œuvres d'art, de haute résolution et mettant en œuvre des techniques d'imagerie. La sécurité de l'objet étant toujours de première importance, l'optimisation des conditions expérimentales des analyses doit parfois en pâtir. Le développement de méthodes d'analyse spécialement conçues pour l'étude des matériaux du patrimoine est donc indispensable et représente alors un défi analytique.

L'étude des défenses d'éléphant modernes et archéologiques est, dans notre cas, moins contraignante que celle des objets d'art puisqu'elle ne nécessite pas le recours à des analyses non-invasives. Après une préparation spécifique des échantillons, des méthodes d'analyse variées nous ont permis d'obtenir un grand nombre d'informations quant à la composition chimique et la structure hiérarchique interne de l'ivoire de la macro- à la nano-échelle.

Les différentes méthodes d'analyse employées dans le cadre de cette thèse pour l'étude des objets d'art et des défenses d'éléphant ainsi que les niveaux d'information obtenus sont résumés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Méthodes d'analyse utilisées pour les objets en ivoire et les défenses.

Méthode	Source incidente	Signal	Nom	Echelle	Informations	Objets	Défenses
Observation macroscopique	Lumière normale	Lumière normale	-	mm	Etats de surface	x	x
	UV	UV	-	mm	Fluorescence organique et minérale	x	x
	Rayons X	Rayons X	Radio	mm	Structure interne	x	
Observation microscopique	Lumière normale	Lumière normale	ML	µm	Surface	x	x
	Lumière polarisée	Lumière polarisée	MLP	µm	Orientation des composés biréfringents		x
	Electrons	Electrons secondaires	MEB	µm	Structure		x
Spectrométrie	Visible	Visible	-	mm	Absorbance	x	
	Protons (faisceau d'ions)	Rayons X	PIXE	µm	Composition chimique de surface	x	x
	Protons (faisceau d'ions)	Protons rétrodiffusés, Diffusion Rutherford	RBS	µm	Eléments lourds en profondeur dans une matrice légère	x	
	Protons (faisceau d'ions)	Protons rétrodiffusés, Diffusion non-Rutherford	EBS	µm	Eléments légers en profondeur dans une matrice moyenne	x	x
	Rayons X (synchrotron)	Rayons X	FF-XRF	µm	Composition chimique de surface	x	x
Diffraction	Rayons X (laboratoire)	Rayons X	XRD	µm	Phase minérale et cristallinité	x	x
Diffusion	Rayons X (laboratoire et synchrotron)	Rayons X aux petits et aux grands angles	SAXS/WAXS	µm-nm	Epaisseur, organisation et orientation des HAP		x

Les méthodes d'analyse et les démarches analytiques associées ayant occupé une place importante dans notre travail sont décrites ici plus en détail. Ce sont :

- La fluorescence X plein champ avec le détecteur couleur de rayons X (FF-FX : Full Field X-Ray Fluorescence with the CXC : Color X-ray Camera) à la ligne FLUO (ANKA, Karlsruhe).
- L'émission de photons X induite par protons (PIXE : Particle Induced X-Rays Emission) couplée à la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry) et élastique (EBS : Elastic Backscattering Spectrometry) à l'Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire (AGLAE) (C2RMF, Paris).
- La diffusion aux petits et grands angles des rayons X (SAXS : Small Angle X-Rays Scattering, WAXS : Wide Angle X-Rays Scattering) au Nanostar II au MPICI (Max Planck Institut of Colloids and Interfaces, Potsdam) et à la ligne MySpot (BESSY, Berlin).

6.1. Analyses non-invasives des objets d'art en ivoire

6.1.1. Observations optiques

Les observations optiques des objets ont été réalisées au C2RMF sur les ivoires de la collection du Louvre.

Les observations optiques sous lumière normale nous permettent d'identifier les différents états de préservation macroscopiques de la surface des objets en ivoire (fissures, gerçures, lignes de croissance, attaques microbiennes, colorations) et de repérer les éventuelles traces de l'ancienne polychromie et de dorure, en particulier les traces violettes.

Les observations sous lumière UV des objets révèlent les minéraux et les composés organiques qui fluorescent et changent de couleur suivant la longueur d'onde des UV (court, 254 nm ou lointain, 365 nm). Ainsi, il nous est possible d'identifier les traces de restaurations organiques (résines artificielles qui fluorescent bleu ou vert) et minérales (comme le gypse qui a une couleur bleue sous UV). Les parties restaurées des objets sont alors bannies de toutes analyses ultérieures destinées à l'identification des éléments traces à la surface de l'objet renseignant sur les anciennes traces de polychromie, de dorure et de sédiments du site d'enfouissement.

La fluorescence des minéraux est assez complexe. Elle est soit intrinsèque au minéral, soit due à la présence d'impuretés qui l'activent ou l'inhibent. Henkel (1989) répertorie tous les minéraux connus qui fluorescence sous lumière UV courts et lointains.

Les minéraux qui nous intéressent sont ceux liés à la phase minérale de l'ivoire et ceux présents dans les pigments égyptiens.

De façon non exhaustive, l'hydroxyapatite carbonatée est de couleur crème, la chloroapatite, jaune-orange, la brushite, jaune, la dolomite, crème, la magnésite, bleutée et la calcite bleue. Le quartz apparaît jaune sous lumière UV, la palygorskite, crème, la clinochlore, rose et la silimantite verte.

Parmi les pigments égyptiens, les oxydes de fer tel que l'hématite et la goethite ainsi que les silicates de cuivre et de calcium tels que la cuprorivaïte (bleu égyptien) ne fluorescent pas. Le bleu égyptien émet cependant dans l'infra-rouge (Verri 2009). L'or ne fluoresce pas non plus sous lumière UV. Les composés non fluorescents apparaissent noirs sous UV. Les seuls minéraux susceptibles de fluorescer parmi les pigments égyptiens sont la cérusite (PbCO_3) qui

apparaît jaune, l'hydrocérusite ($Pb_3CO_3 \cdot 2H_2O$), vert et la wollastonite ($CaSiO_3$), orange. Nous rappelons que la wollastonite est la phase minérale du vert égyptien. Les liants des peintures sont également susceptibles de fluorescer. Cependant, ils sont assez mal conservés au cours du temps et leur fluorescence change (Mounier *et al.* 2011). Il est donc difficile de considérer les couleurs de fluorescence des liants pour établir la palette utilisée par les égyptiens. De plus, deux peintures de couleurs différentes peuvent avoir été réalisées avec le même liant.

Les radiographies X permettent de révéler les fissures internes des objets non observables à la loupe binoculaire et fragilisant l'objet. Les systèmes de montage sont également visualisés. Les épaisseurs des différentes parties d'un même objet peuvent être comparées entre elles et permettent d'évaluer leur poids. Les parties manquantes des objets sont également mises en évidence.

La spectrométrie visible a été mise en œuvre pour la caractérisation des traces violettes à la surface de certains objets de la collection du Louvre. Elle permet de caractériser la couleur par l'obtention d'un spectre de réflectance entre 400 nm et 800 nm et des coordonnées colorimétriques L, a et b. Ces traces violettes sont des colloïdes d'or qui sont connus pour absorber dans le visible. L'allure du spectre d'absorption peut être corrélée à la taille moyenne et à la forme des nanoparticules. Le spectrocolorimètre RUBY à fibres optiques, développé par Stil SA a été utilisé. Les mesures ont été réalisées avec une lampe blanche homogène et un spot circulaire de 1 mm de diamètre.

6.1.2. Analyse structurale

L'analyse structurale non invasive des objets du Louvre a été réalisée avec l'équipement de micro-diffraction des rayons X (DRX) développée au C2RMF. Elle permet de caractériser les phases cristallines des minéraux présents à la surface des objets et visibles à l'œil nu.

L'évaluation de la cristallinité de l'ivoire ainsi que celle de la taille des nanoparticules d'or des traces violettes est également possible par la mesure respective de la largeur à mi-hauteur des pics caractéristiques de l'HAP et de l'or.

Les mesures ont été réalisées avec un tube Rigaku micromax002, une optique de type Kirchpatrick-Baez et un détecteur 2D R-Axis IV + avec un faisceau incident de 200 μm , une tension de 45 kV et un courant de 660 mA. Le traitement des données a été réalisé avec les logiciels Fit2D (Hammersley *et al.* 1997) et EVA.

6.1.3. Analyse chimique élémentaire de surface

6.1.3.1. Imagerie chimique qualitative

L'imagerie chimique qualitative de la surface des ivoires du BLM a été réalisée grâce à la fluorescence X plein champ avec le détecteur couleur de rayons X (FF-FX : Full Field X-Ray Fluorescence with the CXC : Color X-ray Camera) de la ligne FLUO à ANKA (Karlsruhe, Allemagne).

Intérêt et principe de la méthode FX plein champ avec le détecteur CXC

La méthode FX plein champ avec le détecteur CXC présente plusieurs avantages. Le détecteur CXC est transportable et a pu être adapté à la ligne FLUO du synchrotron ANKA. La proximité du BLM et d'ANKA a permis le transport des objets jusqu'au synchrotron sans trop de contraintes. Le caractère plein champ de la caméra permet d'éviter le mouvement des objets et d'assurer ainsi leur sécurité, tout en ayant accès à des cartographies de taille suffisante pour analyser les zones d'intérêt.

L'analyse par FX ne nécessite pas la mise sous vide des objets pour la détection des rayons X produits lors de l'interaction entre les ions incidents et les atomes cibles de l'objet. C'est le réarrangement électronique de l'atome cible, après ionisation de ses couches internes par une particule chargée qui est à l'origine de l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon. La détection de ces rayons X donne en premier lieu accès à une information qualitative de la composition élémentaire des zones analysées qui peut être ensuite quantifiée dans certain cas. Finalement, les méthodes FX sont connues pour présenter un bruit de fond important qui peut être gênant pour la détection des éléments traces. Cependant, le détecteur CXC est équipé d'un système de refroidissement qui permet de minimiser ce bruit de fond.

Conditions expérimentales de la ligne Fluo d'ANKA

La Fig. 61. a) montre la ligne FLUO du synchrotron à ANKA sur laquelle a été adapté le détecteur CXC (Fig. 61. b)). La zone à analyser de l'objet en ivoire est placée à environ 1cm du détecteur CXC et est repérée par un laser. L'énergie de la ligne est de 20 keV et la taille du faisceau est de $2 \times 5 \text{ mm}^2$.

Des cartographies de $11,9 \times 12,3 \text{ mm}^2$ avec des pixels mesurant $48 \times 48 \text{ }\mu\text{m}^2$ sont obtenues et 69696 spectres FX sont alors enregistrés. Pour les premiers objets analysés, le faisceau de rayons X étant trop petit, la surface du détecteur n'était pas complètement illuminée et les

cartographies en résultant couvraient alors la surface du faisceau et non les $11,9 \times 12,3 \text{ mm}^2$ de la surface du détecteur. Il nous a été permis de déplacer la table où se trouve le porte échantillon pour pouvoir illuminer les objets à la taille de la surface du détecteur. Une fois le système optimisé, des cartographies de $11,9 \times 12,3 \text{ mm}^2$ ont été obtenues. Pour plus d'informations sur les caractéristiques du détecteur CXC, voir Scharf *et al.* (2011). Chaque acquisition dure en moyenne 1h40 et peut être visualisée en direct dans la salle de contrôle grâce au logiciel Imager développé pour le détecteur CXC (Scharf *et al.* 2011) (Fig. 61. c)).

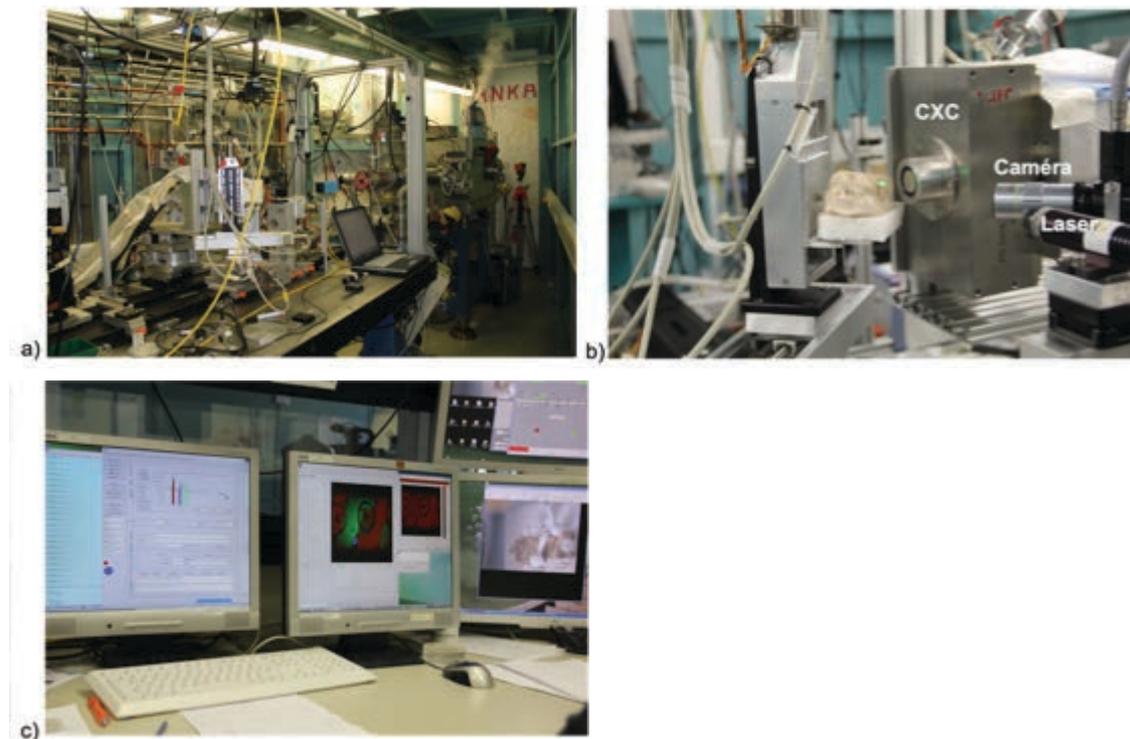


Fig. 61. Expériences à ANKA a) La ligne FLUO à ANKA, b) le dispositif de montage avec le détecteur CXC, la caméra, le laser et l'objet en ivoire analysé et c) la salle de contrôle avec sur les écrans de gauche le logiciel Imager représentant l'analyse en temps réel et à droite l'image de l'objet analysé.

Traitement des données

Un spectre somme de la zone analysée est obtenu (Fig. 62. a)). Le logiciel Imager permet de sélectionner les régions d'intérêts (ROI) de chaque élément et de représenter ensuite les distributions chimiques associées à la raie de l'élément choisi (Fig. 62. b)). L'intensité des cartographies en nombre de coups des ROI est représentée selon une échelle allant du noir pour les intensités les plus faibles à des teintes de couleurs claires pour les intensités les plus fortes (Fig. 62. b)). Bien que l'intensité en nombre de coups soit liée aux teneurs élémentaires à la surface des objets, aucune comparaison d'une zone analysée à l'autre ne peut être réellement établie. En effet, cette intensité est également fonction du temps d'analyse, du

positionnement de la caméra par rapport à la zone analysée et de la forme de l'objet qui peut être plus ou moins propice à la détection maximale des éléments à la surface des objets.

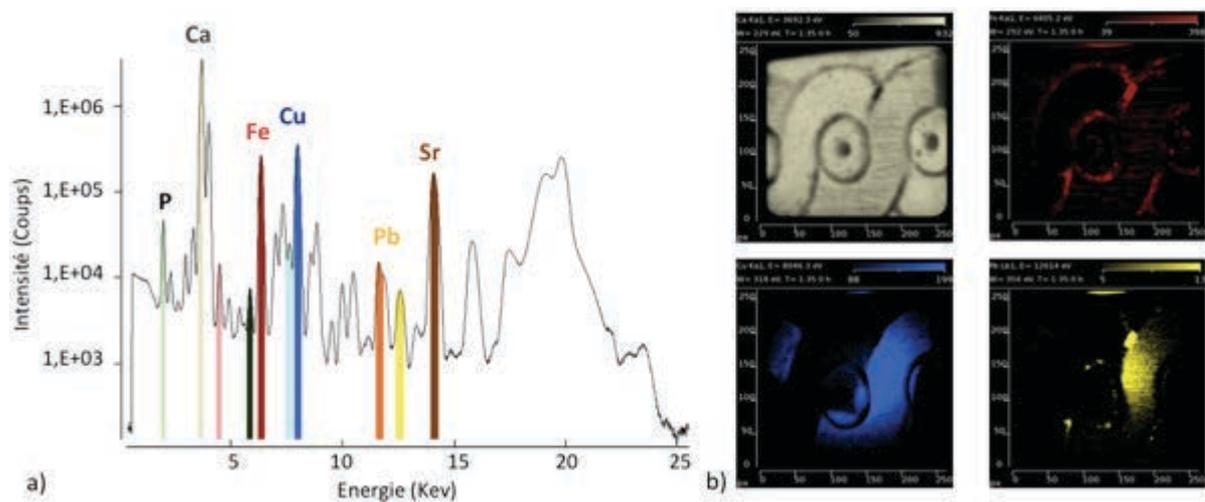


Fig. 62. Traitement des données FX plein champ a) spectre FX total de la zone analysée de la vague 1 avec les ROI des éléments considérés pour la représentation des cartographies élémentaires (b).

6.1.3.2. Analyse ponctuelle et imagerie chimique quantitative

L'analyse ponctuelle et l'imagerie chimique quantitative de la surface des ivoires du Louvre ont été réalisées grâce à l'émission de fluorescence X induite par protons de 3 MeV (PIXE : Particle Induced X-Rays Emission) à l'Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire (AGLAE) (C2RMF, Paris).

Intérêt et principe de la méthode PIXE

La méthode PIXE fonctionne sur le même principe que la méthode FX ; toutefois, la source provoquant dans ce cas l'émission de la fluorescence X est un faisceau d'ions (protons). Pour plus d'informations voir Moretto et Beck (2003).

Un des avantages de la méthode PIXE par rapport à la celle de FX réside dans les meilleures limites de détection atteintes du fait d'un fond continu bas grâce à la faible intensité du rayonnement de freinage des électrons (à basse énergie) et des protons (à haute énergie). Ainsi, un grand nombre d'éléments ($Z \geq 11$) peut être détectés, comme par exemple les éléments légers Mg, Al et Si essentiels à notre étude. L'analyse PIXE des éléments légers dans les matériaux biologiques et les biomatériaux a fait récemment l'objet de nombreux travaux de recherche (Barbotteau *et al.* 2004, Lacroix *et al.* 2013, Manuel *et al.* 2014). Elle est également de plus en plus utilisée comme une technique d'analyse d'imagerie pouvant être

couplée à d'autres types d'analyses comme le RBS-EBS, la ionoluminescence, ou même la tomographie (Funchs *et al.* 2014, Beasley *et al.* 2014, Yamamoto *et al.* 2014). Finalement, la méthode PIXE à faisceau extrait est particulièrement adaptée à l'analyse des œuvres d'art (Mathis *et al.* 2004, Calligaro *et al.* 2014).

Pour un faisceau de protons de 3 MeV, la sensibilité de détection du Mg, Al et Si est de l'ordre de 5 ppm (Cahill, 1980). En effet, ces éléments présentent de grandes sections efficaces à ces énergies (efficacité à la production de photons X) (Moretto et Beck 2003). Le faisceau de 3 MeV d'AGLAE convient donc bien à l'analyse des éléments légers mais également à celle des éléments lourds. De plus, grâce aux grandes sections efficaces, une très faible dose d'irradiation et un temps d'analyse court sont requis ; l'endommagement de l'objet est alors minimisé.

Bien que la méthode PIXE soit considérée comme une analyse de surface, le faisceau de protons peut néanmoins pénétrer jusqu'à plusieurs microns en profondeur en fonction du type de matériau. Le logiciel SRIM nous a permis de simuler le parcours des protons dans l'ivoire moderne (Fig. 63. a)).

Cette simulation montre d'une part que la profondeur d'analyse de l'ivoire moderne est de 120 μm et d'autre part que les interactions entre l'échantillon et le faisceau d'ions modifient très peu la trajectoire des particules incidentes. Cette dernière considération indique que la qualité dimensionnelle du microfaisceau est conservée et donc que l'épaisseur des échantillons n'influence pas la qualité de l'information. Ceci est vrai pour un matériau homogène en profondeur, ce qui est loin d'être le cas des objets archéologiques. En effet, les objets archéologiques sont souvent considérés comme des systèmes multicouches. Ces couches correspondent par exemple à des gradients d'altération de la surface au sein de la matrice, ou encore à des décorations de surface. Nous sommes directement concernés par ce dernier aspect, particulièrement pour l'analyse des feuilles d'or à la surface des ivoires. La simulation SRIM d'un système présentant une couche d'or de 3 μm sur une matrice en ivoire sous-jacente (Fig. 63. b)) montre que le faisceau de protons de 3 MeV pénètre largement au sein de l'ivoire, jusqu'à 110 μm . L'information recueillie est donc majoritairement celle du substrat, l'analyse quantitative de couches d'or est alors difficile avec un faisceau de protons de 3 MeV. Nous verrons que des méthodes telles que le RBS se révèlent alors plus pertinentes.

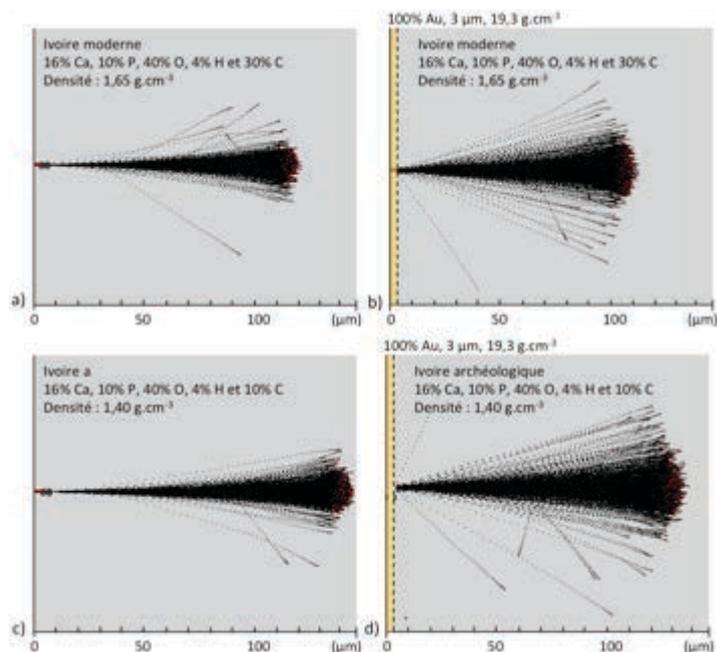


Fig. 63. Parcours des protons obtenus par simulation avec le logiciel SRIM (Ziegler *et al.* 1985) dans a) l'ivoire moderne, b) l'ivoire moderne recouvert d'une couche d'or de 3 μm , c. l'ivoire archéologique et d. l'ivoire archéologique recouvert d'une couche d'or de 3 μm .

En dépit de toutes ces qualités, la méthode PIXE est coûteuse et non transportable. L'existence d'une telle technique de pointe dans l'enceinte du Louvre, au C2RMF, est une chance et nous a permis d'analyser les ivoires de la collection du Louvre. De plus, la mise en œuvre de la méthode PIXE à l'accélérateur AGLAE a été adaptée à l'analyse des œuvres d'art (Dran *et al.* 2004). En effet, un faisceau extrait à l'air a été mis en place afin de supprimer l'analyse sous vide, qui dans le cas des œuvres d'art est souvent inconcevable du fait de la fragilité des matériaux ou de leur taille importante.

Conditions expérimentales à AGLAE, C2RMF

L'accélérateur de particules AGLAE est un tandem pelletron de 2MV délivrant, pour nos mesures, un faisceau de protons de 3 MeV. Après avoir été accéléré et transporté via la ligne de faisceau, les particules traversent une fenêtre mince (100 nm) de Si_3N_4 et étanche au vide qui réduit au maximum la dispersion en énergie et angulaire du faisceau lors de son extraction à l'air. Les détecteurs de haute et basse énergie sont rapprochés au maximum de cette fenêtre sur laquelle un flux d'He est diffusé pour minimiser les interactions du faisceau avec l'air, mais surtout pour éviter l'absorption dans l'air des rayons X de faible énergie et assurer la détection des éléments légers (Fig. 64.).



Fig. 64. Expériences à AGLAE avec les principales parties : la source de protons, l'accélérateur, la ligne d'accélération et le microfaisceau extrait à l'air.

L'agencement des détecteurs autour du microfaisceau est spécifique au système AGLAE (Fig. 65. a)). Il comprend les détecteurs PIXE mais aussi le détecteur RBS. Le système a été modifié et optimisé en mars 2012 dans le cadre du projet EQUIPEX NewAGLAE (n° 2011-EQ1-22) (Fig. 65. b)) (Pichon *et al.* 2014). Le but de cette modification était tout d'abord d'améliorer les limites de détection des éléments traces en élargissant les angles solides par l'augmentation du nombre de détecteurs de haute énergie, de un à trois. De plus, le système d'acquisition des données a été modifié afin de permettre la réalisation de cartographies chimiques quantitatives de plusieurs cm², très utiles dans l'analyse des objets du patrimoine. Pour plus d'informations, voir Pichon *et al.* (2014). La distance échantillon-détecteur est de 2 à 3 mm. Un filtre en Al de 10 µm a été utilisé sur les détecteurs de haute énergie afin d'atténuer la composante basse énergie du spectre et d'améliorer la détection des éléments lourds à l'état de traces.

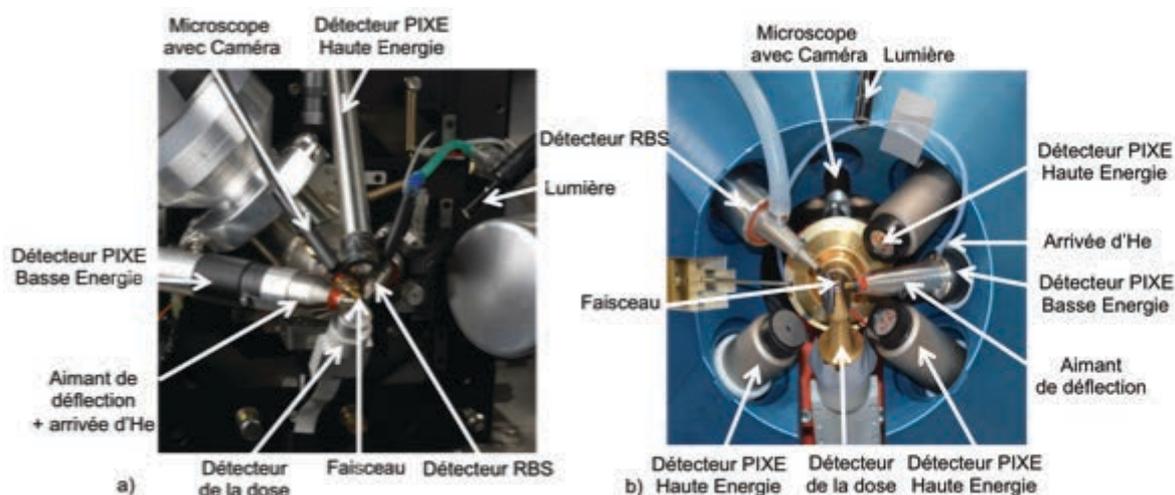


Fig. 65. Détails de l'agencement des détecteurs autour du microfaisceau extrait à l'air du système AGLAE (a) ainsi que le nouveau système mis en place en mars 2012 (b).

Les objets du Louvre ont été analysés à deux reprises. Lors de la première série d'analyse, l'ancien système a permis de réaliser des analyses ponctuelles afin de sélectionner les zones intéressantes pour de futures cartographies et de focaliser l'étude sur la quantification des sédiments présents à la surface des objets. Lors de la deuxième série d'analyses, le nouveau système nous a permis de cartographier six objets de la collection du Louvre.

En dépit de son encombrement, le système de cartographie d'AGLAE présente de nombreux avantages par rapport au détecteur CXC : les temps d'analyse sont moindres, les cartographies sont plus grandes (quelques cm²), les éléments légers peuvent être détectés et la quantification des mesures est possible.

Traitement des données

Traitement qualitatif des données – visualisation des cartographies. L'acquisition des données est décrite en détail dans Pichon *et al.* (2014). Les cartographies qualitatives sont obtenues avec le logiciel PyMca qui grâce à sa fonction « RGB_correlator » permet de simuler le spectre avec une fonction gaussienne, d'extraire les aires des pics et de les représenter sous la forme de distribution 2D élémentaire (Fig. 66. a)) (Solé *et al.* 2007). Les cartographies élémentaires sont ensuite représentées de la même façon qu'avec le logiciel Imager (Fig. 66. b)).

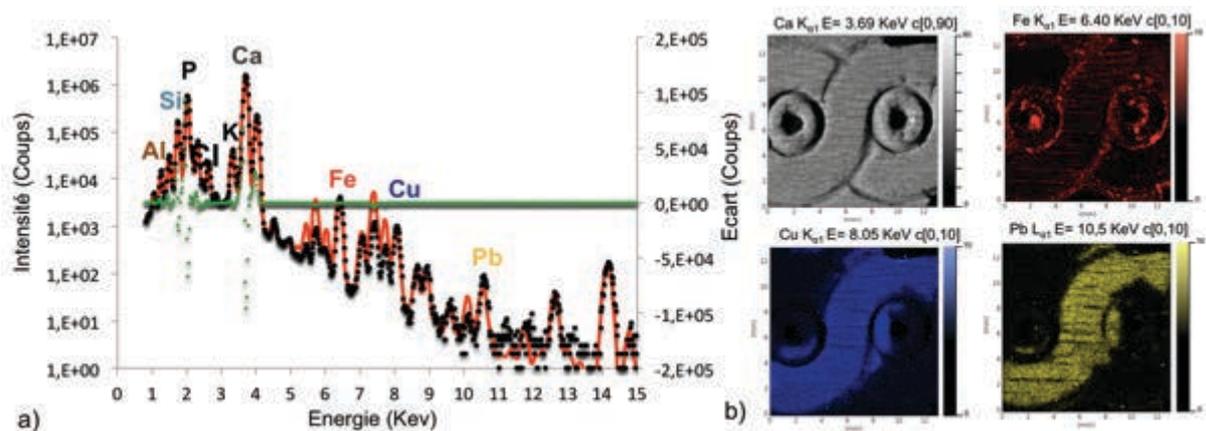


Fig. 66. Traitement qualitatif des données a) Spectre somme d'une cartographie en noir, ajustement (« fit ») réalisé par la méthode de déconvolution de PyMca en rouge, écart entre le fit et le spectre expérimental en vert, b) cartographies 2D qualitatives de Ca, Fe, Cu et Pb correspondant au spectre a. obtenues avec la fonction RGB correlator de PyMca.

Traitement quantitatif des données. Il s'agit ici de déterminer les concentrations élémentaires à partir des spectres de rayons X. Le Logiciel GUPIX a été utilisé (Campbell *et al.* 2010).

L'aire des pics caractéristiques des éléments est déterminée en utilisant un spectre simulé qui doit représenter au mieux le spectre expérimental (Fig. 67. a) et b)).

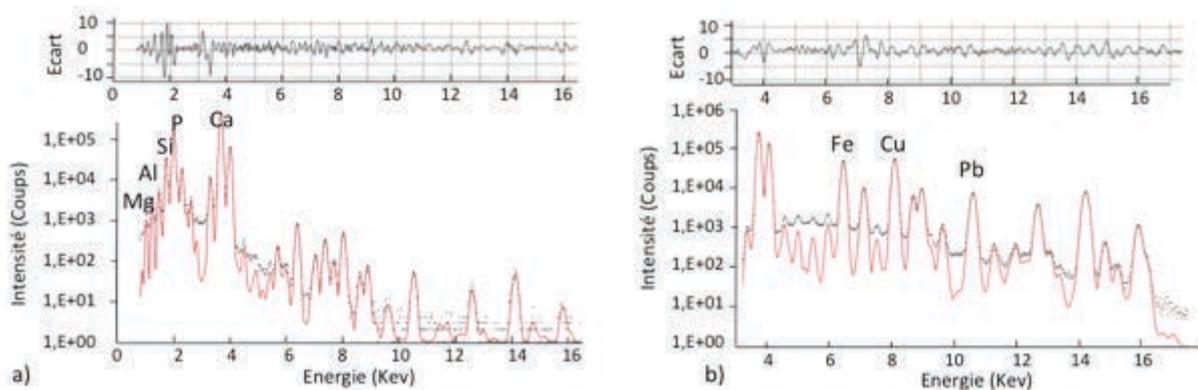


Fig. 67. Traitement quantitatif des données PIXE. Ajustements (ou « fit », en rouge) des spectres PIXE (en noir) avec le logiciel GUPIX pour a) le spectre de basse énergie et b) celui de haute énergie.

Le spectre simulé et la quantification des éléments sont obtenus à partir des données expérimentales et des données tabulées de GUPIX. Dans le cas de la matrice qui est déterminée grâce au spectre de basse énergie, il s'agit d'un calcul itératif pour minimiser l'écart entre le spectre expérimental et le spectre simulé. Cette matrice est alors réinjectée dans GUPIX pour le calcul des traces réalisé à partir du spectre de haute énergie. La relation entre les données de basse et de haute énergie est réalisée via un élément pivot dont l'égalité des concentrations dans les deux calculs est imposée.

Les données tabulées intervenant dans le calcul du spectre simulé permettent de corriger les différents phénomènes atténuant le nombre de photons détectés, comme l'angle solide, l'efficacité du détecteur, la présence de filtre, l'atténuation des rayons X émis ainsi que le pouvoir d'arrêt des ions incidents qui peut être important dans les échantillons épais. Les phénomènes de fluorescence secondaire, d'empilement et d'échappement des rayons X peuvent également être pris en compte par le logiciel GUPIX.

Le choix de l'élément pivot quant au traitement des spectres simulés est important pour le calcul quantitatif des traces. Il doit être présent en quantité suffisante dans l'échantillon (>500 ppm) pour être correctement détecté et précisément quantifié. Le Fe constitue un élément

pivot adéquat pour les objets en ivoire. Nous verrons que pour l'ivoire des défenses modernes et archéologiques un autre « élément pivot » est préféré (Ca).

La composition chimique obtenue est exprimée en % massique élémentaire pour les éléments majeurs et en ppm pour les traces.

Afin de prendre en compte les effets de matrice liés à l'oxygène présent dans l'ivoire, mais non détectés par les analyses PIXE, le calcul par GUPIX considère les éléments majeurs sous forme d'oxydes. Dans notre cas, il s'agit de : CaO, P₂O₅, MgO, SrO, Na₂O, SO₃, K₂O. Ces oxydes ne correspondent pas exactement à la formule stœchiométrique de l'HAP. Cependant, l'ivoire d'éléphant ne possédant pas d'HAP sous sa forme pure, sa formule stœchiométrique est inconnue précisément. Ainsi, les oxydes choisis sont une assez bonne approximation de la réalité. Suivant les échantillons analysés on préférera les compositions en éléments ou en oxydes pour toute comparaison avec la littérature.

Les éléments traces sont donnés en concentration élémentaire.

Afin de procéder à une analyse quantitative en routine des nombreux points de mesure acquis, des fichiers paramètres sont créés à partir d'un standard de composition proche de celle de nos échantillons. Le standard D-RN (étalon du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques)) est considéré. Il permet la calibration et l'ajustement des différents paramètres. Le logiciel TRAUPIXE a ensuite permis un traitement automatisé des données (Pichon *et al.* 2010).

6.1.3.3. Comparaison des deux systèmes de détections

Afin de s'assurer de la reproductibilité de l'analyse quantitative avec GUPIX d'un système à l'autre, les compositions chimiques de deux standards (le DR-N et le Brill B) mesurés avec les deux montages sont comparées (Tableau 8.). Hormis la quantification de Fe₂O₃ pour le DR-N qui varie légèrement d'un système à l'autre (Fig. 68. a)), toutes les concentrations calculées sont identiques pour l'ancien et le nouveau montage (Fig. 68.).

Tableau 8. Composition du standard diorite DR-N des étalons du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) et du standard Brill B des références des verres archéologiques Corning. (a) Govindaraju 1989, (b) Vicenzi *et al.* 2002.

(% massique)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO
DR-N ^a	3,0	4,4	17,5	52,9	1,7	7,1	1,1	0,2	9,7	-
Brill B ^b	17,0	1,0	4,4	61,6	1,0	8,6	0,1	0,3	0,3	2,7

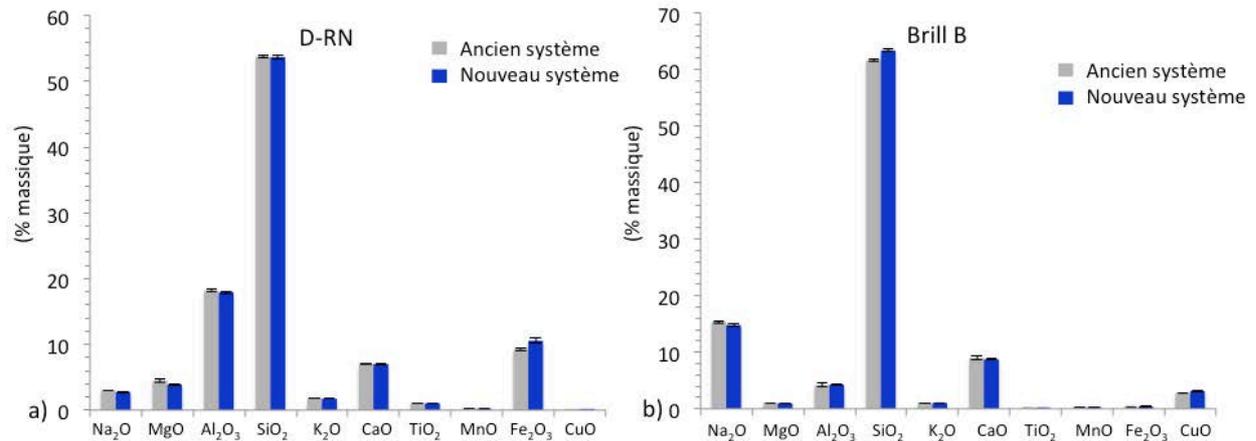


Fig. 68. Comparaison des compositions (% massique) des éléments majeurs et mineurs des standards a) DR-N et b) Brill B obtenues avec GUPIX à partir des mesures réalisées avec l'ancien et le nouveau montage d'AGLAE.

6.1.4. Analyse chimique élémentaire en profondeur

L'analyse chimique en profondeur des ivoires du Louvre a été réalisée grâce à la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry) et élastique (EBS : Elastic Backscattering Spectrometry) à AGLAE.

Intérêt et principe de la méthode RBS-EBS

Contrairement à la méthode PIXE, l'analyse RBS est adaptée à l'étude d'échantillons constitués de plusieurs couches de compositions différentes. Nous en détaillerons les raisons ci-dessous. De plus, les éléments très légers tels que le carbone et l'oxygène, non détectés par PIXE, le sont par EBS. Ainsi les méthodes RBS-EBS donnent des informations complémentaires à celles du PIXE. Dans le cadre de cette thèse, les méthodes RBS-EBS ont permis de caractériser les feuilles d'or (composition et épaisseur) et de déterminer des traces de carbone issues du collagène conservé de l'ivoire, d'une colle, d'un vernis ou d'altérations (carbonatations).

La méthode RBS repose sur la diffusion élastique de l'ion incident due à la barrière coulombienne du noyau de l'atome cible. L'énergie des particules rétrodiffusées dépend de la masse du noyau cible ainsi que de la perte d'énergie dans la matière jusqu'à ce noyau cible. Elle permet donc l'identification des éléments présents dans la matière. La probabilité de rétrodiffusion est régie par la loi de Rutherford quand la masse de l'atome cible est inférieure à celle de l'ion incident. Les noyaux des atomes lourds sont des diffuseurs plus efficaces que ceux des éléments légers. La méthode RBS est donc particulièrement appropriée à l'analyse

des éléments intermédiaires ou lourds sur une matrice légère ce qui est le cas des couches d' Au sur l'ivoire.

La détection des éléments légers est également possible mais les sections efficaces ne sont plus régies par la loi Rutherford du fait de la faible hauteur de la barrière coulombienne des éléments légers. La rétrodiffusion dépend alors également des forces nucléaires de courtes portées qui interviennent dans les valeurs des sections efficaces. La méthode EBS qui met en jeu la diffusion non-Rutherford utilise les sections efficaces non-Rutherford qui peuvent être, pour les atomes légers, jusqu'à 20 fois plus importantes que celles Rutherford (Nastasi et Tesmer 1995). Dans notre étude les éléments concernés sont le carbone et l'oxygène.

Traitement des données

Le spectre RBS-EBS d'un échantillon relativement épais est constitué de marches successives ayant chacune un front avant et un front arrière dont les énergies sont respectivement caractéristiques de chaque élément constitutif et de la localisation en profondeur de l'élément dans la matrice. La hauteur d'une marche est proportionnelle à la concentration atomique de l'élément et à sa section efficace. La largeur de la marche (différence d'énergie entre le front avant et arrière) est signe de la perte d'énergie de l'ion dans son trajet aller et retour et donc de l'épaisseur traversée. La méthode RBS donne donc des informations sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs du matériau.

Le traitement des données des mesures RBS-EBS passe par la simulation du spectre à l'aide du logiciel SIMNRA (Eckstein et Mayer 1999). Une fois la dose et l'énergie calibrées en utilisant un standard composé d'une fine couche d'or ($1,5\mu\text{m}$) sur de la silice (Fig. 69.), le spectre expérimental de l'échantillon est simulé par une succession de couches de composition élémentaire et d'épaisseur choisies.

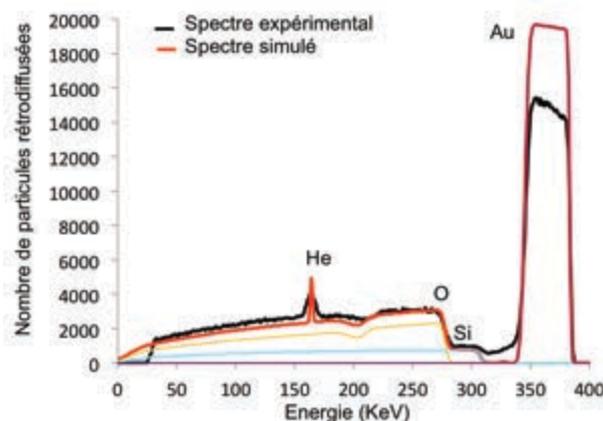


Fig. 69. Simulation du spectre RBS du standard d' Au avec le logiciel SIMNRA.

6.1.5. Caractère « non-invasif » des analyses à AGLAE

Le système AGLAE a été mis en place pour l'analyse non-invasive des matériaux du patrimoine si le temps d'analyse est suffisamment court pour ne pas endommager les objets. Nous rappelons qu'un des intérêts majeurs de la méthode PIXE est la possibilité de détecter un grand nombre de rayons X en peu de temps. Cependant, l'analyse d'éléments légers ou traces nécessite un temps de comptage plus important pour ensuite permettre leur analyse quantitative. Un temps de comptage trop long peut alors endommager le matériau en particulier sa partie organique si elle est encore bien conservée.

Dans le cas de l'ivoire des défenses modernes, le collagène est très bien préservé et le temps de comptage nécessaire pour une analyse quantitative de la mesure de profils endommage l'ivoire (Fig. 70. a)). Un trait jaune à l'emplacement de la mesure du profil apparaît, il est signe de la détérioration du collagène. Nous verrons que l'ivoire des défenses archéologiques est assez bien conservé en termes de collagène et un profil jaune est également observé après la mesure (Fig. 70. b)).

Néanmoins, l'analyse sur les objets est complètement non-invasive. La Fig. 70. c) est une image pendant le passage du faisceau sur un objet en ivoire en haut à gauche jusqu'au centre. Une très légère coloration foncée est observée sur cet objet mais disparaît complètement quelques instants après l'analyse. Une étude plus poussée des dégâts d'irradiation est ici nécessaire.



Fig. 70. Dégradations par le faisceau de protons de 3Mev sur a) l'ivoire moderne, b) l'ivoire archéologique des Poulins et c. un des objets de la collection du Louvre.

6.2. Analyses des défenses modernes et archéologiques

6.2.1. Préparation des échantillons

Les problématiques développées dans l'introduction concernant les défenses d'éléphant modernes et archéologiques nécessitent l'étude en trois dimensions du matériau. Ainsi, différents plans doivent être définis, le plan longitudinal (RL), le plan transverse (RT) et le plan tangentiel (TL) (Fig. 71.). Les échantillons issus de ces défenses ont été préparés en conséquence.

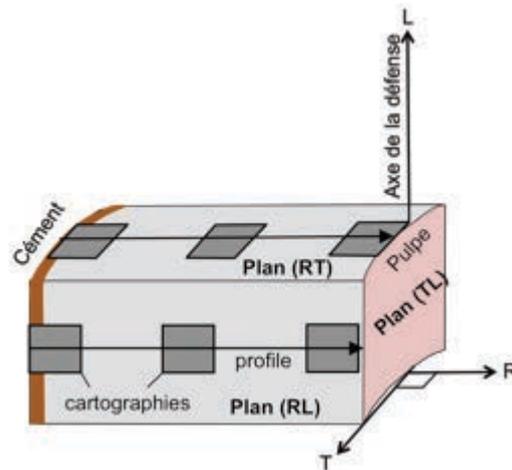


Fig. 71. Les trois plans d'étude de la structure 3D de l'ivoire et l'emplacement des profils et des cartographies réalisées.

Les défenses d'éléphant ont tout d'abord été sectionnées transversalement avec une scie à métaux, puis des coupes plus fines de 200 μm ont été obtenues avec une scie diamantée (Leica SP1600 sawmicrotome) sous une irrigation constante à l'eau et ce dans les trois plans définis précédemment. Suivant le type d'analyse auquel sont destinées ces sections, différentes préparations sont employées.

Pour les observations microscopiques en lumière réfléchie, les échantillons ont été induits dans de la résine (100 ml de méthacrylate de méthyle (MMA), 2g de peroxyde de benzoyle et 25ml d'acétate de nonylphénol polyéthylène glycol) à 50°C pendant trois jours après avoir été imbibés pendant deux jours dans une solution de MMA. Ils ont ensuite été polis avec des papiers de diamant de 0,25 μm de granulométrie.

Pour les observations optiques en lumière transmise, les sections sont polies jusqu'à l'obtention de coupes d'épaisseur entre 100 et 150 μm . Ces coupes fines ont ensuite été déminéralisées afin de s'affranchir de la biréfringence des particules d'HAP qui pourrait gêner l'observation de celle des fibres de collagène sous lumière polarisée.

La déminéralisation des sections a été réalisée dans une solution à 0,5 M d'EDTA ajustée à pH 7,4 avec NaOH pendant 14 jours à 25°C sous agitation constante. L'observation a été effectuée sur des échantillons imbibés d'eau, ce qui permet aux fibres de collagène de « gonfler » et d'observer plus facilement le signal lié à leur biréfringence.

Pour les observations en microscopie électronique, les sections transverses ont été fracturées à l'aide d'un marteau suivant différents plans mais principalement suivant le plan le long de l'axe de la défense. En effet, ce plan est celui de fragilité de la défense et est de loin le plus facile à fracturer. Les sections fracturées ont ensuite été recouvertes, sous vide, d'une couche de carbone (SCD 004 Balzers, Lichtenstein).

Pour les analyses SAXS/WAXS, l'épaisseur des sections doit être ajustée en fonction de la taille du faisceau. Pour les mesures au Nanostar II et au synchrotron elles sont respectivement de 150 µm et de 70 µm.

L'état de préservation de l'ivoire des défenses des Poulins n'a pas toujours permis d'obtenir des sections aussi fines sur l'ensemble du profil du ciment à la pulpe. Ainsi, pour certains échantillons, les coupes peuvent être tronquées.

6.2.2. Observations microscopiques

Les observations en microscopie optique ont été menées au MPICI avec un microscope Leica (DM RXA2) équipé d'une caméra DCF 480. Les observations en lumière normale et en réflexion sur les sections épaisses polies permettent de mettre en relation le motif macroscopique de Schreger avec le type de structure à l'échelle microscopique des plans (RT) et (RL) et plus particulièrement l'arrangement des tubules qui apparaissent noirs sur la matrice d'ivoire opaque, dense et blanche. Les observations en lumière normale et polarisée transmise sur les coupes fines renseignent sur l'arrangement des fibres de collagène en « profondeur ».

Les observations en microscopie électronique des coupes fracturées dans les différents plans ont été réalisées avec un microscope DSM 962, Zeiss, Oberkochen, Germany à 20 kV à une distance de 15 mm. Elles permettent de caractériser l'arrangement des tubules en 2D, d'évaluer leur densité et leur diamètre grâce au contraste topographique obtenu avec la détection des électrons secondaires. Les fibres de collagène sont également observables.

6.2.3. Analyse structurale

Les analyses structurales en archéométrie sont traditionnellement effectuées au moyen de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie IR ou Raman. Un indice de cristallinité (ou Splitting Factor (SF)) a été mis en place à partir des degrés d'individualisation des bandes phosphates. Il caractérise la taille des cristaux et la perfection de l'arrangement de la structure cristalline (Termine et Posner 1966, Weiner et Bar-Yosef 1990). Il a été largement utilisé (Termine et Posner 1966, Weiner et Bar-Yosef 1990, Nielsen-Marsh 2000, Hedges 2002, Smith *et al.* 2007, Chadefaux *et al.* 2008, Reiche *et al.* 2002, 2010a et 2010b, Frenandez-Jalvo 2010). Cependant, la validité de ce paramètre est critiquée (Trueman *et al.* 2008). Plus récemment, la taille des cristaux, leur degré d'organisation ainsi que leur orientation au sein du matériau ont été directement mesurés par les méthodes de microscopie électronique à transmission (MET) et de diffusion des rayons X (SAXS/WAXS) (Wess *et al.* 2001, Reiche *et al.* 2002, Hiller *et al.* 2004, Hiller et Wess 2006, Reiche 2010a, Dumont *et al.* 2011, Gourrier *et al.* 2011, Reiche *et al.* 2011b).

6.2.3.1. Cristallinité

La cristallinité de l'ivoire des défenses modernes et archéologiques a tout d'abord été évaluée en utilisant le dispositif de DRX du C2RMF en suivant le protocole décrit pour les objets en ivoire de la collection du Louvre.

6.2.3.2. Profil et imagerie des paramètres structuraux

La mesure des profils et l'imagerie des paramètres structuraux de l'ivoire des défenses modernes et archéologiques ont été réalisées grâce à la diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles (SAXS/WAXS). Les paramètres structuraux sont l'épaisseur (T) des particules d'HAP, leur organisation (ρ) et leur orientation (χ).

Intérêt et principe de la méthode SAXS/WAXS

Les analyses SAXS/WAXS ont joué un rôle majeur dans notre étude. Nous présentons ici les grandes lignes de ces méthodes, les lois, les équations et les domaines de validité de ces équations pour le calcul des différents paramètres structuraux, figurant dans l'Annexe 6.

La méthode SAXS/WAXS caractérise des systèmes contenant deux phases (ou plus), de dimensions caractéristiques entre 1 nm et 1 μ m, qui sont orientées ou non et distribuées statistiquement. Les figures de diffusion de ces systèmes permettent de calculer des informations sur la structure et l'organisation des phases si leur densité électronique est

suffisamment différente. Dans le cas spécifique d'un système biphasique pour lequel une des deux phases est sous forme d'inclusion, il est possible de calculer la taille, la forme et l'orientation des inclusions en supposant que leur interface est nette (Porod 1952). L'ivoire, comme l'os, possède *a priori* ces propriétés pour permettre leurs analyses par SAXS/WAXS.

Les signaux SAXS sont issus de la différence de densité entre la phase organique et la phase minérale et ceux du WAXS proviennent de la phase minérale et de la phase organique de façon indépendante. Le collagène donne un signal WAXS aux petits angles qui peut dans certain cas être observé. Cependant, le signal WAXS du collagène est bien souvent trop faible par rapport au signal SAXS des cristaux d'HAP. Le premier est alors masqué par le second et est difficilement mis en évidence, ce qui est le cas lors de nos expériences à la MySpot.

Dans le cadre de nos recherches de la microstructure et de la nanostructure de l'ivoire d'éléphant, le signal SAXS a été utilisé pour évaluer l'épaisseur des particules d'HAP (T) de l'ivoire ainsi que leur organisation (ρ). Le signal WAXS, en particulier celui correspondant au plan (002) des cristaux d'HAP, permet de déterminer l'orientation (χ) de l'axe-c des particules d'HAP par rapport à l'axe de la défense (pour les plans (RL)) et par rapport à la circonférence de la défense (pour les plans (RT)). Nous verrons que l'orientation de l'axe-c peut également être identifiée par la seule analyse du signal SAXS dans le cas de l'ivoire, tout comme il l'a été montré dans le cas de l'os. Ainsi, seul le signal SAXS servira ensuite pour la détermination de la taille des cristaux d'HAP, leur organisation et leur orientation.

La Fig. 72. a) montre le principe de la diffusion élastique du faisceau de rayons X (RX) de longueur d'onde λ par le volume analysé de l'échantillon en fonction de l'angle 2θ (angle de diffusion). Au vecteur q de diffusion formé ($q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$) est associée une intensité de diffusion $I(q)$. Le signal SAXS ou WAXS résultant de cette diffusion représente la moyenne de toutes les contributions individuelles de chaque particule. La mesure simultanée SAXS/WAXS (Fig. 72. b)) donne accès à la diffusion du faisceau de RX incident par l'échantillon aux petits angles (SAXS) c'est-à-dire pour $0,06 < q < 6,28 \text{ nm}^{-1}$ et aux grands angles (WAXS) c'est-à-dire pour $4 < q < 20 \text{ nm}^{-1}$.

L'intensité $I(q_{\text{WAXS}})$ du signal WAXS dépend également de l'angle polaire ou azimutal χ . L'intensité de la distribution $I(q_{\text{WAXS}}, \chi)$ permet de calculer l'orientation de l'axe-c des particules d'HAP. Dans le cas de l'ivoire, comme dans celui de l'os, χ peut également être déterminé par l'analyse seule du signal SAXS puisque les signaux SAXS et WAXS sont liés (Fig. 72. b)).

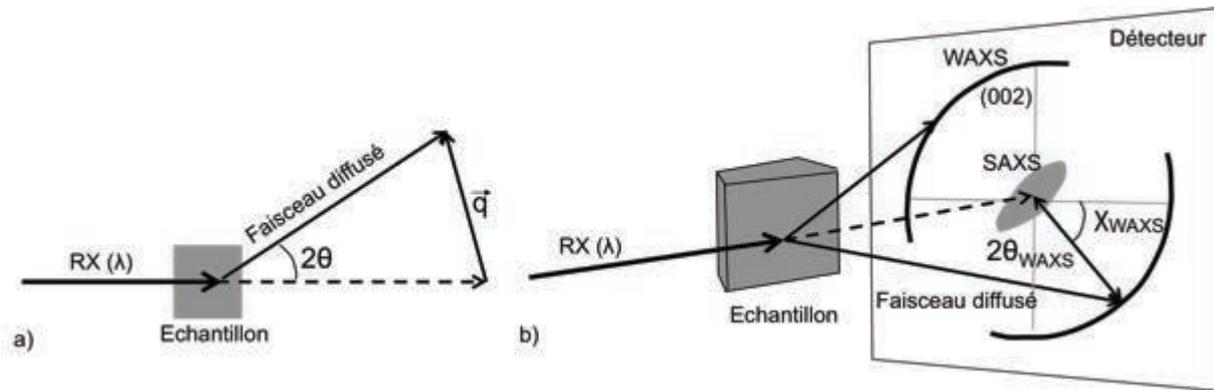


Fig. 72. Schéma du principe de la mesure SAXS/WAXS, a) diffusion élastique du faisceau de RX monochromatique incident de longueur d'onde λ par l'échantillon avec un angle 2θ et formant le vecteur de diffusion q et b) mesure simultanée SAXS/WAXS donnant aux petits angles le signal SAXS et aux grands angles le signal WAXS. L'angle de diffusion $2\theta_{WAXS}$, le vecteur de diffusion q_{WAXS} et l'angle polaire ou azimutal X sont indiqués. Schéma inspiré de Wagermaier 2006.

La mesure de l'intensité $I(q, \chi)$ du signal 2D SAXS permet le calcul des paramètres structuraux des particules d'HAP (taille, organisation et orientation). Le signal 2D SAXS obtenu doit être alors converti en une courbe 1D par l'intégration de $I(q, \chi)$ suivant q ou χ . Une intégration suivant χ est dite azimutale et donne accès à $I(q)$, qui intervient dans le calcul de l'épaisseur des particules. Une intégration suivant q est dite radiale et donne accès à $I(\chi)$, permettant le calcul de l'organisation des cristaux d'HAP et l'orientation de leur axe-c (Annexe 6).

Conditions expérimentales au Nanostar II, MPICI et à la ligne MySpot, BESSY

Les caractéristiques expérimentales des systèmes Nanostar II au MPICI (Fig. 73.) et de la ligne MySpot (Fig. 74.) sont résumées dans le Tableau 9. L'équipement Nanostar II au MPICI a été optimisé pour la mesure SAXS des os, la distance échantillon-détecteur est alors de 620 mm. La mesure SAXS/WAXS à la MySPot nécessite une distance échantillon-détecteur plus petite pour permettre l'analyse WAXS. Un compromis est alors trouvé entre les deux types de diffusion et une distance d'environ 300 mm est choisie. Le traitement des données nécessite une calibration exacte de cette distance et des coordonnées du centre du détecteur. Cette calibration est faite par la mesure préalable de la diffusion du biphénate d'argent ($AgBh$). L'échantillon est placé sur un porte-échantillons motorisé qui permet aux sections fines d'être scannées. Afin de procéder ultérieurement à une analyse quantitative des paramètres structuraux, plusieurs signaux parasites mesurés lors de l'analyse doivent être évalués pour corriger l'intensité mesurée lors du traitement des données. Ils concernent les différents bruits de fond, l'intensité de départ et la décroissance du faisceau au cours de l'analyse lorsque le

synchrotron ne fonctionnait pas encore en mode « top-up » c'est-à-dire en une injection continue. L'épaisseur de l'échantillon joue également un rôle sur la mesure. En effet, une partie de l'intensité incidente du faisceau est transmise à travers l'échantillon et doit également être mesurée pour être ensuite soustraite à l'intensité mesurée.

Tableau 9. Comparaison des conditions expérimentales au Nanostar II (MPICI) et à la MySpot (BESSY).

Equipement	Nanostar II	MySpot
Mesure	SAXS	SAXS/WAXS
Taille du faisceau (μm)	200	10
Epaisseur échantillon (μm)	150	90-100
Distance Echantillon-Détecteur (mm)	620	300
Détecteur	HiStar	MARCCD
Nombre de pixels	3072x3072	1024x1024
Taille des pixels (μm)	105,26	73,242
Longueur d'onde (\AA)	1,5418	0,8267
Pas (μm)	100-200	50-100
Temps de mesure	15 min	10-60 s

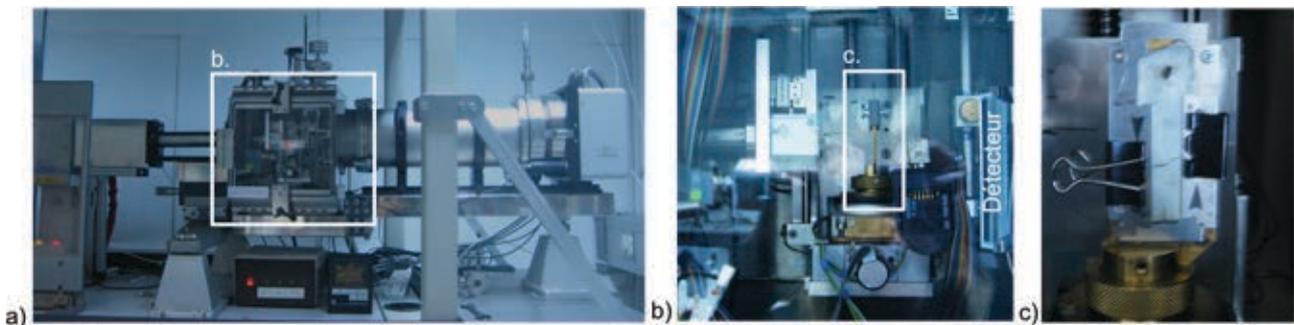


Fig. 73. Montage des analyses SAXS au laboratoire, a) vue d'ensemble du dispositif Nanostar II, b) chambre sous vide de mesures avec le détecteur et c) l'échantillon.

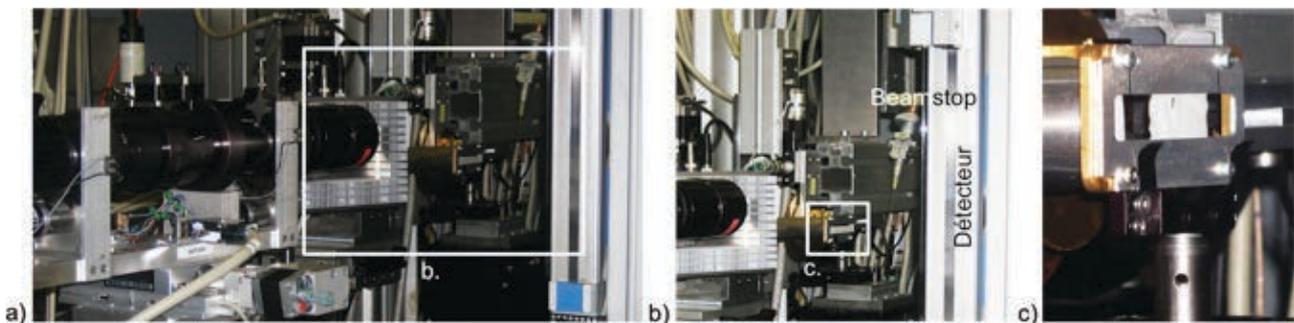


Fig. 74. Montage des analyses SAXS/WAXS au synchrotron BESSY, a) vue d'ensemble du dispositif de la MySpot, b) agencement du détecteur, du beamstop et c) de l'échantillon.

Traitement des données

Des profils et des cartographies de différentes tailles et de pas variables ont été mesurés pour chaque échantillon. Pour chaque pixel, une intensité $I(q, \chi)$ est enregistrée et est ensuite intégrée azimuthalement et radialement avec le logiciel Autofit (Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany) faisant intervenir le logiciel Fit2D (Hammersley 1997). Les logiciels Autofit et pySAXSlib (Gourier *et al.* 2010) permettent ensuite le calcul de T, et Autofit celui de ρ (organisation) et χ (orientation) des particules d'HAP.

Détermination de T. Le paramètre T est le rapport entre le volume minéral et la surface minérale. Ainsi, le calcul de T est indépendant de la forme cristalline des particules d'HAP et correspond à la plus petite dimension des particules (Fratzl *et al.* 1991, Fratzl *et al.* 1992). Les particules d'HAP de l'ivoire, sont comme pour l'os, vraisemblablement de fines plaquettes. Le paramètre T représente donc l'épaisseur de ces particules. Son calcul est régi par plusieurs lois détaillées en Annexe 6.

Détermination de ρ et χ . La forme du signal SAXS donne une première information sur l'organisation des particules d'HAP par rapport à l'orientation de l'échantillon analysé. La forme du signal renseigne sur la nature isotrope ou anisotrope de la diffusion des cristaux d'HAP. Une figure de diffusion circulaire (Fig. 75. a)) indique une organisation isotrope alors qu'une figure de diffraction aplatie est signe d'une certaine organisation des particules d'HAP présentant une orientation préférentielle (Fig. 75. b)). Ces considérations dépendent de l'orientation de l'échantillon analysé devant le détecteur. Ainsi, une distribution isotrope peut être due à des particules non organisées dans le plan de l'analyse ou des particules dont l'axe-c est en dehors du plan d'analyse.

L'évaluation de l'organisation et de l'orientation prédominantes (si l'organisation n'est pas nulle) des cristaux d'HAP du volume de l'échantillon analysé peut être déterminée par l'intégration radiale de $I(q, \chi)$ en $I(\chi)$ (Fratzl *et al.* 1991 et 1992). Les paramètres ρ et χ sont obtenus, ρ représente le degré d'organisation des cristaux HAP ($\rho = 0\%$: non organisé, $\rho=100\%$: parfaitement organisé) et χ l'orientation de l'axe-c des particules d'HAP (Fig. 74. c)).

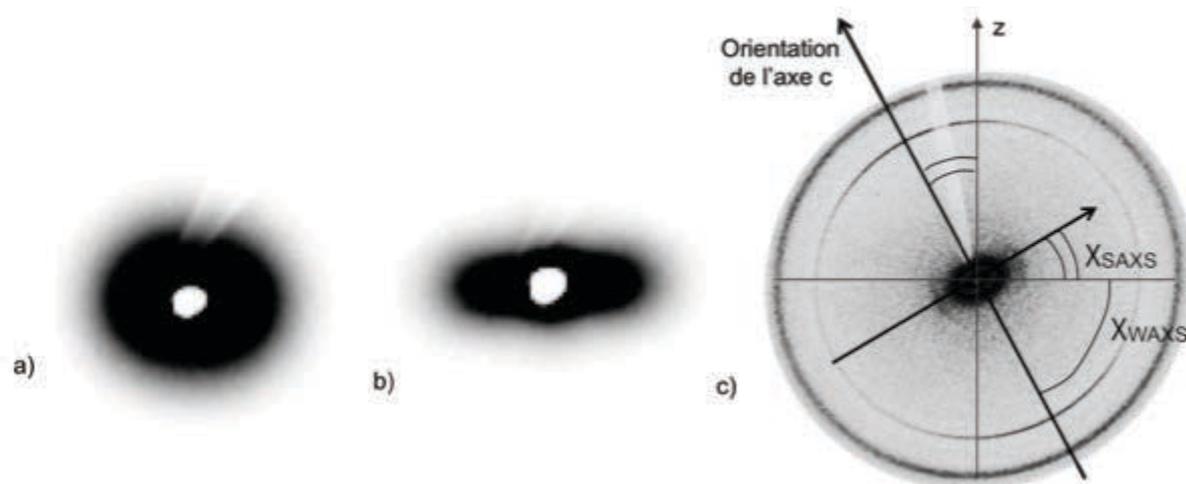


Fig. 75. Forme du signal SAXS de l'ivoire d'éléphant moderne a) de cristaux d'HAP non organisés ou avec l'axe-c des particules d'HAP hors du plan, b) de cristaux d'HAP organisés suivant une orientation préférentielle et c) distributions de l'intensité de diffusion des signaux SAXS et WAXS.

6.2.3.3. MySpot vs. Nanostar II, Autofit vs. pySAXSlib

Les valeurs de T obtenues avec les deux méthodes de mesure et les deux logiciels de traitement des données sont comparées pour l'échantillon d'ivoire moderne MI_EL_2.

Nous comparons tout d'abord les mesures effectuées en laboratoire et celles réalisées au synchrotron. Le traitement des données a été réalisé avec le même logiciel (Autofit). Les valeurs de T obtenues avec le Nanostar II sont légèrement supérieures à celles obtenues avec la ligne MySpot ($T_{\text{Autofit Nanostar}} : 2,6 \pm 0,3 \text{ nm}$ $T_{\text{autofit Myspot}} : 2,2 \pm 0,3 \text{ nm}$) (Fig. 76.). Bien qu'appartenant à la même section transverse et réalisées l'une à côté de l'autre, les coupes fines analysées en laboratoire au Nanostar II et à BESSY ne sont pas exactement les mêmes. Ainsi, des différences entre les paramètres T d'une mesure à l'autre peuvent être observées du simple fait de cette différence de section.

Le traitement des données de la mesure d'un même profil au synchrotron avec les logiciels Autofit et pySAXSlib donnent des valeurs de T très similaires. Sur l'ensemble du profil $T_{\text{autofit Myspot}} : 2,2 \pm 0,3$ et $T_{\text{pySAXSlib Myspot}} : 2,3 \text{ nm} \pm 0,3$ (Fig. 76.).

Nous pouvons donc affirmer que les deux logiciels donnent les mêmes résultats. PySAXSlib a été préféré, du fait de sa rapidité de calcul, pour l'analyse en routine du paramètre T pour les profils et les cartographies des échantillons. Les paramètres ρ et χ ont été calculés avec Autofit, son calcul n'étant pour l'instant pas possible avec pySAXSlib.

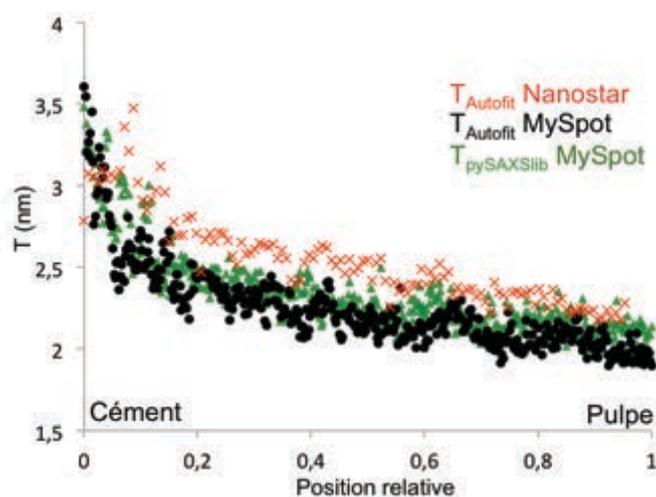


Fig. 76. Comparaison des valeurs de T obtenues pour le profil de l'ivoire moderne MI_EL_2 à partir des mesures effectuées en laboratoire avec le Nanostar II et traitées avec le logiciel Autofit (en rouge), mesures à la MySpot au synchrotron traité par Autofit (en noir) et par pySAXSlib (en vert).

6.2.4. Profil et imagerie chimique élémentaire quantitatifs

L'analyse simultanée PIXE-EBS à AGLAE décrite pour l'analyse des objets en ivoire est identique à celle des sections épaisses des défenses d'ivoire modernes et archéologiques. Des profils du cément à la pulpe ainsi que des cartographies ont été réalisées.

6.2.4.1. Traitements des données PIXE

Le traitement des données des mesures PIXE permet d'obtenir des profils et des cartographies des éléments majeurs, mineurs et traces, et ce quantitativement. Ce traitement est le même que celui employé pour les données des objets en ivoire, hormis un seul paramètre : l'élément « pivot » Fe n'est pas satisfaisant dans ce cas. En effet, l'ivoire des défenses modernes et archéologiques ne contient pas suffisamment de Fe pour en faire un bon élément « pivot ». L'utilisation du Fe conduit, dans le cas de l'ivoire des défenses, à de mauvaises quantifications du Sr, qui est souvent surestimé. Il est alors nécessaire de sommer plusieurs pixels pour augmenter le nombre de coups et/ou de changer d'élément pivot. L'élément Ca, présent en grande quantité dans l'ivoire est alors choisi pour le calcul des traces.

6.2.4.2. Traitements des données EBS

Le logiciel de prédilection de traitement SIMNRA pour les analyses EBS ne permet pas l'analyse en routine d'un nombre considérable de spectres. Or, nous cherchons ici à évaluer la quantité de carbone détectée sur les profils, pixel par pixel. Afin de réaliser l'analyse

quantitative point par point des profils et des cartographies en routine, le logiciel PyMca a été utilisé (Pichon *et al.* 2010). Ce programme a été créé pour l'analyse des spectres FX (Solé *et al.* 2007). Cependant, il peut également être utilisé pour quantifier le nombre de coups des ROI définies pour n'importe quel type de spectre grâce à la fonction ROI_imaging de PyMca.

La Fig. 77. a) montre un spectre EBS classique de l'ivoire moderne avec les fronts avant (de la droite vers la gauche) de Ca, P, O, N et C. Nous avons vu que le spectre EBS correspond aux pertes d'énergie de chaque élément dans la matrice, additionnées aux précédentes. Ainsi la ROI sous le front de N correspond à la somme des pertes d'énergie de N et de tous les éléments plus lourds que N c'est-à-dire O, Ca et P (Fig. 77. b)). Il en va de même pour C. Ainsi, la ROI de C, indiquant sa perte d'énergie, peut d'être déterminée par $ROI(C) = ROI(C+N+O+Ca+P) - ROI(N+O+Ca+P)$. Par une normalisation du nombre de coups de la ROI de C par la dose/mm² pour chaque profil, il nous est permis de comparer relativement la quantité de C d'un échantillon à l'autre le long des profils du ciment à la pulpe.

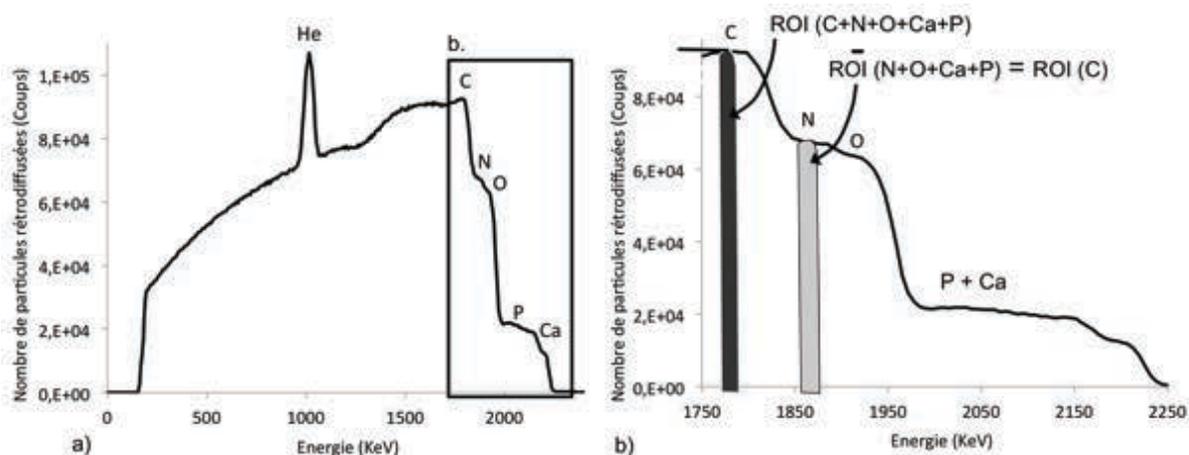


Fig. 77. Traitement semi-quantitatif des données EBS a) Spectre EBS d'un échantillon d'ivoire d'éléphant et b) procédure d'extraction de la ROI (C) avec PyMca.

6.3. Traitement de données supplémentaires

6.3.1. Analyse d'image

Les analyses d'image concernent principalement les micrographies optiques et électroniques. Elles ont été réalisées à l'aide du logiciel ImageJ (rsbweb.nih.gov/ij/). Après une mise à l'échelle de chaque micrographie, plusieurs types de mesures ont été effectués. Les angles de Schreger des sections transverses polies à 1 µm ainsi que les valeurs de gris et les distances intertubulaires des plans (RT) et (RL) ont été déterminés. La taille et la densité des tubules des plans (TL) fracturés ont été mesurées. La courbure des défenses a également été calculée avec ImageJ.

6.3.2. Modélisation

La modélisation en 3D d'un réseau de tubules en accord avec les données expérimentales mesurées a été réalisée avec le logiciel Rhinoceros (version 4 SR09) et le plugin Grasshoper (version 0-0-0061). Des coupes virtuelles ont été réalisées à travers le réseau de tubules pour simuler au mieux les observations expérimentales sur les sections (RL) et (RT).

6.3.3. Représentation des données

Une fois les traitements de données PIXE, RBS-EBS et SAXS/WAXS réalisés, la visualisation des cartographies élémentaires quantitatives ou des paramètres structuraux ainsi que les histogrammes associés ont été réalisés avec le logiciel R (<http://www.r-project.org/>).

6.3.4. Analyse des séries temporelles

Les mesures effectuées sur les profils du ciment à la pulpe peuvent être assimilées à des séries temporelles. En effet, l'état actuel du matériau est le fruit de processus de croissance ayant lieu dans le temps. Les variations de la composition chimique et des paramètres structuraux observées le long des profils sont donc fonction du temps.

Nous verrons que ces variations montrent très souvent une tendance générale et une composante qui semble périodique et que nous voulons quantifier. Grâce au logiciel R, il est possible de paramétrer ces séries temporelles pour procéder ensuite à plusieurs opérations.

Dans un premier temps, chaque profil a été décomposé en une tendance générale et en une composante périodique grâce au calcul des moyennes glissantes de différents degrés. Une fois la composante périodique extraite, une analyse par Transformée de Fourier Discrète (TFD) a ensuite permis d'identifier la période des différentes variations chimiques et structurales. La TFD est en générale utilisée pour l'étude des séries temporelles (ou chronologiques). Elle permet d'évaluer une représentation spectrale discrète d'un signal discret sur une fenêtre de temps finie.

La corrélation entre les différentes données acquises a été également réalisée avec R. En effet, les analyses élémentaires, les analyses des paramètres structuraux et la mesure optique de la fréquence des lignes de croissance n'ont pu être réalisées exactement au même pas. Afin de comparer ces séries, il a donc été nécessaire de tout d'abord les mettre au même pas par des approximations linéaires effectuées avec R. Puis, l'évaluation des corrélations a été effectuée par une régression linéaire et la détermination des coefficients de corrélation R^2 .

Chapitre 7. L'ivoire d'éléphant moderne - Résultats et discussion

L'ivoire d'éléphant moderne a été étudié afin de constituer un référentiel exploitable pour l'étude des objets archéologiques. Cependant, peu de recherches ont été menées sur la caractérisation de l'ultrastructure en trois dimensions (3D) et de la composition chimique de ce matériau. L'ultrastructure et les distributions spatiales de la composition chimique des matériaux biologiques, parmi lesquels figure l'ivoire d'éléphant, renseignent sur les processus de leur formation et sur leur fonction. Il s'est donc révélé très intéressant et important de consacrer une des parties de cette thèse à l'étude détaillée de l'ivoire moderne d'éléphant, d'un point de vue structural et chimique. L'ivoire d'éléphant présente une structure hiérarchisée hétérogène. Sa caractérisation nécessite donc des analyses hautement résolues sur l'ensemble du matériau. Les hétérogénéités contrôlées sont à l'origine de la résistance mécanique des matériaux. Avec le temps, l'homogénéisation de la structure et de la composition chimique les fragilise.

L'étude des matériaux biologiques est spécifique et peut être abordée de différentes manières. Nous choisissons une approche basée sur un matériau déjà formé et ayant « vécu » pour remonter aux processus de sa formation. Nous n'avons néanmoins pas la prétention de proposer dans le détail les mécanismes de minéralisation et de maturation de l'ivoire d'éléphant au moyen de la stratégie analytique mise en place. Cependant, les caractérisations chimique, structurale et morphologique précises des particules d'HAP, des fibres de collagène et du réseau tubulaire en 3D nous permettent d'apporter des données expérimentales essentielles. Ces informations renseignent sur les processus de formation et serviront de référence pour l'étude des ivoires archéologiques mais également pour des travaux à portée biologique.

Les trois défenses d'éléphant modernes sont ici étudiées. Nous présentons en premier lieu les variations de la composition chimique, mesurées par les analyses PIXE et celles des paramètres structuraux que sont l'épaisseur et l'organisation des particules d'HAP déterminées par les mesures SAXS. Nous tentons d'établir des corrélations entre la composition chimique et les épaisseurs des cristaux d'HAP pour avancer des hypothèses quant aux mécanismes de minéralisation et de maturation de l'ivoire.

Dans un second temps, la microstructure de l'ivoire est considérée. L'orientation des fibres de collagène minéralisées (MCF : « mineralised collagen fibers ») est tout d'abord étudiée et un modèle en 3D du ciment à la pulpe est proposé grâce aux résultats des analyses SAXS et les observations en microscopie optique à lumière polarisée. Finalement, un modèle 3D de

l'organisation des tubules, basé sur l'observation macroscopique du motif de Schreger et microscopique des tubules dans les différents plans, fait l'objet d'une publication qui permet d'apporter des informations quant à la croissance conique des défenses d'éléphant : *Albéric et al. 2014, en préparation.*

7.1. Composition chimique et paramètres structuraux

7.1.1. Prévision des variations chimiques et structurales du ciment à la pulpe

Nous choisissons d'étudier les variations chimiques et structurales du ciment vers la pulpe car l'ivoire d'éléphant croît de façon centripète. Les cônes de dentine formés sont déposés les uns dans les autres. La dentine extérieure (près du ciment) est donc la première formée par une première minéralisation de la prédentine, puis la première à être sujette aux phénomènes d'achèvement de la minéralisation appelés également deuxième minéralisation, calcification ou maturation. Les phénomènes de minéralisation et de maturation se succèdent dans le temps (Fig. 78.). Ces phénomènes sont l'augmentation de la taille des cristaux d'HAP et les changements de la composition chimique de la phase minérale. La distinction entre minéralisation et maturation réside dans les stades d'achèvement de ces phénomènes dans le temps.

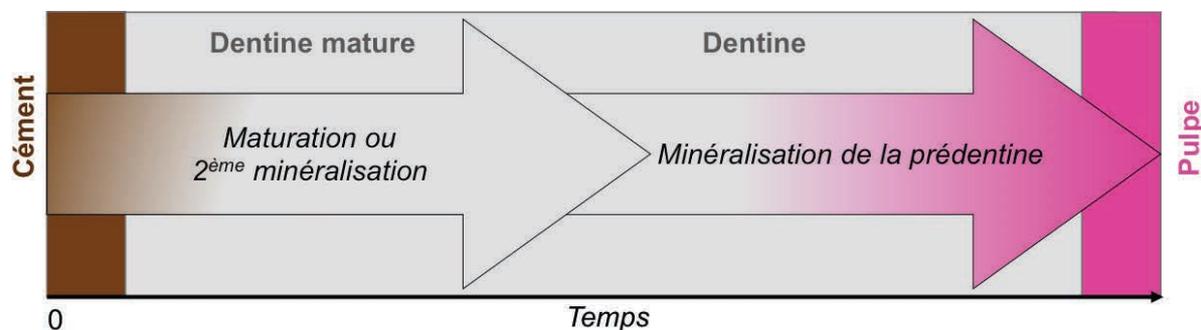


Fig. 78. Schéma montrant la succession des phénomènes de minéralisation et de maturation dans le temps du ciment à la pulpe.

Les mécanismes de minéralisation peuvent être périodiques et sont les premiers à avoir lieu alors que les phénomènes de maturation sont plus longs et plus continus (Avery *et al.* 1961). Ces derniers peuvent par ailleurs être responsables de gradients chimiques (concentrations en Ca, P et Mg) et structuraux (épaisseurs et organisations des particules d'HAP) au sein des matériaux. Une fois le matériau porté à maturation, ces gradients disparaissent (Verdelis *et al.* 2003). Cependant, ceux-ci peuvent également être directement établis lors de la synthèse de la dentine et non pendant les phénomènes de maturation. En effet, l'éléphant peut tout à fait produire de l'ivoire avec une composition légèrement différente en fonction de son âge mais

qui reste inchangée avec le temps. L'origine des gradients structuraux et chimiques que nous observerons par la suite au sein de l'ivoire est donc difficilement identifiable.

Néanmoins, afin de discuter nos résultats, nous mettons de côté la stabilité de ces gradients dans le temps et choisissons, dans un premier temps, d'attribuer les phénomènes de minéralisation aux variations périodiques puis dans un second temps, d'allouer les phénomènes de maturation aux gradients du ciment à la pulpe.

La Fig. 79. résume schématiquement les différents types de profils attendus pour un marqueur chimique ou structural quelconque (X) lors des phénomènes de minéralisation et de maturation. Le profil 1 montre les variations périodiques instaurées lors de la minéralisation, les profils 2 à 4 schématisent les gradients obtenus lors des processus de maturation et le profil 5 représente l'achèvement de la maturation.

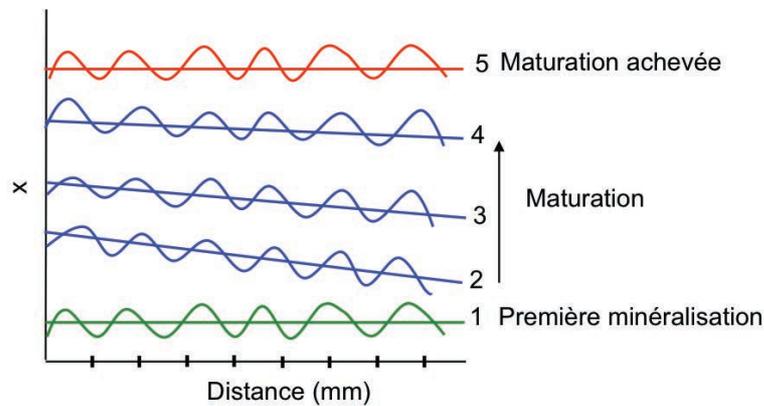


Fig. 79. Représentation schématique de l'allure des profils chimiques attendus.

7.1.2. Variations de la composition chimique du cément à la pulpe

La composition chimique de l'ivoire moderne a été déterminée quantitativement par la méthode PIXE.

Nous rappelons que l'ivoire d'éléphant moderne est constitué à 70 % massique d'une phase minérale, les particules d'HAP enrichies en Mg avec d'éventuelles impuretés comme Na, K, Cl et Sr et d'une phase organique à 20 % massique essentiellement composée de collagène de type I, les 10 % massique restants étant de l'eau. L'élément majoritaire du collagène est le carbone (C). Cependant, il est trop léger pour être détecté par la méthode PIXE. Nous verrons que la méthode EBS permet d'estimer les teneurs en C de façon semi-quantitative. De plus, le C détecté par EBS provient à la fois du collagène et des éventuelles carbonatations dans l'ivoire. Dans notre cas, le C n'est donc pas un élément satisfaisant pour tracer le collagène. Au contraire, le soufre (S) est un élément intervenant dans la composition du collagène (la méthionine, (Raubenheimer 1999)) et détectable par la méthode PIXE.

Nous nous intéressons donc aux variations de la composition chimique du cément à la pulpe des éléments Ca, P, Mg, Na, K, Cl, Sr et S. Les profils et les cartographies chimiques présentés dans cette partie ont été réalisés avec des pas de 100 à 240 μm .

7.1.2.1. Profils chimiques du cément à la pulpe

Les éléments majeurs et mineurs

Valeurs moyennes. Nous commençons par rapporter les valeurs moyennes en Ca, P et Mg calculées à partir des profils des trois échantillons d'ivoire moderne. Les concentrations en Ca, P et Mg varient légèrement d'un échantillon à l'autre. Elles sont respectivement de 32,9 % massique, 19,7 % massique et 4 % massique pour MI_EL_1, 32,7 % massique, 18,9 % massique et 4,1 % massique pour MI_EL_2 et 33,7 % massique, 19,4 % massique et 3,3 % massique pour MI_EL_3.

Profils. Les profils en Ca, P et Mg pour les échantillons d'ivoire moderne MI_EL_2 et MI_EL_3 sont présentés dans la Fig. 80. et ceux de MI_EL_1 figurent dans l'Annexe 7. Les profils ont été réalisés sur les sections transverses (Q) et longitudinales (L). Aucune différence de composition chimique n'a pu être identifiée entre les deux plans. Ainsi, nous présentons ici les profils pour les sections longitudinales (L).

Les tendances générales des profils des concentrations en Ca, P et Mg sont très similaires pour les trois échantillons. Nous décrivons celles de MI_EL_2 et MI_EL_3.

Les concentrations en Ca diminuent du cément à la pulpe. La diminution en Ca est importante dans la dentine extérieure puis ralentie pour les deux échantillons. Pour MI_EL_3, les concentrations en Ca augmentent de nouveau près de la pulpe. Ce phénomène a déjà été observé dans les incisives des rats (Balter et Reynard 2008). Les profils des concentrations en P et Mg présentent les mêmes tendances. Les concentrations en P et Mg augmentent rapidement près du cément puis se stabilisent dans le reste de la dentine tout en présentant un palier croissant. Pour l'échantillon MI_EL_3, à l'instar de la reprise de l'augmentation importante en Ca près de la pulpe, les teneurs en Mg et P chutent.

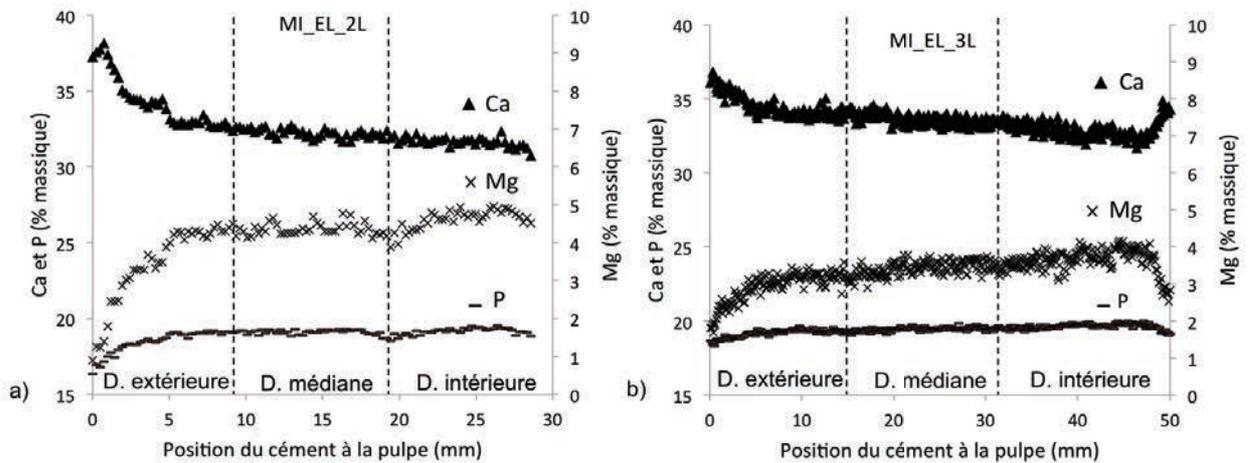


Fig. 80. Profils des concentrations des éléments majeurs Ca et P et mineur Mg en % massique du cément à la pulpe pour a) l'échantillon moderne MI_EL_2L et b) l'échantillon moderne MI_EL_3L.

Rapports. Les rapports Ca/P et (Ca+Mg)/P ont été utilisés dans la littérature pour étudier les incorporations de Mg dans des hydroxyapatites carbonatées qui se traduisent généralement par des substitutions de Ca^{2+} à Mg^{2+} (Mayer *et al.* 1997). Les rapports (Ca+Mg)/P molaires sont calculés selon :

$$\frac{\text{Ca} + \text{Mg}}{\text{P}} \text{ molaire} = \frac{w_{\text{Ca}}/m_{\text{Ca}} + w_{\text{Mg}}/m_{\text{Mg}}}{w_{\text{P}}/m_{\text{P}}}$$

avec w_{Ca} , w_{Mg} et w_{P} les % massiques de Ca, Mg et P et $m_{\text{Ca}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$, $m_{\text{Mg}} = 24 \text{ g.mol}^{-1}$ et $m_{\text{P}} = 31 \text{ g.mol}^{-1}$, leurs masses molaires respectives.

Les rapports moyens Ca/P massiques et (Ca+Mg)/P molaires sont calculés pour la dentine médiane des trois échantillons d'ivoire moderne (Tableau 10.).

Tableau 10. Rapports Ca/P massiques, (Ca+Mg)/P et Mg/(Ca+Mg) molaires pour la dentine médiane des trois échantillons d'ivoire moderne.

Echantillons	Mg (% massique)	Ca/P massique	(Ca+Mg)/P molaire	Mg/(Ca+ Mg) molaire
MI_EL_1	4,1± 0,2	1,66	1,55	0,11
MI_EL_2	4,5 ± 0,2	1,69	1,61	0,12
MI_EL_3	3,4 ± 0,2	1,73	1,57	0,09

Les rapports Ca/P massiques des échantillons modernes d'ivoire d'éléphant à notre disposition sont similaires à ceux de la littérature (Raubenheimer *et al.* 1998, Singh *et al.* 2006).

Les rapports Ca/P massiques de la dentine, de l'os et des bois de cervidé sont compris entre 2,1 et 2,5 (Elliot 2002, Chen *et al.* 2009). L'ivoire d'éléphant semble donc présenter moins de carbonatations que les autres matériaux osseux et/ou moins de Ca probablement partiellement remplacés par le Mg. En effet, les rapports Ca/P massiques diminuent lorsque le % massique du Mg augmente (Tableau 10).

De plus, les rapports (Ca+Mg)/P molaires sont proches du rapport Ca/P de l'HAP pure (1,67), indiquant une très forte probabilité d'incorporation du Mg au sein de l'HAP par rapport à une simple adsorption de ce dernier à la surface des cristaux d'HAP (Mayer *et al.* 1997). Le degré de substitution de Mg à Ca peut être évalué par les rapports Mg/(Ca+Mg). Le degré moyen est de 0,1 pour les trois échantillons. La similitude des rapports (Ca+Mg)/P molaires à celui de l'HAP pure indique également qu'aucune, ou très peu de carbonatation, n'est observée dans l'ivoire d'éléphant moderne.

Corrélations. Les coefficients de corrélation issus des régressions linéaires réalisées entre les concentrations en Ca et en P ainsi qu'entre les concentrations en Ca et en Mg sur l'ensemble des profils pour les trois échantillons modernes ont été calculés (Tableau 10.).

Tableau 11. Coefficients de corrélation R^2 issus des régressions linéaires entre les concentrations en Ca et en P ainsi qu'entre les concentrations en Ca et en Mg. Le signe (-) ou (+) devant les coefficients indique si la corrélation est positive ou négative.

Coefficients R^2	R^2 (Ca,P)	R^2 (Ca,Mg)
MI_EL_1	(-) 0,84	(-) 0,88
MI_EL_2	(-) 0,80	(-) 0,92
MI_EL_3	(-) 0,87	(-) 0,8

Ces coefficients sont signes d'anti-corrélations entre les concentrations en Ca et en Mg et celles en Ca et en P ($R^2_{\text{moyen}} = 0,8$ et $0,9$ respectivement). L'anti-corrélation entre les teneurs en Ca et Mg confirme l'incorporation de Mg au réseau d'HAP sous la forme de substitutions de Mg^{2+} à Ca^{2+} . Ces dernières seraient par ailleurs simultanées aux substitutions de CO_3^{2-} à PO_4^{3-} .

Les équations des droites des régressions linéaires entre les concentrations en Ca et Mg et entre les teneurs en Ca et en P (Tableau 13.) permettent de quantifier les échanges massiques entre ces éléments. Les échanges molaires ne peuvent néanmoins pas être quantifiés car la formule stœchiométrie de l'ivoire d'éléphant nous est inconnue.

Les équations des droites sont très similaires d'un échantillon moderne à l'autre. Nous considérons les relations moyennes massiques : $\text{Ca} = (-) 1,9 \text{ Mg}$ et $\text{Ca} = (-) 2,7 \text{ P}$. Ainsi, un échange de 1 % massique de Ca^{2+} pour 0,53 % massique de Mg est accompagné d'un échange de 0,37 % massique de PO_4^{3-} .

Tableau 12. Equations des droites des régressions linéaires en pourcentage massique.

Régressions	Ca =f(P)	Ca = f(Mg)
MI_EL_1	Ca = -2,7P + 87	Ca = -2Mg + 41
MI_EL_2	Ca = -2,46P + 79	Ca = -1,8Mg + 40
MI_EL_3	Ca = -2,8P + 88	Ca = -1,9 Mg + 40

Les éléments traces

Valeurs moyennes. Nous nous intéressons à présent à la distribution des éléments traces Na, K, Cl et S le long des profils du cément à la pulpe. Les profils pour les échantillons MI_EL_2 et MI_EL_3 sont présentés Fig. 81. et ceux de MI_EL_1 figurent dans l'Annexe 7. Les moyennes des éléments sur l'ensemble de chaque profil sont également indiquées dans le Tableau 11.

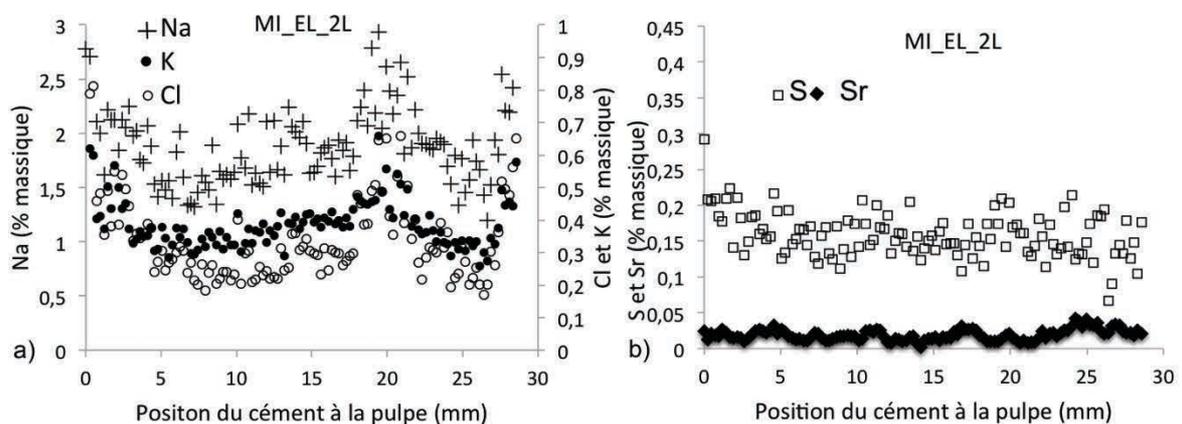
L'échantillon moderne MI_EL_1 est celui qui présente le moins d'impuretés (Cl, K et Na) à part pour Sr. Le Sr est révélateur de l'alimentation des animaux. Concernant les quantités de Sr, les ivoires MI_EL_1 et MI_EL_3 sont les plus proches avec des concentrations plus élevées que celles de l'échantillon MI_EL_2. Ceci est en accord avec notre hypothèse concernant l'origine des éléphants auxquels auraient appartenus ces défenses (MI_EL_1 et 3 : éléphant d'Afrique de savane et MI_EL_2 : éléphant d'Afrique de forêt). L'élément S permet de tracer le collagène, il est présent en plus grande quantité pour l'échantillon MI_EL_3.

Tableau 13. Moyennes des concentrations élémentaires des traces en % massique (en gras) avec les écarts types (entre parenthèses) des trois échantillons modernes sur les profils du ciment à la pulpe.

	Na	S	Cl	K	Sr
MI_EL_1L	0,82 (0,11)	0,19 (0,03)	0,09 (0,03)	0,16 (0,03)	0,06 (0,01)
MI_EL_2L	1,90 (0,38)	0,16 (0,03)	0,35 (0,16)	0,39 (0,10)	0,02 (0,01)
MI_EL_3L	1,06 (0,18)	0,25 (0,05)	0,15 (0,06)	0,28 (0,07)	0,05 (0,01)

Profils. Les profils des concentrations en Na, Cl, K et Sr ne présentent pas de gradient particulier (Fig. 81.). Ces éléments proviennent probablement de l'alimentation des animaux. Leurs distributions spatiales au sein de la section dépendent alors directement de l'environnement de l'éléphant au cours de sa vie. Des composantes périodiques semblent être présentes le long des profils de Sr et seront analysées par la suite.

Les profils des teneurs en S sont également plats ce qui est en accord avec le fait que les concentrations des composés liés au collagène varient très peu pendant la maturation des tissus osseux (Verdelis *et al.* 2007).



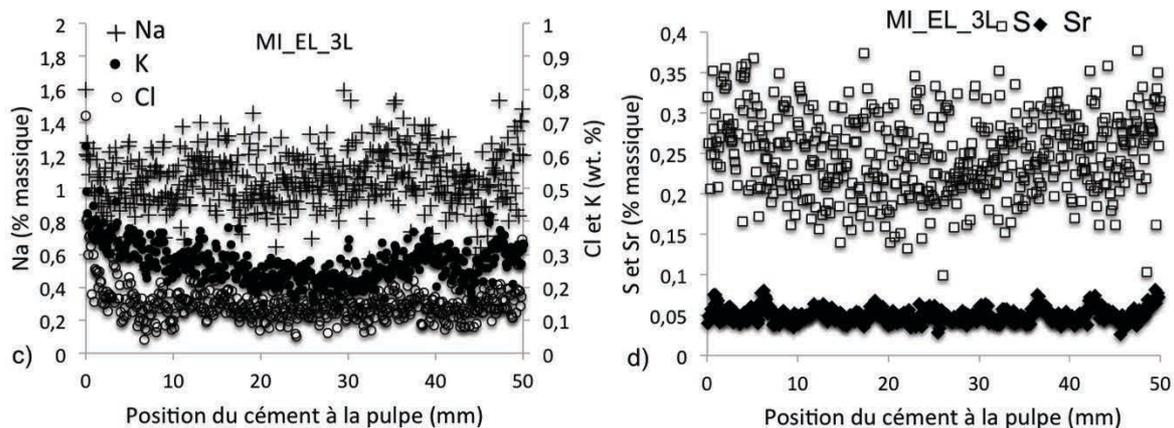


Fig. 81. Profils des concentrations des éléments traces du ciment à la pulpe de l'échantillon moderne MI_EL_2 des concentrations en a) Na, K et Cl, b) S et Sr et de l'échantillon moderne MI_EL_3 des concentrations en c) Na, K et Cl et d) S et Sr.

Corrélations. Les éléments traces Na, Cl, K et Sr ne participent pas directement aux phénomènes de maturation des particules d'HAP mais sont néanmoins présents. De faibles corrélations entre eux ont été révélées pour l'échantillon MI_EL_2 (Tableau 14.). Des corrélations positives sont observées entre Na et Cl et entre K et Cl. Ces éléments forment probablement des sels intégrés à la partie minérale de l'ivoire tout en étant extérieurs au réseau d'HAP.

Tableau 14. Coefficients de corrélation R^2 issus des régressions linéaires entre Cl et P, K et Cl, Na et Cl.

Coefficients R^2	$R^2(K,Cl)$	$R^2(Na,Cl)$
MI_EL_1	<0,5	<0,5
MI_EL_2	0,85	0,6
MI_EL_3	<0,5	<0,5

7.1.2.2. Phénomènes de minéralisation

Les profils décrits précédemment présentent des variations locales qui semblent régulières. Les phénomènes périodiques sont très présents dans la nature. La succession des lignes de croissance annuelle à intervalles réguliers à la surface des sections d'ivoire d'éléphant en sont un exemple. Elles sont le résultat des mécanismes de formation de la dentine au cours du temps. Les phénomènes périodiques sont attribués aux stades de minéralisation qui a lieu avant ceux de maturation.

Les corrélations entre les concentrations en Ca, P et Mg vues précédemment concernent à la fois les tendances générales (gradients) et les variations locales des profils. Ainsi, les variations locales des teneurs en Ca et en Mg sont également anti-corrélées, comme le sont celles en Ca et P. Les périodes des variations des concentrations en Ca, P et Mg sont donc les mêmes. Seule l'analyse des composantes périodiques des profils des teneurs en Ca et Sr est alors présentée, et ce pour les échantillons MI_EL_2 et MI_EL_3 (Fig. 82.).

L'analyse des composantes périodiques des profils chimiques en Ca et Sr a été réalisée par le calcul des transformées de Fourier discrètes (Fig. 82. g) et h)).

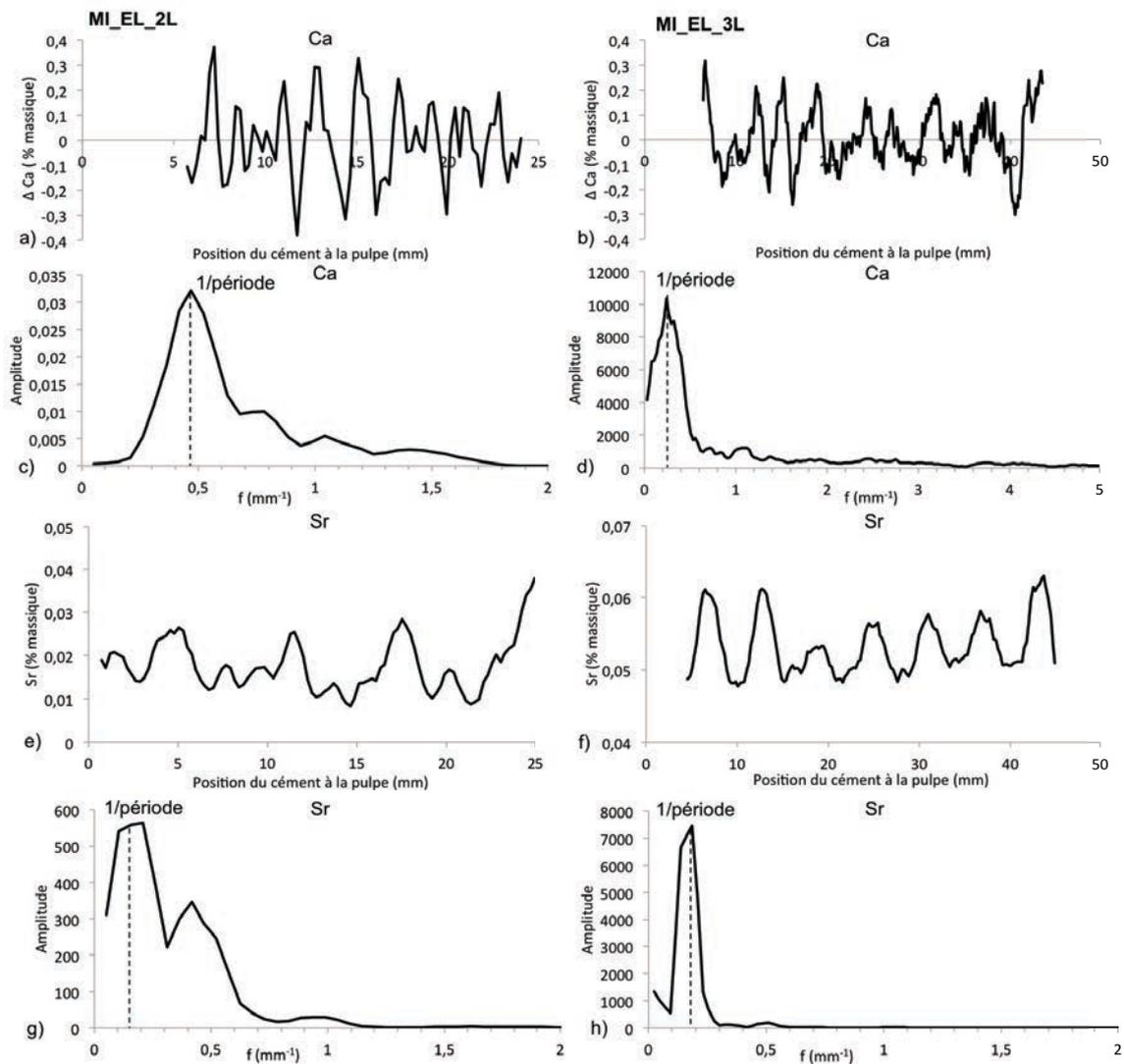


Fig. 82. Composantes périodiques et transformées de Fourier discrètes associées des profils en Ca et Sr des échantillons d'ivoire moderne MI_EL_2 et MI_EL_3. a) et b) composantes périodiques en Ca, c) et d) transformées de Fourier de Ca, e) et f) composantes périodiques de Sr et g) et h) transformées de Fourier de Sr.

Les transformées de Fourier discrètes montrent que les variations en Ca et Sr sont effectivement périodiques. Un maximum d'amplitude est facilement identifiable et correspond à la fréquence fondamentale de la fonction analysée pour tous les profils. Pour le profil en Sr de MI_EL_2, un harmonique est identifié en plus de la fréquence fondamentale. Celui-ci correspond à un phénomène périodique supplémentaire à une échelle inférieure. Les périodes associées aux fréquences fondamentales de chaque profil sont déterminées, présentées et comparées aux taux d'incrémentations annuelles pour les trois échantillons (Tableau 15.).

Tableau 15. Périodicité en mm et en mois pour les variations régulières de Ca, Mg, P et Sr pour les trois échantillons modernes.

Echantillons	Incrémentations (mm/an)	Période (mm)		Période (mois)	
		Ca, P, Mg	Sr	Ca, P, Mg	Sr
MI_EL_1	7,8	4	10	6	15
MI_EL_2	3,1	2	6	8	23
MI_EL_3	6,4	4	6	8	11

Les périodes des variations en Ca (anti-corrélées à celles de P et Mg) sont proches pour les trois échantillons modernes. Elles sont approximativement semestrielles pour l'échantillon MI_EL_1 et de 8 mois pour MI_EL_2 et MI_EL_3. Les trois défenses semblent donc présenter les mêmes phénomènes de minéralisation indépendamment de l'espèce de l'éléphant.

Concernant les oscillations en Sr, les périodes déterminées sont très grandes et correspondent certainement à des phénomènes périodiques de second ordre. Des fréquences plus petites peuvent être déterminées par les harmoniques. Elles sont alors de 4 mois pour les échantillons MI_EL_1 et MI_EL_2 et de 2 mois pour MI_EL_3. Ces composantes périodiques sont supposées refléter l'alimentation des animaux. Cette dernière semble être périodiquement riche en Sr pour les trois défenses.

Les variations locales anti-corrélées de Ca, Mg et P dont nous connaissons désormais la période permettent de préciser les mécanismes de minéralisation.

Lors des processus de minéralisation de la prédentine, la composition chimique de la solution dans laquelle se trouvent les ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} et Mg^{2+} est régulée par l'organisme. Il a été montré que des taux de Mg supérieurs à 55 ppm inhibent la nucléation et la croissance des particules d'HAP (Martin et Brown 1997). Nous pouvons donc imaginer qu'une première phase d'HAP pure est tout d'abord formée dans un milieu pauvre en Mg, puis que les

concentrations en Mg augmentent menant aux substitutions de Mg à Ca. L'organisme contrôle entre autres, les sur- ou sous-saturations de la solution et détermine la nature des phases qui précipitent pour former les premiers cristaux. Ces mécanismes sont sans doute à l'origine des variations locales périodiques des concentrations finales en Ca, P et Mg. La phase résultant des stades de minéralisation de la dentine de l'ivoire d'éléphant est alors un phosphate de calcium déficient en Ca, riche en Mg (jusqu'à 5 % massique) et présentant éventuellement de légères carbonatations.

7.1.2.3. Phénomènes de maturation

Gradients de la composition chimique de l'ivoire en fonction du temps

Les phénomènes de maturation sont responsables des changements de phase progressifs des cristaux d'HAP de l'ivoire d'éléphant. La phase minérale initialement riche en Mg, déficiente en Ca et légèrement carbonatée tend vers une phase riche en Ca, pauvre en Mg et fortement carbonatée au cours du temps.

Comme indiqué précédemment, nous supposons que les tendances générales des profils des concentrations en Ca, P et Mg sont dues aux phénomènes de maturation de l'ivoire au cours du temps.

Les profils mesurés du cément à la pulpe renseignent sur les gradients spatiaux des marqueurs chimiques. Afin d'étudier les gradients temporels, c'est-à-dire les variations dépendant du temps et non plus de la position de la mesure dans la dentine, nous considérons les taux de croissance annuelle mesurés dans le Chapitre 4 (6,4 mm/an pour MI_EL_1, 3,1 mm/an pour MI_EL_2 et 7,8 mm/an pour MI_EL_3).

Les rapports définis précédemment entre Ca, P et Mg ainsi que la somme (Ca+Mg) sont exprimés en fonction de l'âge de la dentine pour les trois sections des ivoires d'éléphant moderne. La somme (Ca+Mg) renseigne sur l'évolution du contenu minéral en fonction de l'âge de l'animal, c'est-à-dire sur les phénomènes de minéralisation au cours du temps, les rapports Mg/(Ca+Mg) indiquent les variations de degré de substitution de Mg à Ca et les rapports (Ca+Mg)/P permettent d'évaluer la stœchiométrie de la phase minérale de l'ivoire également en fonction du temps. Les résultats concernant l'échantillon MI_EL_2 sont présentés Fig. 83, les rapports des échantillons MI_EL_1 et MI_EL_3 figurent dans l'Annexe 7.

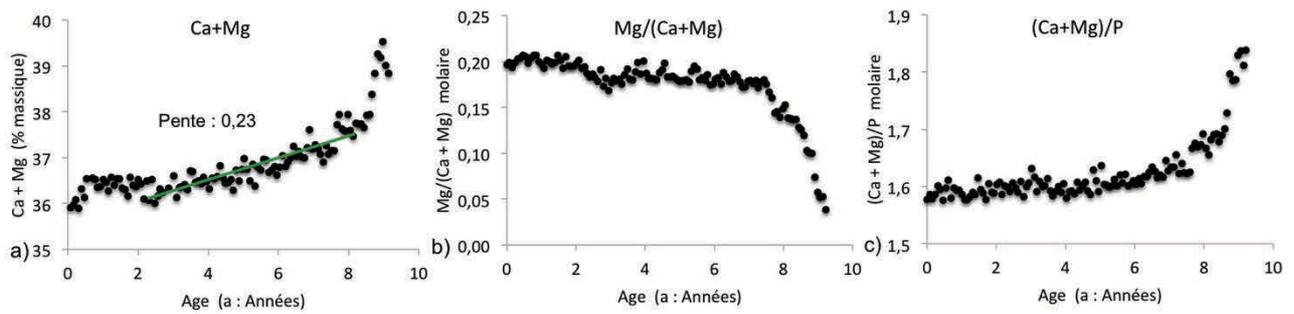


Fig. 83. a) Sommes (Ca+Mg) des concentrations massiques, b) rapports molaires $Mg/(Ca+Mg)$ et c) rapports molaires $(Ca + Mg)/P$ en fonction de l'âge de la dentine de l'échantillon MI_EL_2.

En fonction de l'âge de l'animal, l'ivoire est plus minéralisé (Ca+Mg augmente), les substitutions du Mg à Ca diminuent et la stœchiométrie de la phase minérale s'approche de celle de l'HAP pure. Pour l'échantillon MI_EL_2, au bout de 8 ans les rapports $(Ca + Mg)/P$ deviennent supérieurs à 1,67, indiquant de possibles carbonatations.

L'enrichissement en (Mg + Ca) indique une calcification du matériau durant sa maturation. Ce phénomène a largement été observé dans la littérature pour les matériaux osseux (Landis 1979, Arnold et Gaengler 2007). Les vitesses de maturation pour chaque échantillon peuvent être estimées par les pentes des gradients (Ca+Mg) au centre de la dentine. Elles sont très similaires d'un échantillon à l'autre (entre 0,15 et 0,23). Ainsi, les vitesses de maturation, d'un point de vue de la composition chimique, sont très proches pour les trois défenses indépendamment de leur espèce.

La diminution du nombre de substitutions de Mg à Ca est en accord avec l'appauvrissement en Mg observé pendant la maturation des tissus osseux comme la dentine humaine ou de rat (Quint *et al.* 1980, Steinfort *et al.* 1991 et Weissman *et al.* 1997). Weissman *et al.* (1997) ont montré que des régions initialement riches en Mg sont instables, entraînant la libération des Mg lors des phénomènes de maturation.

Homogénéisation locale de la composition chimique de l'ivoire en fonction du temps ?

Nous avons vu que les phénomènes de maturation modifient la composition chimique initiale de la phase minérale de l'ivoire au cours du temps. Ils sont également connus pour homogénéiser la composition chimique entraînant ainsi des fragilités au sein des matériaux.

Des cartographies chimiques et quantitatives ont été réalisées par PIXE à AGLAE afin d'évaluer la nature encore hétérogène ou déjà homogène des distributions chimiques en Ca, P et Mg des différentes parties des échantillons modernes. Les parties près du ciment, au centre

et près de la dentine sont considérées. Les cartographies sont de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ avec des pixels de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ afin d'avoir suffisamment d'intensité pour mener des analyses quantitatives. Les histogrammes correspondant à ses cartographies sont ensuite calculés (Fig. 84.) et les largeurs à mi hauteurs mesurées (FWHM) (Tableau 16.) afin de comparer la nature homogène ou hétérogène de chaque distribution.

Les résultats sont montrés pour l'échantillon MI_EL_2 dans les plans transverse (MI_EL_2Q) et longitudinal (MI_EL_2L). Nous rappelons que la dentine extérieure est la première formée et est donc la plus veille, puis la dentine médiane et enfin la dentine intérieure. Des distributions en Ca, P et Mg plus homogènes sont donc attendues pour la dentine extérieure.

Cependant, la majorité des histogrammes présentent des FWHM très similaires. L'échantillon d'ivoire moderne MI_EL_2 considéré ici ne semble donc pas être affecté par les phénomènes de maturation d'un point de vue de l'homogénéité des compositions chimiques. Même si les tendances générales des profils chimiques présentent des gradients caractéristiques d'une maturation en cours, les distributions chimiques locales restent assez hétérogènes ce qui permettrait au matériau d'être résistant dans le temps.

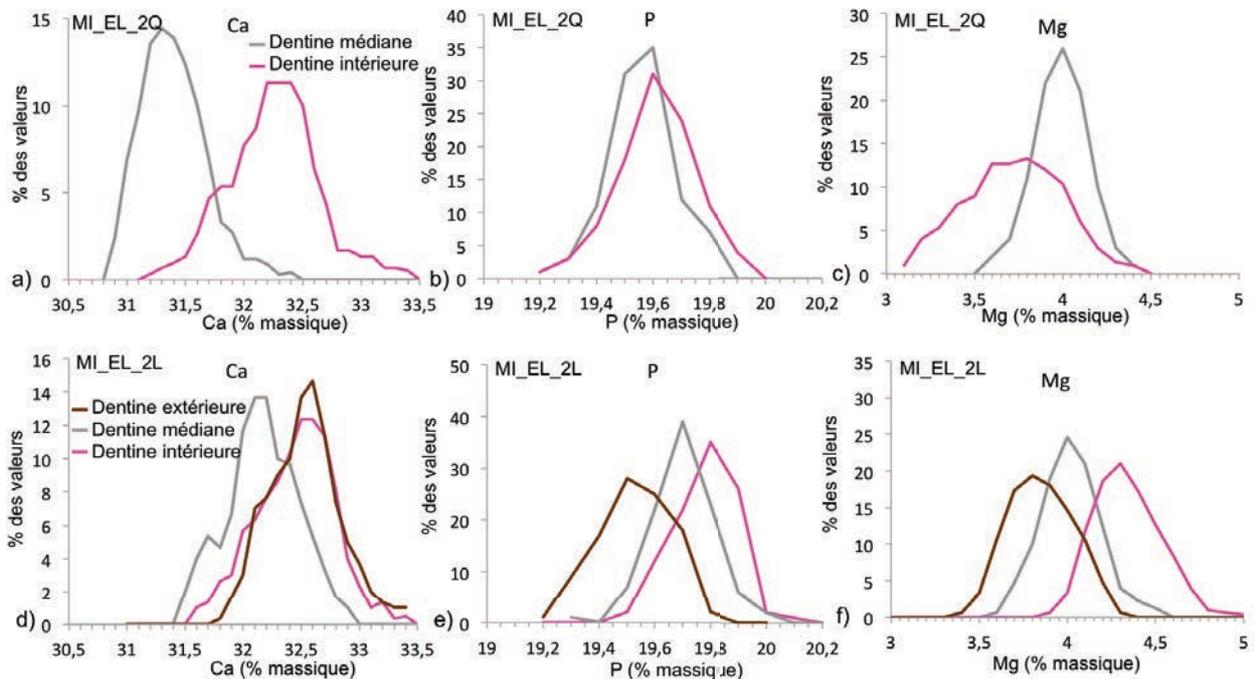


Fig. 84. Histogrammes issus des cartographies de la partie médiane et intérieure de la dentine de la section transverse MI_EL_2Q en a) Ca, b) P et c) Mg et histogrammes issus des cartographies de la partie extérieure, médiane et intérieure de la dentine de la section transverse MI_EL_2L en d) Ca, e) P et f) Mg.

Tableau 16. Largeurs à mi hauteurs (FWHM) des histogrammes de la Fig. 83.

FWHM (% massique)	MI_EL_2Q		MI_EL_2L		
	D. médiane	D. intérieure	D. extérieure	D. médiane	D. intérieure
Ca	0,55	0,60	0,50	0,45	0,65
P	0,26	0,30	0,40	0,38	0,30
Mg	0,40	0,75	0,42	0,25	0,40

7.1.3. Variations des paramètres structuraux du ciment à la pulpe

7.1.3.1. Phénomènes de maturation

Tendance générale des profils des épaisseurs des cristaux d'HAP du ciment à la pulpe

La taille, et par conséquent les épaisseurs des particules d'HAP, est en grande partie responsable des propriétés mécaniques des matériaux osseux. Des petits cristaux infèrent aux matériaux une grande dureté et une grande résistance à la déformation plastique (Tesch *et al.* 2001, Quin 2012, Jäger et Fratzl 2000).

Les épaisseurs des cristaux d'HAP des trois échantillons modernes ont été calculées grâce aux analyses SAXS en laboratoire et sous rayonnement synchrotron. Les profils SAXS ont été réalisés sur les sections longitudinales (plan (RL)) et transverses (plan (RT)). Les épaisseurs des particules d'HAP (T) le long de ces profils ont été calculées à l'aide des logiciels Autofit et pySAXSlib. Tous les résultats sont montrés en Annexe 8. Aucune différence notable n'a été observée d'un plan à l'autre ou d'un logiciel de traitement de données à l'autre, ainsi seul les profils de T des sections longitudinales analysées avec pySAXSlib sont considérés.

Les épaisseurs des cristaux d'HAP moyennes pour chaque profil sont de $2,2 \pm 0,3$ nm pour MI_EL_1, $2,3 \pm 0,3$ nm pour MI_EL_2 et $2,1 \pm 0,3$ nm pour MI_EL_3. Ces valeurs sont inférieures à celles de 3 à 5 nm rapportées dans la littérature et mesurées en MET (Cui *et al.* 1994a, Jantou-Morris *et al.* 2010). En ce qui concerne les os, il a déjà été remarqué que des épaisseurs des particules d'HAP plus faibles étaient obtenues par SAXS par rapport à celles mesurées en MET (Palmer *et al.* 2008). Les épaisseurs des cristaux d'apatites biologiques rapportées dans la littérature sont entre 2 et 7 nm (Fratzl *et al.* 2004). Le bois de cerf qui présente des fonctions similaires à celles des défenses d'éléphant possède des particules d'HAP plus épaisses (3,5 nm par SAXS) (Krauss *et al.* 2011) que celles de l'ivoire. Ce dernier fait donc partie des matériaux osseux qui présentent les plus petites épaisseurs de particules. Ceci a des conséquences sur ses propriétés mécaniques. En effet, des matériaux

osseux avec des particules d'HAP de 2 nm d'épaisseur présentent une très grande résistance à la déformation plastique (Qin *et al.* 2012).

Les profils de T des échantillons MI_EL_1 et MI_EL_2 sont présentés dans la Fig. 85. Le profil de la section transverse de MI_EL_3 figure en Annexe 9. Les profils en T sont très similaires pour les trois échantillons et montrent une tendance générale décroissante du ciment à la pulpe, et des variations locales qui semblent être régulières. Là encore, la tendance générale des profils est attribuée aux phénomènes de maturation de l'ivoire alors que les variations locales sont témoins des processus de minéralisation de la prédentine.

La tendance décroissante des profils de T du ciment à la pulpe n'est pas surprenante. En effet, nous rappelons que l'ivoire près du ciment est le plus vieux : c'est lui qui est en premier affecté par les phénomènes de maturation qui entraînent une augmentation de la cristallinité du matériau et donc une augmentation de la taille des cristaux. Il est donc logique de trouver des cristaux d'HAP plus épais à la périphérie qu'au centre de l'ivoire. Cette tendance a déjà été remarquée pour la dentine humaine où T diminue de la jonction émail-dentine (JED) vers la pulpe (Tesch *et al.* 2001).

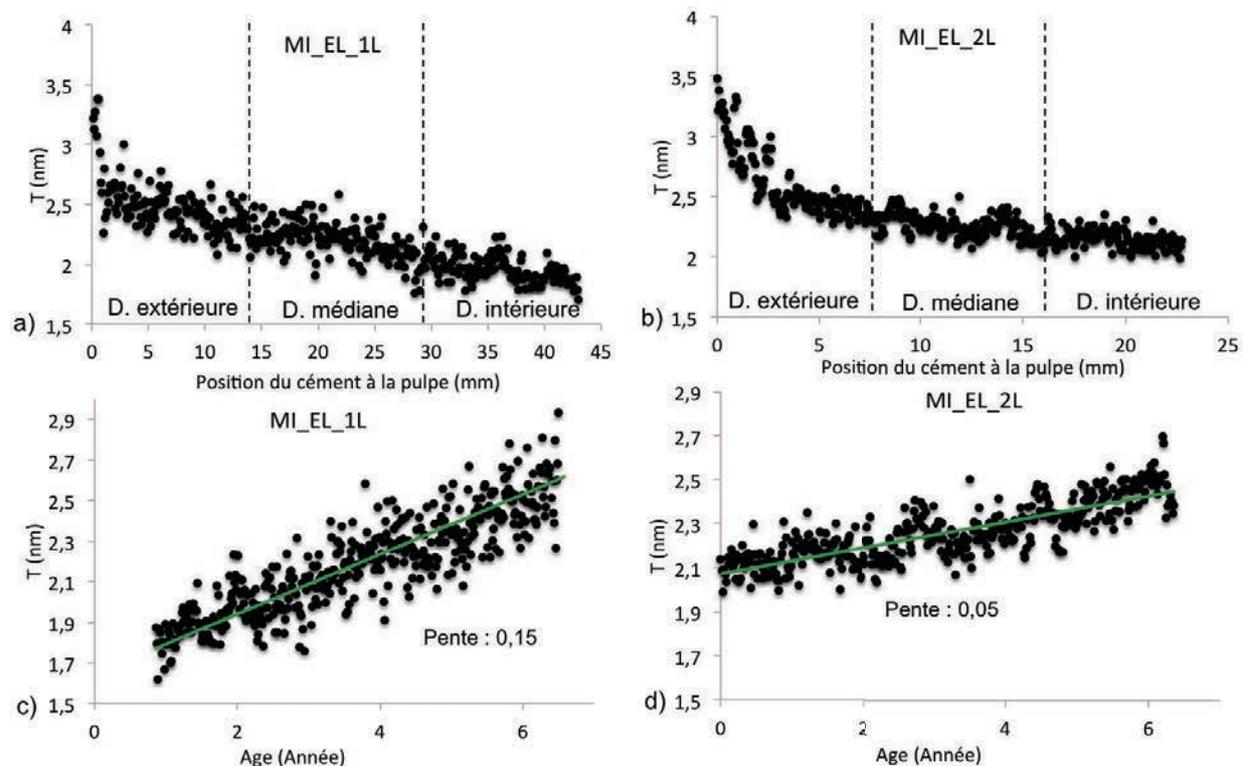


Fig. 85. Profils de l'épaisseur des cristaux d'HAP (T) en nm du ciment à la pulpe pour les échantillons d'ivoire moderne, a) MI_EL_1L et b) MI_EL_2L et profils de T en fonction de l'âge de la partie médiane de la dentine pour c) MI_EL_1L et d) MI_EL_2L.

A l'instar des pentes des gradients de la composition chimique, celles des gradients de T en fonction de l'âge de l'ivoire traduisent les vitesses de recristallisation des particules d'HAP et sont donc synonymes des vitesses de maturation d'un point de vue structural. En considérant la croissance annuelle de chaque défense, les pentes des gradients de T pour chaque échantillon sont calculées. Contrairement aux vitesses de maturation d'un point de vue chimique, celles concernant la recristallisation des cristaux d'HAP sont assez différentes entre les trois défenses. L'échantillon MI_EL_1 présente les vitesses de recristallisation plus grandes avec une pente de -0,15, puis c'est MI_EL_3 avec une pente de - 0,10 et enfin MI_EL_2 avec - 0,05. Les éléphants supposés de savane semblent présenter des vitesses de recristallisation plus élevées que celui de forêt.

Tendance générale des profils de l'organisation des cristaux d'HAP du ciment à la pulpe

Les mêmes profils SAXS ayant servi aux calculs des épaisseurs des particules d'HAP permettent également de quantifier le degré d'organisation (ρ) des cristaux d'HAP c'est-à-dire le pourcentage de particules d'HAP ayant la même orientation. Les sections (RT) et (RL) sont considérées. Contrairement aux épaisseurs, les degrés d'organisation varient suivant les plans (RT) ou (RL). Ainsi, nous présentons les profils du ciment à la pulpe des sections (RT) et (RL).

Valeurs moyennes. Dans le plan (RT), les degrés moyens d'organisation sont faibles, de $9 \pm 5\%$ pour MI_EL_1, de $20 \pm 8\%$ pour MI_EL_2 et de $14 \pm 8\%$ pour MI_EL_3. L'ivoire d'éléphant moderne est donc un matériau isotrope en termes d'organisation des cristaux d'HAP dans le plan (RT).

Dans le plan (RL), les degrés moyens d'organisation sont élevés, de $45 \pm 9\%$ pour MI_EL_1, de $49 \pm 9\%$ pour MI_EL_2 et de $52 \pm 7\%$ pour MI_EL_3. L'ivoire d'éléphant moderne est donc anisotrope dans le plan (RL).

Cette différence d'organisation entre les plans transverses et longitudinaux a déjà été observée dans les os longs (Fratzl *et al.* 1996) et les bois de cervidé (Krauss *et al.* 2011). Les valeurs de ρ pour les bois de cervidé sont de 20% dans le plan transverse et de 65% dans le plan longitudinal. Ces données sont assez proches de celles de l'ivoire d'éléphant. En effet, ces deux matériaux présentent des fonctions similaires. Concernant le plan longitudinal, les valeurs de ρ sont néanmoins plus faibles pour l'ivoire d'éléphant que pour les bois de cervidé. Ceci rend le premier moins flexible que le second.

L'ivoire d'éléphant est donc dans son ensemble un matériau anisotrope qui présente des orientations des particules d'HAP particulières dans le plan (RL). L'anisotropie des matériaux

biologiques est bien connue. Ce sont des matériaux organisés à différentes échelles qui présentent des motifs particuliers pour répondre à la fonction qui leur a été assignée.

Profils. Les profils de ρ des échantillons modernes, MI_EL_2 et MI_EL_3 sont présentés Fig. 86., ceux de MI_EL_1 figurent en Annexe 9.

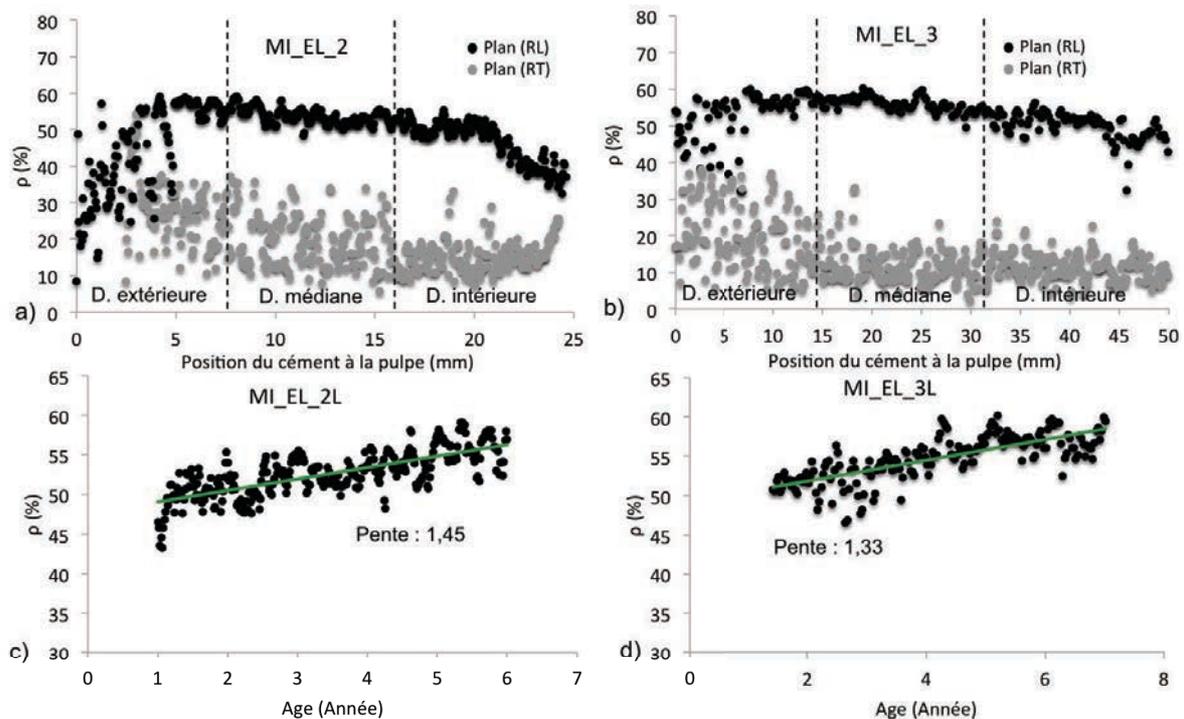


Fig. 86. Profils de l'organisation des cristaux d'HAP (ρ) en % du ciment à la pulpe pour les échantillons d'ivoire moderne, a) MI_EL_2 et b) MI_EL_3 et profils de ρ en fonction de l'âge de la partie médiane de la dentine pour c) MI_EL_2L et d) MI_EL_3L.

Les profils dans les plans (RT) sont plus hétérogènes que ceux dans les plans (RL). L'organisation des particules d'HAP dans les plans (RT) est plus importante près du ciment puis décroît progressivement jusqu'à la pulpe.

Les profils de ρ des plans (RL) peuvent être décomposés en trois parties clairement identifiables pour l'échantillon MI_EL_2. Près du ciment, les cristaux d'HAP du plan (RL) ne sont pas bien organisés alors qu'ils le sont dans le plan (RT). Nous verrons que cela a des conséquences sur les propriétés mécaniques de la dentine. L'organisation des particules d'HAP augmente ensuite jusqu'à atteindre un plateau légèrement croissant pour ensuite rechuter à proximité de la pulpe.

Les gradients de ρ en fonction de l'âge sont croissants (Fig. 86. c) et d)). Les phénomènes de recristallisation sont donc responsables d'une augmentation du degré d'organisation des cristaux d'HAP.

Les pentes des gradients de ρ en fonction de l'âge de la dentine médiane donnent les vitesses de maturation du point de vue de l'organisation des particules d'HAP. Ces vitesses sont similaires pour les trois échantillons. Finalement, les pentes des profils de ρ sont plus importantes que celles de T. Cela voudrait-il dire que l'organisation des cristaux d'HAP serait plus rapide que l'augmentation de l'épaisseur des particules d'HAP ?

7.1.3.2. Phénomènes de minéralisation

Composantes périodiques des profils des épaisseurs des cristaux d'HAP

Nous avons vu que les écarts des valeurs de T sur les profils étaient de 0,3 nm. Ceci peut paraître peu ou non significatif de variations locales particulières. Cependant, ces variations de T semblent, comme celles de la composition chimique, être régulières et signes des processus de minéralisation et non pas de possibles incertitudes de calcul. Les composantes périodiques des profils de T sont donc extraites et analysées par transformées de Fourier discrètes (Fig. 87.).

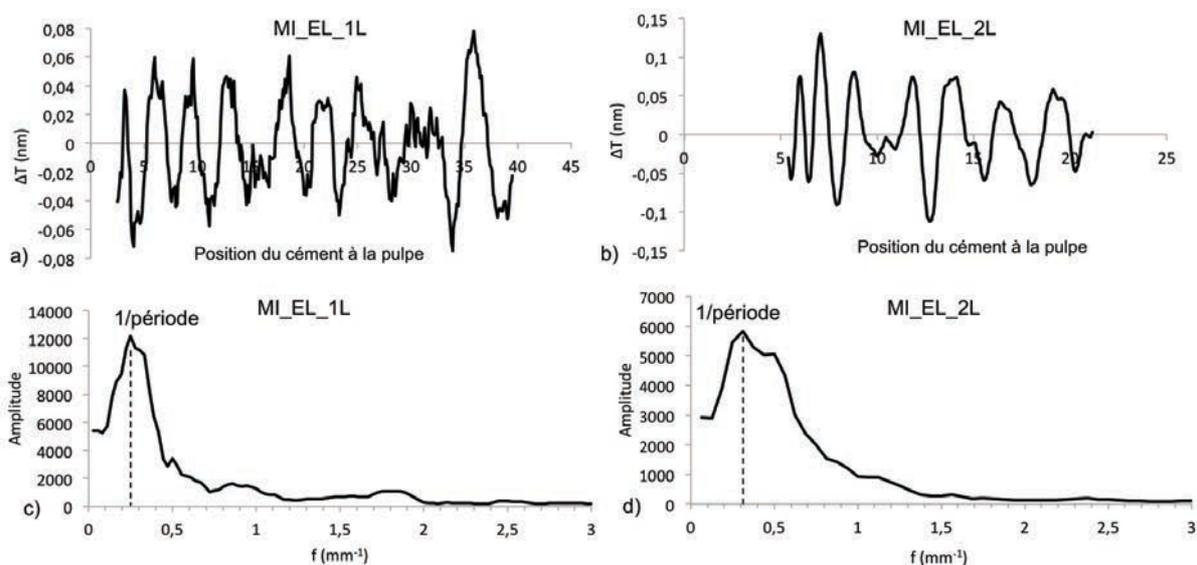


Fig. 87. Décomposition des profils de T de MI_EL_1 et MI_EL_2, a) et b) composantes périodiques et b) et c) transformées de Fourier discrètes.

Les transformées de Fourier discrètes montrent des maxima d'amplitude à l'origine d'une réelle périodicité des variations de l'épaisseur des cristaux d'HAP du ciment à la pulpe. La défense MI_EL_1 présente une période de 4 mm, MI_EL_2 de 3 mm et MI_EL_3 de 5 mm. Ce qui, une fois ramené à la composante temps correspond à des périodicités de 6, 9 et 12 mois. Dans le temps, ces périodicités sont très différentes d'un échantillon à l'autre alors qu'elles sont similaires dans l'espace. Ces périodicités dépendraient-elles de la quantité d'ivoire formé et non de la durée des processus de minéralisation ?

Composantes périodiques des profils de l'organisation des cristaux d'HAP

Les périodes des variations de ρ sont de 1,3 mm pour MI_EL_1, de 1,2 mm pour MI_EL_2 et de 5 mm pour MI_EL_3 (Fig. 88.) soit respectivement de 9 mois, 5 mois et 2 mois. Comme pour T, les périodicités dans le temps sont très différentes pour les trois échantillons alors qu'elles sont similaires dans l'espace.

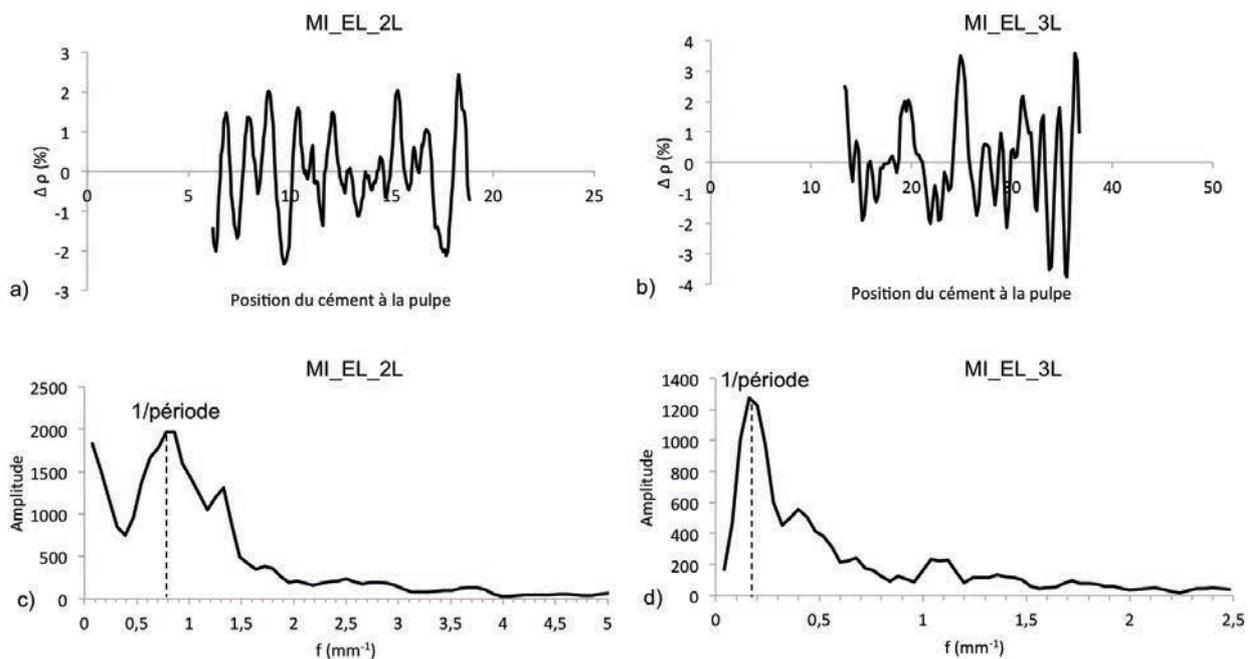


Fig. 88. Décomposition des profils de ρ de MI_EL_2L et MI_EL_3L, a) et b) composantes périodiques et c) et d) transformées de Fourier discrètes.

7.1.3.3. Corrélations entre les épaisseurs et l'organisation des cristaux d'HAP

Les régressions linéaires entre T et ρ donnent des coefficients de corrélations faibles, le plus élevé étant de 0,43 pour l'échantillon MI_EL_2. De faibles corrélations entre T et ρ ont également été observées pour les bois de cervidé (Krauss *et al.* 2011). T et ρ semblent être corrélés pour les bois de cervidé jeunes mais cette corrélation est perdue dans les bois matures. La Fig. 89. compare les profils de T et de ρ pour l'échantillon MI_EL_2L. Même si les variations de T et ρ sont par endroits décalées, elles semblent être faiblement corrélées.

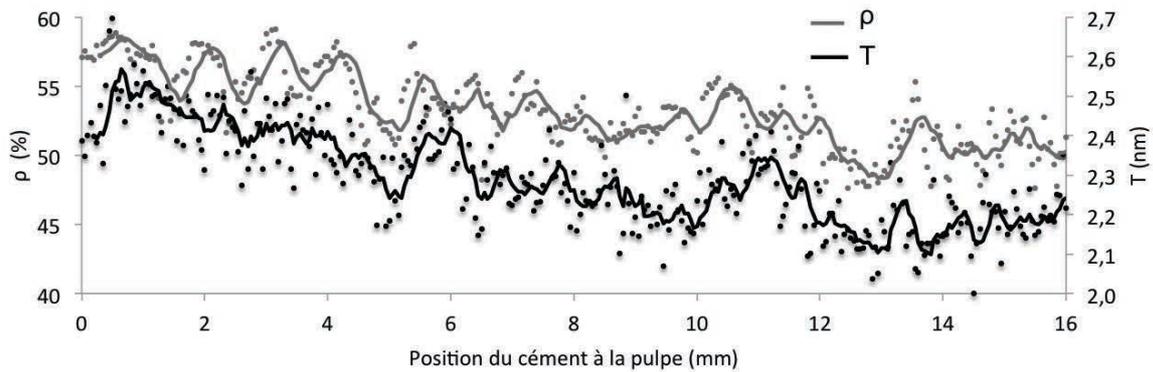


Fig. 89. Profils de T et de ρ de MI_EL_2L.

7.1.4. Influence de la composition chimique sur l'épaisseur des cristaux d'HAP

7.1.4.1. Corrélations

Plusieurs études se sont intéressées à l'influence de la composition chimique des matériaux osseux sur leur structure lors des processus de formation. L'existence éventuelle de telles relations pour l'ivoire d'éléphant est identifiée grâce aux coefficients de corrélations issus des régressions linéaires entre l'épaisseur des particules d'HAP et la composition chimique en Ca, P, Mg et Sr sur l'ensemble des profils (Tableau 17.).

Tableau 17. Coefficients de corrélations positives et négatives entre T et Ca, T et P, T et Mg.

	$R^2(T, Ca)$	$R^2(T, P)$	$R^2(T, Mg)$
MI_EL_1	0,67	- 0,61	- 0,60
MI_EL_2	0,82	- 0,52	- 0,54
MI_EL_3	0,62	- 0,55	- 0,53

Les coefficients de corrélations entre la composition chimique en Ca, P, Mg et T sont supérieurs à 0,5, des corrélations existent donc bien entre les teneurs des éléments majeurs et mineurs et les valeurs des épaisseurs des particules d'HAP de l'ivoire d'éléphant.

Ces corrélations, réalisées sur l'ensemble des profils, concernent les tendances générales et les variations locales des profils. Les corrélations entre les variations locales peuvent cependant être masquées par celles entre les tendances générales. La comparaison des périodes des variations locales en Ca, Mg et P avec celles de T permet d'évaluer la contribution des variations locales aux corrélations finales. Ainsi, pour l'échantillon MI_EL_1 et MI_EL_2 les périodes des variations locales en Ca, P et Mg sont les mêmes que celles de T alors que ce n'est pas le cas pour MI_EL_3. Ce manque de corrélations pour l'échantillon MI_EL_3 se ressent au niveau des coefficients globaux de corrélations qui sont plus faibles que pour les autres échantillons.

Nous en déduisons donc, que pour deux des échantillons modernes la composition chimique contrôle l'épaisseur des particules d'HAP à deux niveaux : lors des processus de minéralisation et pendant la maturation de l'ivoire.

Ces corrélations sont positives pour Ca et T et négatives pour Mg et T ainsi que pour P et T. Ainsi, des quantités importantes en Ca sont responsables de cristaux d'HAP épais alors que des concentrations en Mg et P élevées sont à l'origine d'épaisseurs plus fines.

7.1.4.2. Influence de Mg lors de la minéralisation

Le rôle du Mg sur la minéralisation des tissus osseux a largement été étudié. Son rôle est différent suivant sa localisation en solution ou dans le réseau d'HAP. Les ions Mg^{2+} en solution ont par exemple un effet néfaste sur les cellules. Ils empêchent le bon développement des odontoblastes et affectent leur capacité à minéraliser la prédentine (Inoue *et al.* 2005).

Les ions Mg^{2+} intégrés dans les HAP n'ont eux, aucune influence sur les odontoblastes. Dans le cas de l'ivoire, le Mg semble être incorporé dans le réseau d'HAP. Les quantités importantes de Mg n'affectent donc pas l'activité des odontoblastes. Ces derniers sont même capables de produire un matériau de grande taille, lourd et résistant.

Finalement, il a été montré que le Mg contrôle la taille des particules d'HAP en freinant l'augmentation de leur cristallinité (Bigi *et al.* 1992, Weismann *et al.* 1997). Ainsi, les particules d'HAP de faibles épaisseurs (2 nm) formées lors des premiers stades de la minéralisation de l'ivoire d'éléphant sont obtenues grâce à des concentrations en Mg importantes.

7.1.4.3. Influence de Ca lors de la maturation

Une fois la maturation de l'ivoire d'éléphant commencée, les concentrations en Mg diminuent et ne contrôlent plus la petite taille des cristaux d'HAP qui commencent à grossir sous l'influence de l'enrichissement en Ca. En effet, Ca est l'élément le plus corrélé à T. Son rôle sur l'épaisseur des particules d'HAP est donc aussi important voire même plus que celui de Mg lors de la maturation. Un enrichissement en Ca corrélé à une augmentation de l'épaisseur des cristaux est en accord avec les phénomènes de maturation de l'ivoire d'un point de vue chimique et structural.

7.1.5. Aspects mécaniques

L'organisme contrôle la composition chimique des milieux de croissance et cette dernière influe les paramètres structuraux des matériaux dans le but d'attribuer à chacun d'eux une fonction biologique qu'il doit être capable d'assumer dans le temps.

La structure finale de l'ivoire d'éléphant n'est donc pas le fruit du hasard et a un but particulier qui est celui de résister aux différentes contraintes auxquelles les défenses sont soumises tout au long de la vie de l'animal.

Nous nous intéressons à la raison mécanique d'un gradient de T décroissant du ciment à la pulpe. Des particules fines présentent des modules d'Young faibles et donc une forte élasticité (Jägger et Fratzl 2000). De petites particules d'HAP sont également responsables de duretés importantes du matériau (Tesch *et al.* 2001).

L'ivoire d'éléphant présente donc une dentine intérieure à la fois dure et élastique et une dentine extérieure plus molle et plus rigide. Ces caractéristiques sont idéales pour stopper la propagation de fissures éventuelles dans le matériau (Tesch *et al.* 2001, Zaslansky 2006). En effet, les fissures se propagent beaucoup moins d'un matériau mou vers un matériau plus dur (Kolednik 2000).

7.2. Modèle 3D de la microstructure de l'ivoire d'éléphant moderne

7.2.1. Le motif de Schreger

Bien qu'il ait déjà été décrit dans l'état de l'art, nous ne pouvons pas commencer cette partie dédiée à la microstructure en 3D de l'éléphant moderne sans rappeler l'impressionnant motif de Schreger observé sur les sections transverses des défenses de l'ordre des Proboscidiens. Ce motif est propre aux éléphants et aux mammoths. La Fig. 90. est une photographie de la section transverse polie de l'échantillon moderne MI_EL_2 représentant le motif de Schreger dans ce même plan. Des grossissements du motif près du ciment, dans la dentine médiane et près de la pulpe sont indiqués. Les rectangles en quinconce, à l'origine de l'illusion optique des lignes radiales formant une rosace, changent de dimension en fonction des zones de la dentine. Près du ciment, les rectangles sont horizontaux ($300 \times 500 \mu\text{m}^2$), dans la dentine médiane ils sont plutôt carrés ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) et dans la dentine près de la pulpe ils sont verticaux ($500 \times 300 \mu\text{m}^2$).

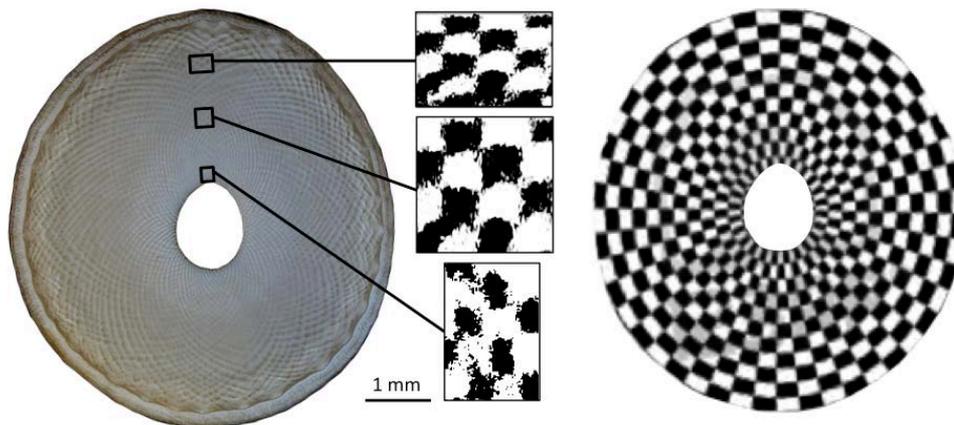


Fig. 90. Le motif de Schreger de la section transverse polie de la défense MI_EL_2.

Même s'il est moins impressionnant dans les coupes longitudinales, le motif de Schreger est également présent sous la forme de bandes verticales dans les plans (RL) (Fig. 91.). Les bandes blanches et noires alternées présentent des largeurs différentes suivant leur emplacement dans la dentine. Elles sont moins définies près du ciment que dans la dentine médiane, mais sont tout aussi larges ($500 \mu\text{m}$). Elles sont plus fines à proximité de la pulpe ($230 \mu\text{m}$).

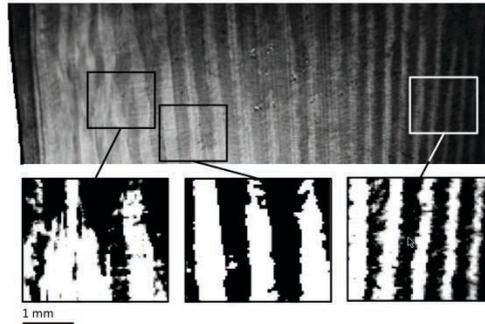


Fig. 91. Le motif de Schreger de la coupe fine longitudinale, MI_EL_2, du cément à la pulpe.

Les études sur la microstructure de l'ivoire d'éléphant portent soit sur l'orientation des fibres de collagène minéralisées (« mineralised collagen fibers » : MCF) soit sur l'arrangement tubulaire. Elles cherchent toutes à expliquer le motif de Schreger et les approches utilisées sont donc « top-down ».

Nous oublions ici un instant le motif de Schreger et choisissons une approche « bottom-up » en nous concentrant tout d'abord sur l'orientation des fibres de collagène minéralisées en 3D pour ensuite éventuellement la relier au motif de Schreger.

Dans un second temps, grâce aux observations microscopiques de ce motif nous expliquons l'arrangement tubulaire en 3D. Cette partie fait l'objet d'une publication.

Finalement nous tentons de comparer les deux modèles qui sont, de par nature, liés.

7.2.2. Orientation des fibres de collagène minéralisées (MCF)

L'orientation des axes-c des particules d'HAP dans les plans (RL) et (RT) de l'ivoire moderne a été déterminée par l'analyse SAXS. Nous considérons dans un premier temps que les axes principaux des fibres de collagène sont alignés avec les axes-c des cristaux d'HAP (cette hypothèse sera vérifiée grâce aux observations en lumière polarisée des fibres de collagène). Ainsi, l'organisation du réseau de MCF pour l'ivoire d'éléphant moderne est ici caractérisée.

L'arrangement des MCF dans les matériaux biologiques est d'un intérêt majeur puisqu'il est responsable de propriétés mécaniques intéressantes de ces matériaux. En ce qui concerne les matériaux osseux, quatre types d'organisation de ces fibres ont été observées : des fibres parallèles le long d'une orientation préférentielle, entrecroisées en 3D, « rotated-plywood » (parallèles avec une rotation d'une couche à l'autre) et radiales (entrecroisées dans une dimension) (Weiner et Wagner 1998). Nous rappelons que les MCF des os lamellaires ont une structure « rotated-plywood » alors que celles de la dentine présentent une structure radiale. Pour l'ivoire d'éléphant une structure de type « rotated-plywood » a été mise en évidence grâce à des observations MEB de coupes fracturées (Su et Cui 1999). Avec les mesures SAXS et les observations microscopiques en lumière polarisée, nous pouvons quantifier les orientations majoritaires des MCF et préciser le modèle proposé.

7.2.2.1. Variations de l'orientation des MCF du ciment à la pulpe

Nous avons vu que les sections longitudinales (RL) présentent un degré d'organisation important dans la dentine centrale et que les sections (RT) ont des MCF organisées seulement près du ciment. Ainsi, la dentine centrale des sections (RL) et la dentine près du ciment des sections (RT) présentent des MCF avec une orientation préférentielle. Nous cherchons donc à déterminer l'orientation des MCF dans les parties organisées de ces plans.

Le calcul du paramètre ρ donne accès à l'angle (χ) entre l'axe des MCF et la verticale de l'échantillon. Dans le cas des sections longitudinales (RL), χ représente donc l'angle entre l'axe des MCF et l'axe de la dentine. Dans le cas de sections transverses (RT), χ indique l'angle entre l'axe des MCF et l'axe tangent (T) à la ligne circulaire du ciment.

Les plans (RT)

Le calcul de χ a été réalisé pour les premiers 5 cm du ciment à la pulpe du plan (RT) de MI_EL_2. La moyenne des angles χ est de $-40 \pm 8^\circ$. Dans le plan (RT) près du ciment l'axe des MCF est donc orienté à -40° de l'axe tangent au ciment (Fig. 92.).

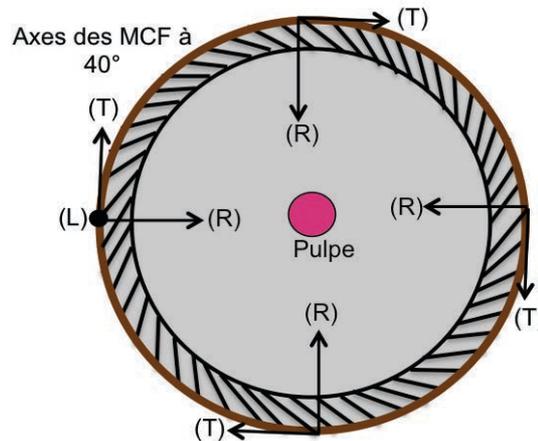


Fig. 92. Orientations des axes des MCF par rapport à l'axe tangent au ciment de la dentine extérieure de MI_EL_2 dans le plan (RT).

Les plans (RL)

Les profils du ciment à la pulpe de l'angle χ pour les échantillons modernes MI_EL_1L et MI_EL_2L sont présentés Fig. 93. Les angles χ oscillent entre -5° et 10° par rapport à l'axe de la défense pour MI_EL_1L et entre 0° et 10° pour MI_EL_2L.

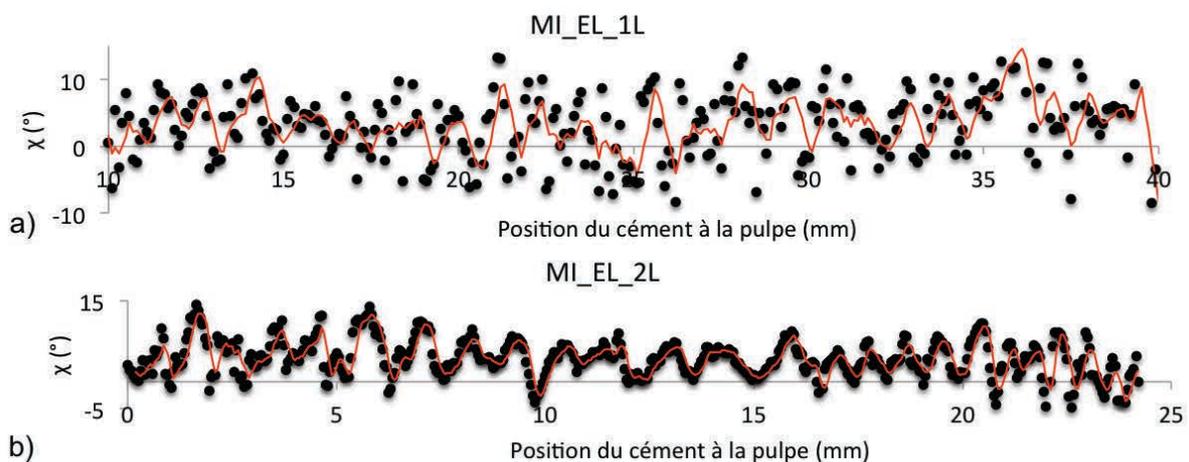


Fig. 93. Profil de l'angle entre l'axe des MCF et l'axe de la défense (χ) pour les plans (RL) de a) MI_EL_1 et b) MI_EL_2.

L'angle χ est soit positif soit négatif suivant l'orientation positive ou négative de l'axe-c par rapport à l'axe de la défense. Afin de pouvoir repositionner cette orientation dans l'ensemble de la défense, les parties vers la mâchoire et vers la pointe de la défense de la section analysée doivent être connues. Malheureusement lors des analyses SAXS, ce paramètre n'a pas été considéré. Ainsi, il nous est difficile de trancher sur le signe de l'angle χ . Cependant, nous verrons ultérieurement que, par la caractérisation détaillée du parcours des tubules dans la défense, il nous est possible de corrélérer l'orientation de l'axe des MCF à celui du parcours des tubules.

Le profil de χ de l'échantillon moderne MI_EL_2 présente des oscillations nettes qui semblent être régulières alors que le profil de χ de l'échantillon MI_EL_1 est assez hétérogène. Les transformées de Fourier discrètes nous indiquent une période de 1,2 mm pour MI_EL_2 alors que pour l'échantillon MI_EL_1 aucune période n'a pu être déterminée. Cette période de 1,2 mm correspond à celle des oscillations de ρ . De plus, la comparaison des profils de χ et de ρ de la dentine médiane du plan (RL) de MI_EL_2 (Fig. 94.) permet de mettre en évidence une anti-corrélation entre ces deux paramètres : une organisation maximale des MCF (ρ grand) correspond à une orientation des MCF parallèle à l'axe de la défense ($\chi = 0^\circ$).

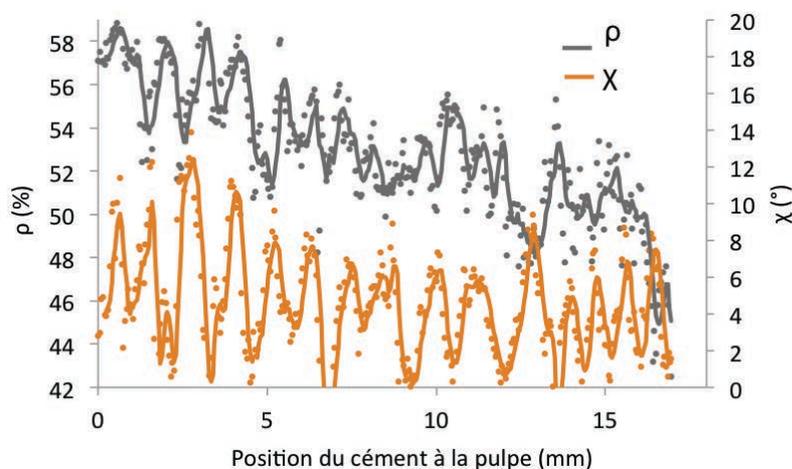


Fig. 94. Anti-corrélations entre les variations de ρ et celles de χ pour l'échantillon MI_EL_2 dans le plan (RL).

Les orientations de l'axe des MCF de l'échantillon moderne MI_EL_2 oscillent donc tous les 1,2 mm entre 0 et 10° (Fig. 95. a)).

Des degrés d'organisation plus faibles peuvent indiquer que les particules d'HAP présentent plusieurs orientations dans le plan d'analyse ou que l'axe-c n'est pas dans le plan de l'analyse mais en dehors. La diminution du degré d'organisation est si faible dans le plan (RL) (de

10%) que l'on suppose que l'axe-c des cristaux d'HAP présentant des faibles degrés d'organisation est hors du plan (RL). Ceci pourrait être vérifié avec l'intensité de la distribution du signal WAXS. La Fig. 95. b) combine les orientations des axes des MCF dans le plan (RL) et les degrés d'organisation (longueur des traits) pour une période de 1,2 mm. Une structure de type « rotated-plywood » apparaît. Les fibres ne sont cependant pas tout à fait parallèles entre elles mais oscillent entre 0 et 10° tous les 0,6 mm par rapport à l'axe de la défense. De plus, la structure « rotated-plywood » identifiée n'est pas complète (90°) puisque le degré d'organisation des MCF ne diminue pas jusqu'à 0% mais jusqu'à 50%. Ainsi, aucune MCF n'est perpendiculaire au plan (RL). L'angle de rotation n'est pas mesurable mais peut être estimé de 15° si une organisation de 60% des particules d'HAP correspond à des MCF le long de l'axe de la défense ($\chi = 0^\circ$) et une organisation de 0% des HAP correspond à des MCF perpendiculaire à l'axe de la défense ($\chi = 90^\circ$) (Fig. 95. c)).

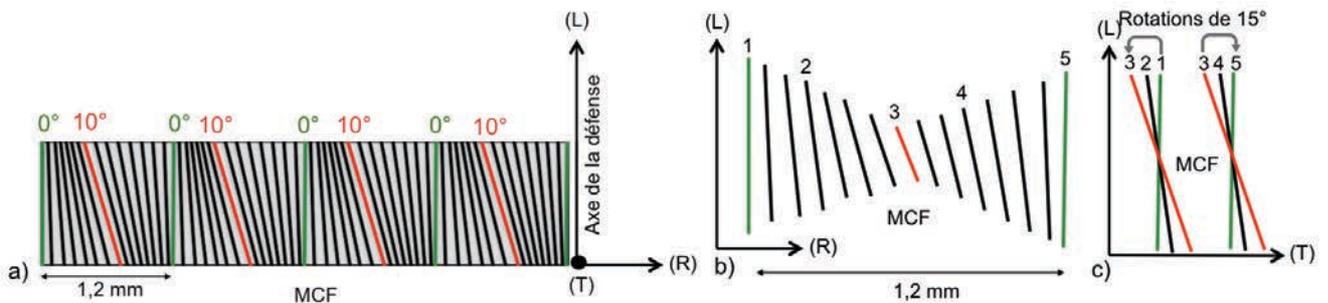


Fig. 95. a) Orientations des axes des MCF par rapport à l'axe de la défense de la dentine médiane de MI_EL_2 dans le plan (RL), b) orientations (χ) et organisations (ρ : longueur des traits) des MCF dans le plan (RL) pour une période de 1,2 mm et c) rotations de 15° de la structure « rotated-plywood » dans un sens et dans l'autre par rapport à l'axe de la défense et dans le plan (TL). Les traits rouges correspondent à une inclinaison des MCF de 10° par rapport à l'axe de la défense et les verts à 0°, c'est-à-dire parallèle à l'axe de la défense.

Pour résumer, nous proposons que les MCF de l'ivoire d'éléphant présentent deux systèmes d'organisation, un pour la dentine extérieure et un autre pour la dentine centrale. Concernant la dentine extérieure, la majorité des fibres présentent une structure radiale autour de l'axe de la défense en formant un angle de 40° par rapport à la tangente au ciment.

Pour la dentine médiane, comme pour le modèle de Su et Cui (1999), une structure de type « rotated-plywood » est avancée. Cependant, nous proposons que la rotation de la structure « plywood » n'est pas complète, qu'elle est seulement de 15° contrairement aux 90° du modèle de Su et Cui (1999) et qu'elle est distribuée selon un seul axe (l'axe (R)) comme pour les os lamellaires, et non selon deux axes. Finalement, les MCF semblent ne pas être constamment parallèles à l'axe de la défense mais sont, régulièrement légèrement inclinées entre 0 et 10°.

7.2.2.2. Relation entre l'orientation des MCF et le motif de Schreger

Les analyses SAXS nous ont permis de mettre en évidence une structure de type « rotated-plywood » particulière pour les MCF de l'ivoire d'éléphant avec une rotation de 15° tous les $600 \mu\text{m}$ dans le plan (RL). Aucune relation directe entre les bandes de Schreger macroscopiques et les variations micrométriques de l'orientation des MCF obtenues par SAXS n'a pu être établie puisqu'aucune image optique n'est enregistrée lors des mesures. Quatre configurations peuvent alors être supposées (Fig. 96.). Les deux premières (a) et b)) ne permettent pas de différencier les lignes noires des blanches en termes d'orientation des MCF alors que les configurations b) et c) le peuvent. Les mesures SAXS seules sont insuffisantes pour comprendre l'origine du motif de Schreger.

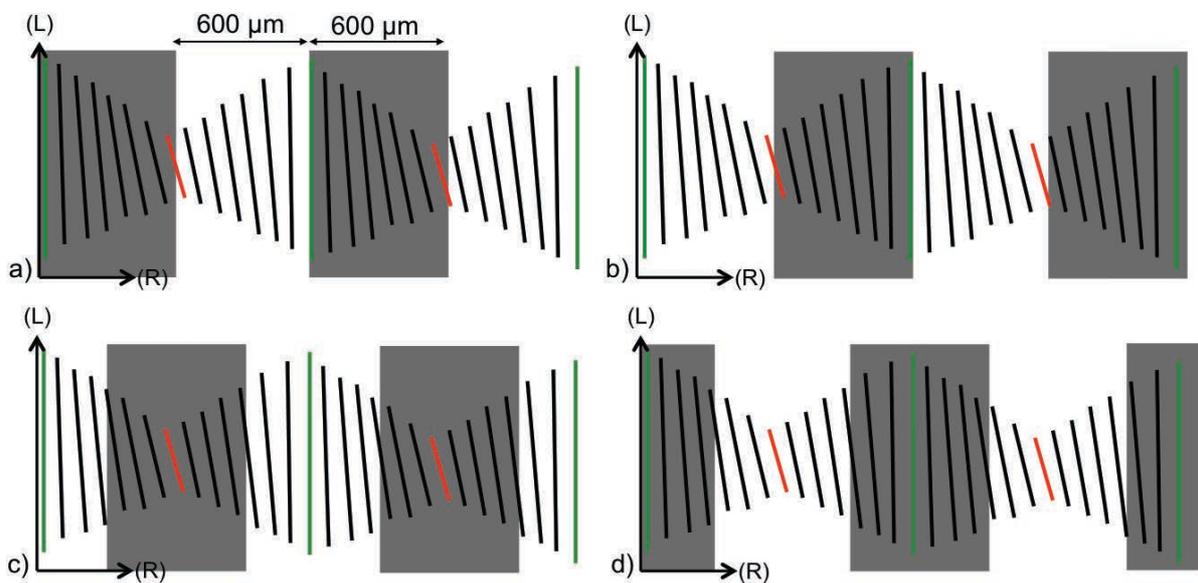


Fig. 96. Les quatre configurations de l'emplacement des bandes noires et blanches de Schreger par rapport à l'orientation principale des MCF.

Des observations en microscopie optique à lumière polarisée (MOLP) sont alors mises en place pour relier directement le motif de Schreger macroscopique à l'orientation des fibres de collagène (« collagen fibers » : CF). Ces observations permettent également de vérifier et de compléter les mesures SAXS pour ensuite proposer un modèle 3D de l'orientation des MCF pour l'ivoire d'éléphant moderne. Les observations en MOLP ont été réalisées pour l'échantillon MI_EL_2 déminéralisé. Cette fois, nous nous intéressons directement à l'orientation de l'axe principal des CF, et non pas par l'intermédiaire de l'orientation de l'axe-c des cristaux d'HAP comme il en était question avec les analyses SAXS.

Orientation des CF dans le plan (RL)

La section fine du plan (RL) de l'échantillon MI_EL_2 est observée en lumière normale réfléchi (Fig. 97. a)). L'alternance des bandes noires et blanches de Schreger est facilement identifiable.

L'échantillon est ensuite observé sous lumière polarisée à 45° du polariseur et de l'analyseur (qui sont croisés perpendiculairement) avec un temps d'exposition de 95 ms (Fig. 97. b)). Un signal très brillant est identifié. Il correspond à des CF orientées à 0° ou 90° par rapport à la verticale de l'échantillon soit, l'axe de la défense. Grâce aux analyses SAXS, une orientation principale des MCF le long de l'axe de la défense (plus ou moins inclinées de 10°) a été déterminée. Ainsi, le signal brillant détecté ici est celui des CF le long de l'axe de la défense. Nous ne sommes pas en mesure ici de différencier les bandes noires et les bandes blanches de Schreger en termes d'orientation principale des CF qui est la même pour les bandes blanches et noires.

L'observation de l'échantillon sous lumière polarisée à 0° du polariseur et de l'analyseur croisés avec un temps d'exposition de 270 ms (Fig. 97. c)) révèle une orientation secondaire des CF. En effet, le temps d'exposition nécessaire pour identifier le signal des CF est supérieur au précédent. Une orientation secondaire à $\pm 45^\circ$ (signal brillant) au niveau des lignes blanches de Schreger est observée.

Cette orientation secondaire permet de différencier les lignes blanches des lignes noires. Les premières présentent l'orientation principale verticale et l'orientation secondaire à $\pm 45^\circ$ de l'axe de la défense alors que les secondes montrent seulement l'orientation principale.

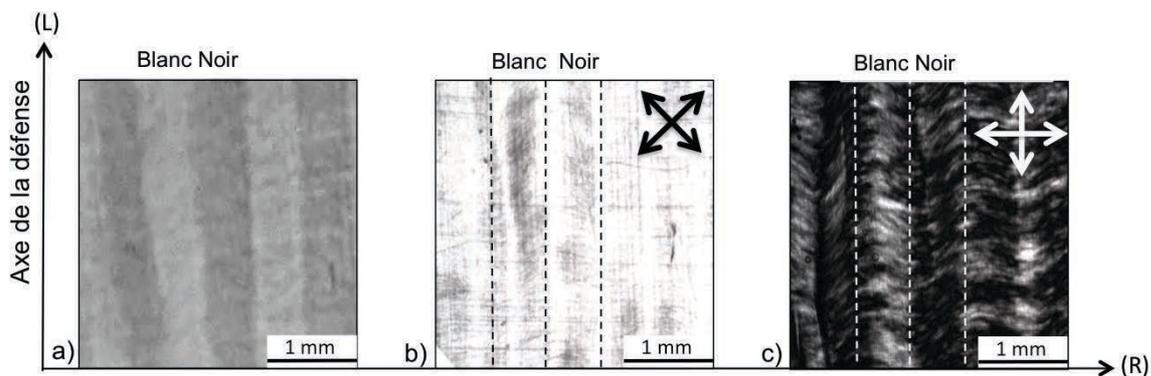


Fig. 97. Observations sous LP de MI_EL_2L a) Section fine de MI_EL_2 avec l'alternance des bandes noires et blanches de Schreger sous lumière normale, observations sous LP b) échantillon tourné à 45° par rapport à l'analyseur et au polariseur croisés représentés par les flèches (temps d'exposition 95 ms) et à 0° (temps d'exposition 270 ms).

Orientation des CF dans le plan (RT)

La section fine du plan (RT) de l'échantillon MI_EL_2 est observée en lumière normale réfléchi (Fig. 98. a)). Les zones noires et blanches de Schreger du plan transverse sont identifiables.

A l'instar du plan (RL), le plan (RT) est observé à 0° et 45° du polariseur et de l'analyseur croisés. Pour ces deux positions, un temps d'exposition de 270 ms est nécessaire pour révéler le signal des CF. Les orientations observées dans le plan (RT) sont donc secondaires par rapport à celles observées dans le plan (RL) avec l'échantillon tourné à 45° .

L'échantillon observé sous LP à 45° du polariseur et de l'analyseur croisés (Fig. 98. b)) révèle une orientation secondaire des CF à 0° ou 90° par rapport au front de minéralisation. Selon les analyses SAXS, l'orientation secondaire est plutôt parallèle au front de minéralisation. Cette orientation secondaire ne permet cependant pas de différencier les zones noires et blanches du motif de Schreger transverse puisqu'elle est présente dans les deux types de zones.

L'observation de l'échantillon sous LP à 0° du polariseur et de l'analyseur croisés (Fig. 98. c)) montre une orientation secondaire des CF à $+45^\circ$ (signal brillant) du front de minéralisation. Cette orientation secondaire n'est présente que dans les zones blanches. Elle permet donc de différencier les zones blanches et noires du motif de Schreger.

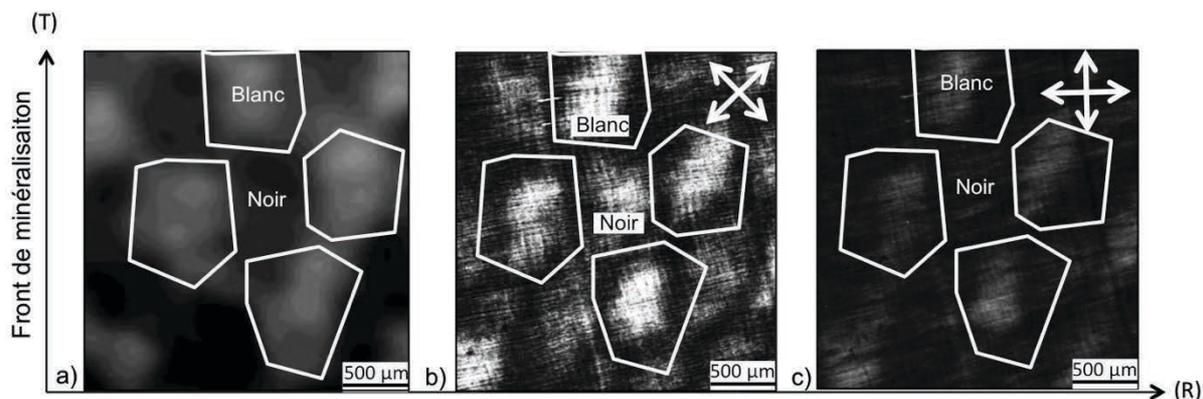


Fig. 98. Observations sous LP de MI_EL_2Q a) Micrographie de la section fine de MI_EL_2 avec l'alternance des zones noires et blanches de Schreger, observations sous LP de b.) l'échantillon tourné à 45° par rapport à l'analyseur et au polariseur croisés (temps d'exposition 270 ms) et c) à 0° (temps d'exposition 270 ms).

7.2.2.3. Orientation des MCF en 3D dans la dentine médiane

Grâce à la complémentarité des mesures SAXS et des observations en MOLP nous pouvons proposer un modèle 3D complet de l'orientation des MCF de l'ivoire d'éléphant moderne (Fig. 99.). Les observations en MOLP permettent de choisir la configuration d) de la Fig. 96. qui correspond au bon modèle.

L'orientation principale des MCF (beige) est le long de l'axe de la défense avec des inclinaisons de 10° progressives et périodiques formant de plus une rotation de type « rotated-plywood » d'un pas de 15° et dont l'axe de rotation est perpendiculaire à l'axe de la défense. Cette orientation principale ne permet pas d'expliquer le motif de Schreger.

Les orientations secondaires des MCF sont à l'origine du motif de Schreger dans les plans (RL) et (RT). Des orientations secondaires à $\pm 45^\circ$ de l'axe de la défense (représentée à -45° sur le schéma) dans le plan (RL) (gris foncé) sont présentes uniquement dans les bandes blanches du motif de Schreger. Des orientations secondaires à $\pm 45^\circ$ du front de minéralisation (représentée à 45° sur le schéma) dans le plan (RT) (marron foncé) sont observables seulement dans les zones blanches du motif de Schreger dans le plan (RT).

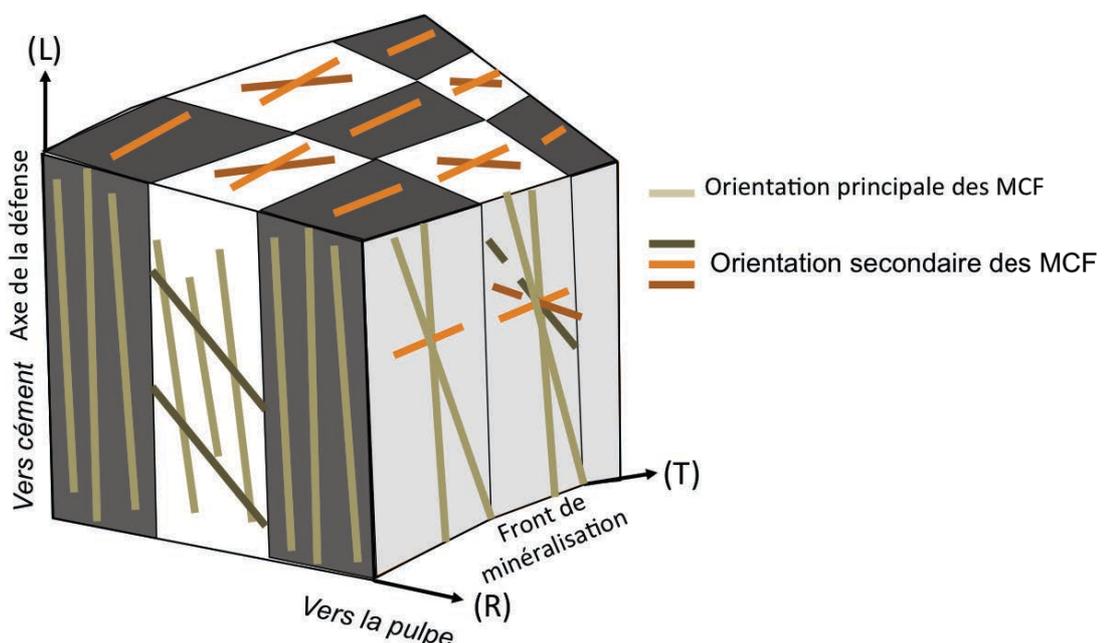


Fig. 99. Représentation schématique en 3D des orientations principales et secondaires des MCF dans l'ivoire d'éléphant. Le motif de Schreger est indiqué.

Ainsi, pour les deux plans (RT) et (RL), les parties blanches présentent plusieurs orientations de MCF et sont donc moins bien organisées que les parties noires qui ne présentent qu'une

seule orientation. Ceci est en accord avec ce qui est observé dans les os à structure lamellaire pour les lamelles des ostéons (Ascenzi *et al.* 2003).

Les zones sombres ou noires en lumière réfléchie apparaissent transparentes en lumière transmise, et les zones blanches apparaissent opaques. Le fait que les zones opaques soient moins bien organisées en termes de MCF est en accord avec l'organisation d'autres tissus biologiques comme par exemple la cornée. En effet, les phénomènes d'opacité de la cornée sont dus à des zones désorganisées de CF (Clark 2004).

7.2.2.4. Aspects mécaniques

L'orientation particulière des MCF de l'ivoire d'éléphant a pour but de fournir au matériau des propriétés mécaniques particulières lui permettant d'éviter les fissures et de les contrer.

Nous avons vu que des petites particules d'HAP près de la pulpe et des plus grosses, à proximité du ciment, jouaient déjà ce rôle. Le réseau de MCF de type « rotated-plywood » remplit également cette fonction (Weaver *et al.* 2012) et produit donc une valeur ajoutée quant à la résistance de l'ivoire aux fissures et à leur propagation dans le matériau.

Finalement, des MCF principalement orientées le long de l'axe de la défense, dictent l'anisotropie mécanique du matériau, qui est alors plus résistant perpendiculairement aux MCF que parallèlement à elles. Les défenses sont donc particulièrement résistantes aux coups perpendiculaires à leur axe. De plus une « couche protectrice » entoure ces MCF longitudinales. Elle est constituée de MCF perpendiculaires à l'axe de la défense (Fig. 100.). Cette organisation est similaire à celle observée dans le bois d'arbre.

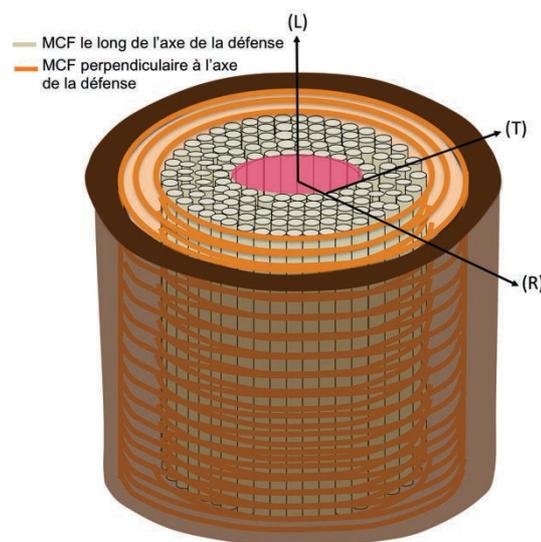


Fig. 100. Orientations principales des MCF de l'ivoire d'éléphant moderne

7.2.3. Arrangement des tubules

L'arrangement du réseau tubulaire en 3D fait l'objet d'une publication : *Albéric, M., Wagermaier, W., Gourrier, A., Fratzl P., Reiche, I., 2014. Hidden micro-chirality of odontoblast movement contributes to the conical growth of elephant tusk, PNAS, en préparation.*

Résumé de l'article :

Les matériaux biologiques tels que l'ivoire d'éléphant présentent des propriétés spécifiques établies au cours de la croissance des tissus. Les odontoblastes sont responsables de la formation de l'ivoire. La détermination de leur mouvement, c'est-à-dire l'arrangement des tubules en trois dimensions (3D) à l'échelle microscopique pourrait aider à comprendre la croissance conique macroscopique des défenses d'éléphants. L'arrangement des tubules en 3D a été établi en observant le motif de Schreger présent sur les sections transverses des défenses d'éléphant. Les résultats montrent que les tubules sont hélicoïdaux, déphasés et inclinés par rapport à l'axe de défense. Une fois sectionnée, la géométrie particulière du réseau tubulaire en 3D conduit à l'apparition du motif de Schreger macroscopique. Le nouveau modèle 3D du réseau tubulaire met en évidence la micro-chiralité de mouvement des odontoblastes.

The macroscopic Schreger pattern of elephant ivory reveals the oriented hidden microchirality of odontoblast movement.

Albéric M.^{1,2}, Wagermaier W.², Gourrier A.^{3,4}, Staude, A.⁵, Fratzl P.², and Reiche I.^{1,2}

¹ Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), UMR 8220 CNRS UPMC Paris VI, Paris, France

² Department of Biomaterials, Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany

³ Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy), UMR 5588 CNRS Université Grenoble Alpes, France

⁴ European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

⁵ BAM Federal Institute of Materials Research and Testing, Berlin, Germany

Periodic patterns are present in transverse sections of elephant tusk. These Schreger patterns are used to identify elephant ivory in historical artefacts. However, the biological origin of these patterns is not well known. Based on reconstructions of the 3D arrangement of tubules, we propose a helical path of the tubules in ivory and show how this is at the origin of the macroscopic Schreger pattern. The helical tubules are phase-shifted and tilted with respect to the tusk axis.

Numerous valuable archaeological objects are made of elephant ivory. As dentin, ivory is a resistant biological material but which is nevertheless subjected to alterations over time. Therefore, the ivory microstructure of art objects had been modified. In order to benefit of these archaeological archives of our past societies, the first step before studying these objects is to perfectly understand how modern elephant ivory is structured from macro down to nanoscale.

Macroscopically elephant tusks have a conical growth (Fisher *et al.* 2003) and at a micro-scale, elephant dentin or ivory presents a tubular network (Miles and White, 1960). This tubular network is the only remained evidence of the odontoblast movement. The migration of odontoblasts towards the pulp controls the shape of the tubules (Boyde and Jones, 1983 and Chowdhary and Reddy, 2012). Mammalian dentinal tubules are known to have s-shapes (Mjör *et al.* 1984, Jones and Boyde, 1983, Chowdhary and Reddy, 2012). In ivory they are sinusoidals according to some authors and straight according to others (Miles and White 1960, Espinoza *et al.* 1993, Raubenheimer *et al.* 1998, Locke 2008, Virag 2012). Because of its specific tubular network arrangement, transverse polished sections of elephant tusks show one remarkable macroscopic feature the so-called Schreger pattern (Espinoza and Mann, 1992). This pattern is an arrangement of staggered bright and dark zones giving the optical

illusion of intersecting lines radiating in spiral fashion. By observing the impressive Schreger pattern Miles and White (1960) showed that sinusoidal tubules are radial, perpendicular to the tusk axis and are arranged in groups. All sinusoidal tubules in one group have the same phase. From one group to the adjacent one, tubules have reverse phase. Recently, Virag (2012) introduced a more progressive phase shift between tubules. Moreover, according to Espinoza *et al.* 1993, the intertubular distances are not regular leading to different tubular densities.

The aim of the present study is to determine the path cell of elephant ivory, meaning the 3D arrangement of the tubular network, based on the detailed observation of the Schreger pattern.

Experimental evidences of progressive shifted helical tubules. The coordinate system used in this paper has been chosen according to ivory tissue growth (Fig. 1 a)). Elephant tusk has a conical growth in two directions: radial and longitudinal (Fig. 1 b)). The longitudinal (L) axis refers to the tusk axis whereas the radial (R) axis relates to the radial growth and the tangential (T) axis corresponds to the mineralization growth front. Three planes are then studied: the transverse (RT) plane, the longitudinal (RL) plane and the tangential (TL) plane.

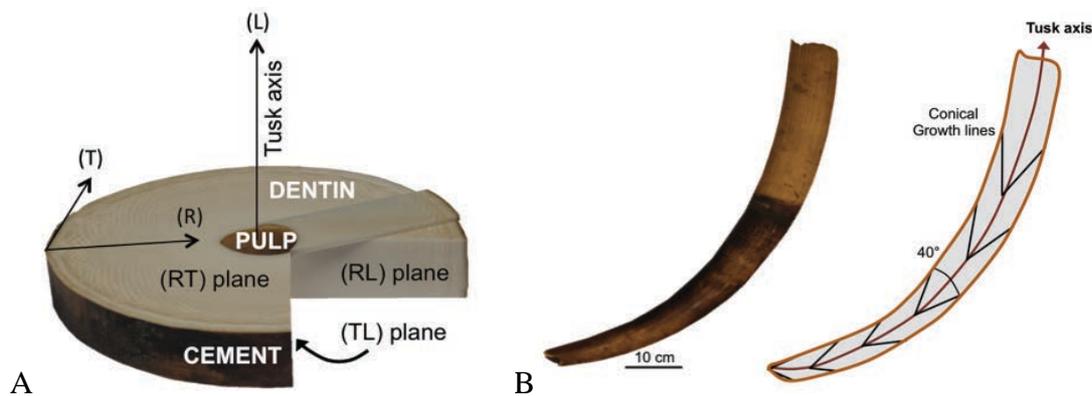


Fig. 1. (A) System of reference used in the paper with the Longitudinal (L), Tangential (T) and Radial (R) axis and the (RT), (RL) and (TL) planes and (B) representation of the conical growth of the tusk.

One specimen of contemporary elephant tusk has been studied by several imaging methods (polarized light microscopy and scanning electron microscopy (see materials and methods section below)). Based on optical microscopy, a sinusoidal tubule path is observed in the (RT) plane and in the (RL) plane (Fig. 2A) of the optical micrographs. The sinusoid of the (RT) plane has an amplitude of 80 μm and a wavelength λ of 960 μm . The sinusoid of the (RL) plane has an amplitude of 230 μm , and a wavelength of 1160 μm . Two sinusoidal tubules in two orthogonal planes as the (RT) and the (RL) planes are supposed to make, in 3D, a helix with the following Cartesian coordinates: $R(t) = 80 \cos((2\pi/960)t)$ and $L(t) = 230 \sin((2\pi/1160)t)$.

Fractured transverse section along the (TL) plane (Fig. 2B) reveals the tubule *lumina* alignment. They appear as ellipsoids with 2 μm length and 1.2 μm width on average. These ellipsoids keep the same size along the fractured section but change their orientation progressively. The orientation changes from an inclination of 20° to the vertical on the left-hand side to an inclination of 90° in the middle of the electron micrograph. This is different from what was proposed by Virag's progressive phase-shift tubules model (Fig. S1).

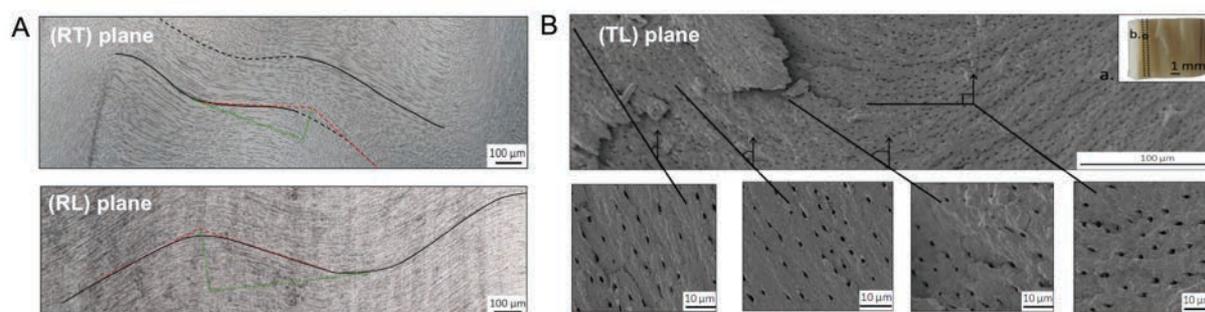


Fig. 2. Experimental evidences of a helical tubule path. (A) Optical micrograph of a polished section of the (RT) and the (RL) plane. (B) SEM micrograph of a fractured section of the (TL) plane.

Simulation of progressive shifted helical tubules according to experimental data. From the previous observations of the two sinusoids in the (RT) and (RL) planes we postulate a helical tubule path. The measured wavelengths and amplitudes of both sinusoids were used to parameterize the helix (Fig. 3A).

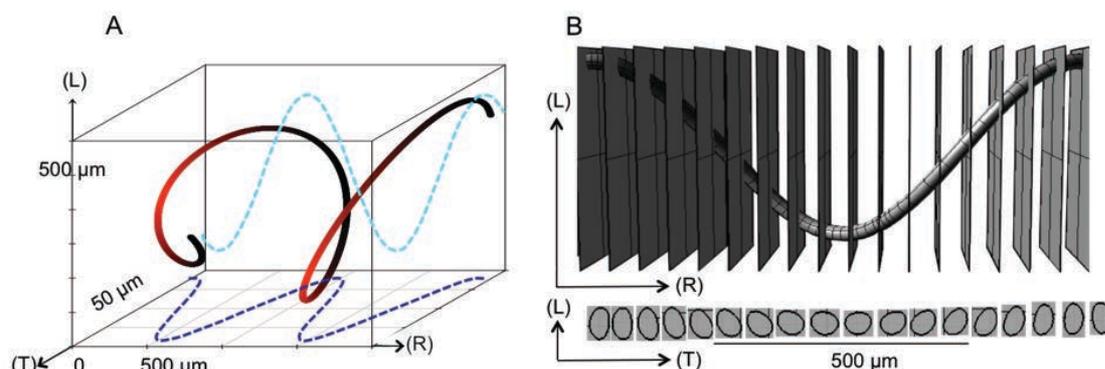


Fig. 3. Simulation of a helical tubule. (A) Simulated helix in 3D with $R(t) = 80 \cos((2\pi/960)t)$ (dark blue curve) and $L(t) = 230 \sin((2\pi/1160)t)$ (light blue curve). (B) Simulated 2D planes of cut of the helix with the resulting pattern under every cutting plane.

The progressive change of orientation of the ellipsoid tubule *lumina* observed on the fractured (TL) section is assumed to be due to the phase-shift of the helical tubules. Therefore, in order to reproduce this change of orientation, the previous simulated helix was cut perpendicularly to the (R) axis at several regularly spaced positions (Fig. 3B). The juxtaposition of the

resulting patterns, displayed under each cutting plane, shows the progressive orientation change of the ellipsoid *lumina* and corresponds to the features observed experimentally in the (TL) plane.

Observation of the Schreger pattern. The macroscopic Schreger pattern is observed on the polished elephant tusk transverse section (Fig. 4A). High magnifications of the pattern close to the outer-, mid- and inner-dentin (Fig. 4B) show different parallelepiped like zones dimensions. At the periphery, parallelepipeds are 200 μm large and 500 μm long, at the middle of dentine they are 500 x 500 μm^2 size and at the center 500 μm large and 200 μm long. The high magnification of the junction between a bright and a dark zone shows the different orientation of the tubules with respect to the plane of the section, the (RT) plane (Fig. 4B). Tubules are seen as lines in the bright zone whereas they are seen as dots in the dark zone. Therefore, in bright zones tubules are sectioned along the tubule main axis whereas in dark zones they are sectioned perpendicular or oblique to their main axis.

Line areas and dot areas present the same mean gray values meaning that the human eye should not be able to distinguish between dark and bright zones. However, it does. We then propose to consider the different tubule spacing, which are induced by sectioning differently the tubules.

In the (TL) plane, which is the mineralization plane, tubules are assumed to be all sectioned perpendicular to their long axis because they are radially oriented. Therefore, the average tubule spacing in the (TL) plane of 6 μm reflects the true average tubule spacing in 3D.

In the (RT) plane, for dot areas, the average tubule spacing, called the dot spacing, is of 10 μm whereas for line areas, it is called the line spacing and is of 17 μm . The difference of spacing between dots and lines in the (RT) plane is responsible for the bright and dark zones of the Schreger pattern. A higher spacing for line areas leads to bright zones whereas a smaller one for dot areas is responsible for dark zones of the Schreger pattern.

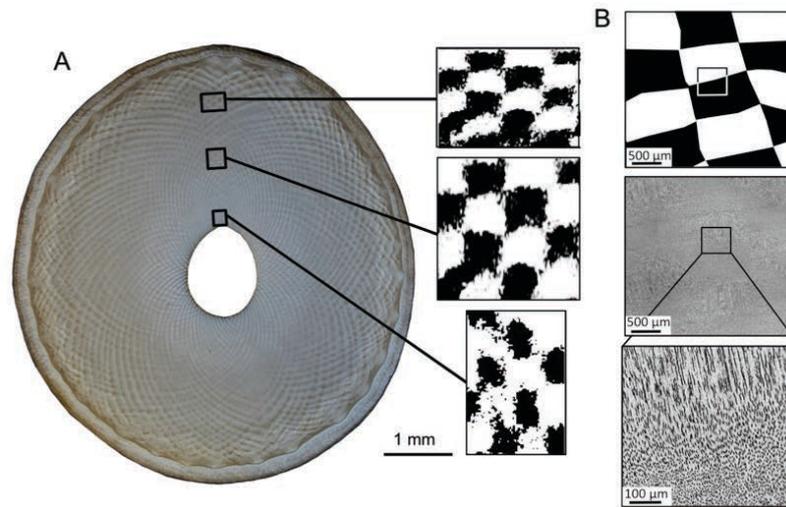


Fig. 4. The Schreger pattern. (A) Polished section of the (RT) plane with magnification of the outer-, mid- and inner-dentin. (B) Optical micrograph of the junction between one bright and one dark zone of the Schreger pattern of the (RT) plane.

Simulation of the Schreger pattern by oriented helical tubules. The difference of spacing between dots and lines of the (RT) plane confirms the helical morphology of tubules. Moreover, the different spacing between the (TL) plane and dot areas of the (RT) plane reveals that tubules in the dark zones of the Schreger pattern are not sectioned perpendicular to their long axis but oblique to it. In other words, tubules are not perpendicular to the tusk axis but tilted to it. By analogy, bright zones present a higher tubule density than in the (TL) plane too. This reveals that tubules are specifically oriented in 3D. In order to determine these specific orientations of helical tubules in 3D we propose to model a simple tubule arrangement in 3D according to experimental data.

A cube of regularly straight parallel tubules is first model, the ordered cube (Fig. 5. A). A second cube of spaced straight parallel according to experimental data of the (TL) plane is then modeled, the disordered cube (Fig. S2). In order to get simulated data of the optical experimental observations of the Schreger pattern of the (RT) plane, slices of these cubes are calculated.

Two cutting planes are defined. They relate to the tubules long axis (z) and not to the tusk axis. The orientation of the cutting planes is parameterized by two rotation angles: α for a rotation around the (y) axis and β , describing a rotation around the (z) (Fig. 5A). By varying α , different cuts diagonally through the tubules are created, while variations of β lead to differing cuts parallel to the tubule long axis.

The two modeled cubes described were cut diagonally to tubules by varying α and along tubules by changing β in order to study the resulting slices in the (RT) plane (Fig. 5B and 5C).

The results exhibiting the most striking features are presented in Fig. 5B for the periodic tubules and the nonperiodic ones in Fig. 5C.

For $\alpha = 0^\circ$, all tubules are cut perpendicular to their main axis and the slice gives an arrangement corresponding to the experimental data of the (TL) plane. For $\alpha = 70^\circ$, the slice of the ordered cube gives a dot spacing of $9 \mu\text{m}$ with more ellipsoids tubule *lumina* than for $\alpha = 0^\circ$. For $\alpha = 70^\circ$, the slice of the disordered cube has an arrangement of irregularly spaced ellipsoids ($10 \mu\text{m}$) corresponding to the experimental data of the (RT) plane. The considered tubules are therefore inclined to the (RT) plane by an angle of 70° and to the tusk axis.

β describes the angle of planes containing the tubule axis. The number of tubules hit by the plane depends on this angle. For example, if the tubules are arranged laterally on a square lattice (Fig. 5B), the spacing between the tubules is smallest when the plane just hits the tubules along one of the axes of the square. This angle is designated as 0. When the plane is rotated to an angle of 20 to 30 degrees, there are much fewer hits of tubules (see Fig. 5B). In case of a disordered arrangement of tubules, there is no systematic dependence of tubule density on the angle β (Fig. 5C).

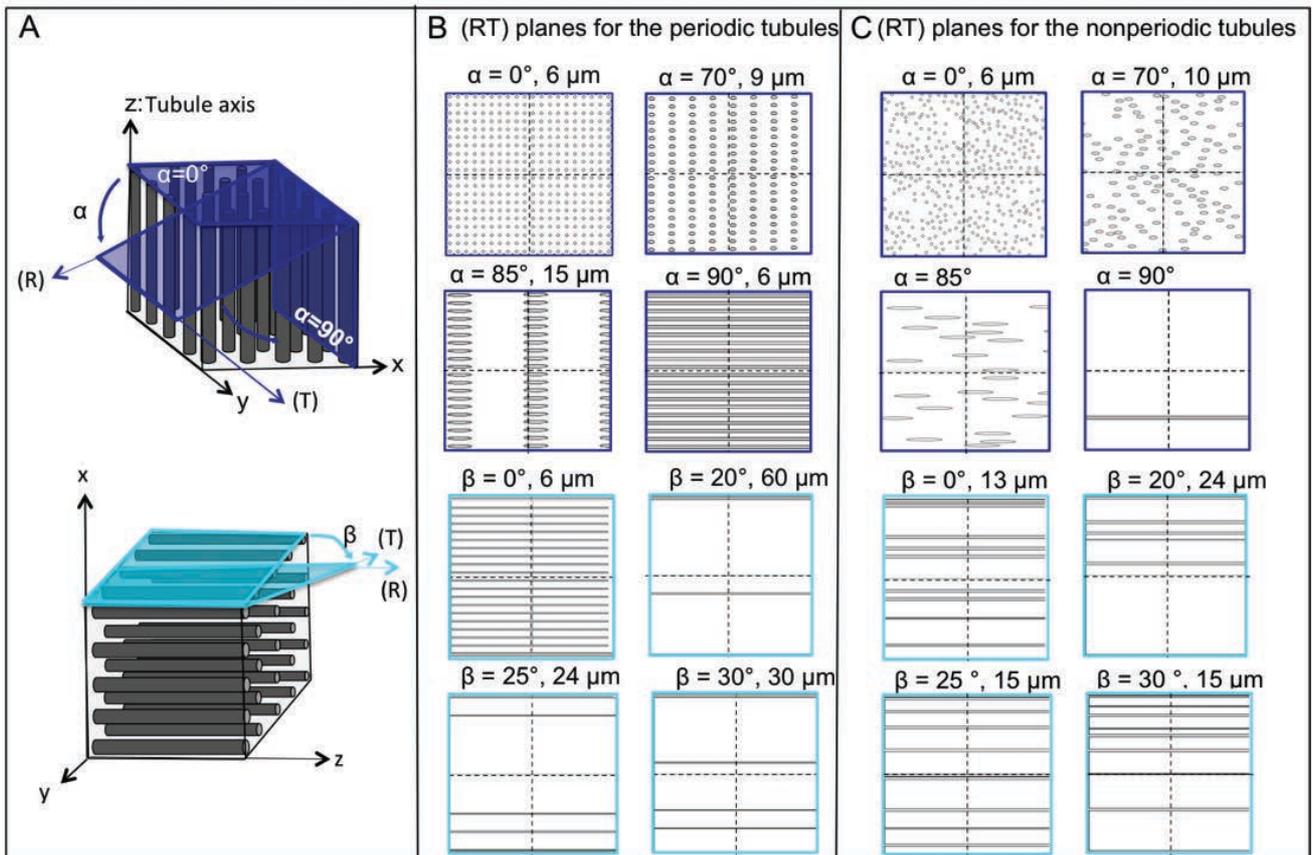


Fig. 5. Simulation of the dark and bright zones of the Schreger pattern in the (RT) plane thanks to sectioned tubules. (A) α -cutting planes and β -cutting planes of the ordered cube. (B)

2D projections of the sectioned tubules by the α -cutting (when $\beta=0$) and β -cutting planes (when $\alpha = 90^\circ$) for the ordered cube. (C) 2D projections of the sectioned tubules by α -cutting planes and β -cutting planes of the disordered cube. Oblique sections where α and β have general values are not considered. Any oblique section can be characterized by a pair of Euler angles alpha and beta.

The determination of α and β allow us to propose a complete arrangement of the helical tubules in 3D (Fig. 6). The tilting of the average direction of the helical tubules with respect to the tusk axis is 70° .

Moreover, we can estimate the pitch of the helical tubules. Indeed, because the projected pitch on the (RT) plan is of $500 \mu\text{m}$ which corresponds to one Schreger zone, the pitch is equal to $500/\sin(\alpha)$ which is about $530 \mu\text{m}$. The progressive shift phase from one tubule to another is not represented in the model.

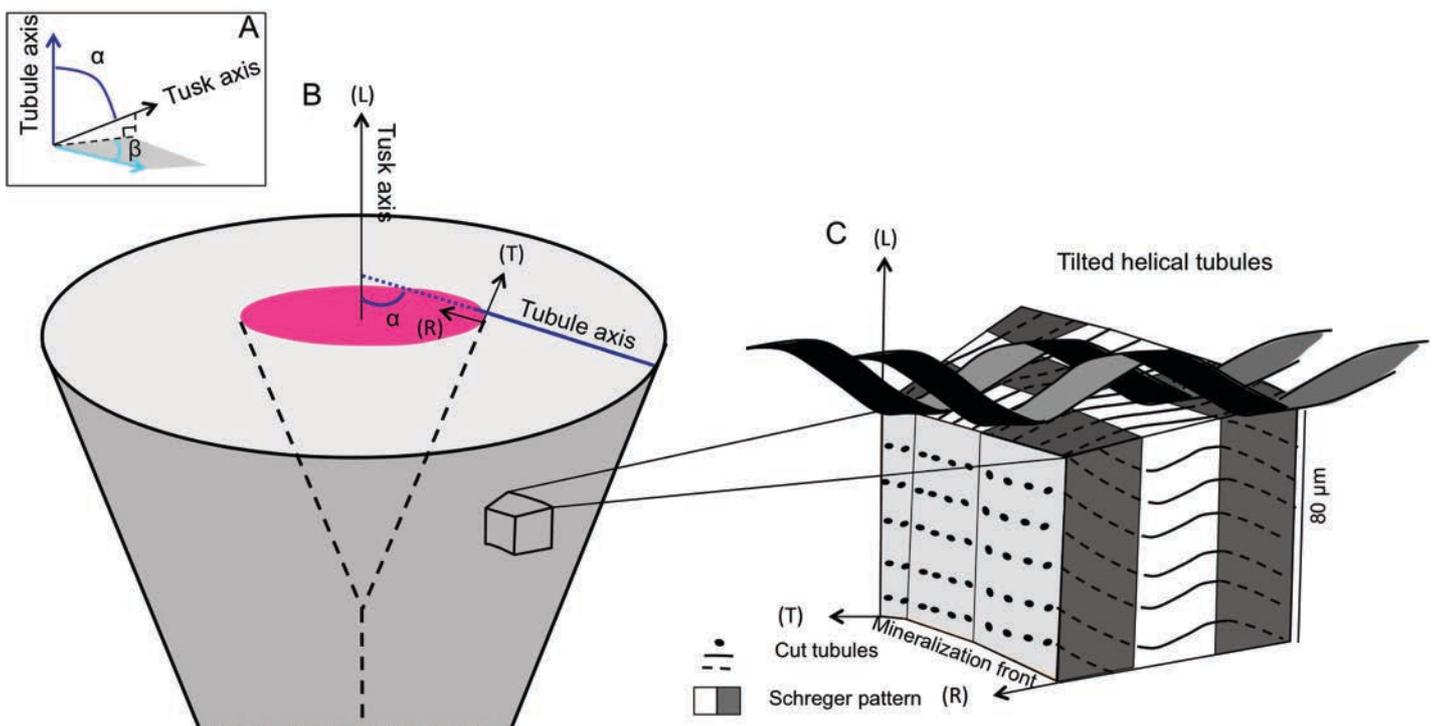


Fig. 6. Proposed 3D model of the oriented helical tubules arrangement. (A) α and β angles related to the tubule and tusk axis. (B) Conical growth of the elephant tusk showing the orientation of the main tubule axis tilted to 70° to the tusk axis. (C) Small volume of the dentin representing the helical tubule path according to the Schreger pattern.

Conclusion

Chirality is present at different levels of organization in biological materials such as plant tendrils and snail shell, from the molecular level to the macroscopic one (Grande et Patel 2009, Wan *et al.* 2013, Wang *et al.* 2013). The micro-chirality of the tubule morphology and the arrangement of these helical tubules around the tusk axis revealed the odontoblast cell path during ivory formation. This specific cell path in 3D seems to be in accordance to the conical growth of elephant tusk. Indeed, an angle of 40° has been measured for the conical shape of the tusk (Fig. 1B), which means that, because of the 70° inclination, tubules are perpendicular to the surface of the tusk, where the dentin formation starts. The precise chirality, left or right handed of the cell path still remain to be determined.

The Schreger pattern observed at the surface of transverse polished section of tusks helped us to determine how tubules, and therefore cell path are oriented in 3D around the tusk axis. This specific complex arrangement seems to be in accordance to the conical growth of ivory and might be the biological response to particular mechanical stress and biological functions.

Materials and Methods

Elephant tusk sections. One elephant tusk obtained from custom seizures was first sectioned into transverse sections with a metal saw. Second, $200\ \mu\text{m}$ thick sections were obtained with diamond saw under constant water irrigation (Leica SP1600 sawmicrotome) under water irrigation.

Transmission Light Microscopy. Observations of polished down to $1\ \mu\text{m}$ roughness sections using a Leica (DM RXA2) microscope, equipped with a DFC 480 camera, was used. Polarized LM was performed with crossed Nicol's prisms at 90° . The microscope goniometric stage allows the rotation of the specimen with respect to the polarized and analyzing planes of the Nicol's prisms, perpendicularly to the microscope axis. Image J (<http://rsb.info.nih.gov/ij>) was used to perform further image analysis.

Scanning Electron Microscopy. Examinations of fractured sections coated with C (by vacuum evaporation (SCD 004 Balzers, Lichtenstein)) were performed with a digital scanning electron microscope (DSM 962, Zeiss, Oberkochen, Germany) to provide topographic contrast with the secondary electron mode. The microscope was set to an accelerating voltage of 20 kV and a working distance of 10 mm.

Data Analysis. Image J was used to count the number of tubule *lumina* in the electronic micrography of the fractured (TL) plane and to count the number of lines and dots in the

simulated slices. In order to simulate the 3D arrangement of the tubular network, the software Rhinoceros version 4 SR09 with Grasshopper plugin version 0-0-0061 has been used. A cube of $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ containing 400 tubules randomly spaced according to the experimental data of the (TL) plane had been modelled. Line spacing = $120 \mu\text{m}/$ number of lines and dot spacing = $\sqrt{(14400 \mu\text{m}^2/\text{number of dots})}$.

ACKNOWLEDGMENTS. The authors are grateful to Ivo Zizak, Stefan Siegel, Chenghao Li, beamline scientist of the μSpot beamline at BESSY, to Sébastien Turcaud and John Dunlop for help in the use of simulation software Rhino/ Grasshopper and Birgit Schonert for sample preparation from the Biomaterials department, Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces. We acknowledge the Helmholtz-Zentrum Berlin for provision of synchrotron radiation beamline Myspot of BESSY II (2012_2_120106). The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 226716. Finally, we are grateful to the DAAD (A1270967), the German Academic Exchange Service for having provided PhD scholarship for M.A and to the PHC Procope (28576YC) for the research group.

Abevola M, (2008) Schreger pattern analysis of *Mammuthus primigenius* tusk: analytical approach and utility. Bulletin of Geosciences 83:225-232. **Ascenzi A**, Bonucci E, Genreali P, Ripamonti A, Roveri N (1979) Orientation of apatite in single osteon samples as studied by pole figures. Calcification Tissue International 29:101-105. **Ascenzi MG**, Ascenzi A, Benvenuti A, Burghammer M, Panzavolta S, Bigi A (2003) Structural differences between “dark” and “bright” isolated human osteonic lamellae. Journal of structural Biology 141:22-33. **Bouligand Y** (1972) Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases. Tissue and cell 4:189-217. **Boyd A**, Jones SJ (1983) Backscattered Electron Imaging of Dental Tissues. Anatomy and Embryology 168:211-226. **Chowdhary N**, Reddy VV (2012). Dentin comparison in primary and permanent molars under transmitted and polarised light microscopy: An *in vitro* study. Journal of India Society of Pedodontics and Preventive dentistry 28:167-172. **Cox B** (2010) A multi-scale, discrete-cell simulation of organogenesis :Application to effect of strain stimulus on collective cell behavior during ameloblast migration. Journal of Theoretical Biology 262: 58-72. **Clark JI** (2004) Order and disorder in the transparent media of the eye. Experimental Eye Research 78:427- 432. **Cui FZ**, Wen HB, Zhang HB, Li HD, Liu DC (1994) Anisotropic indentation morphology and hardness of natural ivory. Materials Science and Engineering C2:87-91. **Currey JD**, Brear K, Zioupos P (1994) Dependence of mechanical properties on fibre angle in narwhal tusk, a highly oriented biological composite. Journal of Biomechanics 27:885-897. **Espinoza EO**, Mann MJ (1992) Identification guide for ivory and ivory substitutes. World Wildlife Fund Publications:1-35. **Espinoza EO**, Mann MJ (1993) The history and significance of the Schreger pattern in proboscidean ivory characterization. Journal of the American Institute for

Conservation 32:241- 248. **Fratzl P**, Schreiber S, Klaushofer K (1996) Bone mineralization as studied by small-angle-X-ray scattering. *Connective Tissue Research* 34:247-254. **Giraud-Guille MM** (1988) Twisted plywood architecture of collagen fibrils in human compact bone osteons. *Calcif Tissue Inter* 42:167-180. **Hammersley A**, Svensson S, Hanfland M, Fitch F, Hausermann D (1996) Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Press Research* 14: 235–248. **Jhonson NW**, Poole DFG (1967) Orientation of collagen fibres in rat dentine. *Nature* 18:695-696. **Jones SJ**, Boyde A (1984) Ultrastructure of dentin and dentinogenesis. In: *Dentin and Dentinogenesis I*, Linde A (Ed), CRC Press, Boca Raton, Florida:81-134. **Kinney JH**, Pople JA, Marshall GW, Marshall SJ (2001) Collagen orientation and crystallite size in human dentine: a small X-ray scattering study. *Calcif Tissue Inter* 69:31-37. **Lichtenegger H**, Müller M, Paris O, Riekel C, Fratzl P (1999) Imaging of the helical arrangement of cellulose fibrils in wood by synchrotron X-ray microdiffraction. *J Appl Cryst.*32:1127-1133. **Lloyd C**, Chan J (2002) Helical Microtubule Arrays and Spiral Growth. *The Plant Cell*, 14, 2319-2323. **Locke M** (2008) Structure of Ivory. *Journal of Morphology* 269: 269-423. **Miles AEW**, White JW (1960) Ivory. *Proceedings of the Royal Society of Medicine* 53: 227-780. **Neville AC** (1993) *Biology of fibrous composites: Development beyond the cell membrane*, Cambridge University Press, New York, US. **Mjör IA** (1984) The morphology of dentin and dentinogenesis. In: *Dentin and Dentinogenesis I*, Linde A (Ed), CRC Press, Boca Raton, Florida:2-17. **Paris O** (2000) From diffraction to imaging: New avenues in studying hierarchical biological tissues with x-ray microbeams. *Cell. Mol. Biol.* 46:993-1004. **Raubenheimer EJ**, Bosman MC, Vorster R, Noffke CE (1998) Histogenesis of the chequered pattern of ivory of African elephant (*Loxodonta Africana*). *Archives of Oral Biology* 43:969-977. **Raubenheimer EJ** (1999) Morphological aspects and composition of African elephant (*Loxodonta African*) ivory. *African Protected Area Conservation and Science* 42:57-64. **Reisinger AG**, Pahr DH, Zysset PK (2011) Elastic anisotropy of bone lamellae as a function of fibril orientation pattern. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology* 10:67-77. **Saunders J J** (1979) A close look to ivory. *The Living Museum* 41:56-59. **Singh RR**, Goyal SP, Khanna PP, Mukherjee PK, Sukumar R (2006) Using morphometric and analytical techniques to characterize elephant ivory. *Forensic Science International* 162:144-151. **Su XW**, Cui FZ. (1999) Hierarchical structure of ivory: from nanometer to centimeter. *Materials Science and Engineering C* 7:19-29. **Trapani J**, Fisher DC (2003) Discriminating Proboscidean Taxa Using Features of the Schreger Pattern in Tusk Dentin. *Journal of Archaeological Science* 30:429-438. **Virag A** (2012) Histogenesis of the Unique Morphology of Proboscidean Ivory. *Journal of Morphology* 273:1406-1423. **Wagermaier W**, Gupta HS, Gourrier A (2006). Spiral twisting of fiber orientation inside bone lamellae. *Biointerphases* 1:1-5. **Wang R**, Weiner S (1998) Human root dentin: structural anisotropy and Vickers microhardness isotropy. *Connect. Tissue Res.* 39:269-279. **Weiner S**, Traub W, Wagner H (1999). Lamellar bone: structure–function relations. *Journal of Structural Biology* 126:241–255. **Zaslansky P**, Zabler S, Fratzl

P (2012). 3D variations in human crown dentin tubule orientation: A phase-contrast microtomography. Dental Material 26:1-10.

Supporting informations

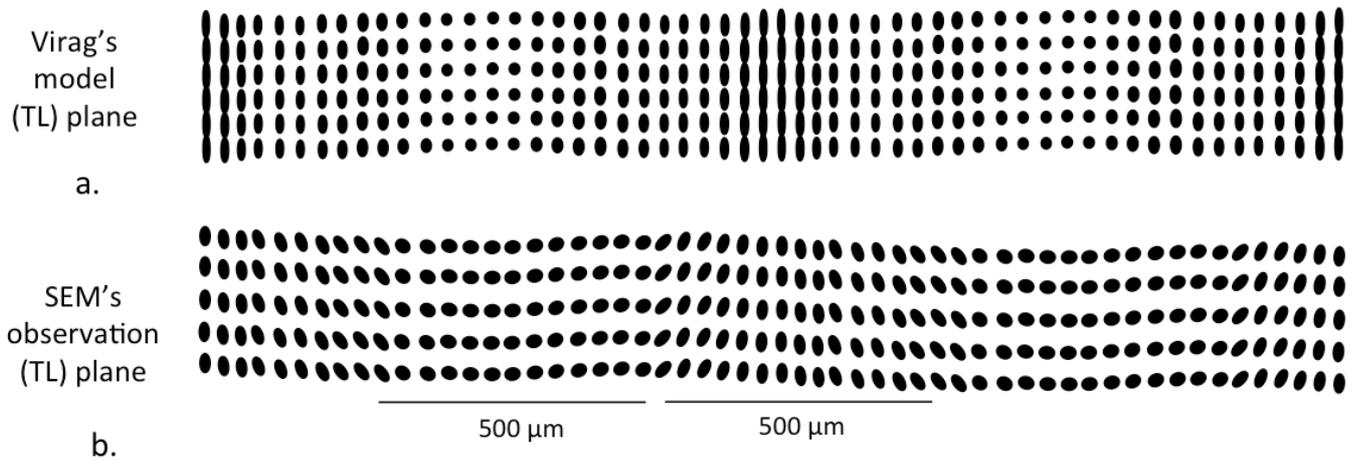


Fig. S1. (a) Virag's model of the arrangement of the tubule *lumina* of the (TL) plane and (b) representation of the arrangement of the tubules *lumina* according to our SEM observations.

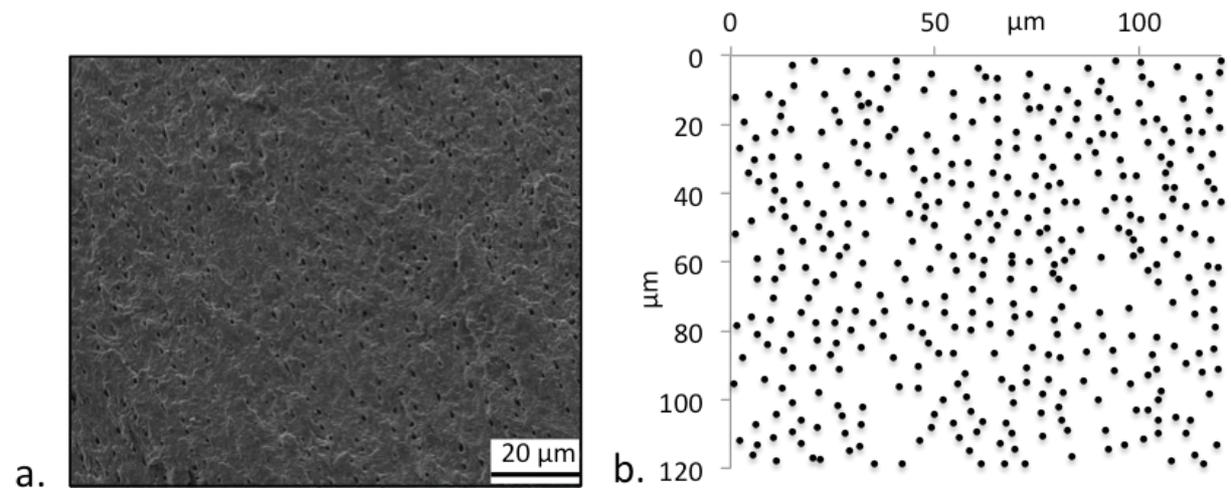


Fig. S2. (a) Fractured section of MI_EI_2 of the (TL) plane under SEM and (b) tubule *lumina* positions.

7.2.4. Relation entre l'orientation des MCF et l'arrangement des tubules

En général, les CF de la dentine des dents des mammifères sont perpendiculaires ou obliques aux tubules. Il en va de même pour l'ivoire d'éléphant. L'observation, en microscopie électronique, de coupes fracturées de l'ivoire d'éléphant moderne dans différents plans montre ces relations (Fig. 101.).

Dans le plan (RL) (Fig. 101. b)), les tubules sont perpendiculaires à l'axe principal des MCF. Dans le plan de minéralisation (TL) (Fig. 101. c)), les MCF sont distribuées de façon radiale autour des tubules comme c'est le cas de la dentine humaine (Weiner *et al.* 1998). Les angles entre les MCF ne sont pas discernables sur les micrographies électroniques mais devraient être de 0 à 15° par rapport à l'axe de la dentine suivant les analyses SAXS. Finalement, un troisième plan, oblique par rapport au plan transverse (Fig. 101. d)), montre la structure lamellaire des MCF.

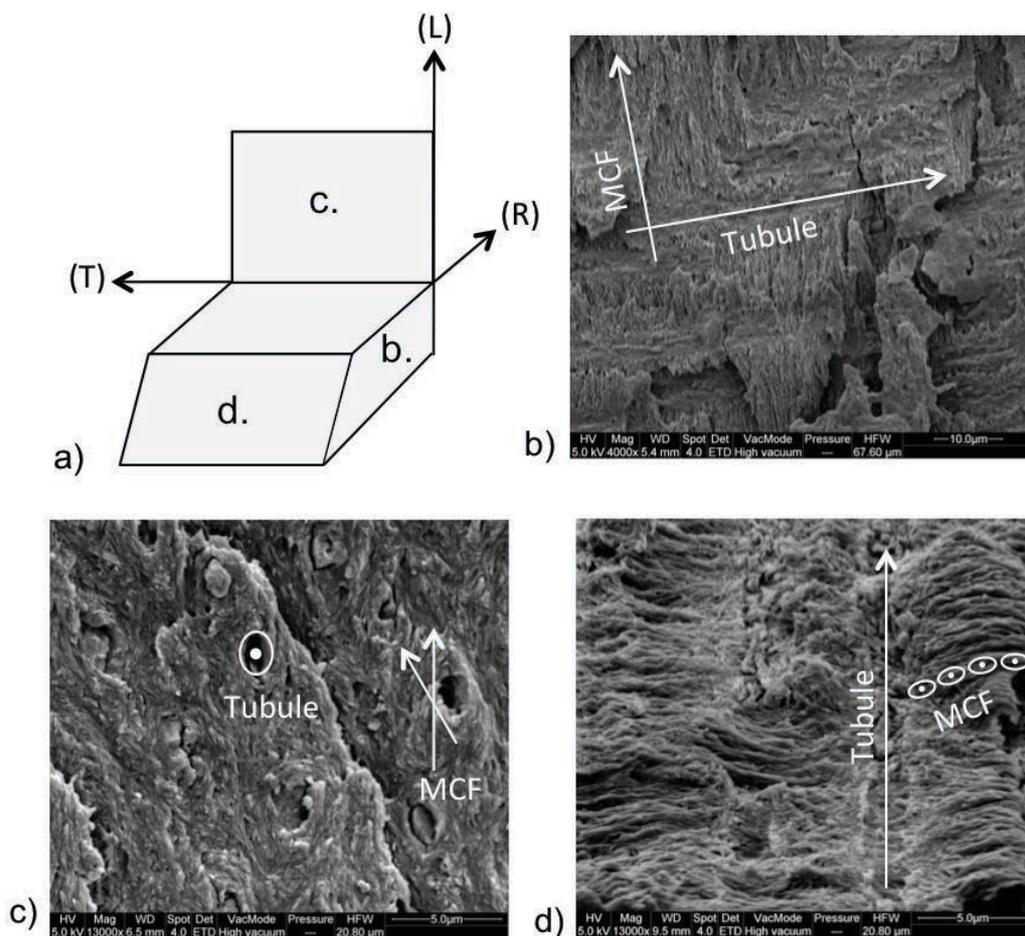


Fig. 101. a) Représentation schématique en 3D des trois plans des coupes fracturées observées par MEB pour l'échantillon moderne MI_EL_3, b) micrographie électronique du plan b., c) micrographie électronique du plan c., et d) micrographie électronique du plan d.

Les observations optiques en MOLD permettent également de corréliser l'orientation des tubules à celles des CF (Fig. 101.). Pour plus de lisibilité, les tubules ont été tracés en vert sur les micrographies optiques. L'orientation principale des CF est, une fois encore, perpendiculaire aux tubules (Fig. 102. a)). L'orientation secondaire à $\pm 45^\circ$ de l'axe de la défense, présente à l'emplacement des bandes blanches, est observée sur la partie du tubule hélicoïdale descendante vers la pointe de la défense (Fig. 102. b)).

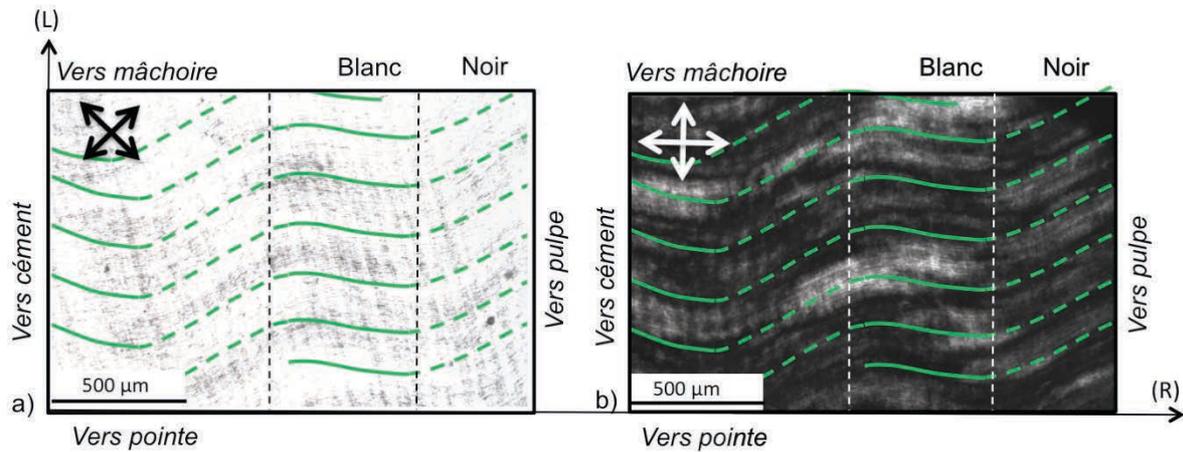


Fig. 102. Relation entre tubules et MCF a) Échantillon à 45° du polariseur et de l'analyseur croisés et b) échantillon à 0° du polariseur et de l'analyseur croisés. Les tubules sont indiqués en vert. Ils sont en traits pleins quand ils sont dans le plan de la micrographie et en pointillés quand ils sortent du plan du fait de l'allure hélicoïdale des tubules.

Chapitre 8. Diagenèse précoce des défenses d'éléphant en milieu marin - Résultats et discussion

Grâce à notre compréhension de l'ivoire d'éléphant moderne, nous pouvons désormais nous intéresser aux phénomènes de diagenèse de l'ivoire d'éléphant pour un milieu diagenétique particulier précis et une période donnée.

La diagenèse précoce en milieu marin est ici considérée. Les états d'altération des trois défenses d'éléphant de l'épave des Poulins ayant subi les effets des fonds marin de St Brieuc (Côte d'Armor, France) pendant 300 ans ont été étudiés.

Les altérations macroscopiques de la surface des défenses sont mises en relation avec les modifications microscopiques de l'ivoire d'un point de vue chimique et structural. Les mécanismes de diagenèse liés à ces modifications sont proposés et une séquence diagenétique pour chaque défense est avancée dans *Albéric et al. 2014, Palaeo3*. Les variations de la composition chimique et des paramètres structuraux ont également été évaluées du ciment à la pulpe par la réalisation de profils. Celles-ci renseignent sur l'avancement des phénomènes de diagenèse pour les trois défenses.

Après avoir exposé la publication, nous cherchons ensuite à compléter et préciser nos résultats. Ainsi, cinq stades de diagenèse précoce sont tout d'abord définis. Nous supposons que les phénomènes de diagenèse précoce se sont arrêtés dès lors que les défenses ont été sorties de l'eau. Les stades de diagenèse précoce sont déterminés pour chaque défense grâce à l'évaluation de la nature (homogène ou hétérogène) des distributions chimiques et structurales (sous forme de cartographies) à trois endroits dans la dentine (près du ciment, au centre et près de la pulpe). Ils varient d'une défense à l'autre. Ces variations sont dues à des environnements locaux différents des défenses. Leur évaluation permet donc de restituer ces environnements pour les trois défenses. Ces derniers n'ayant pas été répertoriés lors des fouilles archéologiques.

Une fois les stades de diagenèse définis, nous pouvons préciser les mécanismes physico-chimiques associés par le calcul des coefficients de corrélations entre les différents paramètres chimiques et structuraux. Les mécanismes de diagenèse que sont les échanges et adsorptions ioniques entre le milieu extérieur et l'ivoire et l'augmentation de la cristallinité sont détaillés.

8.1. Diagenèse précoce des défenses d'éléphant en milieu marin

L'étude de la diagenèse précoce de défenses d'éléphant en milieu marin fait l'objet d'une publication : *Albéric, M., Gourrier, A., Müller, K., Zizak, I., Wagermaier, W., Fratzl, P., Reiche, I., 2014. Early diagenesis of elephant tusk in marine environment, Palaeography, Palaeoclimatology, Palaeocology, accepté.*

Résumé de l'article :

Trois défenses d'éléphants issues d'une épave hollandaise datant du 17^{ème} siècle et située près des côtes de St Brieuc (Côtes d'Armor, France) ont été analysées afin d'étudier la diagenèse précoce de ces défenses en milieu marin. Des analyses de micro-diffusion aux petits angles (SAXS) ont révélé des modifications structurales sub-microscopiques de l'ivoire (épaisseurs des cristaux d'HAP, organisation et orientation des fibres de collagène minéralisées). Les modifications de la composition chimique de la partie organique (pertes de N et C) et de la partie minérale (pertes de Mg, substitutions des CO_3^{2-} , adsorptions de Cl et Sr) ont été évaluées par micro-émission de rayons X et gamma induite par faisceau d'ion et par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford et élastique (PIXE/PIGE/RBS-EBS). Ces marqueurs chimiques et structuraux permettent d'évaluer la diagenèse précoce des défenses d'éléphant dans des conditions marines. Ces résultats nous permettent de mettre en évidence les phénomènes de diagenèse ayant lieu et de proposer une séquence diagénétique pour chaque défense. Finalement, les états de préservation macroscopique des surfaces des défenses ne reflètent pas forcément les états de préservation microscopique de l'ivoire.

Early diagenesis of elephant tusk in marine environment

Albéric M.^{1,2}, Gourrier A.^{3,4}, Müller, K.¹, Zizak, I.⁵, Wagermaier W.², Fratzl P.² and Reiche I.^{* 1,2}

¹ Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), UMR 8220 CNRS UPMC Paris VI, Paris, France

² Department of Biomaterials, Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany

³ Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy), UMR 5588 CNRS Université Grenoble Alpes, France

⁴ European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

⁵ BESSY II, Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energien, Berlin, Germany

* Corresponding authors: ina.reiche@upmc.fr

Abstract

Three elephant tusks recovered from a 17th century Dutch shipwreck in Brittany seawaters were analyzed to study early diagenetic changes of ivory in marine environment. Micro-small angle X-ray scattering (μ SAXS) analysis revealed sub-microscopic structural modifications of ivory (hydroxyapatite particle size, mineralized collagen fibers organization and orientation). Chemical compositional changes of the organic fraction (nitrogen and carbon loss) and of the mineral part (magnesium loss, carbonate substitution, calcium, chlorine and strontium uptake) were investigated by non-invasive micro-Particle Induced X-ray Emission / Gamma-ray Emission / Rutherford and Elastic Backscattering Spectrometry analysis (μ PIXE/PIGE/RBS-EBS). These chemical and structural markers can serve as *proxies* for the early diagenesis of elephant tusk ivory in marine settings. The results allow us to propose a diagenetic sequence of such marine environment for early diagenesis.

Keywords: Marine early diagenesis, Elephant ivory, Chemical depth profiling, Micro-structural variations, μ PIXE/PIGE/RBS/EBS, μ SAXS.

1. Introduction

Oceans are the largest biome on earth with the most ancient fossil records of life and the vast majority of visible fossils. The chemical, mineralogical, histological and structural features of marine fossils provide therefore important information on palaeoecology and palaeoenvironment. However, these features are altered during fossilization processes. Determining the diagenetic mechanisms in fossil remains is essential to assess the informative potential of these materials. The early stage of diagenesis is particularly important since it determines the whole diagenetic sequence and presents the most intense chemical exchanges with the burial environment (Nelson *et al.*, 1986; Trueman *et al.*, 2003; Tütken *et al.*, 2008, 2011). The period of early diagenesis, when collagen is still present in bones, starts immediately post-mortem (Tuross *et al.*, 1989; Trueman *et al.*, 2004) and lasts usually for a few ky to tens of ky. Bones, teeth or tusks coming from shipwrecks are potential materials for

studying early diagenesis in marine environment. The diagenetic processes of these valuable archives can be evaluated for archaeology perspectives too, in order to know to what extent the original chemical information stored in the tissues is relevant for further analysis as dating, isotopic or DNA analysis. Shipwreck localization and cargo, especially elephant tusks findings from European vessels are for example indicators of trade routes with Africa, India and West Indies during the 17th and 18th (Tripathi *et al.*, 2007; Herry, 2002).

Ivory is the dentin part of tusks, the upper incisors of elephants. It is a biological nano-composite material, similar to bones and teeth, composed of an organic collagen-based matrix at 20 wt.% , a Mg-rich hydroxyapatite (HAP) mineral phase at 70 wt.% and water at 10 wt.%. This material exhibits a highly hierarchical structure with a characteristic tubular network at the micro-scale. Like teeth and bones, ivory is often well-preserved down to microscale whereas the sub-micrometer and nanometer levels are very susceptible to diagenetic alterations. However, the diagenetic processes at these scales remain incompletely understood. Only few studies have been conducted at the microscale on marine early diagenesis of bones (Arnaud *et al.*, 1978; Elliot *et al.*, 1993), teeth (Bell *et al.*, 1991, 2008) and elephant tusks (Godfrey *et al.*, 2002; Tripathi and Godfrey, 2007). Those, essentially rely on Scanning Electron Microscopy (SEM) observations, Fourier Transform Infra Red (FTIR) and solid state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD) and elemental analysis. These studies concern medieval Mediterranean Sea wrecks (Arnaud *et al.*, 1978), one English channel 16th wreck (Elliot *et al.*, 1993; Bell *et al.*, 1991, 2008), and Indian Ocean 17th wrecks (Godfrey *et al.*, 2002; Tripathi and Godfrey, 2007).

Studies on archaeological bones and teeth from seawater environments pointed to a good overall preservation. The only observed alterations by marine microorganisms are peripheral tunneling at the surface of the samples (Bell *et al.*, 2008). However, studies on tusks showed significant alterations of both organic and mineral parts of ivory. Indeed, the oxic nature of the Indian Ocean 17th wreck site and the intimate contact of the ivory fragments with seawater led to collagen loss evaluated by C/N ratios determined by LECO carbon/nitrogen analyser (Godfrey *et al.*, 2002). Additionally, the inorganic matrix underwent changes as recrystallization of the mineral phase indicated by the increase of the crystallinity index and the Ca/P ratio. The presence of hydrated iron phosphate (vivianite) and pyrite has been observed too. Iron substitutions for Ca coming from iron artifacts have been also assumed. High amounts of Sr coming from the rich-marine environment and Cu adsorption from copper corrosion products were detected in the samples. Similar alterations have been identified for another 17th wreck found in the Indian Ocean (Tripathi and Godfrey, 2007) with additional carbonate substitutions. Even in similar environments, diagenetic processes can differ from one site to another making them very site dependant (Godfrey *et al.*, 2002; Tripathi and Godfrey, 2007; Arnaud *et al.*, 1978; Bell *et al.*, 1991, 2008).

In order to bring new insights in marine early diagenesis from macro down to nanoscale, a dedicated analytical strategy was applied on three archaeological elephant tusks from a 18th century shipwreck excavated at the English Channel. They present different states of preservation of the surface. Two modern elephant tusks were used as reference materials. The analytical approach consists of chemical analysis by means of simultaneous micro-Particle Induced X-ray Emission / Gamma-ray Emission / Rutherford and Elastic Backscattering Spectrometry (μ PIXE/PIGE/RBS-EBS) (Reiche *et al.*, 1999; 2003, Müller *et al.*, 2011; Calligaro *et al.*, 2011; Beck *et al.*, 2012) and structural analysis using micro-X-ray diffraction (μ XRD) (Durand *et al.* 2010), Scanning Electron Microscopy (SEM) and micro-Small Angle X-ray Scattering (μ SAXS) (Hiller *et al.*, 2004, 2006; Reiche *et al.*, 2011; Gourrier *et al.*, 2011). These methods allow determining and quantifying specific chemical composition micro-variations of mineral and organic parts of ivory and the nanometric HAP crystal dimensions, mineralized collagen fibers (MCF) organizations and orientations throughout the tusk. They should permit to reveal very slight modifications in ivory composition and structure of conserved histological samples in order to correlate or not the macroscopic preservation states of the surface to the sub-microscopic ones of ivory. The final aim is to propose a reliable and detailed diagenetic sequence of early diagenesis in seawater environment for elephant ivory.

2. Archaeological site and ivory samples

Archaeological site and environmental characteristics

Because of fortuitous discoveries of ivory fragments in fishermen's nets off Saint-Quay-Portrieux (North Brittany, France), submarine excavations started in 1961 under the direction of René-Yves Creston to locate a possible wreck site. However, the submarine archaeological site was only discovered in 1987 by two divers (Daniel David and Loïc Le Tiec) at 8 m depth (latitude 48° 39' 40'', longitude 2° 47' 24'') and called "Les Poulins" because of its location on the rocks of this same name (Herry, 2004). They first found dozens of elephant tusks. New excavations took place between 1991 and 1993 and evidenced numerous artefacts belonging to the cargo (elephant tusks and trade goods: beads and manilla), the ship's equipment (brick, rudder, pumps, iron nails, sail, cross-staff, bronze dividers, slates, pencils, grindstone, iron cannon and iron and lead shots) and objects related to life on board (pewter cups and spoons, sole and brass buckles of shoes, glass pharmaceutical phials, earthenware, ivory spatula, jars, bowls, Delftware plates, iron balance...) (Herry 2004). In 2000, most of the material was deposited by the DRASSM (Underwater Archaeological Research Department) in the custody of Art and History Museum of Saint-Brieuc (North Brittany, France). Because of the presence of one ton of ivory the ship is believed to have been part of the maritime trade with Africa. The merchant ship is likely Dutch and dated back to the beginning of the 18th century (Herry, 2004). The objects were buried in the sand and covered with marine concretions in the aquatic environment during about 300 years. Some of the tusks were buried in the sand while some others were only deposited on it.

Moreover, the geology of the site indicates that Upper Neoproterozoic (580 Ma) plutonic rocks

outcrop the Bay of Saint-Brieuc. They are composed of diorites and gabbro, which are Fe, Ca, Mg, Na and Al silicates with possible Fe and Ti oxides. These plutonic rocks are very sensitive to alterations and lead to friable rocks and rough sand (Egal *et al.*, 1995). The geochemistry of the site is defined as calco-alkalin (Arnaud *et al.*, 1980).

The characteristics of seawater of this region are temperatures ranging from 8 °C to 17 °C, a salinity of 34‰ mean (Ifremer, 2008) and a pH of 8.1 (Doney, 2006). Moreover, intense tidal currents (3 knots) and low depths cause a continual mixing of water with main consequences of high turbidity. Finally, a composition of standard seawater is assumed. The major ions in seawater are, in mass fractions of sea salt, 55.04% Cl⁻, 30.66% Na⁺, 7.71% SO₄²⁻, 3.65% Mg²⁺, 1.17% Ca²⁺, 1.14% K⁺, 0.3% HCO₃³⁻, 0.2% Br⁻, 0.04% CO₃²⁻ and 0.023% Sr²⁺ (Millero, 2008).

Ivory samples

Three elephant tusks originating from the Dutch shipwreck were provided for this study by the DRASSM. Transverse sections of the tusks have been obtained in order to better characterize the preservation state of the tusk and understand the different alteration mechanisms at the surface and in the dentin. Transverse sections of two modern elephant tusks obtained from customs seizures serve as references.

The two modern transverse sections (modern 1: MI_EL_1, Plate. 1. A and modern 2: MI_EL_2, Plate. 1. B) present the main three parts of the tusk: the cement, the dentin and the pulp cavity. Depending on the position of the transverse section within the tusk, the main parts of the transverse sections have different dimensions. Close to the jaw, the pulp cavity and the cement are larger (modern 2) than close to the tip of the tusk (modern 1).

The archaeological tusks, once excavated were first scrubbed to remove the main part of the concretions. Then, they were immersed for two months in a cistern filled by rainwater with possible slightly acidic pH. Following this, they were kept two years in another cistern filled by spring water likely ionic-rich. Finally, they were stored under a canvas sheet at ambient atmosphere. Three tusks presenting different macroscopic preservation states were selected for this study.

The wreck tusk 1 (AI_EL_POU1) is 78 cm long and weighs 2.3 kg. Its surface is either yellowish or white with blue and orange stains. Three quarters of the transverse section are still circular and still have the cement part. One quarter was regularly eroded. The dentin part shows slight discoloration and radial and tangential cracks. This transverse section presents a large opened pulp cavity inside which barnacles are present (Plate. 1. C).

The wreck tusk 2 (AI_EL_POU2) is 100 cm long and weighs 8 kg. Its surface presents holes and a

white concretion with beige areas. On the white concretion, some algae traces are observed. The transverse section completely lost its circular shape whereas the dentin part shows a strong discoloration but no cracks (Plate. 1. D).

The wreck tusk 3 (AI_EL_POU3) is 152 cm long and weighs 10.6 kg. The surface presents holes and a white concretion with beige areas as for the tusk wreck 2. Barnacles are observed at the surface. One half of the transverse section presents a circular shape whereas the other half was irregularly eroded. No dentin discoloration is observed and one radial crack is present close to the pulp cavity (Plate. 1. E).

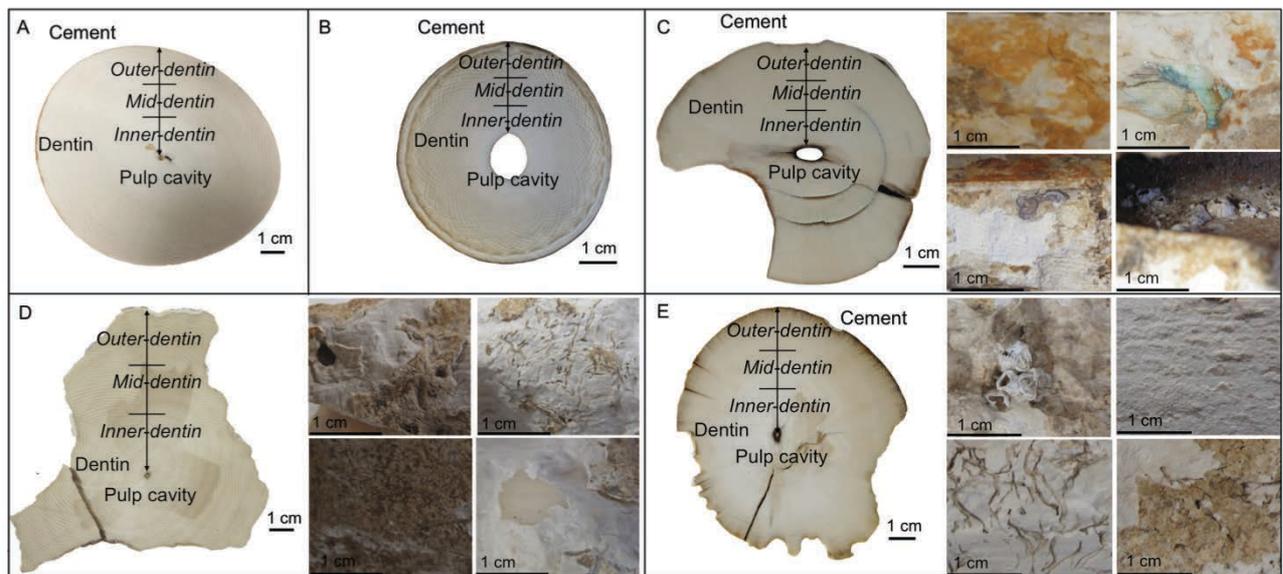


Plate. 1. Transverse polished sections of the elephant tusks of A) modern 1 (MI_EL_1), B) modern 2 (MI_EL_2), C) wreck tusk 1 (AI_EL_POU1), D) wreck tusk 2 (AI_EL_POU2) and E) wreck tusk 3 (AI_EL_POU3) with the three main parts (cement, dentin and pulp cavity), the subdivided dentin parts (outer- mid- and inner-dentin) indicated and magnifications of the preservation states for the wreck tusks shown.

3. Analytical methods

3.1. μ PIXE/PIGE/RBS/EBS

The elemental composition of the tusk surfaces and the dentin from cement to pulp were obtained by μ PIXE/PIGE/RBS/EBS. Thick sections (1 cm) were analyzed for elemental concentration profiles from cement to pulp. The analyses were performed with a 2 MV tandem accelerator (Pelletron 6SDH-2) AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire, Paris, France) using a 3 MeV external proton beam under He atmosphere (Pichon *et al.* 2010, 2014). The size of the beam is about 50 μ m and protons penetrate until 110 μ m under the ivory surface according to SRIM simulations (Ziegler *et al.* 1985). Four high-energy X-rays detectors, one low energy X-rays detector and one detector for μ RBS-EBS analysis were used (Pichon *et al.*, 2014). Samples were fixed on a remote controlled stage equipped with high precision stepping motors. The distance

between the samples and the exit nozzle was approximately 3 mm. The profile sizes were between 21 and 64 mm and the map size were 660 x 550 μm^2 or 500 x 500 μm^2 with pixel size between 20 and 240 μm . For each pixel, the low energy and high-energy μPIXE spectra as well as the μPIGE spectrum and $\mu\text{RBS-EBS}$ spectrum were extracted.

The μPIXE data were evaluated with the software TRAUPIXE_EDF (Pichon *et al.*, 2010) allowing running for each pixel the GUPIXWIN V2.1 program (Campbell *et al.*, 2010) based on fundamental parameter method called the “pivot element” method (Calligaro *et al.*, 2011).

μPIGE spectroscopy was used to determine the content of fluor using the $^{19}\text{F}(p, p' \gamma)^{19}\text{F}$ nuclear reaction emitting a γ -ray of 197 keV. The data evaluation was performed using fluorapatite as standard material and by means of the software Plot&Roi (custom-made software of the C2RMF, Paris, France).

The $\mu\text{RBS-EBS}$ sum spectra of the profiles were simulated with the SIMNRA V6.5 program (Eckstein et Mayer 1999) by defining the proportion of elements (Ca, P, O, C, N and H) for one layer simulating the ivory matrix. Hydrogen cannot be measured by RBS but is introduced as an invisible element in the SIMNRA simulation in order to have a total atomic concentration of 100 at. %. Then, for evaluating the variations amounts of C across profiles from cement to pulp, one $\mu\text{RBS/EBS}$ spectrum was extracted for every measurement points. The spectra simulation with SIMNRA for every measurement points of all profiles will be far too long. Therefore, we proposed to perform a region of interest (ROI) analysis according to Pichon *et al.* 2010. Semi-quantitative data analysis of C amounts across profiles was then performed by selecting the ROIs of C using the PyMCA program (Pichon *et al.*, 2010). The number of counts of the ROI of C for all measurement points of the profiles was then normalized by the proton-dose to allow comparisons between profiles. Finally moving means with a periodicity of 10 was applied for all C profiles to show their global trends.

3.2. μXRD

The measurements were conducted at the C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France), Paris, France. They were performed with a Rigaku micromax002 tube, an optical type Kirchpatrick-Baez and a 2D detector R-Axis IV + with an incident beam of 200 μm , a voltage of 45 kV and a current of 660 μA . Data processing was performed with the software Fit2D and EVA (Durand *et al.* 2010).

3.3. SEM

For SEM observations, transverse sections were fractured with a hammer to obtained different oriented fractured sections. These fractured sections were C-coated by vacuum evaporation (SCD 004 Balzers, Lichtenstein). Examinations were performed with a digital scanning electron

microscope (DSM 962, Zeiss, Oberkochen, Germany) to provide topographic contrast with the second electron mode. The microscope was set to an accelerating voltage of 20 kV and a working distance of 10 mm. Image J was used to perform further image analysis.

3.4. μ SAXS

Structural features profiles from cement to pulp of thin sections (70 μm) were obtained by μ SAXS. The X-ray scattering experiments were performed at the μ Spot beamline at the BESSY II synchrotron radiation facility (HZB, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, Germany). The wavelength was 0.826 Å (energy of 15 keV). A beam of 30 μm was obtained by focusing using a torroidal mirror and the scattering patterns were collected on a CCD detector (MarCCD 225, MarUSA, Evanston) with 3072 x 3072 pixels and a pixel size of 73.242 x 73.242 μm^2 . A volume of 30 x 30 x 30 μm^3 was analysed for each measurement points. The sample-detector distance was 0.310 m, calibrated using crystalline silver behenate powder. The exposure times per scan point were 10 s for profiles and 60 s for mappings. The scanning step was 100 μm .

The SAXS signal arises from electron density differences between the inorganic mineral platelets and the surrounding organic collagen matrix. By azimuthal and radial integration of the two-dimensional SAXS scattering signal the so-called T and ρ -parameters values were obtained using the software Fit2D (Hammersley *et al.*, 1996), AutoFit, custom-made software (Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany) and pySAXSlib, a custom-made Python library (Gourrier *et al.*, 2010). In first approximation, the T-parameter is the mean thickness of the HAP nanocrystals probed by the volume of the microbeam. The ρ -parameter describes their degree of alignment. A ρ -parameter of 0% represents the case where there is random orientation and ρ -parameter of 100% where the minerals particles are all aligned. The orientation of the c-axis of the mineral particles is also determined. As the collagen fibers are aligned to the c-axis of the HAP crystals (Ascenzi *et al.*, 1979; Fratzl *et al.*, 2004), the orientation of the collagen fibers are also known. This orientation is called the orientation of the mineralized collagen fibers (MCF).

Since the transverse sections of the tusks were of different diameters, normalized positions from 0 to 1 are considered in order to be able to compare all profiles from cement to pulp of the various analyses. The width of the profile for the modern 1 sample is 44 mm, for the modern 2 sample is 23 mm, for the wreck tusk 1 is 24 mm, for wreck tusk 2 is 67 mm and for wreck tusk 3 is 30 mm. Moreover, the dentin part of every sample has been virtually subdivided in three parts of equal length: the outer-dentin part, the mid-dentin part and the inner-part (Plate. 1).

4. Results

4.1. Chemical composition

4.1.1. Surface of the tusk

Three characteristic zones of the surface of the wreck tusk 1 were analyzed by μ PIXE/PIGE/RBS-EBS analysis: an orange part ($660 \times 550 \mu\text{m}^2$, $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ pixel size), a blue part ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ pixel size) and a white part ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ pixel size). Because the wreck tusks 2 and 3 present very similar macroscopically visual external preservation states, only the surface of the wreck tusk 3 was analyzed. As the white concretion was already analyzed for the white part of the wreck tusk 1, only the results of the beige part of the wreck tusk 3 ($660 \times 550 \mu\text{m}^2$, $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ pixel size) are reported.

Compared to the mean dentin elemental composition of the three tusks, all surface states are depleted in P, Mg, Na and Cl and enriched in Ca apart for the orange part (Table 1). The amounts of trace elements vary between the different surface states. The orange part is particularly enriched in S, Al, Si and Fe, the blue part in Cu and the white part in Ca and Na. Finally, the beige part of the wreck tusk 3 is especially enriched in S (Table 1). Quantitative 2D elemental maps were used (Fig. 1.) in order to cross-correlate elemental spatial distributions, especially Ca to P and Fe to S. 2D Ca and P maps of the orange area are correlated as an evidence of the presence of calcium phosphate (HAP) at the surface of the tusk but no correlation was found between Fe and S maps. Iron sulphides, usually presents on archaeological bone materials from submarine excavations (Arnaud *et al.* 1978) were not identified here.

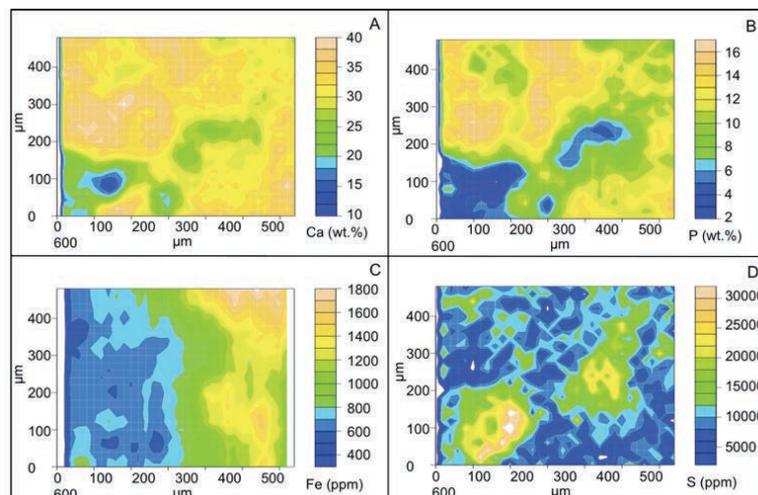


Fig. 1. 2D quantitative elemental maps of an orange area of the wreck tusk 1 ($660 \times 550 \mu\text{m}^2$, $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ pixel size) of A) Ca, B) P, C) Fe and D) S.

Table 1.

Elemental composition of major, minor and traces elements of the different surface states of the wreck tusk 1 (AI_EL_POU1) and wreck tusk 3 (AI_EL_POU3). Sodium to calcium elements were obtained from the low-energy X-ray PIXE spectra, and Ti to Pb elements from the simultaneously measured high-energy X-ray PIXE spectra. Major and minor elements are expressed in weight percentage (wt.%) and trace elements in ppm. Concentrations inferior to the LLOD (Lower Limit of Detection) are indicated. PIXE measurements errors are estimated between 5 and 10%.

Elements	Wreck tusk 1				Wreck tusk 3	
	Dentin	Orange part	Blue part	White part	Dentin	Beige part
Ca (wt.%)	367	32	39	41	34	38
P (wt.%)	19	11	17	17	19	14
Mg (wt.%)	3	1	1	0.5	4	1
Sr (ppm)	1107	2716	1336	2104	850	2064
Cl (ppm)	2081	399	839	1080	1194	644
Na (ppm)	8185	3361	5001	6831	8891	4003
K (ppm)	1492	2776	< LLOD	< LLOD	412	432
S (ppm)	2117	11016	7045	7753	1751	17868
Al (ppm)		25562	< LLOD	< LLOD		15118
Si (ppm)		69959	< LLOD	< LLOD		17026
Ti (ppm)		1069	< LLOD	< LLOD		751
Mn (ppm)		1818	57	118		242
Fe (ppm)	157	37410	393	4087	401	3577
Cu (ppm)		14	15511	< LLOD		29
Pb (ppm)		57	< LLOD	< LLOD		24
Zn (ppm)		335	61	96		249
Br (ppm)		308	< LLOD	44		1361

4.1.2. Mean composition of the dentin of the tusk

Elemental composition profiles from cement to pulp of major and minor elements (Ca, P and Mg) of the dentin as well as of endogenous and exogenous ivory trace elements (Sr, Cl, Na, K, S and Fe) were measured by μ PIXE/PIGE/RBS-EBS. The mean compositions of the outer-dentin, the mid-dentin and the inner-dentin for the two modern ivory samples and the three archaeological ones are compared in Table 2. The two modern ivory samples present similar composition and serve as references for comparing composition changes of archaeological samples due to diagenetic processes.

The dentin part of the wreck tusk 1 shows the most significant chemical changes compared to modern ivory. It presents a Ca/P ratio of 2, increased Ca and Cl contents and decreased Mg and P ones in the three dentin parts compared to those of modern ivory. Strontium and iron values are

higher in the outer- and the inner-dentin than in modern ivory samples. Finally, S contents increase only in the outer dentin.

The dentin of the wreck tusk 2 is moderately preserved showing an enrichment of Ca and S in the outer-dentin, of Cl in the outer- and mid-dentin and a depletion of Mg in the outer-dentin.

The dentin of wreck tusk 3 is very well preserved presenting only slight changes in the chemical composition compared to the one of modern ivory. Only the mid- and the inner-dentin are depleted in P and the outer-dentin enriched in Fe.

For all samples, no global changes of the F contents are observed compared to modern ivory (Table 2).

Table 2.

Mean elemental composition of the outer-, mid-dentin and inner-dentin parts of the profiles of the modern 1 and 2 samples and the three wreck tusks obtained by μ PIXE/PIGE. Major and minor elements are expressed in weight percentage and trace elements in ppm. Concentrations inferior to the lower limit of detection (LLOD) are indicated. PIXE measurements errors are estimated between 5 and 10%.

Elements	Modern 1			Modern 2			Wreck tusk 1			Wreck tusk 2			Wreck tusk 3		
	Outer-dentin	Mid-dentin	Inner-dentin												
Ca (wt.%)	34	33	32	35	34	34	38	36	36	36	33	33	35	34	32
P (wt.%)	20	20	20	19	19	19	18	18	19	19	20	20	19	19	19
Mg (wt.%)	4	4	4	3	4	4	2	2	2	2	4	4	3	4	5
Ca/P	1.7	1.7	1.6	1.8	1.8	1.8	2.1	1.9	1.9	2	1.7	1.7	1.9	1.8	1.7
Sr (ppm)	1288	1200	1916	988	920	792	2190	1460	1916	870	1000	1170	870	860	820
Cl (ppm)	749	798	907	1403	763	869	3025	2726	2878	2981	2223	1348	1543	1293	747
Na (ppm)	7453	7838	8431	8738	9099	8506	6319	6846	7544	7692	8500	7649	7898	9209	9566
K (ppm)	1797	1656	1463	1433	1064	1009	1419	1859	2189	2212	2175	1642	531	441	263
S (ppm)	1956	1875	1845	1511	1398	1419	3543	2304	2299	2701	2138	1924	1771	1909	1572
Fe (ppm)	<LLOD	<LLOD	<LLOD	<LLOD	<LLOD	<LLOD	152	<LLOD	142	118	157	92	401	<LLOD	<LLOD
F (ppm)		105			<LLOD			231			167			192	

The total C and N contents of the dentin were obtained by means of SIMNRA simulation of the μ RBS/EBS spectra for modern 1 ivory sample and the three archaeological ivory samples. Simulated spectra for modern 1, wreck tusk 1 and 3 samples are shown for the entire profiles in Fig. 2. A), B) and D). For the wreck tusk 2 sample, three profiles, one after the other, were measured because of the important length of the sample. For this sample, the simulated spectrum is shown from 0.6 to 1 according the normalized profile scale (Fig. 2. B)). The atomic concentrations resulting of the simulated layers of these μ RBS/EBS spectra are compared in Table 3.

For the modern ivory sample, C and N preferentially come from collagen, the organic fraction of the dentin, whereas in archaeological samples C can also originate from exogenous carbonates. According to these simulations all three archaeological samples present very similar amount of N and C to the ones of modern ivory and therefore seems quite well preserved from the organic matter point of view.

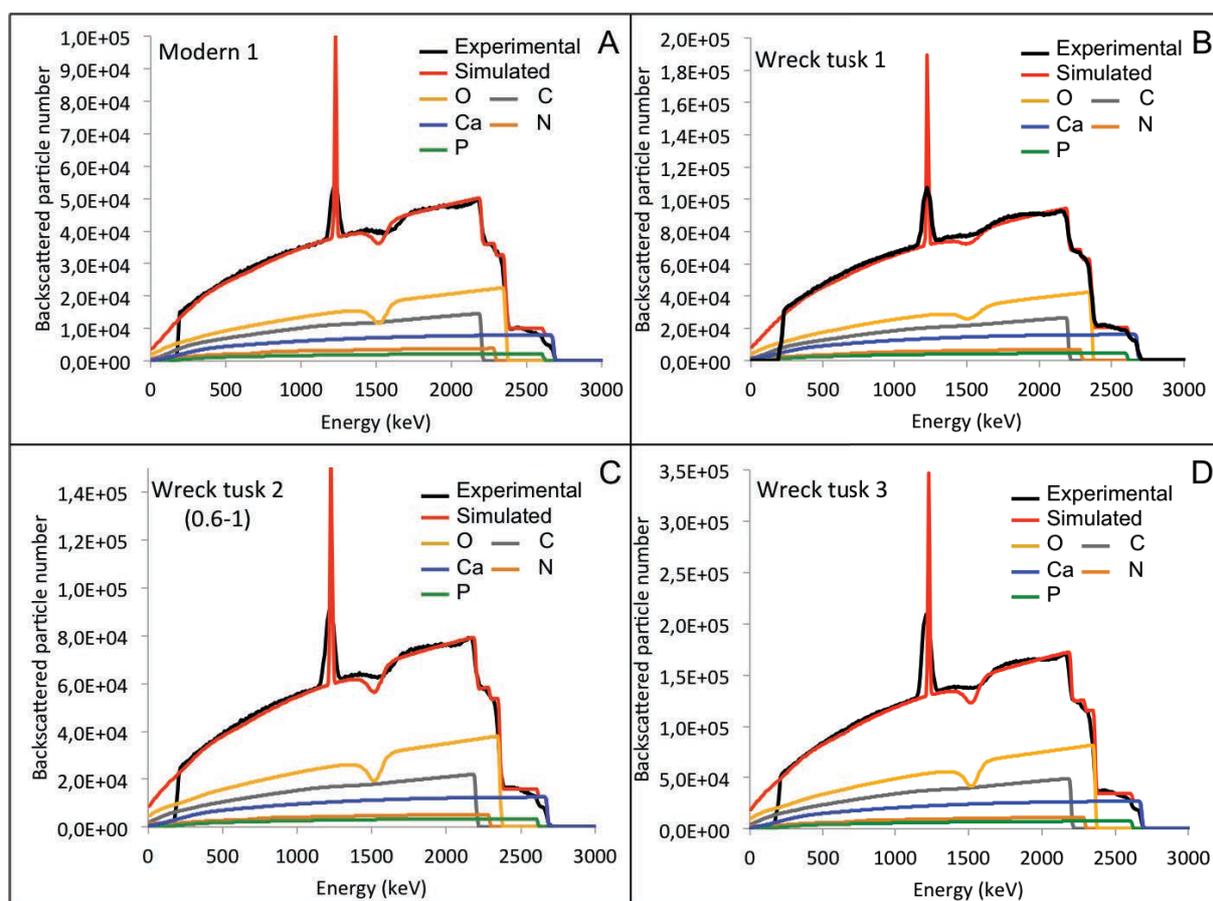


Fig. 2. Simulated μ RBS-EBS spectra of A) modern 1, B) wreck tusk 1, C) wreck tusk 2 from 0.6 to 1 and D) wreck tusk 3.

Table 3.

Atomic composition for the modern 1 sample and the three wreck tusks from the SIMNRA simulation of the μ RBS/EBS sum spectra of profiles. For wreck tusk 2, the atomic composition of the simulated layer of the spectrum from 0.6 to 1 according to the profile scale is shown.

(at. %)	Modern 1	Wreck tusk 1	Wreck tusk 2	Wreck tusk 3
Ca	14	15	13	13
P	7	8	6	7
O	44	44	44	44
C	28	27	25	26
N	8	7	6	6
C/N	3.5	3.9	4.5	4.3

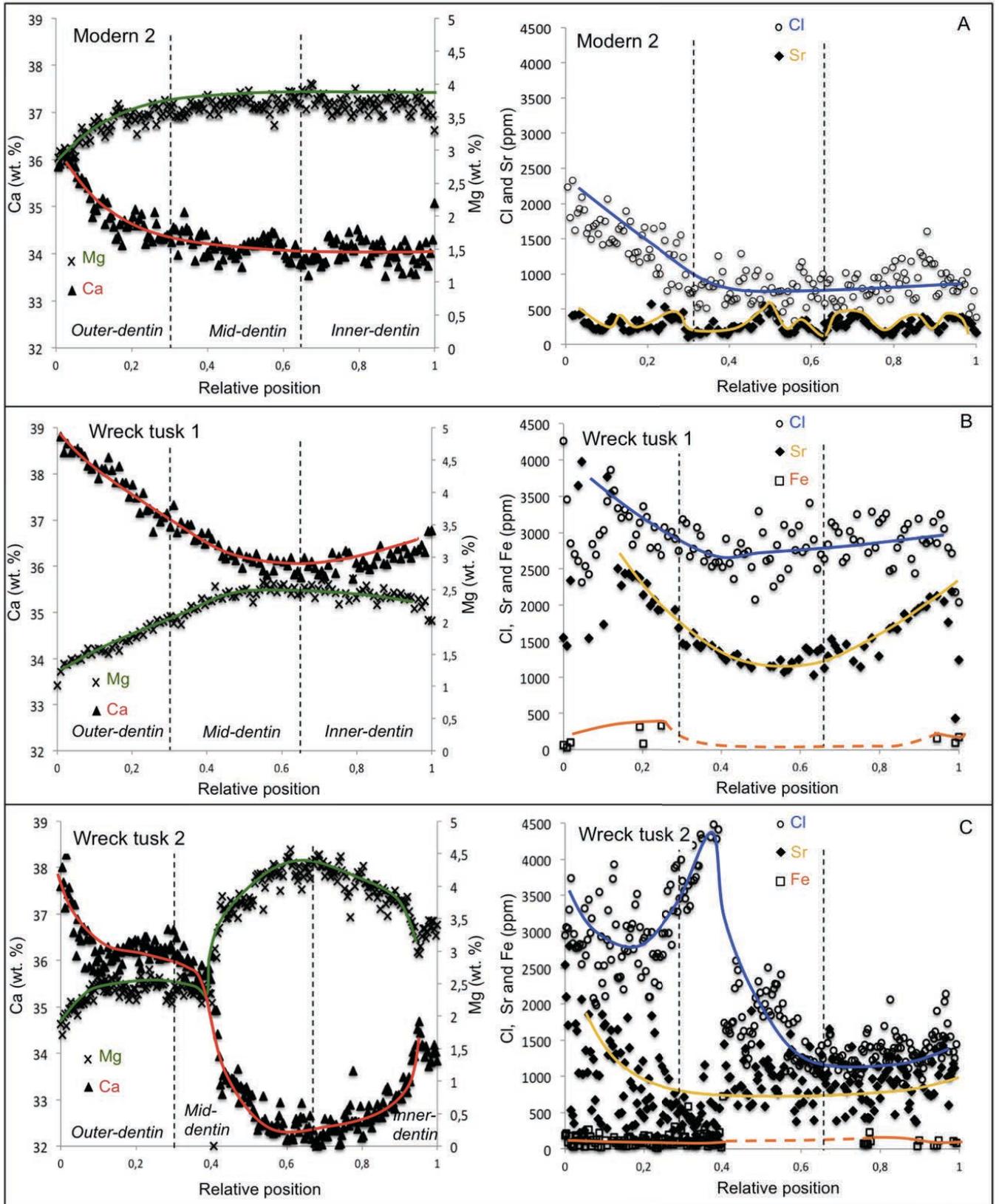
4.1.3. Spatial variations through the tusk

Elemental concentration profiles of Ca, Mg, Cl, Sr, Fe, P and C for the three archaeological and the modern 2 samples allow us to describe the nature of the chemical changes inside the dentin from cement to pulp (Fig. 4 and 5).

Calcium concentration of modern 2 sample decreases progressively from cement to pulp with an inflection point in the outer-dentin (red curve of Fig. 4. A). The shape of the Mg profile is inversely proportional to the one of the Ca profile (green curve of Fig. 4. A). Chlorine concentration decreases progressively from cement to pulp with an inflection point in the beginning of the mid-dentin (blue curve of Fig. 4. A). The Sr profile is relatively flat with regular oscillations (yellow curve of Fig. 2. A).

The Ca, Mg and Cl profiles of the wreck tusk 1 (Fig. 4. B) have trends similar to those of the modern 2 sample. Nevertheless, the curve inflection points are located in the mid-dentin rather than in the outer-dentin for Ca and Mg profiles. The Sr profile is U-shaped and therefore differs from the one of modern ivory. Iron is only detected in the outer- and the mid-dentin.

The wreck tusks 2 and 3 present similar inversely proportional Ca and Mg profiles that are completely different from those of the modern 2 sample (Fig. 4. C and D). The Ca profiles have W-shapes and the Mg profiles show inversed W-shapes. The Cl profile of the wreck tusk 2 presents a W like-shape too whereas it decreases progressively from cement to pulp for the wreck tusk 3. Strontium concentration for both samples decreases progressively from cement to pulp with an inflection point in the middle of the outer-dentin. Finally, the Fe profile is flat for the wreck tusk 2 and has a L-shape for the wreck tusk 3.



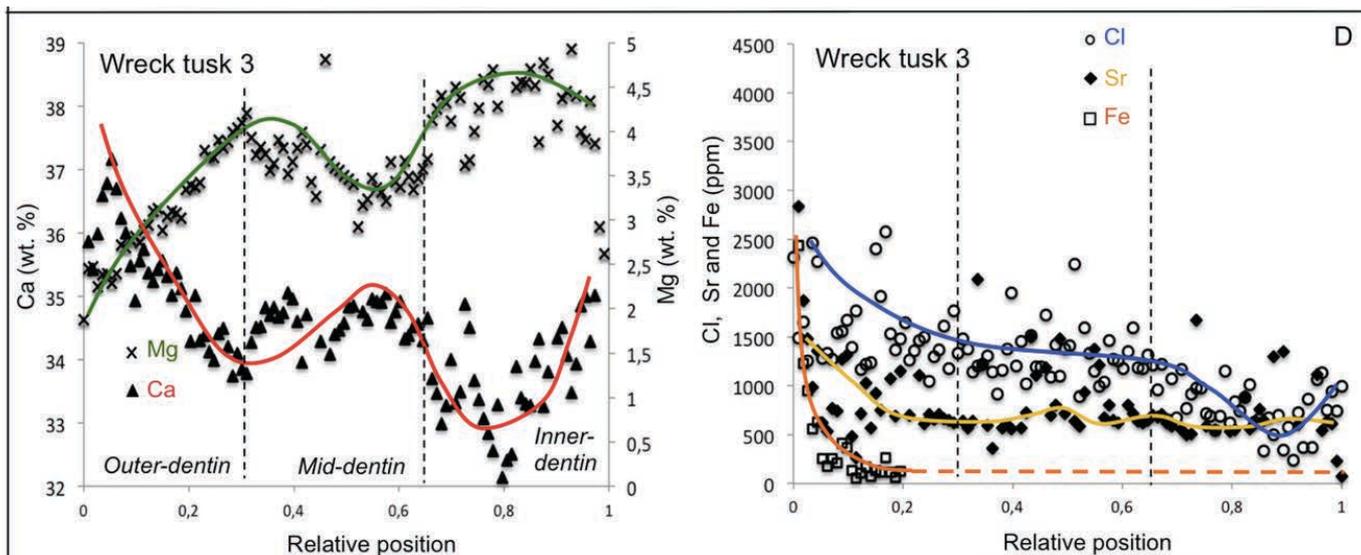


Fig. 4. Elemental profiles from cement to pulp for Ca (triangle), Mg (cross), Cl (circle), Sr (diamond) and Fe (square) of A) modern 2, B) wreck tusk 1, C) wreck tusk 2 and D) wreck tusk 3.

The P and C profiles give information on the loss of organic matter and the possible carbonate substitutions for phosphates (Fig. 5.).

The P-profile from cement to pulp of modern ivory is quite flat and around P values of 19.5 wt. %. A part for the inner dentin of the wreck tusk 2, P-profiles of the archaeological tusks are more or less flat and have P values lower than the modern ones (Fig. 5. A)). Samples showing depletion of P compared to modern ivory are susceptible to present carbonate substitutions for phosphates. All samples are concerned apart the inner dentin of the wreck tusk 2.

Fig. 5. B) shows the semi-quantitative C-profiles of the same samples. In general, considering the carbonate uptakes and the collagen loss during diagenesis, C profiles reflect two opposite tendencies. The analytical method performed here, does not allow distinguishing between organic (collagen) C and mineral (carbonate) C.

Contrary to mean C values from the SIMNRA simulations of the sum μ RBS-EBS spectra, semi-quantitative C-profiles allow us to differentiate samples in terms of C amounts.

The wreck tusk 1 and 3 samples present amounts of C lower than modern ivory, meaning that collagen loss is more important than carbonate uptake for these two samples. Moreover, according to P-profiles of these samples, the wreck tusk 1 presents more carbonate substitutions than the wreck tusk 3, which is confirmed by the highest amount of C for the

wreck tusk 1 than for the wreck tusk 3 (Fig. 4. B)). This highest C amount could also come from a better preservation of the collagen for this tusk.

Concerning the wreck tusk 2, a very high amount of C is observed in the outer dentin (Fig. 4. B)). This high amount is confirmed by the low P values (Fig. 3. a.) and reflects therefore the important carbonate substitutions in this part. The SIMNRA simulation corresponding to the outer dentin of the wreck tusk 2 reveals high amount of C too but more likely present at the surface of the sample and not in depth. Indeed, one thin layer of C (about 200 nm) was added on the infinite matrix in order to better fit the μ RBS-EBS spectra (Fig. 6.). This second layer shows the heterogeneity of this sample.

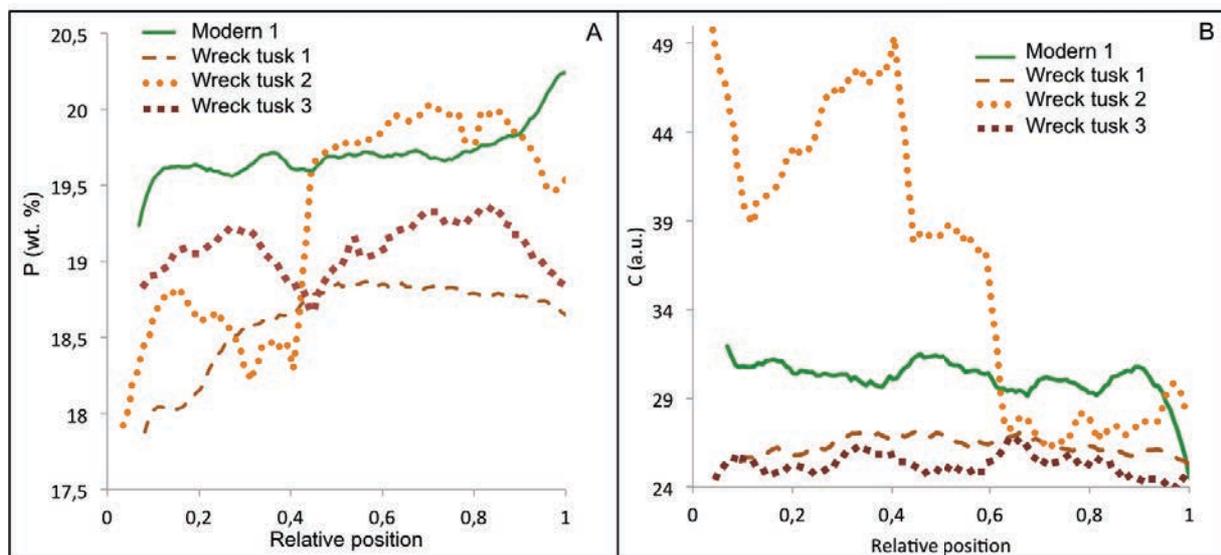


Fig. 5. A) P-profiles and B) C-profiles from cement to pulp of modern 1 (green), wreck tusk 1 (brown), wreck tusk 2 (orange) and wreck tusk 3 (dark red).

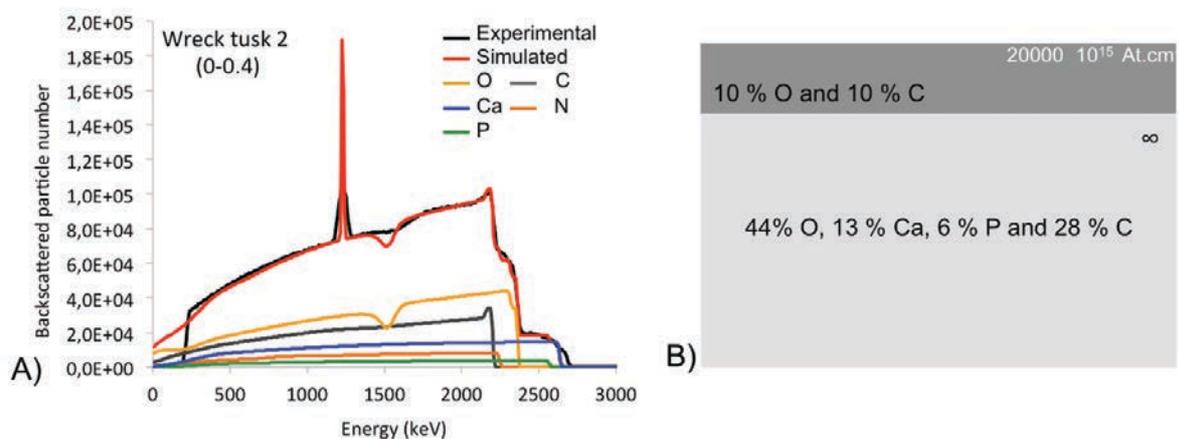


Fig. 6. A) SIMNRA simulation of the spectra of the outer dentin of the wreck tusk 2 and B° associated simulated layers.

4.1.4. Concentration statistical distribution histograms

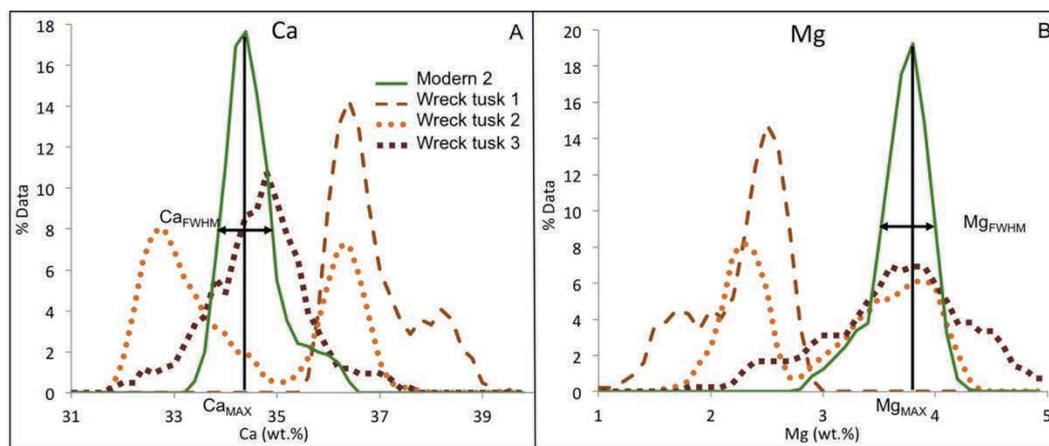
The statistical distributions of the Ca, Mg, Cl, Sr and C concentrations are graphically represented in histograms (Fig. 7.). This statistical evaluation can provide additional information on the homogeneous or heterogeneous nature of the chemical composition changes of the archaeological samples. They also help to compare samples. The statistical distributions of the different elements (X) are evaluated by means of their FWHM (X_{FWHM}) and their maximum element values (X_{MAX}) indicated in Fig. 7.

The modern 2 sample (green curves Fig. 7.) has the lowest X_{FWHM} for all elements and presents therefore the most homogeneous chemical composition.

The wreck tusk 1 shows X_{FWHM} very similar to modern ivory ones for all elements, apart for Sr, which has a very broad statistical distribution. This indicates that Ca, Cl, Mg and C composition changes are homogeneous whereas Sr ones are heterogeneous. Moreover, X_{MAX} of the wreck tusk 1 are very different from the ones of modern ivory: Ca and Cl contents are much higher and Mg and C much lower, meaning that the wreck tusk 1 has been subjected to strong compositional alterations.

The statistical distributions of the wreck tusk 2 are all very broad and do not present particular maximum values therefore Ca, Mg, Cl, Sr and C are all very heterogeneously distributed. This tusk shows an intermediate state of chemical preservation with respect to its composition.

Finally, the Ca and Mg composition changes of the wreck tusk 3 are heterogeneous because their concentration statistical distributions are broader than the modern ones. They present similar Ca_{MAX} and Mg_{MAX} to the ones of modern ivory sample. The Cl and Sr statistical distributions are very similar to those of modern sample. Carbon loss is homogenous. This tusk presents a good chemical preservation state.



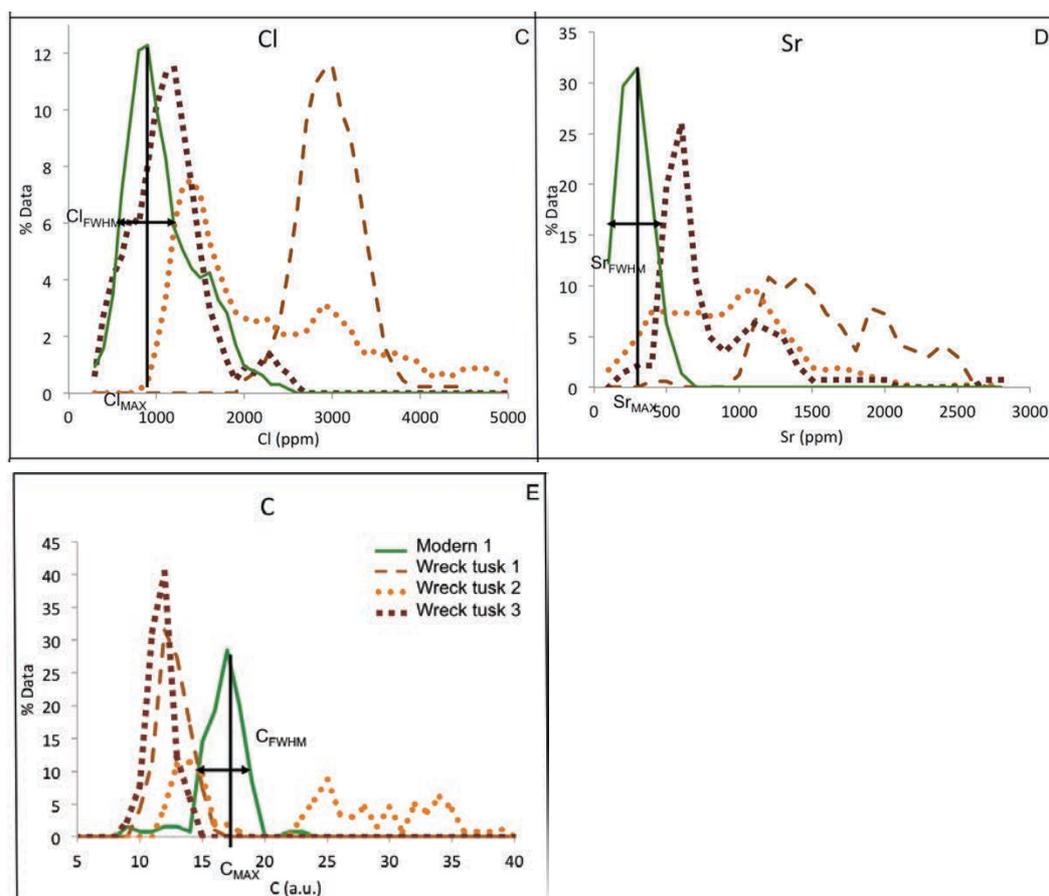


Fig. 7. A) Ca-distribution, B) Mg-distribution, C) Cl-distribution, D) Sr-distribution of modern 2 (full line), wreck tusk 1 (dashed line), wreck tusk 2 (dot line) and wreck tusk 3 (square line) and E) C-distribution of modern 1 (full line), wreck tusk 1 (dashed line), wreck tusk 2 (dot line) and wreck tusk 3 (square line).

4.2. Structural features

4.2.1. Crystallinity

The crystallinity of the archaeological samples compared to modern ivory is determined by XRD evaluating the FWHM of the diffraction peaks. Diffractograms of one modern ivory sample (modern 2) and of the three parts (outer, mid and inner-dentin) of the wreck tusk 2 are presented Fig. 8. The characteristic (002) and (211) peaks of the apatite crystals are detected. The wreck tusk 2 presents FWHM lower than those of modern ivory and is therefore more crystalline than the modern one. Moreover, a decrease of crystallinity from cement to pulp is observed for the wreck tusk 2 with lower FWHM for the outer-dentin part than for the inner-dentin one.

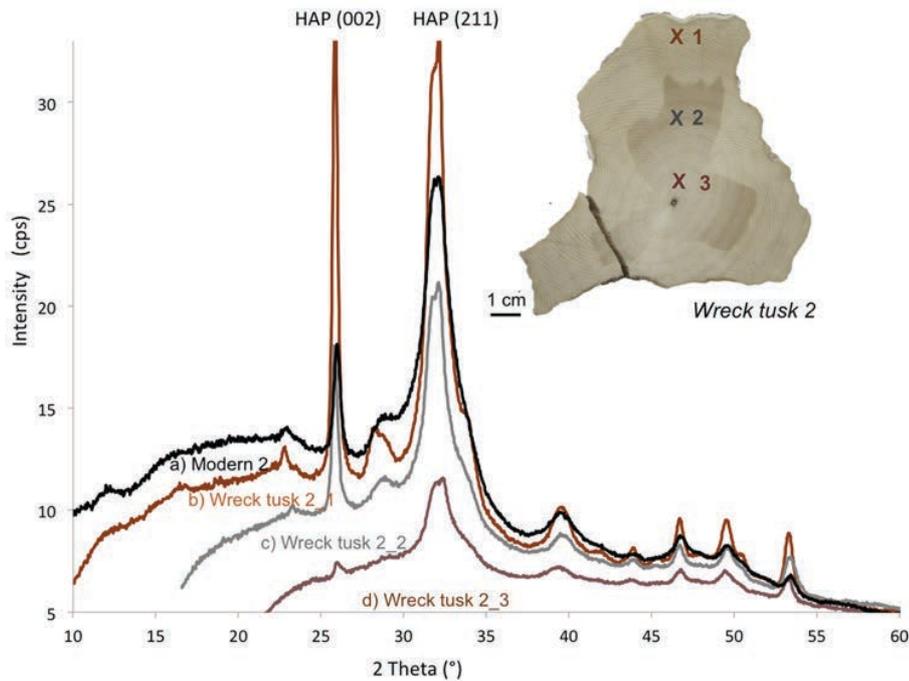


Fig. 8. X-rays Diffractograms of a) the mid-dentin of modern 2, b) the outer-dentin of wreck tusk 2, c) the mid-dentin of wreck tusk 2 and d) the inner-dentin of wreck tusk 2.

4.2.2. Microporosity of the mid-dentin

The observations of fractured sections of the tangential planes of the three archaeological tusks compared to the modern 2 (Fig. 9.) allow us to evaluate the shape and the size of tubules *lumina*, which reflect the porosity of the material.

Tubule densities and average diameters of the tubules *lumina*, assumed to be circular, are given in Table 4. Tubule densities are set during ivory growth and are therefore biological markers, they are ranging from 0.02 to 0.03 μm^{-2} . Average tubule diameters are alterations markers, the one for modern 2 is of 1,5 μm and serve as reference. All three archaeological tusks have very similar increased diameters compared to modern ivory of about 2 μm .

Table 4.

Density of tubules and average diameters for the modern 2 and the three archeological tusks.

Samples	Tubule density (μm^{-2})	Average diameter (μm)
Modern 2	0,03	1,5
Wreck tusk 1	0,02	1,9
Wreck tusk 2	0,02	1,9
Wreck tusk 3	0,03	2,1

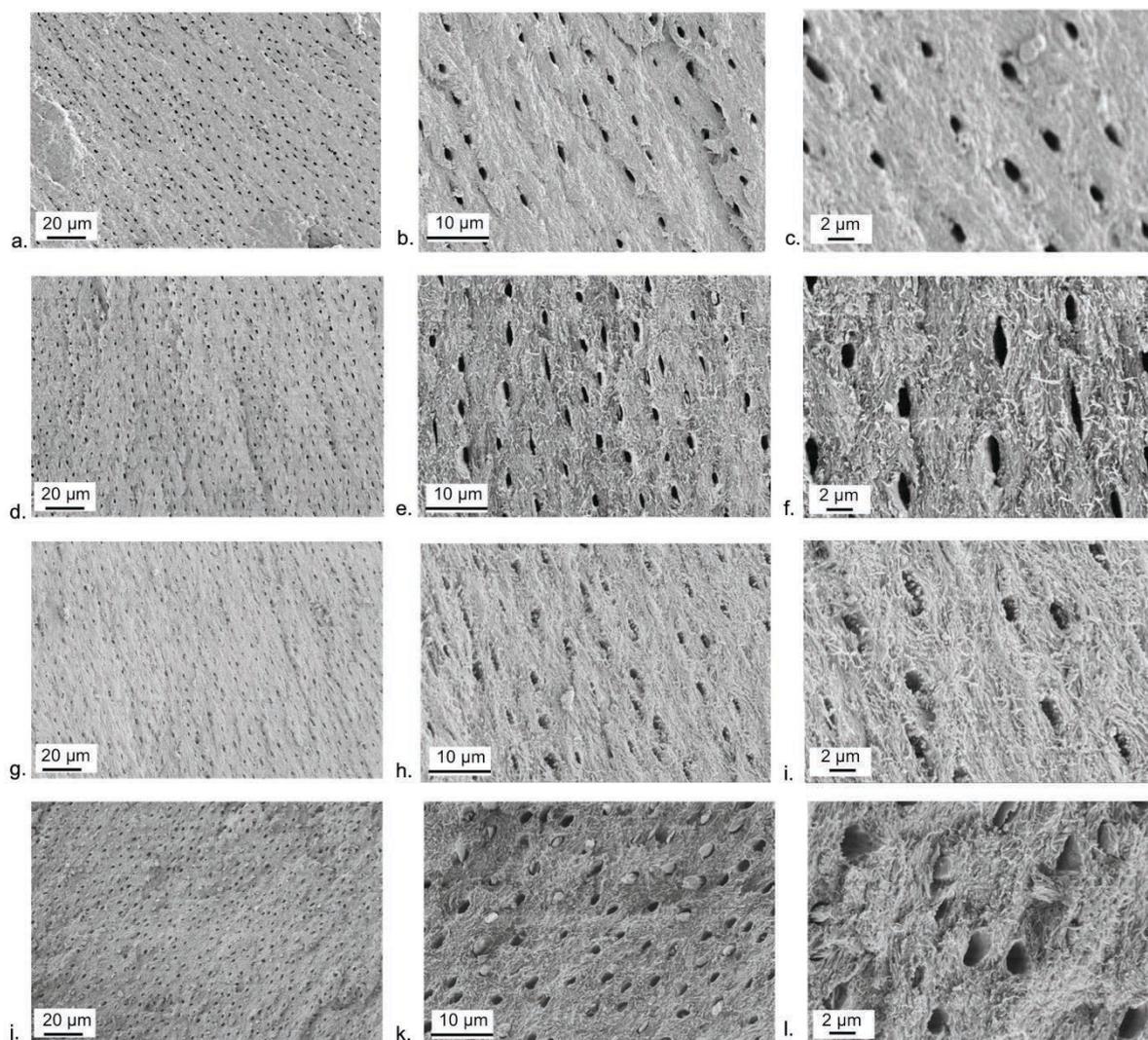


Fig. 9. SEM micrographs of tangential planes of mid-dentin fractured sections of a. modern 2 (x1 500), b. modern 2 (x 5 000), c. modern 2 (x10 000), d. wreck tusk 1 (x 1 500), e. wreck tusk 1 (x 5 000) f. wreck tusk 1 (x10 000), g. wreck tusk 2 (x1 500), h. wreck tusk 2 (x 5 000), i. wreck tusk 2 (x10 000), j. wreck tusk 3 (x1 500), k. wreck tusk 3 (x 5 000), l. wreck tusk 3 (x10 000).

4.2.3. Mean thickness and organization of HAP particles

In order to characterize the structural features of the bioapatite at the nanolevel, the thickness (T in nm) of the HAP particles and their degree of alignment (ρ in %) were calculated from μ SAXS analysis. Mean values of the T and ρ parameters of the outer, the mid and the inner-dentin (Table 5) allow us to compare the modifications in each part of the archaeological samples.

Generally, the thickness of the HAP particles increases for the archeological samples compared to those of the modern ones, which is in accordance with the increase of crystallinity observed by XRD for the wreck tusk 2. The HAP thicknesses of the wreck tusk 1

are the most modified from cement to pulp in the three dentin-parts. The wreck tusks 2 and 3 have very similar HAP thicknesses higher than those of modern 2 sample but lower than those of wreck tusk 1. Moreover, the HAP thicknesses of the wreck tusk 2 increase the most in the outer dentin part whereas for the wreck tusk 3 all dentin parts are equally modified.

In terms of organization, the mean values of ρ parameter of the three-dentin parts of wreck tusk 1 are very similar as those of modern sample. This sample presents MCF as organized as modern ones. However, the mean ρ -values for the mid- and inner-dentin parts of the two other archaeological tusks (wreck tusks 2 and 3) decrease, which means that the MCF are less organized in these parts.

Table 5.

Mean T (nm) and ρ (%) parameters values obtained by μ SAXS analysis of the outer-, the mid- and the inner-dentin parts of the modern 1 and 2 samples (MI_EL_1 and MI_EL_2) and the three wreck tusks (AI_EL_POU1, AI_EL_POU2 and AI_EL_POU3).

Samples	T (nm)			ρ (%)		
	Outer-dentin	Mid-dentin	Inner-dentin	Outer-dentin	Mid-dentin	Inner-dentin
Modern 1	2.5	2.2	2.0	49	46	42
Modern 2	2.6	2.3	2.2	52	53	46
Wreck tusk 1	3.4	3.3	3.5	48	55	52
Wreck tusk 2	3.1	2.3	2.5	46	37	33
Wreck tusk 3	3.0	2.7	2.5	51	41	28

4.2.4. Spatial variations of the thickness and the organization of HAP particles

The profiles of T and ρ (Fig. 10.) indicate the nature of the modifications inside the entire tusk from cement to pulp for the archaeological samples in comparison to modern one (modern 2, Fig. 10. A).

The T values of modern 2 sample decrease progressively from cement to pulp with an inflection point in the mid-outer dentin (0.2). The ρ values present a maximum flat plateau from the mid-outer dentin (0.2) to the mid inner-dentin (0.8), with well-organized MCF.

The T and ρ profiles of the archaeological samples present similar shapes but vary between samples. The T and ρ profiles of the wreck tusk 1 are quite flat (Fig. 10. B). The T and ρ values of the wreck tusk 2 decrease progressively from cement to pulp with an inflection point at 0.4 for T and 0.2 for ρ (Fig. 10. C), whereas the ones of the wreck tusk 3 linearly decreases in the outer and mid-dentin and irregular in the inner-dentin (Fig. 10. D).

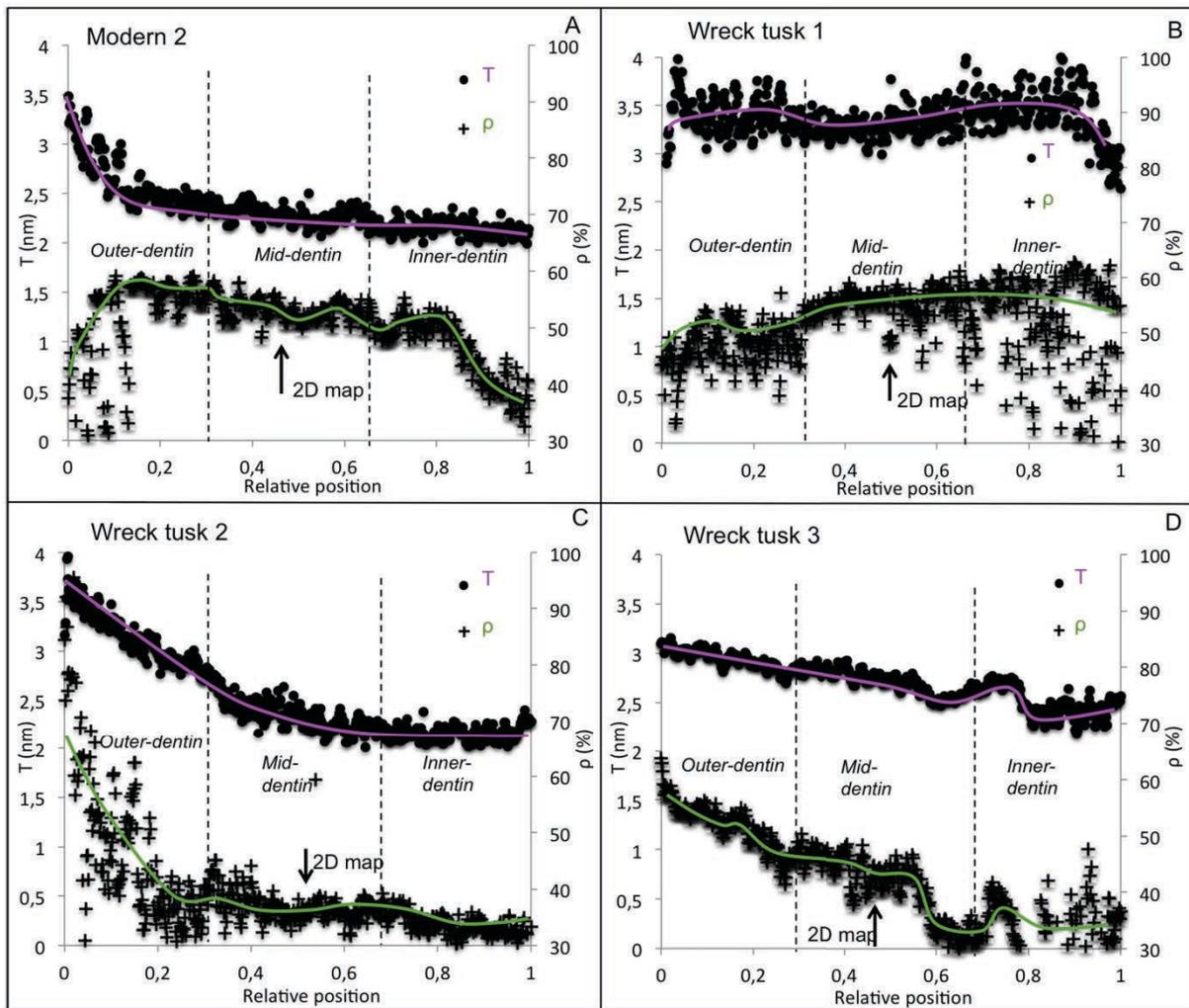


Fig. 10. Profiles of T and ρ from cement to pulp obtained by μ SAXS analysis of A) modern 2, B) wreck tusk 1, C) wreck tusk 2 and D) wreck tusk 3. The arrow represents the position of the further 2D map orientations of the MCF (see chapter 4.2.4).

4.2.5. Orientation of the mineralized collagen fibers (MCF) in the mid-dentin

The orientation of the MCF was calculated for a small volume ($1 \times 1.5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$) of mid-dentine where the organization ρ was sufficiently high and homogeneously distributed to consider a main orientation of the MCF. The positions of the volume chosen for 2D MCF orientation maps in relation to the length of the sample are indicated on the ρ profiles in Fig. 10. The orientation of the black vectors on the 2D maps represent the orientation of the MCF compared to the tusk axis, and the length of the vector is proportional to ρ . A small length denotes that MCF are barely organized and a long one that they are very organized.

The modern 2 sample shows two main orientations: one parallel to the tusk axis and the other slightly inclined to it (Fig. 11. A). The MCF orientation of the wreck tusk 1 (Fig. 11. B) appears very similar to modern ivory showing well-organized areas, predominantly in the direction of the tusk axis. The MCF of the wreck tusk 3 are also relatively well-organized and

possess a main orientation slightly inclined to the tusk axis (Fig. 11. D). The wreck tusk 2 is the most modified in terms of MCF orientation (Fig. 11. C). No clear orientation can be identified.

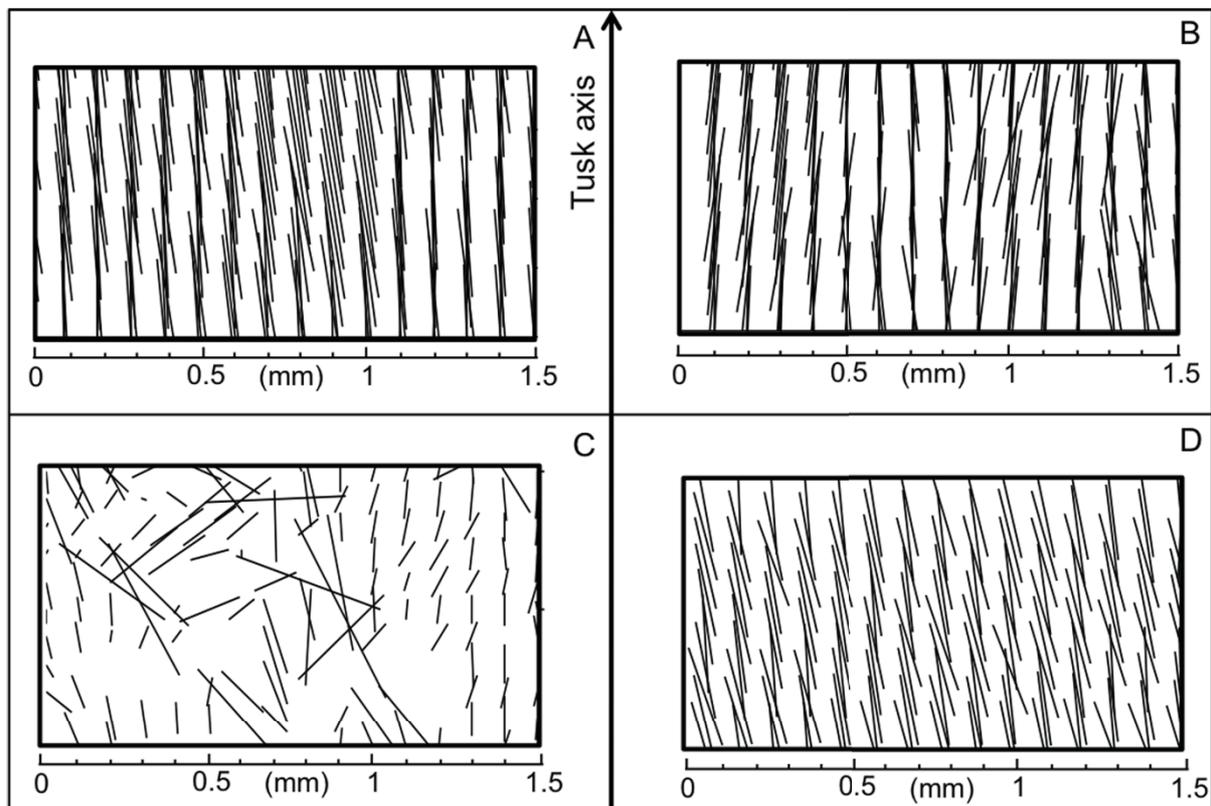


Fig. 11. 2D maps of the orientation of the c-axis of the HAP particles (according to the tusk axis) and the long axis of the collagen fibers of the mid-dentin located on the profiles of Fig. 6. of A) modern 2, B) wreck tusk 1, C) wreck tusk 2 and D) wreck tusk 3.

4.2.6. Structural features statistical distribution histograms

The statistical distributions of the T and ρ values calculated from the measured T and ρ profiles are shown Fig. 12. The maximum values (T_{MAX} and ρ_{MAX}) and the FWHM (T_{FWHM} and ρ_{FWHM}) of the statistical distributions of the archaeological and modern ivory samples are compared to evaluate the nature of the structural features changes.

The modern 2 sample (green curves Fig. 12.) presents the lowest T_{FWHM} and ρ_{FWHM} and is therefore the most homogeneous sample in terms of HAP thickness and MCF organization.

The wreck tusk 1 shows a homogeneous increase of the HAP thickness with similar T_{FWHM} and higher T_{MAX} than those of the modern ivory sample. The MCF organization is very similar to the one of the modern ivory sample. The wreck tusk 1 dentin is homogeneously crystallized and presents relatively organized MCF.

The statistical T-distribution of the wreck tusk 2 is divided into two parts: one very similar to the one of the modern ivory sample and a second very broad. The MCF are homogeneously very disorganized showing low ρ_{FWHM} and low ρ_{MAX} . It reveals that the wreck tusk 2 dentin is poorly crystallized and totally disorganized in terms of MCF.

Finally, the wreck tusk 3 shows a small heterogeneous increase of the HAP thickness with higher T_{FWHM} and slightly higher T_{MAX} than the modern ivory sample one. The MCF are heterogeneously disorganized with higher ρ_{FWHM} and lower ρ_{MAX} than the modern sample ones. The wreck tusk 3 dentin is therefore heterogeneously crystallized and relatively disorganized in terms of MCF.

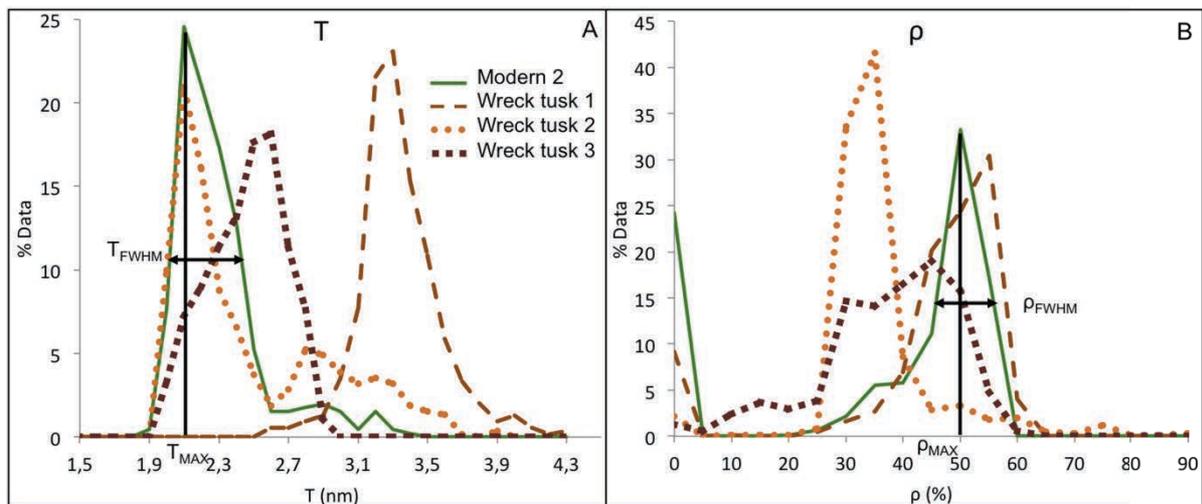


Fig. 12. A) T-distribution and B) ρ -distribution of modern 2 (full line), wreck tusk 1 (dashed line), wreck tusk 2 (dot line) and wreck tusk 3 (square line).

5. Discussion

5.1. Preservation states of the archaeological tusks

The preservation states of the surface and the dentin of the three elephant wreck tusks are chemically and structurally different.

5.1.1. Different preservation states of the surface

The surfaces of the three tusks are macroscopically very different.

First, orange and bleu stains have been observed at the surface of the wreck tusk 1 and were respectively identified as Fe and Cu. These ions most likely originate from corrosion products of metallic objects close to the wreck tusk 1. Indeed, many iron and copper artifacts were found and may have been more or less in contact to the tusks. Iron sulphide precipitations on bones coming from wreck sites had been observed (Arnaud *et al.*, 1978). Although S content

is relatively high at the surface of the tusk no correlation was found between S and Fe meaning that Fe is adsorbed at the surface of the tusk and does not belong to iron sulphides.

Second, the original surface of the wreck tusk 1 is better preserved than the ones of the wreck tusks 2 and 3, which present very similar deformed surfaces full of holes and covered by a flaky white concretion. According to the archaeological context, some of the tusks were buried in the sand and others were just left on the sea floor with many sea urchins at their side. Tusks in the sand apparently showed better preservation states of their surfaces than those on the top of it. This difference of burial might be of great importance and explain why two different surface states are observed for the three tusks. The wreck tusks 2 and 3 were likely lying on the sea ground whereas the wreck tusk 1 was more possibly buried in the sand.

The white concretion of the wreck tusks 2 and 3 surfaces is enriched in Ca and Na. These two tusks were more exposed to seawater and more susceptible to form concretions enriched in seawater elements than the wreck tusk 1, which was supposed to be buried in the sand.

5.1.2. Different preservation states of the dentin

Chemical differences

The mineral and organic chemical composition changes are different from one tusk to another. Regarding the mineral part, the dentin of the wreck tusk 3 is very well preserved, the one of the wreck tusk 2 presents an intermediate state of preservation and the one of the wreck tusk 1 is the worst preserved. This latter tusk shows important Mg leaching and a high Ca/P ratio similar to the ones found in previous studies where the elephant tusks were considered very altered (Godfrey *et al.*, 2002).

Calcium, Sr^{2+} and Cl^- are the main ion uptakes observed from the seawater environment.

Calcium and Sr^{2+} uptake are higher for the wreck tusk 1 than for the others. The white concretion at the surface of the two latter tusks seems to better protect the uptake of exogenous ions from seawater into the dentin than the sand around the wreck tusk 1. Moreover, Sr^{2+} uptake of the wreck tusk 1 is higher in the outer- and in the inner-dentin than in the mid-dentin. These differences might be due to the characteristics of the studied transverse section of the wreck tusk 1, which presents an opened pulp cavity allowing the ion uptakes to occur both in the outer and the inner part of the tusk.

The variations in Cl^- concentrations from one sample to another are difficult to interpret. Indeed, lower Cl^- contents in the wreck tusk 1 than in the wreck tusks 2 and 3 are expected because of the different kind of burial. However, the wreck tusk 1 has higher Cl^- concentrations than the ones of the wreck tusk 3. These unexpected variations may come from

the differences of storage during freshwater immersion. Indeed, some of the tusks were in the bottom of the cisterns and always immersed whereas others were sometimes out of the water.

Composition changes in C contents points to collagen loss and the CO_3^{2-} uptakes. For the wreck tusk 2, CO_3^{2-} uptakes were very important especially in the outer part. In contrast, for the wreck tusks 1 and 3, the collagen loss predominated to the incorporation of exogenous carbonates.

Regarding the organic part, the C/N ratios provides information on the total amount of organic matter conserved into the three samples and the C profiles for the wreck tusks 1 and 3 provide insight on the spatial distribution of the collagen preservation throughout the tusk. The wreck tusk 1 presents C/N ratio very similar to the one of modern sample, which implies that the organic matter is quite well preserved. Nevertheless, collagen loss was higher in the outer- and inner-dentin than in the mid-dentin, which might be also explained by the opened pulp cavity of this tusk. The wreck tusks 2 and 3 have the same C/N ratio, which is higher than the one of modern sample and comparable to previous study on tusks from submarine site of the same period as “Les Poulins” site (Godfrey *et al.*, 2002). These tusks were considered badly preserved in terms of organic matter. Therefore, it appears that the two tusks out of sand (wreck tusks 2 and 3), which were thus more exposed to turbulent water, were more subjected to collagen degradation than the tusk buried into the sand (wreck tusk 1).

Structural differences

The structural features of the three archaeological samples are also different. Concerning the changes in HAP thickness, the wreck tusk 1 is more modified than the wreck tusks 2 and 3, which are similar. This preservation state scale is in accordance to mineral chemical modifications. The HAP thicknesses of the most modified tusk (wreck tusk 1) increase of 1 nm compare to modern elephant ivory HAP thicknesses. This increase from modern to archaeological samples is higher than the one of 0.5 nm observed for bones kept in a lake during 3 000 years (Reiche *et al.*, 2011). Even if considering early diagenesis, seawaters seem therefore to modify more the HAP thicknesses than freshwaters. Although the HAP thicknesses do not increase so much from archaeological to modern samples, the change of HAP shape can drastically change from platelets to needles increasing the HAP length up to 200 nm (Reiche *et al.*, 2002). The shape of the HAP particles should be considered in our study too.

Although MCF organization and orientation are also modified in the archaeological tusks in comparison to modern ones, no comparable study considered this parameter so far. In contrast to the HAP thicknesses modifications, the wreck tusks 2 and 3 present more disorganized MCF than the wreck tusk 1. Regarding to the MCF orientation, the wreck tusks 1 and 3 are

very similar to the modern 2 tusk with MCF aligned along the tusk axis. Important modifications of the MCF orientation have been only observed for the wreck tusk 2, which shows MCF diagonal to the tusk axis in some local areas. These very important local changes of the MCF orientation of the wreck tusk 2 compared to modern tusk, can either be due to diagenetic phenomena or to diseases, which could occurred during the lifetime of the animal.

5.2. Correlation between the diagenetic parameters

In order to correlate the diagenetic parameters, which are the chemical uptakes and leaching, the HAP thickness increases and the MCF organization changes, chemical and structural profiles from cement to pulp for all samples are summarized in Fig. 13. Correlations observed between modern profile shapes inform on the formation mechanisms of modern ivory, and serve as a reference for evidencing diagenetic alterations.

All archaeological sample profiles differ more or less from modern ivory ones, which is probably due to diagenetic alterations.

Correlations between profile shapes of chemical uptakes from the marine environment (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , CO_3^{2-} and Cl^-) and leaching (Ca^{2+} , PO_3^{4-} , Mg^{2+} , $\text{C}_{\text{collagen}}$) from the ivory matrix inform on the incorporation or substitution mechanisms happening in the archaeological samples. Because Ca^{2+} and Mg^{2+} concentration profiles are anti-correlated, a Ca^{2+} substitution for Mg^{2+} ions during the diagenetic process is assumed. Strontium substitutions for Ca^{2+} have been observed in other studies (Peaudecerf *et al.*, 2002; Godfrey *et al.*, 2002). However, no anti-correlation was evidenced between Ca^{2+} and Sr^{2+} concentration profiles in our study, therefore no information on the Sr^{2+} incorporation mechanism can be deduced from the data.

Collagen loss seems to be anti-correlated to Sr^{2+} uptake for the wreck tusk 1.

For the wreck tusk 2, CO_3^{2-} uptake profile shape and PO_3^{4-} leaching one seems to be anti-correlated. Carbonate substitutions for PO_3^{4-} are therefore proposed. Moreover, Cl^- uptake profile shapes tend to be anti-correlated to PO_3^{4-} ones for all profiles, leading to the possible Cl^- substitution for PO_3^{4-} .

Correlations between profile shapes of HAP thickness increases and MCF organization changes allow us to determine if these two phenomena are linked and if the last one is therefore also taking part of the recrystallization. For all archaeological samples T and ρ profiles have the same shape meaning that the MCF organization changes take place during recrystallization.

Finally, shape correlations between profiles of exogenous elements and of HAP thickness increases can indicate a link between the chemical incorporation and recrystallization processes (Tuross *et al.*, 1989). The T, Ca, Sr and Cl profiles of wreck tusks 2 and 3 present higher values in the outer-dentin part than in the mid- and inner-dentin. Therefore, the uptake of Ca, Sr and Cl in the outer-dentin could have been part of the recrystallization phenomena for these two tusks whereas for the wreck tusk 1 no specific correlation is observed between chemical and structural changes.

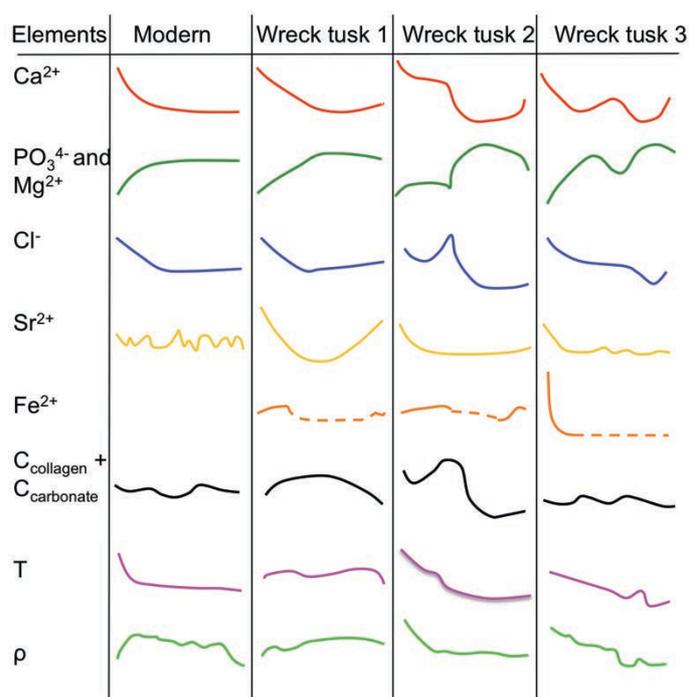


Fig. 13. Profile shapes of the chemical composition (Ca, Mg, Cl, Sr and $C_{collagen} + C_{carbonate}$) and of the structural features (T and ρ parameters) from cement to pulp for modern and the three wreck tusks.

5.3. Summary of diagenetic phenomena of the tusks and proposed diagenetic sequence

The different preservation states of the three tusks indicate that diagenetic phenomena occurred with several levels of completion. Two early diagenetic alteration processes in seawater environment can be proposed: one for wreck tusks 2 and 3 and another one for wreck tusk 1 (Fig. 14.).

Collagen loss

Marine organisms fouling and tunneling are known to occur at the surface and the periphery of the teeth dentin in marine environment (Bell *et al.*, 2008). However no microbial attack has been observed in the dentin of the three tusks from “Les Poulins” site. The breakdown of collagen of the three tusks is therefore attributed to chemical hydrolysis rather than microbiological attack as it was assumed in previous studies (Godfrey *et al.*, 2002).

Ion adsorptions

Tusks were first laid on the sand with high contact to seawater and were therefore subjected to ionic adsorptions of Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Sr^{2+} from seawater as well as Fe^{2+} and Cu^{2+} from corrosion products of metallic objects found close to the tusks. These ions present high mobility and solubility in water and are therefore susceptible to adsorb on available substrates. Moreover ivory is a good substrate for these adsorptions as it is a biological material presenting high affinities with metallic and alkaline ions.

The three tusks were then either quickly covered by sediments and buried under sand (wreck tusk 1) or kept lay on sea floor (wreck tusks 2 and 3) during 300 years. At this moment, the two different sequences are proposed: one for the wreck tusk 1 and one for the wreck tusks 2 and 3 (Fig. 14.).

Tusks out of sand were more exposed to the alkaline marine environment than the one in the sand. This specific environment is favorable to calcium enrichment (Brena *et al.*, 2004), which is highly present in the white concretion layer of the wreck tusks 2 and 3.

Biological attack of the surface

Calcareous and calcophosphatic substrates (Davis 1997) are sensitive to large organisms attacks such as sea snails (Symth, 1986), sea urchins (McClanahan and Kurtis, 1991) and sea sponges (Young and Nelson, 1985). Seaurchins, with their five teeth, create large holes and borings within substrates to feed and to hide from predators. Sea urchins are therefore assumed to be responsible for important borings at the surfaces of the wreck tusks 2 and 3.

Ion leaching, uptake and/or substitution

The leaching, uptakes and substitutions mechanisms can slightly differ from the tusks out of the sand to the one inside but are assumed to be very similar in the diagenetic sequence of Fig. 14.

Magnesium and phosphor are leached from the tusks because of their high mobility and solubility and respectively substitute for Ca^{2+} and CO_3^{2-} or Cl^- . Calcium, CO_3^{2-} and Cl^- uptakes are important in all archeological tusks because of their high abundance in seawater and their important mobility too. Strontium uptakes are normally more pronounced under acid conditions (Elliot *et al.*, 1993). However, they have also been observed in bones from marine environment, which presented local acidic zones caused by collagen degradation (Elliot *et al.*, 1993). This explains why Sr^{2+} uptake profile and collagen loss were correlated for the outer- and inner-dentin of the wreck tusk 1. Moreover, the Sr^{2+} diffusion profiles of the archaeological tusks of this study are in accordance with previous studies (Arnaud *et al.*, 1978; Elliot *et al.*, 1993).

Increase crystallinity and MCF network modifications

Although HAP crystals of bones and teeth are often subjected to dissolution and/or recrystallization processes while buried in soil (Berna *et al.*, 2004; Trueman *et al.*, 2004), the stable marine environment of “Les Poulins” site (PH > 8 and low temperature) should prevent these processes (Brena *et al.*, 2004; Peaudecerf *et al.*, 2002). Therefore, we assumed that HAP thicknesses increased during diagenesis without preliminary dissolution. Based on our results, we propose that the HAP thicknesses start to increase with possible simultaneous uptake of Sr^{2+} , Ca^{2+} and Cl^- . As HAP thicknesses increase, the MCF network should be modified. However, based on our results, in early marine diagenesis, the increase of the HAP thickness of few nanometers does not seem to be enough to considerably change the MCF organization which remains comparable to modern ivory sample.

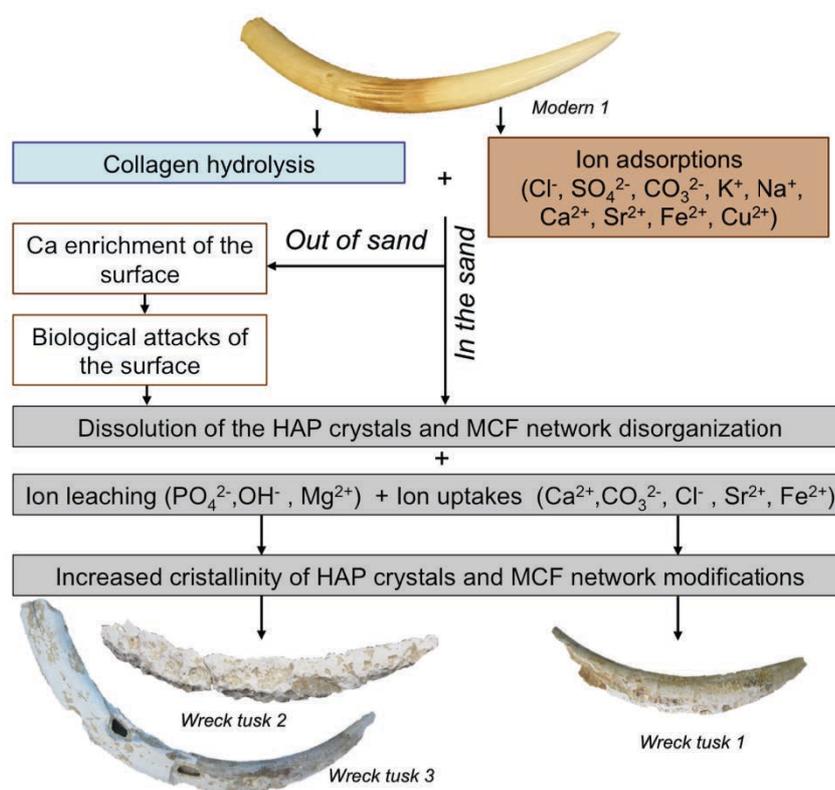


Fig. 14. Hypothetical sequence of early diagenesis at the marine site “Les Poulins”.

6. Conclusions

The study of elephant tusks buried in a shipwreck in seawater for about 300 years allowed us to better understand and evaluate the early diagenetic phenomena. The organic part of the dentin is globally well preserved whereas the mineral part seems to be more affected by diagenetic phenomena. Moreover, collagen degradation does not seem to be linked to mineral composition changes in early diagenesis in such marine environment. Indeed, tusks presenting the most altered organic part (wreck tusks 2 and 3) are the less modified in terms of mineral composition. The nanolevel analytical strategy reveals fine modifications of both the HAP crystals and the MCF network allowing us to propose recrystallization mechanism in three

steps. Finally, contrary to what was expected, the surface preservation state does not reflect the ivory preservation state at a molecular level. Indeed, the wreck tusk 1 buried under sand presents the best-preserved surface but the most modified mineral composition and structural features whereas the wreck tusks 2 and 3 show the worst preservation surface state but the less modified mineral composition and structural features. The apparent white concretion at the surface might protect the dentin from further diagenetic phenomena. Finally, the wreck tusk 1 could be used for further dating, DNA genetic studies whereas for isotopic analysis wreck tusks 2 and 3 should be better suited.

Acknowledgements

We want to thank Nathalie Huet, DRASSM for providing the tusks, to Nolwenn Herry and Daniel David for giving precious information on the archaeological context and the submarine excavation conditions of the wreck site. We are grateful to the AGLAE team for supporting the elemental profiling by μ PIXE/PIGE/EBS within the framework of the GDI of the Equipex programme New AGLAE (FR3506 CNRS/MCC). We are grateful to Birgit Schonert for sample preparation from the Biomaterials department, Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces. We acknowledge the Helmholtz-Zentrum Berlin for provision of synchrotron radiation beamline Myspot of BESSY II (2012_2_120106). The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 226716. Finally, we are grateful to the DAAD (A1270967), the German Academic Exchange Service for having provided PhD scholarship for M.A and to the PHC Procope (28576YC) for the research group.

References

Arnaud, G., Arnaud S., Ascenzi, A., Bonucci, E., Graziani, G., 1978. On the problem of the preservation of human bone in sea-water. *Journal of Human Evolution* 7, 409-420. **Arnaud, G.**, 1980. L'intrusion gabbro-dioritique de Saint-Quay-Portrieux (Côtes-du-Nord). Thèse 3e cycle, Paris VI, 141 p. **Ascenzi, A.**, Bonucci, E., Generali, P., Ripamonti, A., Roveri, N., 1979. Orientation of apatite in single osteon samples as studied by pole figures. *Calcification Tissue International* 29, 101-105. **Beck, L.**, Cuif, J.-P., Pichon, L., Vaubailon, S., Dambricourt Malassé, A., Abel, R.L., 2012. Checking collagen preservation in archaeological bone by non-destructive studies (Micro-CT and IBA). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 273, 203–207. **Bell, L. S.**, Boyde, A., Jones, S. J., 1991. Diagenetic alteration to teeth in situ illustrated by backscattered electron imaging. *Scanning* 13, 173-183. **Bell, L. S.**, Elkerton, A., 2008. Unique marine taphonomy in human skeletal material recovered from the medieval warship Mary Rose. *International Journal of Osteoarchaeology* 18, 523-535. **Berna, F.**, Matthews, A., Weiner, S., 2004. Solubilities of bone mineral from archaeological sites: the recrystallization window. *Journal of Archaeological Science* 31, 867-882. **Calligaro, T.**, Coquinot, Y., Pichon, L., Moignard, B.,

2011. Advances in elemental imaging of rocks using the AGLAE external microbeam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269, 2364–2372. **Campbell, J. L.**, Boyd, N.I., Grassi, N., Bonnicks, P., Maxwell, J.A., 2010. The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instrument Methods B* 268, 3356–3363. **Cuisinier, F. J. G.**, Steuern P., Voegel, J. C., 1995. Structural analyses of carbonated-containing apatite samples related to mineralized tissues. *Journal of material science: materials in medicine* 6, 85-89. **Christoffersen, J.**, Christoffersen, M. R., Kolthoff, N., Bärenholdt, O., 1997. Effects of strontium ions on growth and dissolution of hydroxyapatite and on bone mineral detection. *Bone* 20-1, 47-54. **Davis, P.G.**, 1997. The bioerosion of bird bones. *International Journal of Osteoarchaeology* 7, 388-404. **Doney, S.C.**, 2006. The dangers of ocean acidification. *Scientific American* 294, 58-65. **Durand, A.**, Castaing, J., Walter, P., 2010. X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory made systems. *Applied Physics A* 99, 333-340. Eckstein, W., Mayer, M., 1999. Rutherford Backscattering from layered structures beyond the single scattering model. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 153, 337-344. **Egal, E.**, Le Goff, E., Guennoc, P., Lebret, P., Thiéblemont, D., Hallégouët, B., Houlgatt, Callier, M., Carn, A., 1995. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Pontrieux—Étables-sur-Mer (204). Orléans : BRGM, 20-21. **Elliot, T. A.**, Grime, G. W., 1993. Examining the diagenetic alteration of human bone material from a range of archaeological burial sites using nuclear microscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 77, 537-547. **Fratzl, P.**, Gupta, H. S., Paschalis, E. P., Roschger, P., 2004. Structure and mechanical quality of the collagen–mineral nano-composite in bone. *Journal of Materials Chemistry*, 14(14), 2115-2123. **Godfrey, I. M.**, Ghisalberti, E. L., Beng, E. W., Byrne L. T., Richardson, G. W., 2002. The analysis of ivory from a marine environment. *Studies in Conservation* 47, 29-45. **Gourier, A.**, Bunk, O., Müller, K., Reiche, I., 2011. Artificially heated bone at low temperatures: a quantitative scanning-small-angle X-ray scattering imaging study of the mineral particle size. *Archéosciences* 35, 191-199. **Hammersley, A.**, Svensson, S., Hanfland, M., Fitch, F., Hausermann D., 1996. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research* 14, 235-248. **Herry, N.**, 2002. Un cimetière de mamouths en Baie de Saint-Brieuc? *Chasse-marée* 168, 38-45. **Herry, N.**, 2004. Report on finds from the Saint-Quay-Portrieux wreck, France. *The International Journal of Nautical Archaeology* 33.1, 96-105. **Hiller, J. C.**, Collins, M. J., Chamberlain, A. T., Wess, T. J., 2004. Small-angle X-ray scattering: a high-throughput technique for investigating archaeological bone preservation. *Journal of Archaeological Science* 31, 1349-1359. **Hiller, J. C.**, Wess, T. J., 2006. The use of small-angle X-ray scattering to study archaeological and experimentally altered bone. *Journal of Archaeological Science* 33, 560-572. Ifremer 2008: <http://envlit.ifremer.fr>. **LeGeros R. Z.**, LeGeros J., 1984. Phosphate minerals in human tissues. *Phosphate Minerals*, Chap 12. **Millero, F. J.**, Feistel, R., Wright, D. G., McDougall, T.J., 2008. The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale. *Deep-sea research part I*, 50–72. Maxwell, J. A., Campbell, J. L., Teesdale, W. J., 1989. The Guelph PIXE software package. *Nuclear Instrument and Methods B* 43,

218-230. **Müller, K.**, Reiche, I., 2011. Differentiation of archaeological ivory and bone materials by micro-PIXE/PIGE with emphasis on two Upper Palaeolithic key sites: Abri Pataud and Isturitz, France. *Journal of Archaeological Science* 38, 3234-3243. **McClanahan T. R.**, Kurtis J. D., 1991. Population regulation of the rock-boring sea urchin *Echinometra mathaei* (de Blainville). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 147, 121-146. **Nelson, B. K.**, DeNiro, M. J., Schoeninger, M. J., DePaolo, D. J., Hare, P. E., 1986. Effects of diagenesis on strontium, carbon, nitrogen and oxygen concentration and isotopic composition of bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1941-1949. **Peudecerf, A.**, 2002. Influence de cations sorbés sur la dissolution de l'apatite, approche microscopique et macroscopique. Thèse de l'université Joseph Fournier, Grenoble, 167-194. **Pichon, L.**, Beck, L., Walter, P., Moignard, B., Guillou, T., 2010. A new mapping acquisition and processing system for simultaneous PIXE-RBS analysis with external beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 2028-2033. **Pichon, L.**, Moignard, B., Lemasson, Q., Pacheco, C., Walter, P., 2014. Development of a multi-detector and a systematic imaging system on the AGLAE external beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 318.A, 27-31. **Reiche, I.**, Favre-Quattropiani, L., Calligaro, T., Salomon, J., Bocherens, H., Charlet, L., Menu, M., 1999. Trace element composition of archaeological bones and post-mortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 656-662. **Reiche, I.**, Vignaud, C., Menu, M., 2002. The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy. *Archaeometry* 44.3, 447-459. **Reiche, I.**, Favre-Quattropiani, L., Vignaud, C., Bocherens, H., Charlet, L., Menu, M., 2003. A multi-analytical study of bone diagenesis: the Neolithic site of Bercy (Paris, France). *Measurement Science and Technology* 14, 1608-1619. **Reiche, I.**, Chadefaux, C., Müller, K., Gourrier, A., 2011. Towards a better understanding of alteration phenomena of archaeological bone by a closer look at the organic/mineral association at micro- and nanoscale. Preliminary results on Neolithic samples from Chalain lake site 19, Jura, France. *Archaeoscience* 35, 143-158. **Symth, M.J.**, 1988. *Penetrantia clonoldes*, sp. nov. (Bryozoa), a boring bryozoan in gastropod shells from Guam. *Biology Bulletin* 174, 276-286. **Taylor, P. D.**, 2007. Seawater chemistry, biomineralization and the fossil record of calcareous organisms. *Origin and Evolution of Natural Diversity, Proceedings of International Symposium "The Origin and Evolution of Natural Diversity"* 1-5 october 2007, Sapporo, 21-29. **Tripati, S.**, Godfrey, I., 2007. Studies on elephant tusks and hippopotamus teeth collected from the early 17th century Portuguese shipwreck off Goa, west coast of India: evidence of maritime trade between Goa, Portugal and African countries. *Current science*, 92-3, 332-339. **Trueman, C.**, Chenery, C., Eberth, D. A., Spiro, B., 2003. Diagenetic effects on the oxygen isotope composition of bones of dinosaurs and other vertebrates recovered from terrestrial and marine sediments. *Journal of the Geological Society* 160, 895-901. **Trueman, C.**, Behrensmeyer, A. K., Tuross, N., Weiner, S., 2004. Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids. *Journal of Archaeological Science*

31, 721-739. **Tuross, N.**, Behrensemeyer, A. K., Eanes, E. D., 1989. Strontium increases and crystallinity changes in taphonomic and archaeological bone. *Journal of Archaeological Science* 16, 661-672. **Tütken, T.**, Vennemann, T. W., Pfretzschner, H. -U., 2008. Early diagenesis of bone and tooth apatite in fluvial and marine settings: constraints from combined oxygen isotope, nitrogen and REE analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 266, 254-268. **Tütken, T.**, 2011. Fossil bones and teeth: preservation or alteration of biogenetic compositions?. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 310, 1-8. **Wess, T. J.**, Drakopoulos, M., Snigirev, A., Wouters, J., Paris, O., Fratzl, P., Collins, M., Hiller, J., Nielsen, K., 2001. The use of small-angle X-ray diffraction studies for the analysis of structural features in archaeological samples. *Archaeometry* 43, 117-129. **Young, H. R.**, Nelson, C.S., 1985. Biodegradation of temperate-water skeletal carbonates by boring sponges on the Scott Shelf, British Columbia, Canada. *Marine Geology* 65, 33-45. **Ziegler, J. F.**, Biersack, J. P., Littmark U., 1985. *The Stopping and Range of Ions in Solids, Vol. 1* Pergamon Press, New York.

8.2. Stades de la diagenèse précoce: vers une restitution de l'environnement local des défenses dans leur milieu marin

Les états de surface, les modifications chimiques et structurales de la dentine des trois défenses nous ont déjà permis de conclure quant à la position des défenses dans le sable : la défense AI_EL_POU1 était dans le sable alors que les défenses AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 étaient hors du sable (*Albéric et al. 2014*).

Nous proposons de compléter cette restitution de l'environnement local des défenses dans leur milieu marin par l'étude de la nature des distributions spatiales (homogènes ou hétérogènes) des éléments endogènes (Ca, P et Mg) et exogènes (Ca, Sr et Cl) de l'ivoire ainsi que des épaisseurs des cristaux d'HAP (T).

La nature des modifications est différente d'une défense à l'autre et d'une zone à l'autre au sein de la défense. Ces différences renseignent sur les vitesses relatives et l'achèvement des mécanismes d'altération ayant lieu au sein des défenses. Elles sont signes d'environnement locaux différents qui protègent plus ou moins les défenses de la diffusion des ions exogènes et de l'altération de l'ivoire.

8.2.1. Les cinq stades de diagenèse précoce

Nous distinguons cinq stades de la diagenèse précoce qui décrivent le passage progressif de l'ivoire moderne à l'état diagénétique en parfait équilibre avec le milieu extérieur (Fig. 103.).

Le stade (a) correspond aux phénomènes de diagenèse précoce qui débutent et qui n'ont pas encore modifié les propriétés biogénétiques de l'ivoire.

Le stade (b) traduit les phénomènes de diagenèse précoce en cours où les tendances biogéniques sont supérieures aux tendances diagénétiques.

Le stade (c) indique que les phénomènes de diagenèse précoce sont également encore en cours mais que les tendances biogéniques et diagénétiques cohabitent.

Le stade (d) correspond aux phénomènes de diagenèse précoce où les tendances diagénétiques sont supérieures aux biogéniques.

Finalement, le stade (e) est la fin de la diagenèse précoce, où seules les tendances diagenétiques existent et où le matériau tend vers un équilibre avec le milieu, la diagenèse tardive peut alors commencer.

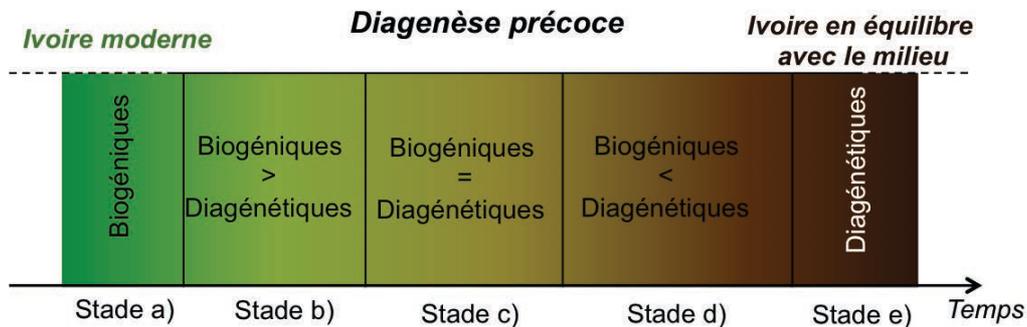


Fig. 103. Echelle des stades de diagenèse précoce.

8.2.2. Prédiction des stades de diagenèse

Le niveau des modifications chimiques et structurales locales, ainsi que la nature homogène ou hétérogène de ces modifications renseignent sur les vitesses relatives et le stade d'achèvement des mécanismes d'altération.

Les stades de diagenèse décrits précédemment sont identifiables grâce à l'étude des distributions statistiques des différents marqueurs diagenétiques. En effet, les histogrammes de ces distributions renseignent à la fois de l'importance des modifications par la valeur du marqueur considéré présentant le maximum de % de valeurs (X_{\max}), et sur la nature homogène ou hétérogène de ces modifications par la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la distribution (X_{FWHM}) (Fig. 104.). Les marqueurs diagenétiques présentent des distributions statistiques caractéristiques des cinq stades décrits précédemment.

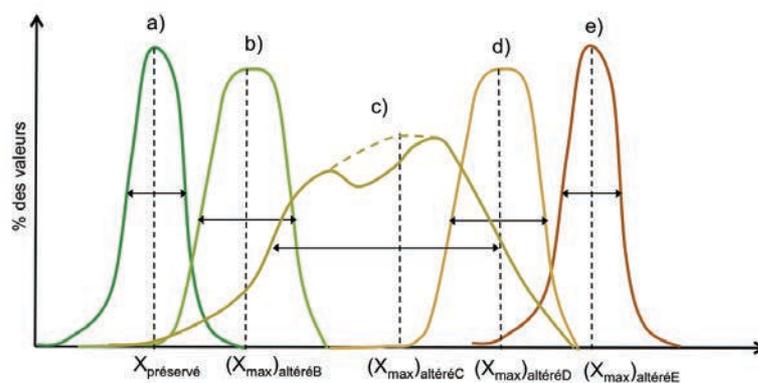


Fig. 104. Prédiction simplifiée du comportement des distributions statistiques des marqueurs diagenétiques en fonction du stade de la diagenèse. X_{\max} est indiqué pour chaque distribution et les flèches indiquent les X_{FWHM} pour chaque distribution.

Indépendamment des marqueurs diagénétiques considérés (X), un matériau préservé présente une distribution homogène avec $(X_{FWHM})_{\text{préservé}}$ faible et un $(X_{\text{max}})_{\text{préservé}}$ caractéristique qui correspond au stade (a).

Le stade (b) correspond à une distribution du marqueur présentant un $(X_{\text{max}})_{\text{altéréB}}$ proche de $(X_{\text{max}})_{\text{préservé}}$ et commence à s'élargir avec un $(X_{FWHM})_{\text{altéréB}}$ également similaire à $(X_{FWHM})_{\text{préservé}}$.

Lors du stade (c), la distribution du marqueur présente un ou plusieurs $(X_{\text{max}})_{\text{altéréC}}$ éloigné de $(X_{\text{max}})_{\text{préservé}}$ et est hétérogène avec un $(X_{FWHM})_{\text{altéréC}}$ grand. Cette distribution peut présenter des irrégularités.

Le stade (d) est révélé par une distribution du marqueur présentant un $(X_{\text{max}})_{\text{altéréD}}$ éloigné de $(X_{\text{max}})_{\text{altéréC}}$ et un $(X_{FWHM})_{\text{altéréD}}$ similaire à $(X_{FWHM})_{\text{altéréB}}$.

Finalement, le stade (e) se traduit par une distribution homogène présentant un $(X_{FWHM})_{\text{altéréE}}$ proche de celui de $(X_{FWHM})_{\text{préservé}}$ et un $(X_{\text{max}})_{\text{altéréE}}$ éloigné de $(X_{\text{max}})_{\text{altéréE}}$. Ce dernier stade correspond à la poursuite des phénomènes diagénétiques jusqu'à ce que le matériau soit en parfait équilibre avec le milieu environnant.

8.2.3. Nature des modifications du ciment à la pulpe

Les modifications du ciment à la pulpe concernent l'étude ciblée de trois parties dans la dentine d'une section transverse (près du ciment, au centre et près de la pulpe) par la réalisation de cartographies chimiques et structurales ainsi que de leurs histogrammes associés afin d'évaluer la nature des distributions homogène ou hétérogène.

8.2.3.1. Nature des modifications chimiques

Seul la nature homogène ou hétérogène des modifications chimiques de Ca, Sr et Cl est considérée. En effet, l'enrichissement en Ca étant corrélé à l'appauvrissement en P et Mg sur l'ensemble des profils, ces éléments présentent le même type de distribution en termes de FWHM.

Distributions en Ca

Les histogrammes des distributions en Ca et les cartographies chimiques quantitatives de Ca auxquelles ils sont associés sont présentés pour les trois zones de la dentine de l'ivoire moderne (MI_EL_2) et des trois défenses archéologiques (Fig. 105.).

Dentine extérieure. Les distributions en Ca de la dentine extérieure des trois défenses archéologiques (Fig. 105. a)) sont étroites et éloignées de celle de l'ivoire moderne. Elles sont donc modifiées de façon homogène par rapport à celle de l'ivoire moderne. L'enrichissement en Ca a donc été similaire pour les trois défenses archéologiques pour la dentine extérieure. Ces modifications diagénétiques peuvent être classées dans le stade (d).

Dentine médiane. En ce qui concerne la dentine médiane (Fig. 105. b)), seule la distribution en Ca de la défense AI_EL_POU1 est éloignée et aussi étroite que celle de l'ivoire moderne. La dentine médiane de la défense AI_EL_POU1 est donc au stade (d) de la diagenèse. La distribution de AI_EL_POU2 est hétérogène et faiblement déplacée par rapport à celle de l'ivoire moderne (stade (c)). Finalement, la distribution en Ca de AI_EL_POU3 est légèrement élargie et proche de celle de l'ivoire moderne (stade (b)).

Dentine intérieure. Comme attendu, du fait de la diffusion des mécanismes de diagenèse de l'extérieur vers l'intérieur de la défense, l'enrichissement en Ca, encore à ses débuts ou en cours pour les dentines médianes des défenses AI_EL_POU3 et AI_EL_POU2, n'a pas atteint les dentines intérieures (Fig. 105. c)). En effet, ces dentines intérieures présentent des distributions similaires à celles de l'ivoire moderne (stade (a)).

La dentine intérieure de AI_EL_POU1 présente une distribution en Ca homogène et éloignée de celle de l'ivoire moderne. Elle se situe donc dans le stade (d).

De plus, l'enrichissement en Ca de la dentine intérieure de AI_EL_POU1 est supérieur à celui de la dentine extérieure. Ceci peut être dû à la cavité pulpaire ouverte de AI_EL_POU1 qui permet aux phénomènes de diagenèse d'être également initiés par la pulpe et ce de façon plus importante. Ceci n'est pas le cas pour les sections transverses des défenses AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 qui ont été réalisées plus proches de la pointe de la défense que celle de AI_EL_POU1. Ces dernières présentent en effet une cavité pulpaire très resserrée.

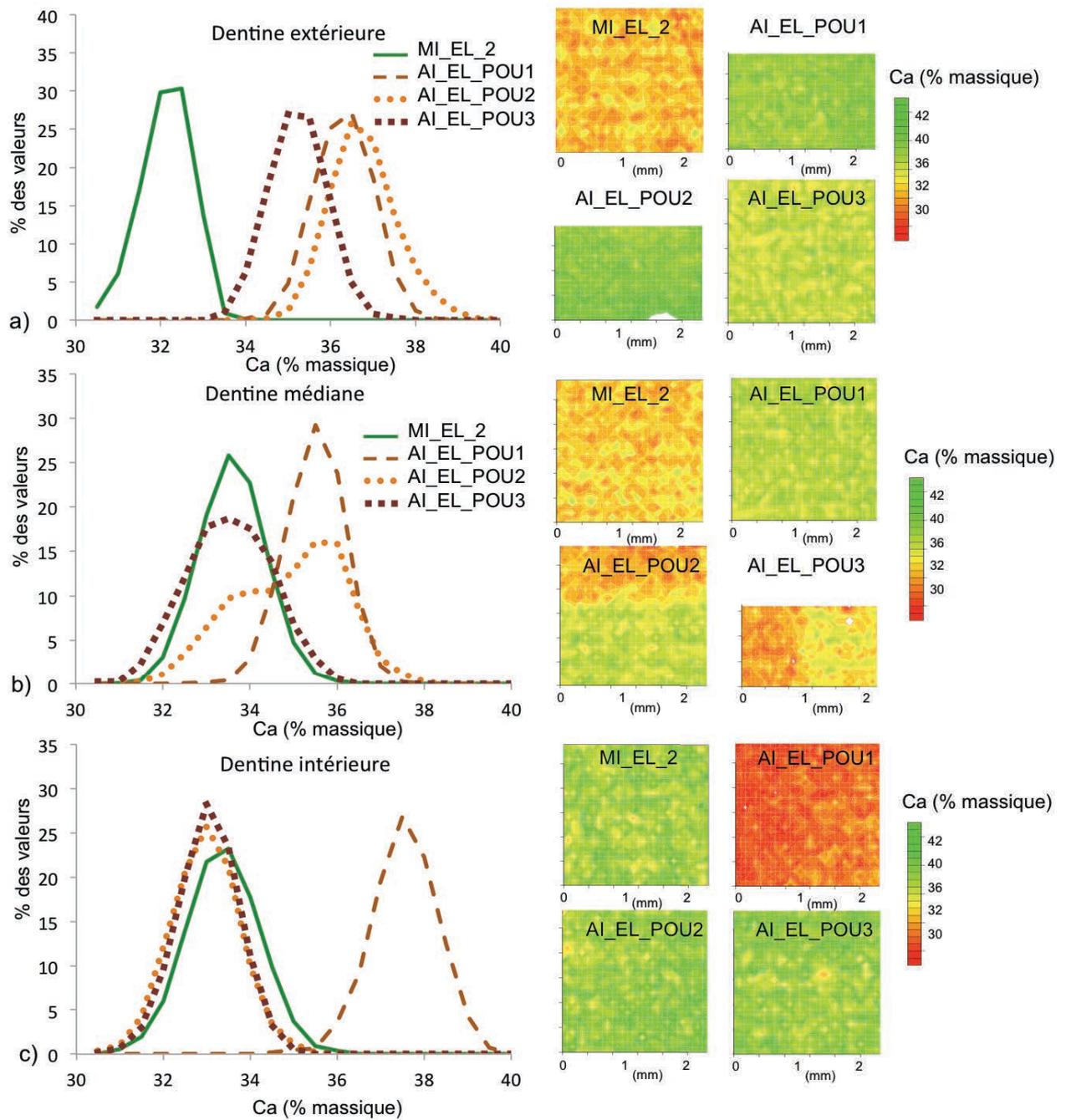


Fig. 105. Histogrammes représentant les distributions statistiques de Ca (% massique) traduisant de l'hétérogénéité de ces distributions de MI_EL_2, AI_EL_POU1, AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 pour a) la dentine extérieure, b) la dentine médiane et c) la dentine intérieure. Les cartographies quantitatives à l'origine des histogrammes sont également montrées.

Distributions en Cl et Sr

Les distributions en Cl et Sr des différentes zones de la dentine sont très différentes de celles de Ca (Fig. 106. et 107.). Ces distributions dépendent de la diffusion de Cl et Sr au sein des défenses lors de leur présence pendant 300 ans dans leur milieu d'immersion mais également du lessivage de Cl et Sr des défenses pendant leur conservation dans les citernes d'eau de pluie puis d'eau douce, pendant les deux années consécutives aux fouilles. Nous supposons que les deux ans de « rinçage » sont négligeables par rapport aux 300 ans de diagenèse en milieu marin.

Cl. Seules les dentines extérieures des défenses archéologiques présentent des concentrations en Cl supérieures à celles de l'ivoire moderne (Fig. 106. a)). La distribution en Cl de AI_EL_POU1 est la moins large et la plus proche de celle de l'ivoire moderne. Le stade de diffusion est alors le b). Les distributions de AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 sont similaires, plus larges et plus éloignée de celle de l'ivoire moderne que celle de AI_EL_POU1. Ces deux défenses présentaient des diffusions de Cl aux stades c).

Nous pouvons noter que pour la dentine intérieure, les défenses AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 présentent des distributions en Cl très similaires avec des concentrations plus faibles et réparties de façon plus homogène que pour l'ivoire moderne. Selon le modèle proposé qui consiste à déterminer l'avancement du stade de la diagenèse en fonction de la forme des distributions, ces deux défenses archéologiques seraient mieux préservées que l'ivoire moderne. Ceci est impossible. Nous proposons plutôt que les dentines médianes de ces défenses n'ont pas été sujettes à la diffusion de Cl.

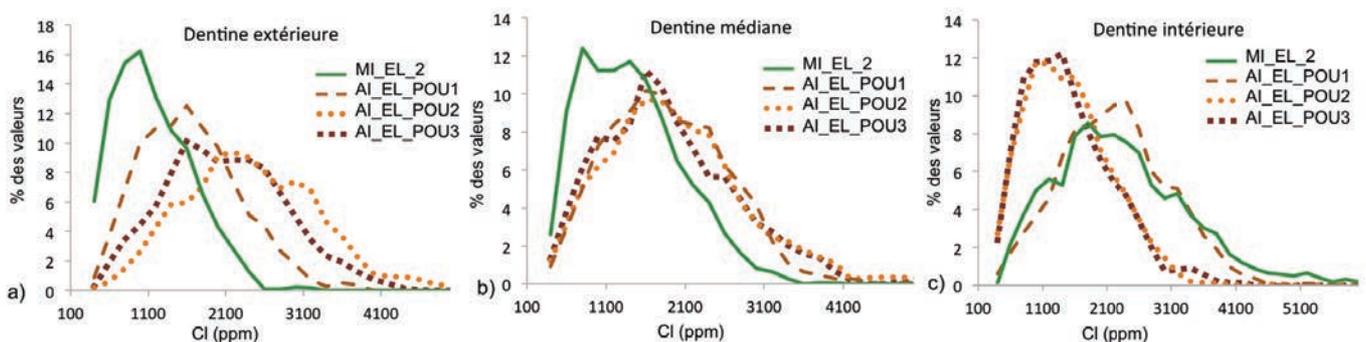


Fig. 106. Histogrammes représentant les distributions statistiques de Cl (ppm) de l'ivoire moderne MI_EL_2 et des trois défenses archéologiques pour a) la dentine extérieure, b) la dentine médiane et c) la dentine intérieure.

Sr. Les concentrations biogénétiques en Sr peuvent être différentes d'une défense moderne à l'autre du fait de l'alimentation de l'animal au cours de sa vie. Le Sr_{max} de l'ivoire moderne ne peut donc servir ici de référence pour la comparaison des défenses archéologiques. Nous supposons toutefois que Sr_{FWHM} peut être employé en ce sens. Nous considérons donc ici seulement la comparaison des FWHM des distributions.

La défense AI_EL_POU1 présentait des phénomènes de diffusion de Sr au stade (c) pour la dentine extérieure et intérieure (du fait de la cavité pulpaire ouverte) (Fig. 107. a) et c)). La diffusion de Sr était au stade (c) pour la dentine extérieure de la défense AI_EL_POU2 et n'avait pas commencé pour AI_EL_POU3 (stade (a)).

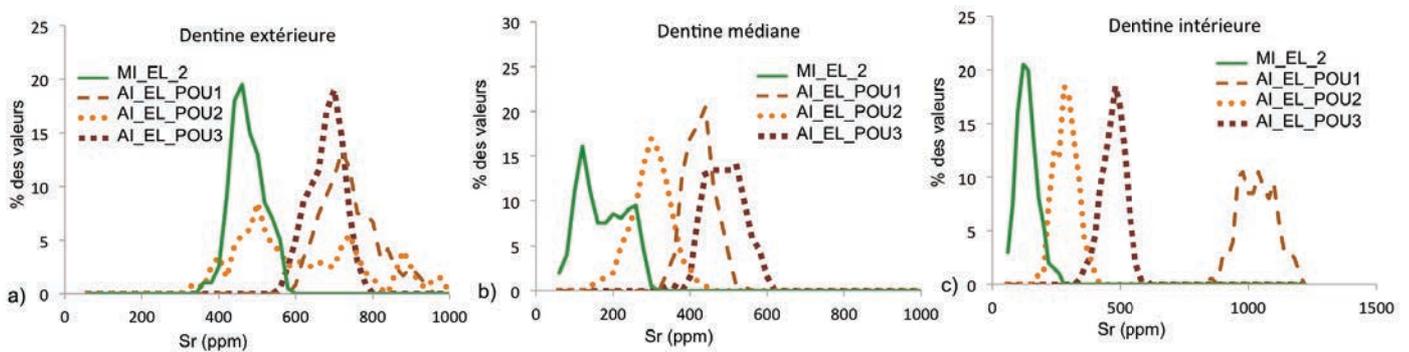


Fig. 107. Histogrammes représentant les distributions statistiques de Sr (ppm) de l'ivoire moderne MI_EL_2 et des trois défenses archéologiques pour a) la dentine extérieure, b) la dentine médiane et c) la dentine intérieure.

Pour conclure, les comportements de diffusion en Cl et Sr sont différents suivant les défenses. La diffusion de Cl a préférentiellement eu lieu dans les défenses hors du sable alors que celle en Sr a été favorisée dans la défense située dans le sable.

8.2.3.2. Nature des modifications de l'épaisseur des cristaux d'HAP

Les cartographies représentant l'épaisseur des cristaux d'HAP pour les trois parties de la dentine ont été obtenues pour deux des défenses archéologiques, AI_EL_POU1 et AI_EL_POU3 (les mesures pour AI_EL_POU2 n'ont pu être effectuées). Les histogrammes calculés à partir de ces cartographies sont présentés en Fig. 108.

A l'instar des modifications chimiques, les épaisseurs des cristaux d'HAP de la défense AI_EL_POU1 sont plus modifiées que celles de la défense AI_EL_POU3 pour les différentes parties de la dentine.

Dentine extérieure. Concernant les dentines extérieures (Fig. 108. a)), les distributions en T sont étroites pour les deux sections. Celle de AI_EL_POU3 est très proche de celle de l'ivoire moderne, la cristallinité avait donc commencé à augmenter (stade (b)). La distribution en T de AI_EL_POU1 est plus éloignée de celle de l'ivoire moderne l'augmentation de la cristallinité était au stade d).

Dentine médiane. La dentine médiane de la section de la défense AI_EL_POU1 présente une distribution en T éloignée de celle de l'ivoire moderne et montre une queue de distribution étalée vers les valeurs élevées (Fig. 108. b)). La cristallinité a donc augmenté de façon hétérogène et les mécanismes de diagenèse en étaient au stade c)). La distribution en T de la défense AI_EL_POU3 est étroite et très proche de celle de l'ivoire moderne. L'augmentation de la cristallinité en était à ces débuts (stade b)).

Dentine intérieure. Les distributions de T de la dentine intérieure de AI_EL_POU1 sont similaires à celles de sa dentine extérieure (Fig. 108. c)). L'augmentation de la cristallinité a donc lieu simultanément de l'extérieur vers le milieu et de l'intérieur vers le milieu de la dentine.

De plus, la cristallinité des particules d'HAP de la dentine intérieure a plus augmenté que celle des cristaux d'HAP de la dentine extérieure ($[(T_{\max})_{\text{altéré}} - (T_{\max})_{\text{préservé}}]_{\text{dent.int.}} > [(T_{\max})_{\text{altéré}} - (T_{\max})_{\text{préservé}}]_{\text{dent.ext.}}$). L'eau présente dans la cavité pulpaire est moins sujette aux turbulences du milieu marin que celle environnant la défense. L'augmentation de la cristallinité est alors favorisée lorsque le milieu local en contact avec le matériau est stable et confiné. Nous rappelons qu'il en allait de même pour les modifications chimiques en Ca, P et Mg.

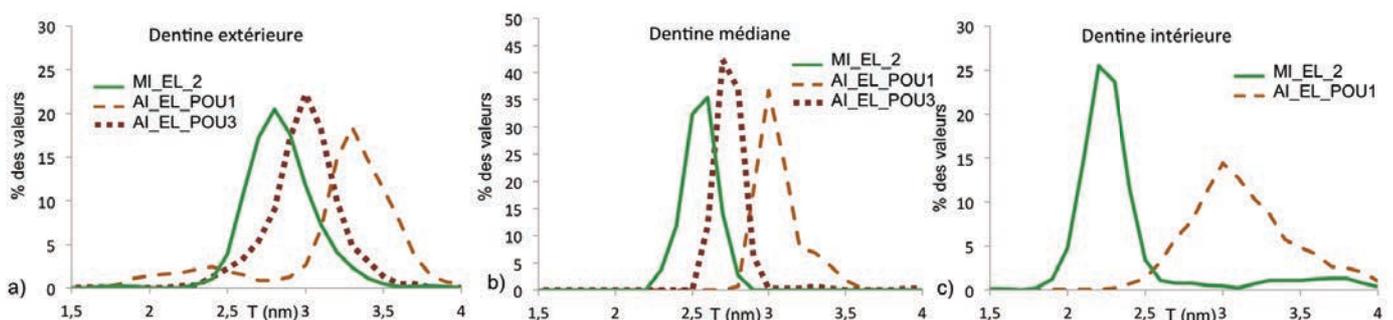


Fig. 108. Histogrammes représentant les distributions statistiques de T (nm) de l'ivoire moderne MI_EL_2 et de AI_EL_POU1 et AI_EL_POU3 pour a) la dentine extérieure, b) la dentine médiane et c) la dentine intérieure. Aucune cartographie n'a été mesurée pour la section AI_EL_POU3 dans la dentine intérieure. Ainsi, l'histogramme manque.

8.2.4. Nature des modifications le long de l'axe de la défense

Les modifications le long de l'axe de la défense sont considérées par l'étude de deux sections transverses d'une même défense (AI_EL_POU1) espacées dans le sens de la longueur. La section transverse AI_EL_POU1 de la publication (Albéric *et al.* 2014, *Palaeo3*) est située à 32 cm de la pointe de la défense et est désormais appelée AI_EL_POU1_1, elle a un rayon maximal de 4 cm et une cavité pulpaire plus large que les autres sections (Fig. 109. a)). La section AI_EL_POU1_2 décrite dans le Chapitre 4 n'est pas étudiée. La section transverse AI_EL_POU1_3 située à 5 cm de la pointe de la défense a un rayon maximal de 2,5 cm et une petite cavité pulpaire (Fig. 109. b)).

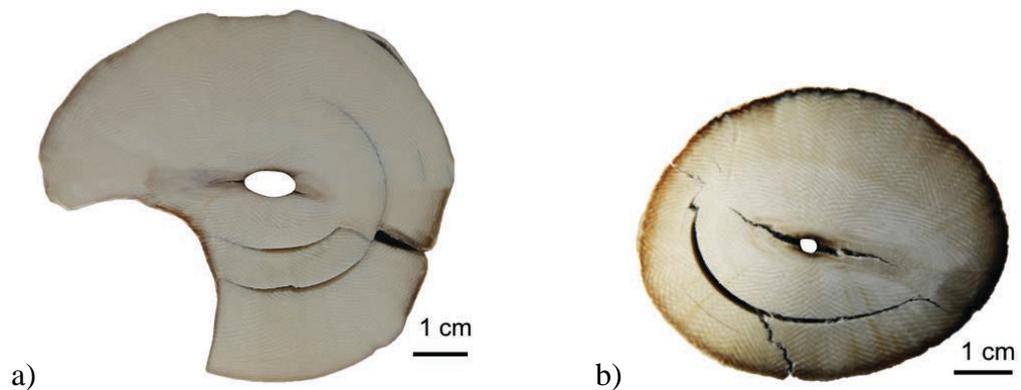


Fig. 109. Les sections transverses de la défense AI_EL_POU1 de a) AI_EL_POU1_1 et b) AI_EL_POU1_3.

8.2.4.1. Nature des modifications chimiques

Les profils du ciment à la pulpe de Ca, Mg, P, C, Sr, Cl et Fe de AI_EL_POU1_3, sont comparés à ceux de AI_EL_POU1_1 et de l'ivoire moderne MI_EL_2 (Fig. 110.).

L'enrichissement en Ca et C et l'appauvrissement en Mg et P sont les plus élevés pour la section AI_EL_POU1_3 par rapport aux autres. De plus, les profils en Ca, Mg, P et C sont plats (Fig. 110. a) à d)). Les substitutions de Ca^{2+} à Mg^{2+} sont donc homogènes du ciment à la pulpe. En effet, en raison du faible rayon de la section, le Ca a diffusé du ciment à la pulpe et le Mg a été lessivé de la pulpe au ciment. Il en va de même pour les substitutions de CO_3^{2-} à PO_4^{3-} .

Les niveaux de Sr et Cl dans les deux sections sont similaires mais les formes des profils sont différentes (Fig. 110. e) et f)). La dentine extérieure de la section AI_EL_POU1_3 est moins enrichie en Cl que le reste de la dentine. Ceci peut venir des différentes expositions de la défense à l'eau douce dans les citernes après les fouilles. Nous supposons que la pointe de la défense AI_EL_POU1 était toujours immergée dans l'eau douce, ceci facilitant l'élimination

des ions Cl^- de la dentine extérieure de la section AI_EL_POU1_3 par rapport à la section AI_EL_POU1_1.

Le profil en Sr de la section proche de la pointe est plus plat que celui de celle ayant un diamètre plus important, Sr a diffusé dans l'intégralité de la dentine de la section AI_EL_POU1_3.

Tout comme la section AI_EL_POU1_1, la section AI_EL_POU1_3 a atteint le stade d) de diagenèse précoce. Les phénomènes de diagenèse ont mené à la perte complète des caractéristiques chimiques d'origine de l'ivoire moderne.

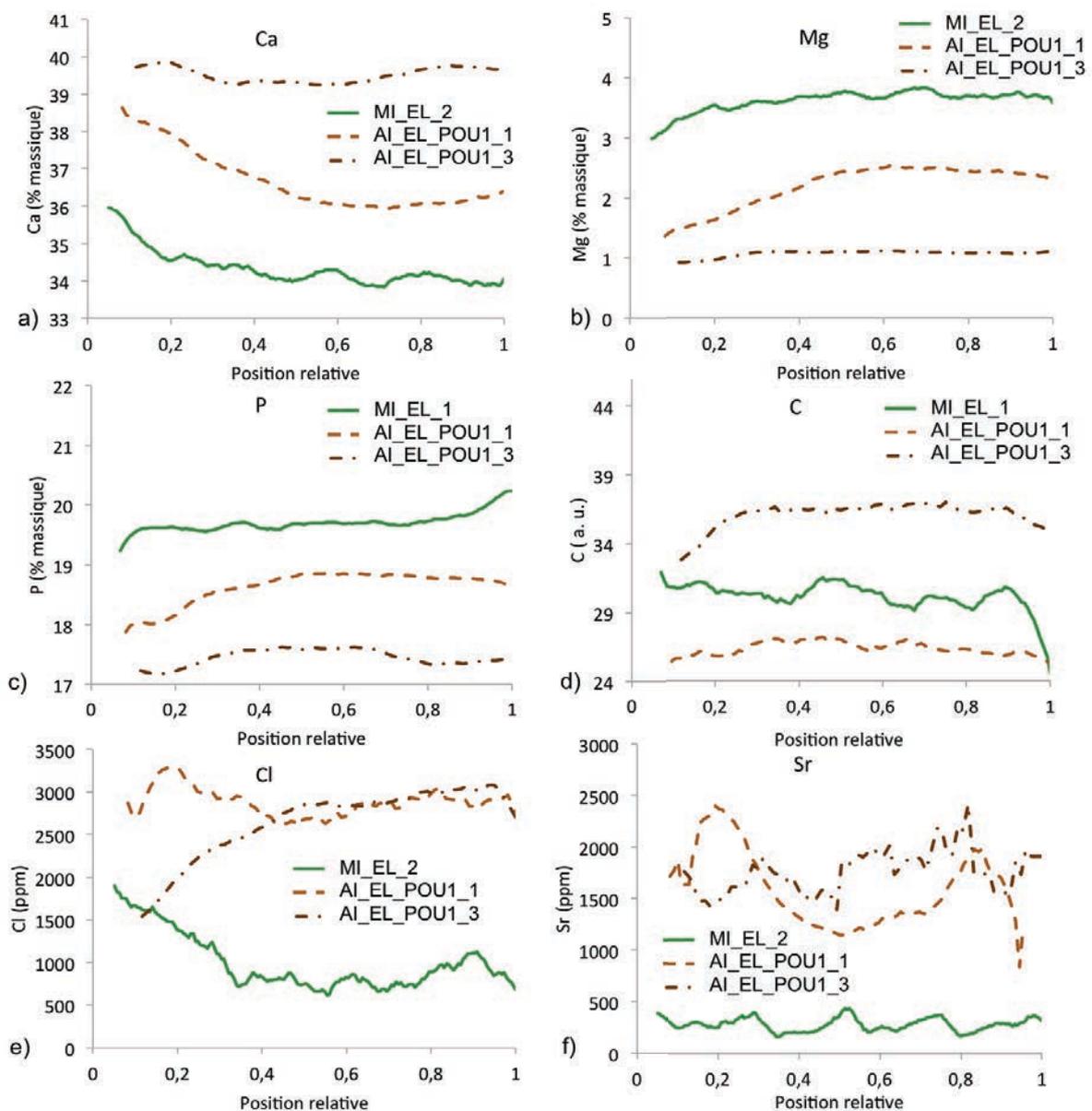


Fig. 110. Comparaison des profils chimiques de MI_EL_2 (vert), AI_EL_POU1_1 (marron clair) et AI_EL_POU1_3 (marron foncé) en a) Ca, b) Mg, c) P, d) C, e) Cl et f) Sr.

8.2.4.2. Nature des modifications structurales

La taille des tubules

L'observation au MEB du plan tangentiel d'une coupe fracturée de AI_EL_POU1_3 (Fig. 111. a) à c)) nous permet d'évaluer la forme et le diamètre des tubules et de les comparer à ceux de AI_EL_POU1_1 (Fig. 111. d) à f)). Comme vu précédemment, AI_EL_POU1_1 présente des tubules ellipsoïdes de diamètre moyen de 2 μm . La section AI_EL_POU1_3 montre des tubules plus circulaires ayant des diamètres de 2,3 μm . Les tubules de AI_EL_POU1_3 sont de manière générale plus larges que ceux de AI_EL_POU1_1 et entraînent donc une porosité plus grande de cette section. Les différences de taille et de forme des tubules entre les deux sections peuvent être de nature biogénique ou diagénétique. L'étude de la morphologie des tubules à la pointe d'une défense d'éléphant moderne serait donc nécessaire pour affirmer la nature biogénique ou diagénétique de l'augmentation du diamètre des tubules de la section AI_EL_POU1_3.

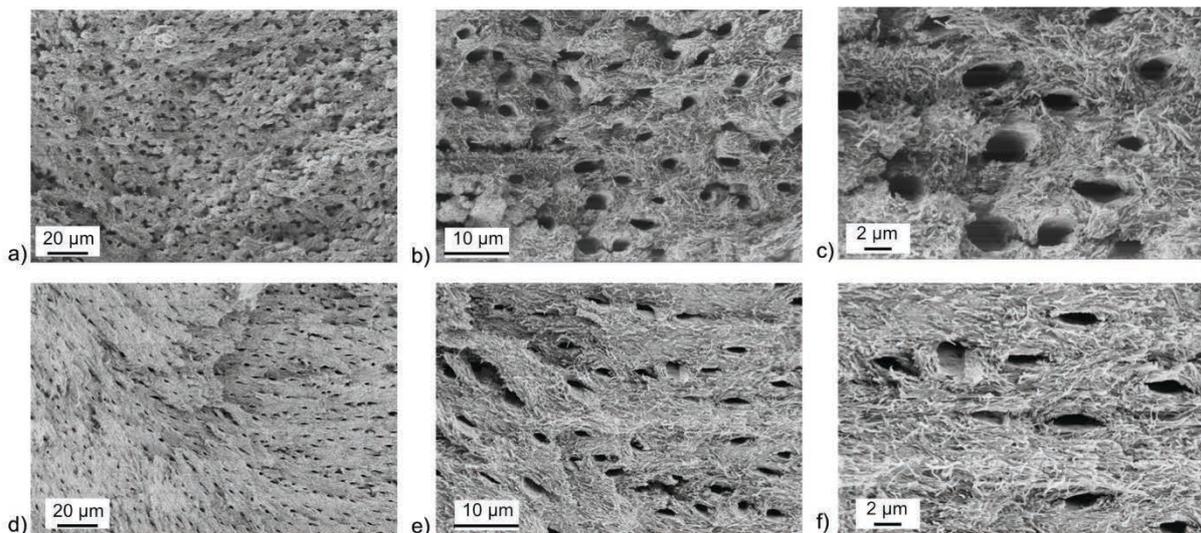


Fig. 111. Micrographies électroniques a), b) et c) des tubules de AI_EL_POU1_3 et d), e) et f) des tubules de AI_EL_POU1_1 vus dans le plan tangentiel.

Les épaisseurs des cristaux d'HAP

Les épaisseurs des cristaux d'HAP de AI_EL_POU1_3 sont déterminées de la même manière que celles des sections précédentes mais avec les mesures réalisées en laboratoire et donc avec une résolution spatiale moindre (de 200 μm). Un profil T (nm) du ciment à la pulpe est obtenu et est comparé à celui de AI_EL_POU1_1 (Fig. 112.).

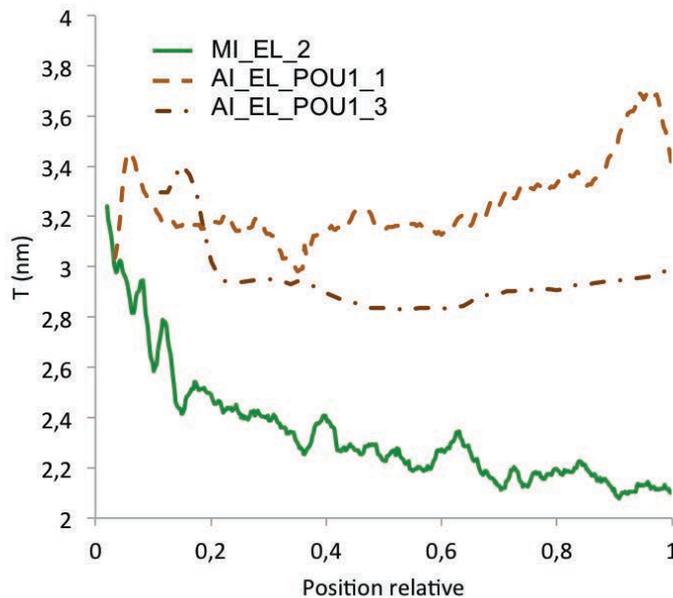


Fig. 112. Comparaison des épaisseurs T (nm) des cristaux d'HAP du ciment à la pulpe de l'ivoire moderne MI_EL_2 (vert), de AI_EL_POU1_1 (marron clair) et AI_EL_POU1_3 (marron foncé).

La place de la section dans la défense doit être prise en considération par rapport à la taille des cristaux d'HAP. En effet, d'un point de vue biologique, la pointe de la défense se forme en premier et est donc la partie la plus âgée de la défense présentant alors des cristaux d'HAP plus gros que ceux près de la mâchoire, plus jeunes.

Cependant, AI_EL_POU1_3 se distingue par des épaisseurs des cristaux d'HAP légèrement plus faibles que AI_EL_POU1_1, surtout dans la dentine médiane et interne avec des épaisseurs de 2,9 nm pour AI_EL_POU1_3 contre 3,4 nm pour AI_EL_POU1_1. La cavité pulpaire fermée de la section AI_EL_POU1_3 semble donc protéger la dentine intérieure des phénomènes d'augmentation de la cristallinité alors que la cavité pulpaire ouverte de la section AI_EL_POU1_1 les accélère en laissant accéder l'eau de mer.

8.2.5. Environnement local des défenses dans leur milieu d'immersion

Les différences des états de préservation d'une défense à l'autre et au sein d'une même défense sont dues à des environnements locaux différents des défenses. Grâce à l'évaluation de ces différences nous sommes en mesure de proposer une restitution de l'environnement local de chaque défense dans leur milieu d'immersion (Fig. 113.).

Nous rappelons que la partie de la défense AI_EL_POU1 était ensevelie sous le sable contrairement aux défenses AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3. Cet environnement particulier est à l'origine d'une séquence diagénétique pour AI_EL_POU1 qui diffère légèrement de celles proposées pour les deux autres défenses qui étaient hors du sable (*Albéric et al. 2014, accepté Palaeo3*).

L'étude de la nature homogène ou hétérogène des modifications chimiques et structurales locales de la dentine des défenses nous a permis d'identifier l'avancement des phénomènes de diagenèse précoce pour chacune d'elles. La dentine de la défense AI_EL_POU1 est plus altérée que celle de la défense AI_EL_POU2, elle même plus altérée que celle de la défense AI_EL_POU3.

Les surfaces très altérées de AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3 ne reflètent pas les états de préservation intérieure de la dentine. Leur surface est recouverte d'une couche pulvérulente d'ivoire très friable et de nombreux trous réalisés par les oursins alors que leur dentine est bien préservée. Les oursins se nourrissent de l'ivoire grâce à leurs cinq dents dévastatrices. Ils forment également des trous dans les surfaces telles que les roches pour se nourrir mais aussi pour se cacher des prédateurs. Des empreintes d'algues dans la couche d'ivoire meuble sont également observées.

La dentine de la défense AI_EL_POU3 est encore mieux préservée que celle de la défense AI_EL_POU2. Elle présente une surface plus lisse (et donc moins attaquée par les oursins et les algues) mais une couche d'ivoire pulvérulente toute aussi importante. Celle-ci semble inhiber les adsorptions et les échanges ioniques entre l'ivoire et l'environnement marin extérieur. Les oursins et les algues, plus importants à la surface de la défense AI_EL_POU2 que AI_EL_POU3, détruisent en partie cette couche protectrice et permettent aux phénomènes de diagenèse précoce de débiter. Ainsi nous supposons que les oursins et les algues étaient plus présents à la surface de la défense AI_EL_POU2 qu'à celle de AI_EL_POU3 (Fig. 113.).

Finalement, les états de surface macroscopique de la défense AI_EL_POU1 ne reflètent pas non plus ceux, microscopiques de la dentine. Bien que présentant des colorations bleues et

oranges dues à la présence des objets cuivreux et ferreux à proximité, la surface de la défense AI_EL_POU1 est restée lisse et la couche d'ivoire pulvérulente blanche n'est pas observée. Grâce aux propos recueillis auprès des inventeurs de l'épave, cette défense était sûrement ensevelie en partie par le sable composé de diorite et de gabbro. Les cinétiques des échanges ioniques seraient alors plus rapides dans le sable.

De plus, la dentine de la pointe de la défense est plus altérée chimiquement, et moins structuralement, que celle du milieu de la défense. Les vitesses de diffusion des mécanismes de diagenèse chimique sont plus rapides dans la section près de la pointe. Ceci est peut-être dû à l'environnement local et/ou au rayon plus petit de cette section par rapport à celle du centre de la défense. Les altérations structurales sont moins importantes pour la petite section près de la pointe que pour celle du centre de la défense. L'environnement local est ici responsable de ces différences. Nous supposons alors que la défense AI_EL_POU1 était orientée la pointe vers le bas dans le sable. La section AI_EL_POU1_1 était donc enfouie plus profondément que la section AI_EL_POU1_3 (Fig. 113.).

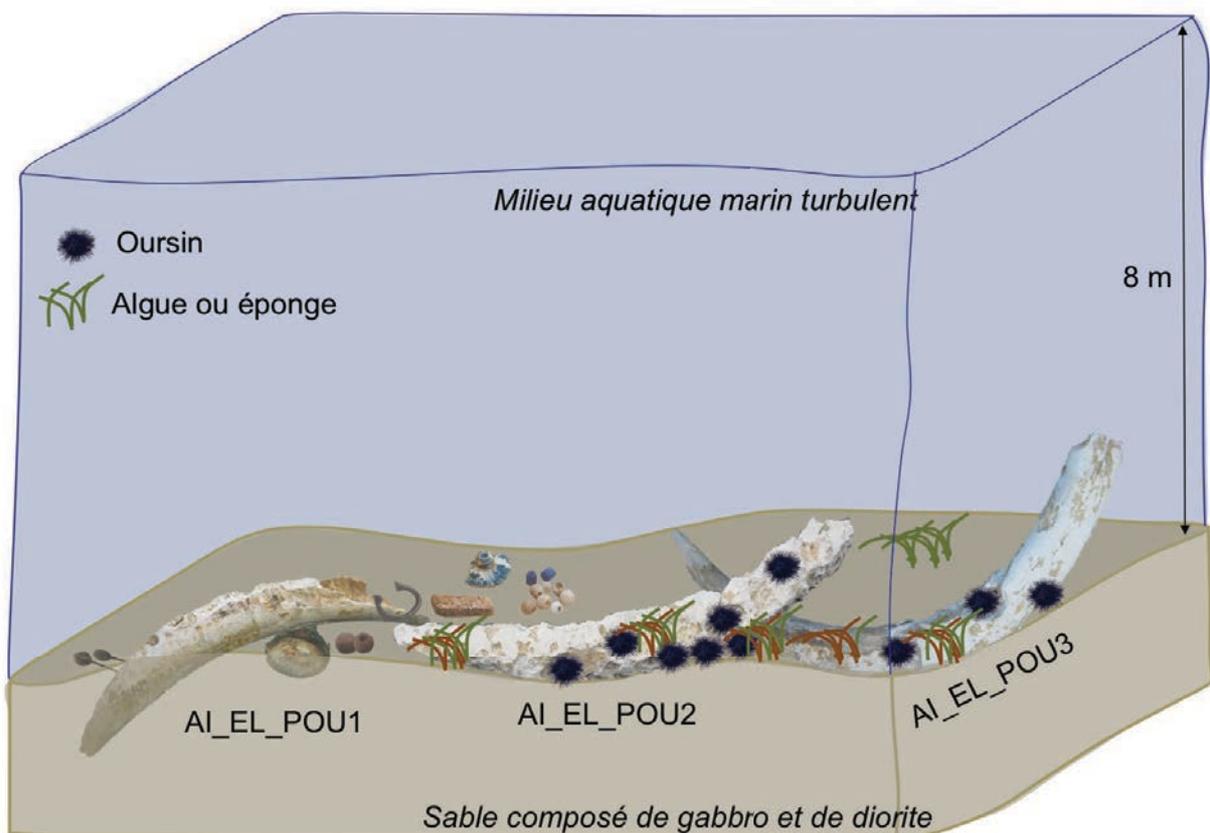


Fig. 113. Proposition de restitution de l'emplacement des défenses d'éléphant dans leur milieu d'immersion.

8.3. Mécanismes de diagenèse

Les stades de diagenèse étant désormais connus pour les différentes parties des défenses, nous pouvons supposer quelle défense archéologique a conservé ses propriétés biogénétiques et quelle autre les a perdu et remplacé par de nouvelles propriétés diagénétiques. La détermination des corrélations chimiques et structurales nous permet de vérifier ces tendances diagénétiques ou biogénétiques pour chaque défense. Après avoir déterminé quelle défense présentait bien des tendances diagénétiques, les mécanismes de diagenèse de l'ivoire en milieu marin peuvent être proposés.

8.3.1. Tendances biogéniques ou diagénétiques ?

Les tendances biogéniques chimiques et structurales ont largement été détaillées dans le chapitre sur l'ivoire moderne. Elles renseignent sur les substitutions de Ca^{2+} à Mg^{2+} , les substitutions de CO_3^{2-} à PO_4^{3-} et l'augmentation des épaisseurs des cristaux d'HAP avec l'enrichissement en Ca.

Tendances biogénétiques ou diagénétiques ?

La comparaison des rapports Ca/P et Mg/Ca et des régressions linéaires entre Ca et P, Ca et Mg ainsi qu'entre Ca et T des ivoires modernes à celles des archéologiques permet de déterminer la nature biogénétique ou diagénétique des altérations (Tableau 18.)

Tableau 18. Rapports Ca/P et Mg/Ca, coefficients de corrélation $R^2(\text{Ca,P})$ et $R^2(\text{Ca,Mg})$, épaisseur moyenne des cristaux d'HAP (T_{moyen}) et coefficient de corrélation $R^2(\text{Ca,T})$ des trois défenses archéologiques comparés à ceux des ivoires modernes MI_EL_1 et MI_EL_2. Les signes «-» indiquent que les corrélations sont négatives.

Défenses	Ca/P	Mg/Ca	$R^2(\text{Ca, P})$	$R^2(\text{Ca, Mg})$	T_{moyen} (nm)	$R^2(\text{Ca, T})$
MI_EL_1	1,7	0,12	- 0,90	- 0,92	2,2	0,53
MI_EL_2	1,8	0,10	- 0,84	- 0,81	2,4	0,72
AI_EL_POU1	2	0,06	- 0,91	- 0,95	3,4	<0,5
AI_EL_POU2	1,8	0,10	- 0,94	- 0,97	2,6	0,75
AI_EL_POU3	1,8	0,11	<0,5	- 0,63	2,7	0,50

AI_EL_POU1. Par comparaison des rapports Ca/P et Mg/Ca moyens de l'ivoire moderne à ceux des défenses archéologiques, la défense AI_EL_POU1 est la plus enrichie en Ca. Elle présente d'éventuelles carbonatations et un lessivage en Mg important. Cette défense est donc assez avancée dans les stades de la diagenèse précoce.

L'étude des corrélations diagénétiques nous renseigne sur quel stade en particulier. L'enrichissement en Ca est corrélé à l'appauvrissement en Mg et en P. Les altérations chimiques ont ici pris le dessus sur les corrélations instaurées par l'ivoire moderne, ce qui correspond au stade (d).

La défense AI_EL_POU1 est la plus sujette aux phénomènes de recristallisation avec des cristaux d'HAP d'épaisseurs moyennes de 3,4 nm contre 2,3 nm pour l'ivoire moderne. Les corrélations biogénétiques entre Ca et T établies sont ici perdues. D'un point de vue structural, la défense AI_EL_POU1 se situait dans le stade (c) de la diagenèse précoce.

AI_EL_POU2. La défense AI_EL_POU2 présente de faibles taux d'enrichissement moyens en Ca, de lessivage en Mg et de carbonatations. Les corrélations entre Ca et Mg ainsi qu'entre Ca et P sont donc celles régies par la croissance de l'ivoire, c'est-à-dire les tendances biogénétiques (stade (b)).

Si l'on s'intéresse ici au détail du profil, un enrichissement en Ca et un appauvrissement en P et Mg sont nettement identifiables pour la dentine extérieure. Les corrélations observées dans celle-ci sont donc des corrélations diagénétiques (stade (d)).

D'un point de vue structural, la défense AI_EL_POU2 est très peu altérée avec des épaisseurs moyennes des cristaux d'HAP proches de celles de l'ivoire moderne. Les corrélations biogénétiques entre Ca et T observées pour l'ivoire moderne semblent donc être conservées et les processus structuraux de diagenèse précoce étaient au stade (b).

AI_EL_POU3. La défense AI_EL_POU3 présente également de faibles taux d'enrichissement en Ca, de lessivage en Mg et de carbonatations. De plus, les corrélations biogénétiques sont perdues et aucune corrélation diagénétique n'est identifiable. Les processus chimiques de diagenèse précoce en sont donc au stade (c). Comme pour la défense AI_EL_POU2, les processus structuraux de diagenèse précoce en sont eux, au stade (b).

Nouvelles tendances diagénétiques

L'apparition de nouvelles tendances diagénétiques chimiques ou structurales entre les marqueurs de diagenèse des défenses archéologiques par rapport à ceux de l'ivoire moderne donne des informations complémentaires sur les phénomènes de diagenèse qui leur sont associés. De nouvelles régressions linéaires sont alors réalisées entre Cl et P, P et C, Sr et C, Sr et Ca, Sr et T et Cl et T (Tableau 19.).

La défense AI_EL_POU1 présentant le moins de P, était la plus sujette aux carbonatations. Cependant, les quantités de carbone mesurées sont faibles. Ceci est dû à l'importante dégradation du collagène qui abaisse les quantités de C totales même si des phénomènes carbonatations ont eu lieu. Ainsi, aucune nouvelle corrélation diagénétique n'est observée entre l'enrichissement en C et l'appauvrissement en P pour AI_EL_POU1.

Cependant, cette corrélation diagénétique est observable pour la défense AI_EL_POU2. Contrairement à AI_EL_POU1, la dégradation du collagène de AI_EL_POU2 est négligeable par rapport aux carbonatations et un enrichissement en C est nettement observé.

Une deuxième nouvelle tendance diagénétique est observée entre un appauvrissement en P et un enrichissement en Cl pour la défense AI_EL_POU2. Il est fort probable que des échanges ioniques entre Cl^- et PO_4^{3-} aient également eu lieu.

Finalement, aucune corrélation n'a été identifiée entre Ca et Sr. Aucun échange ionique entre ces éléments n'a pu être déterminé lors des phénomènes de diagenèse. Ceci confirme la tendance des profils décrits dans la publication.

Tableau 19. Nouvelles corrélations chimiques et structurales des défenses archéologiques par rapport à celles des ivoires modernes MI_EL_1 et MI_EL_2.

Défenses	$R^2(\text{Cl,P})$	$R^2(\text{P,C})$	$R^2(\text{Sr,C})$	$R^2(\text{Sr,Ca})$	$R^2(\text{Sr,T})$	$R^2(\text{Cl,T})$
MI_EL_2	- 0,5	-	-	<0,5	<0,5	<0,5
AI_EL_POU1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
AI_EL_POU2	- 0,7	- 0,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
AI_EL_POU3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

8.3.2. Echanges et adsorptions ioniques

Les corrélations diagénétiques identifiées entre appauvrissement et enrichissement d'éléments sur l'ensemble des profils du ciment à la pulpe, renseignent sur les échanges ioniques ayant lieu lors de la diagenèse.

Nous nous sommes concentrés sur l'étude des ions Ca, Mg, P, Sr, C et Cl pour la dentine. Cette étude a révélé des substitutions de Ca_{ex} à Mg_{ivoire} , de C_{ex} ou Cl_{ex} à P_{ivoire} et des adsorptions de Sr. Le lessivage de Mg des matériaux osseux dans le sol est un phénomène courant. Nous montrons ici qu'il a également lieu en milieu marin, même si la composition de l'eau de mer présente 3,35% de Mg. Le lessivage prime donc sur l'incorporation du Mg dans l'ivoire.

Le Ca semble s'introduire alors dans la phase minérale de l'ivoire pour remplacer les sites de Mg. Cette substitution ne devrait cependant pas être favorisée car le rayon atomique de Ca (2,3 Å) est plus important que celui de Mg (1,7 Å). Elle a donc certainement lieu une fois que le réseau minéral a déjà été modifié par les substitutions de CO_3^{2-} aux PO_3^{4-} qui sont elles, favorisées. La substitution des CO_3^{2-} aux PO_3^{4-} , c'est-à-dire la substitution de type A est thermodynamiquement plus stable que la B (substitutions des CO_3^{2-} aux OH). Néanmoins possible, la substitution de type B, n'a pu être étudiée par les méthodes analytiques employées ici.

Il est possible de quantifier ces échanges en considérant les pentes des droites de corrélation entre Ca et Mg ainsi qu'entre P et Mg quand les phénomènes diagénétiques priment sur ceux biogéniques comme c'est le cas pour la défense AI_EL_POU1.

Les pentes des droites de corrélation sont de -2,5 pour $Ca=f(P)$ et de -2,2 pour $Ca=f(Mg)$. Ces rapports massiques nous informent qu'un enrichissement de Ca de 1 % massique est accompagné d'un lessivage de Mg de 0,45 % massique et d'une carbonatation de 0,4 % massique.

D'autres ions comme Na^+ (30,7 % massique), SO_4^{2-} (7,7 % massique) et K^+ (1,1 % massique) sont présents dans l'environnement marin mais aussi initialement dans l'ivoire moderne à l'état de traces. Le Na et le K sont présents dans la partie minérale et S dans la partie organique (méthionine).

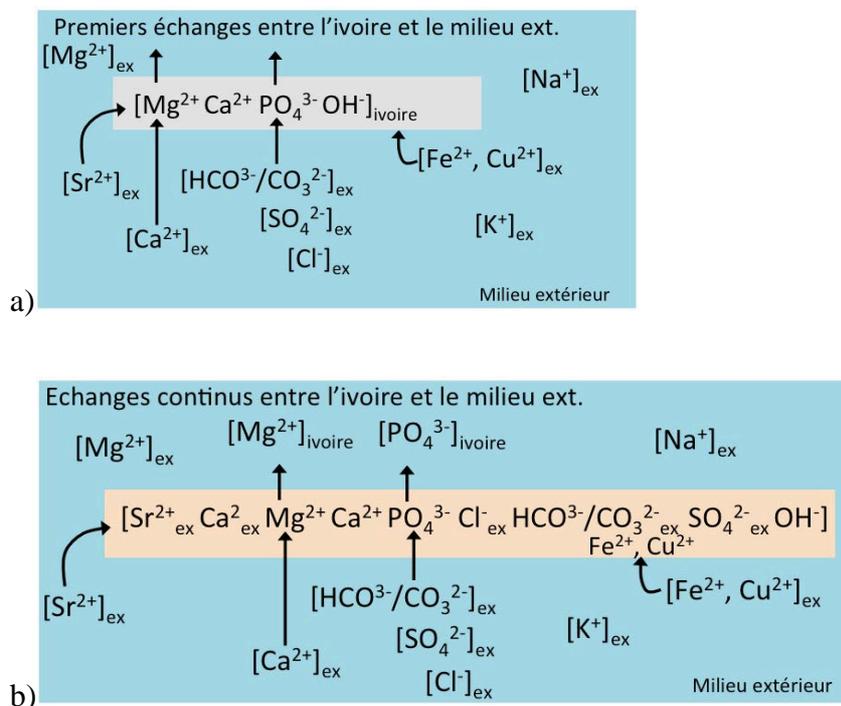
Un enrichissement en S est observé pour les trois défenses archéologiques par rapport aux références modernes. De plus, des corrélations entre un appauvrissement en P et un enrichissement en S sont observées pour AI_EL_POU1 ($R^2(P,S)=0,71$) et AI_EL_POU2

($R^2(P,S)=0,72$). Une substitution de SO_4^{2-} à PO_4^{3-} est tout à fait envisageable. Les pentes des droites de corrélation $S=f(P)$ sont de $-0,19$ pour AI_EL_POU1 et de $-0,06$ pour AI_EL_POU2. Les rapports massiques des échanges entre P et S sont différents d'une défense à l'autre. Un enrichissement en S de 1 % massique s'accompagne d'un appauvrissement en P de 5,3 % massique pour AI_EL_POU1 et de 16,7 % massique pour AI_EL_POU2.

La quantité en Na n'est pas modifiée pour les défenses archéologiques. Un enrichissement en K est observé pour les défenses AI_EL_POU1 et AI_EL_POU2 avec une corrélation entre l'enrichissement en Cl et en K pour AI_EL_POU2.

Finalement, concernant les surfaces des défenses, nous rappelons que des adsorptions de Cu et Fe ont été observées.

Les échanges et les adsorptions ioniques à présent identifiés, il nous est possible de proposer les mécanismes chimiques ayant eu lieu pour les trois défenses archéologiques dans le site subaquatique des Poulins pendant 300 ans. Ainsi, un mécanisme en trois étapes est avancé (Fig. 114.). Les premiers échanges et adsorptions décrits précédemment ont tout d'abord lieu (Fig. 114. a)) puis des échanges et des adsorptions s'effectuent en continu (Fig. 114. b)) jusqu'à atteindre un équilibre entre l'ivoire d'éléphant altéré et le milieu l'environnement (Fig. 114. c)).



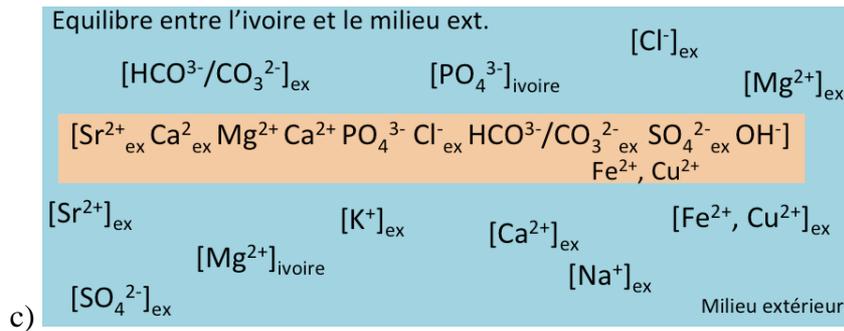


Fig. 114. Mécanismes chimiques en trois stades, a) premiers échanges ioniques entre les ions de l'ivoire et du milieu extérieur, b) échanges ioniques continus et c) équilibre entre le milieu extérieur et l'ivoire et arrêt des échanges ioniques.

8.3.3. Augmentation de la cristallinité

L'augmentation de la cristallinité (augmentation de la taille des cristaux) peut se faire par dissolution, précipitation et recristallisation ou directement par les mécanismes d'acréction sans dissolution préalable.

Mécanisme 1 : Dissolution/ Précipitation / Recristallisation

L'ivoire moderne a des tailles de cristaux d'HAP nanométriques et est mal cristallisé, c'est donc un matériau présentant une surface d'échange importante et sensible aux phénomènes de dissolution. De plus, du fait des échanges ioniques importants entre l'ivoire et l'environnement décrits précédemment, un grand nombre d'impuretés est présent au sein des ivoires altérés. Ces impuretés peuvent augmenter la solubilité des particules d'HAP.

Une dissolution des cristaux d'HAP est donc possible dans ce type de milieu, où le pH est de 8. Pour des pH supérieurs à 7 la phase la plus stable est l'HAP, c'est donc elle qui précipiterait à nouveau. En effet, aucune phase intermédiaire comme la brushite ou l'octacalcium de phosphate parfois observées n'a été identifiée par DRX.

Si la dissolution a lieu, alors la précipitation est suivie par les phénomènes de recristallisation menant à des cristaux d'HAP secondaires plus épais que les particules d'HAP biogéniques de l'ivoire moderne.

Mécanisme 2 : Grossissement des cristaux d'HAP

Nous préférons le mécanisme de la simple augmentation de taille des cristaux d'HAP à celui des phénomènes de dissolution/précipitation/recristallisation. En effet, d'un point de vue structural les trois défenses sont assez bien conservées et présentent des épaisseurs des cristaux d'HAP similaires à celles des cristaux de l'ivoire moderne.

Les échanges ioniques importants mis en évidence précédemment ne sont pas tous en faveur de l'augmentation de la solubilité des cristaux d'HAP. En effet, Sr, présent dans le milieu marin, inhibe la dissolution. De plus, les faibles températures de l'eau de mer diminuent la solubilité des particules d'HAP. Finalement, l'attaque microbienne des cyanobactéries en milieu marin peu profond et près des côtes, ce qui est le cas du site des Poulins, est souvent une des causes de la dissolution des cristaux d'HAP. Cependant, aucune des trois défenses archéologiques ne présentent de telles altérations dans la dentine. La surface de deux des défenses est quant à elle, attaquée par des organismes plus gros que les cyanobactéries (par exemple les oursins) et masquent peut-être l'intervention de cyanobactéries en surface.

La diagenèse précoce dans ce milieu marin ne semble donc pas être à l'origine des phénomènes de dissolution/précipitation/recristallisation et le mécanisme d'acréition d'Ostwald seul est préféré. La forme en plaquette des particules d'HAP biogénétiques est alors conservée et leur taille augmente avec d'éventuelles incorporations d'éléments exogènes.

Chapitre 9. Les objets d'art Phénicien en ivoire - Résultats et discussion

Les vingt objets sculptés en ivoire des collections du Louvre et du BLM sont des œuvres d'art prestigieuses qui recèlent un grand nombre d'informations sur les techniques d'artisanat du premier millénaire avant J.-C. au Moyen-Orient. Nous avons sélectionné une quarantaine de zones d'intérêt sur ces objets afin de mener à bien nos recherches.

Les effets du temps sur ces objets ont modifié les informations qu'ils contiennent. Nous tentons ici de les restituer. Pour ce faire, les états de préservation macroscopiques des surfaces sont tout d'abord décrits puis les altérations microscopiques chimiques et structurales identifiées.

Afin de redonner aux objets leur aspect d'origine, des marqueurs chimiques caractéristiques de l'ancienne polychromie et de la dorure sont mis en évidence. L'identification de ces marqueurs par FX pour les objets du BLM (au synchrotron ANKA) ainsi que leur quantification par PIXE (au faisceau d'ions AGLAE) pour les objets du Louvre nous permet de proposer des reconstructions de l'ancienne polychromie et de la dorure d'origine des objets des deux collections. Pour les deux types d'analyses, nous avons vu dans le chapitre 6 que la réalisation des cartographies chimiques de la surface de ces objets est primordiale pour répondre à nos questions. Les techniques de dorure des objets du Louvre ont finalement pu être précisées grâce à l'analyse RBS simultanée à celle du PIXE.

Nous choisissons ici de séparer les résultats et la discussion de la reconstruction de la polychromie et de la dorure des ivoires selon les des deux collections.

Les résultats des analyses FX avec le détecteur CXC à la ligne Fluo d'ANKA de trois des objets de la collection du BLM (la vague 2, la tête de lion et la naissance d'Horus 2) font l'objet d'une publication : *Reiche, I., Müller, K., Albéric, M. et al., 2013, Discovering vanished paints and naturally formed gold nanoparticles on 2800 years old Phoenician ivories using SR-FF-microFX with the Color X-ray Camera. Analytical Chemistry 85, 5857-66*, rapportée en Annexe 10. Ces résultats sont intégrés dans la présentation et l'interprétation des analyses des autres objets du BLM.

Les objets du Louvre sont ensuite considérés. Les résultats des analyses quantitatives de micro-PIXE/RBS-EBS de cinq des ivoires du musée du Louvre figurent dans une deuxième publication : *Albéric et al. 2014, soumis*. L'article est exposé. Les résultats PIXE supplémentaires du *genius 1* et de la dame à la fenêtre 1 ne figurant pas dans l'article sont

ensuite présentés et discutés. Ils permettent de compléter la reconstruction de la polychromie des objets du musée du Louvre. Finalement, la technique de la dorure employée à l'époque est proposée grâce aux analyses RBS-EBS des objets dorés. La simulation des spectres RBS-EBS des éprouvettes d'ivoires dorées avec le logiciel SIMNRA sert de référence pour la recherche de traces de colle ou de vernis (ou de cire) à base de C sous les feuilles d'or.

Après avoir restitué l'aspect d'origine des objets des deux collections nous sommes en mesure de comparer les techniques de décoration employées et de conclure ou non sur l'appartenance des objets des deux collections à un même atelier de production.

Les sédiments et les altérations à la surface des objets sont supposés être des marqueurs du site d'enfouissement des ivoires. La comparaison de ces marqueurs d'une collection à l'autre permet alors de confirmer ou non l'appartenance des objets du BLM au site d'Arslan Tash.

L'influence de la polychromie et de la dorure d'origine sur les altérations de surface est abordée. Les mécanismes d'altération de la dorure menant à la formation de nanoparticules d'Au font l'objet d'une publication : *Spadavecchia, J. et al. 2014*. Cette publication est exposée à la fin dans ce chapitre.

Finalement, une corrélation éventuelle entre la nature du pigment présent à l'origine sur certaines zones et les altérations de surface permettrait de faire des altérations macroscopiques, des marqueurs facilement identifiables pour la reconstruction de l'ancienne polychromie et des dorures d'objets d'art en ivoire de façon générale.

9.1. Etats de préservation

9.1.1. Etats de préservation macroscopique

9.1.1.1. Altérations chimiques

Les altérations chimiques sont à l'origine du changement de couleur de l'ivoire moderne, originellement blanc en des colorations marron, jaunâtres ou orangées. Ces colorations suivent les reliefs et les motifs des objets. Les cadres des dames à la fenêtre 1, 2 et 3, un motif sur deux des vagues 1 et 2, les corolles et les tiges des bourgeons des *papyri*, les losanges intérieurs et les bandes extérieures de la frise des losanges ainsi que le corps des uraeus présentent une surface marron. Les sourcils, le museau et les contours de la gueule de la tête de lion sont jaunâtres. Le sourcil du fragment d'une autre tête de lion est également jaunâtre. L'environnement destructeur du milieu d'enfouissement local des ivoires peut varier d'un objet à l'autre mais est supposé agir de la même façon sur la totalité d'un objet. Les zones colorées sur un même objet étaient donc de composition différentes de celles mieux conservées avant l'enfouissement des objets dans le sol. Ces zones plus colorées sont alors supposées avoir été décorées. La coloration actuelle n'est qu'une couleur très altérée de la couleur d'origine qui a été perdue du fait des altérations chimiques subies par les objets au cours du temps.

Cependant, des traces de polychromie sont encore présentes sur certains objets, en particulier sur l'œil du cerf paissant et l'œil du veau. L'œil du veau est bleu alors que celui du cerf présente à la fois des traces bleues et rouges (Fig. 115. a)).

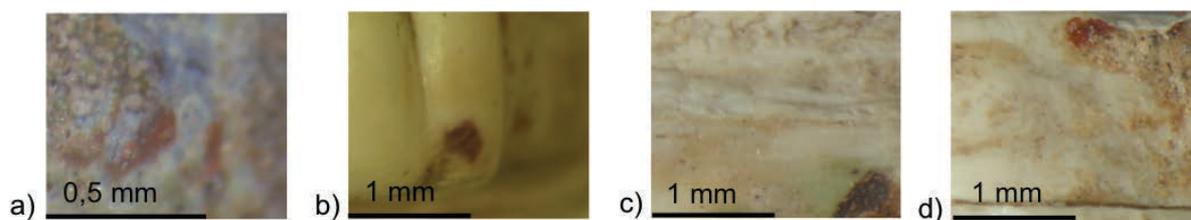


Fig. 115. Traces colorées sur a) l'œil du cerf paissant, b) les cheveux de la dame à la fenêtre 1, c) et d) les bords de la vague 1.

D'autres traces colorées sont présentes à la surface des objets. Elles concernent les taches violettes décrites précédemment sur les naissances d'Horus, le dignitaire (bandeau, bouton et franche du manteau) et le cerf paissant mais aussi au dos de la tête de lion et sur les cheveux de la dame à la fenêtre 2 (Fig. 115. b)). Finalement des traces vertes et rouges sont observées sur les bords de la vague 1 (Fig. 115. c) et d)). Les traces colorées de la Fig. 115. sont trop

petites et situées sur des surfaces trop en relief pour être analysées par les méthodes analytiques mises à notre disposition.

D'autres altérations, plutôt d'origine biologique, sont observées de façon généralisée à la surface des objets sous la forme de taches noires ou bleutées qui sont probablement des oxydes de manganèse. Le dignitaire et le sphinx en sont recouverts (Fig. 116. a) et b)), les *papyri* et la dame à la fenêtre 4 en présentent également (Fig. 116. c) et d)).

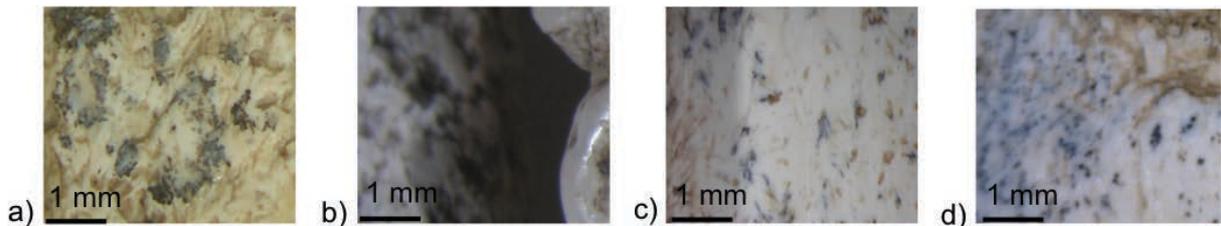


Fig. 116. Taches noires et bleutées sur a) le dignitaire, b) le sphinx, c) les *papyri* et d) la dame à la fenêtre 4.

9.1.1.2. Altérations mécaniques

Les altérations mécaniques sont responsables de la perte de la surface lisse des objets et de l'apparition des surfaces alvéolées craquelées ou fissurées.

Craquelures et alvéoles

Les craquelures concernent un des objets étudiés : la frise des losanges (Fig. 117. a)). L'intérieur des losanges et les bandes extérieures de la frise présentent des surfaces craquelées. Les craquelures sont superficielles et n'ont pas d'orientation préférentielle contrairement aux fissures décrites ci-après.

Toutes collections confondues, l'ensemble des objets présentent des surfaces alvéolées. Le dignitaire et le sphinx montrent des alvéoles sur toute leur surface alors que les autres ivoires sont alvéolés de façon localisée. Les zones alvéolées sont celles qui n'ont pas subi d'altération chimique et qui sont restées couleur ivoire naturel (Fig. 117. b) à j)). Ces alvéoles sont supposées être issues de l'attaque microbienne de certains organismes qui, nous l'avons vu, se nourrissent de la matière organique, le collagène mais également des cristaux d'HAP pour constituer leur squelette. Il paraît logique que les micro-organismes se nourrissent préférentiellement de l'ivoire sain que celui recouvert de pigments éventuels.

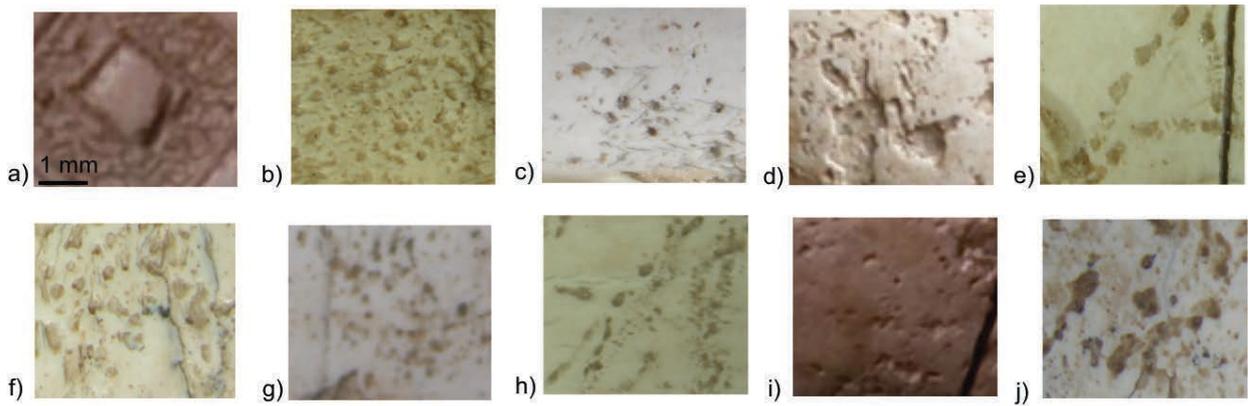


Fig. 117. a) Craquelures sur l'intérieur d'un des losanges de la frise des losanges, alvéoles sur b) une des colonnettes de la dame à la fenêtre 1, c) la jambe du *genius* 1, d) la joue du *genius* 2, e) le cadre de la naissance d'Horus 1, f) le manteau du dignitaire, g) la patte du sphinx, h) le corps du cerf paissant, i) le bas de la tête de lion et j) le cadre des *papyri*. Le grossissement des images est le même pour toutes.

Fissures

Les fissures observées à la surface des objets sont de deux types : linéaires et branchées.

Les fissures linéaires suivent généralement les lignes de croissance de l'ivoire et sont régulières. Nous avons vu qu'elles étaient dues, (en milieu sec tel que l'est le sol d'Arslan Tash) à la perte d'eau du matériau entraînant la rétractation des fibres de collagène de l'ivoire. Elles sont présentes sur l'ensemble des objets et peuvent être plus ou moins accentuées suivant les zones.

Elles sont clairement identifiables sur les dames à la fenêtre 1 et 2 et la naissance d'Horus 1. Ces fissures peuvent renseigner sur la façon dont la plaquette d'ivoire a été extraite de la défense. Nous rappelons que les plaquettes sont en général extraites dans le sens de la longueur de la défense et non transversalement (Poplin 1977, Affinni 2010). Les dames à la fenêtre 1 et 2 et la naissance d'Horus 1 présentent tous des lignes de croissance droites et parallèles. Les plaquettes dont ils étaient issus avaient donc été extraites près du ciment au niveau de la cavité pulpaire. Cependant, l'orientation des fissures est différente. Ces dernières sont horizontales pour la dame à la fenêtre 1 et verticales pour la dame à la fenêtre 2 et la naissance d'Horus 1. Les plaquettes n'ont donc pas été sculptées dans le même sens, ceci révèle d'une différence de technique entre les trois objets.

Grâce à l'observation en lumière UV de la frise des losanges, les lignes de croissance coniques peuvent être identifiées (Fig. 118. a)). La plaquette d'ivoire a été extraite longitudinalement et au centre de la défense où la cavité pulpaire est absente.

Ces lignes de croissance sont également très nettes à la surface du cerf paissant, identifiables même en l'absence de fissures et révélées sous lumière UV (Fig. 118. b)). Elles ne sont pourtant ni linéaires ni réellement coniques. Les lignes de croissance sont concentriques, ovales et assez irrégulières. Elles ressemblent aux lignes de croissance observées sur une section transverse plutôt que longitudinale de la défense. Elles ne sont cependant pas circulaires comme elles devraient l'être sur des sections transverses de défenses d'éléphant.

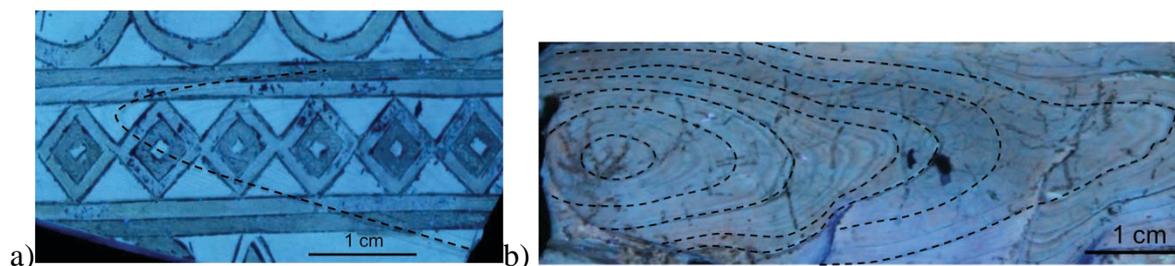


Fig. 118. Lignes de croissance observées sous lumière UV a) de la frise des losanges et b) du cerf paissant.

Leur forme indique que la plaquette n'a été extraite, ni dans le sens de la longueur ni transversalement à l'axe de la défense d'éléphant, mais de façon oblique. Si la plaquette est supposée avoir été extraite de manière parfaitement transversalement à l'axe de la défense ou de la dent, les lignes du cerf paissant ressemblent à celle observées sur des sections transverses de canines d'hippopotame. Cependant, cette hypothèse est moins probable que la première, considérant la coupe oblique de la défense d'éléphant. En effet, les objets sculptés dans les canines inférieures d'hippopotames peuvent mesurer jusqu'à 10 cm de diamètre (Caubet 2008) et le cerf paissant en fait 12 cm. De plus, l'ivoire d'hippopotame est surtout utilisé autour de 1 500 av. J.-C. au Proche Orient comme le montrent les sites d'Ougarit (1 300 av. J.-C., Syrie) (Caubet et Poplin 1993) et de l'épave de Uluburun (1 3000 av. J.-C., Turquie) (Pulak 2008). L'utilisation de l'ivoire d'éléphant prime ensuite (800 av. J.-C.) sur celle de l'ivoire d'hippopotame. L'obtention des plaquettes obliquement à l'axe de la défense révèle une autre technique des artisans qui savaient mettre à profit les lignes de croissance de l'ivoire pour donner du mouvement à leur sculpture.

Des fissures linéaires sont également observées sur les zones foncées des vagues 1 et 2. Elles sont donc à première vue seulement présentes de façon alternée. Cependant, la radiographie X de la vague 1 révèle que ces fissures sont des fissures internes présentes dans tout l'objet et qui apparaissent à la surface seulement sur les zones foncées. Elles sont donc également dues aux lignes de croissance de l'ivoire et sont accentuées sur les zones foncées où elles entraînent l'exfoliation de la surface.

Les fissures branchées ne suivent pas les lignes de croissances de l'ivoire. Elles apparaissent sur le cadre intérieur de la dame à la fenêtre 1 (Fig. 119. a)), la taille du *genius* 1 (Fig. 119. b)), l'œil et la barbe du *genius* 2 (Fig. 119. c) et d)) l'ensemble du dignitaire (Fig. 119. e)), le sphinx (Fig. 118. f)), le corps du cerf paissant (Fig. 119. g)) et les cadre altérés (Fig. 119. h)), les corolles (Fig. 119. i)), les tiges des bourgeons (Fig. 119. j)) des *papyri*.

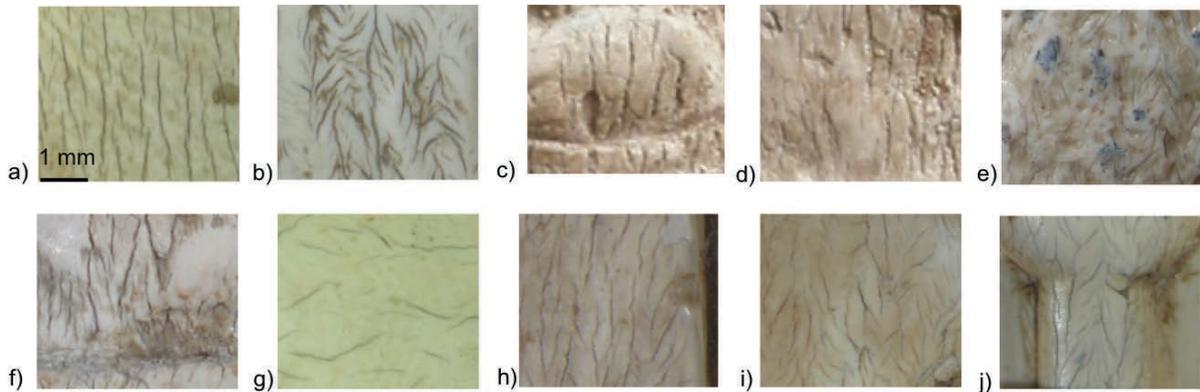


Fig. 119. Fissures branchées observées sur a) le cadre intérieur de la dame à la fenêtre 1, b) la taille du *genius* 1, c) l'œil du *genius* 2, d) la barbe du *genius* 2, e) la poitrine du dignitaire, f) la patte du sphinx, g) le corps du cerf paissant, h) le cadre altéré, i) la corolle, j) la tige du bourgeon des *papyri*.

Ces fissures branchées sont supposées être directement liées à la structure hiérarchique de l'ivoire d'éléphant, c'est-à-dire à l'orientation des fibres de collagène et des tubules qui présentent des plans de fractures particuliers situés le long de l'axe de la défense. Si les plaquettes sont extraites longitudinalement, ce qui est le cas pour l'ensemble des objets, à part pour le cerf paissant, les fissures ont la même orientation que les lignes de croissance de l'ivoire, c'est-à-dire verticalement (Fig. 119.). Dans le cas du cerf paissant (Fig. 119. g.), les fissures sont perpendiculaires aux lignes de croissance et moins nombreuses puisque la plaquette a été extraite obliquement à l'axe de la défense et non longitudinalement.

De plus, contrairement aux fissures issues des lignes de croissance présentes sur la totalité de l'objet, les fissures branchées liées à la microstructure de l'ivoire sont, à part pour le dignitaire et le sphinx, uniquement localisées sur certaines zones. Celles-ci correspondent aux parties plus foncées ayant perdues la couleur de l'ivoire naturel et moderne. Dans le cas de la dame à la fenêtre 1, les fissures branchées ne sont pas présentes sur la tête de la dame. Pour les *papyri*, elles sont absentes sur le cadre clair et bien conservé.

Pour résumer, on distingue deux types d'altérations macroscopiques de surface : celles généralisées à tout l'objet (alvéoles et oxydes de manganèse issues de l'activité biologique), et celles qui se développent suivant les motifs et les reliefs des objets (fissures, craquelures et

colorations). Ces dernières sont supposées être dues à la présence d'anciennes décorations et aux différentes interactions ayant eu lieu entre l'ivoire, la polychromie ou la dorure et l'environnement au cours du temps.

9.1.2. Etats de préservation microscopique

9.1.2.1. Composition chimique

Zones préservées macroscopiquement des objets du Louvre

La composition chimique de la surface des zones bien conservées des objets c'est-à-dire des zones présentant une surface lisse et une couleur ivoire moderne, a été déterminée pour six ivoires du musée du Louvre et quatre fragments des objets du BLM.

Les rapports $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ et $\text{MgO/P}_2\text{O}_5$ sont des marqueurs chimiques des états de préservation de l'ivoire (Müller et Reiche 2011). En effet, les rapports $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ traduisent des substitutions de CO_3^{2-} à PO_4^{3-} et les rapports $\text{MgO/P}_2\text{O}_5$ permettent d'évaluer le lessivage du Mg. Ces deux altérations chimiques sont les principales que l'ivoire subit, ainsi, les rapports $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ augmentent et ceux de $\text{MgO/P}_2\text{O}_5$ diminuent en fonction du temps. Plusieurs de ces rapports ont été calculés pour différents types d'ivoires et différentes périodes (Müller *et al.* 2011). Les rapports $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ et $\text{MgO/P}_2\text{O}_5$ pour les échantillons d'ivoires d'éléphant datant de 2 700 BP, 10 000 BP et 32 000 BP et pour l'ivoire d'éléphant moderne sont indiqués Fig. 120.

Les rapports $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ et CaO/MgO des surfaces préservées des six objets du Louvre (losanges bleu foncé Fig. 120.) et des quatre fragments du BLM (carrés rouges Fig. 120.) sont comparés à ceux de quatorze autres objets de la même collection du Louvre (triangles bleu clair Fig. 120.) et ayant fait l'objet d'études antérieures (Large et Reiche 2010, Fontan et Reiche 2011) (Fig. 120.).

Les objets du Louvre étudié dans le cadre de cette thèse s'insèrent de façon homogène dans le groupe formé par les objets du Louvre de Large et Reiche (2010). Les rapports des fragments du BLM sont un peu plus hétérogènes mais font également partie de ce groupe. Tous les objets du Louvre et les fragments du BLM semblent avoir subi les mêmes modifications chimiques de l'ivoire. Les milieux d'enfouissement des objets du Louvre et de ceux du BLM peuvent alors être considérés comme identiques en termes de composition chimique de l'ivoire.

De plus, les objets du Louvre et les fragments du BLM datant de 2 800 av. J.-C. se situent bien entre l'ivoire moderne et les ivoires plus anciens de 10 000 av. J.-C. en termes de rapports MgO/P_2O_5 . Cependant, leurs rapports CaO/P_2O_5 sont plus élevés que la tendance de la Fig. 120. Ceci indique que le site d'Arslan Tash est responsable d'importantes carbonatations de l'ivoire des objets.

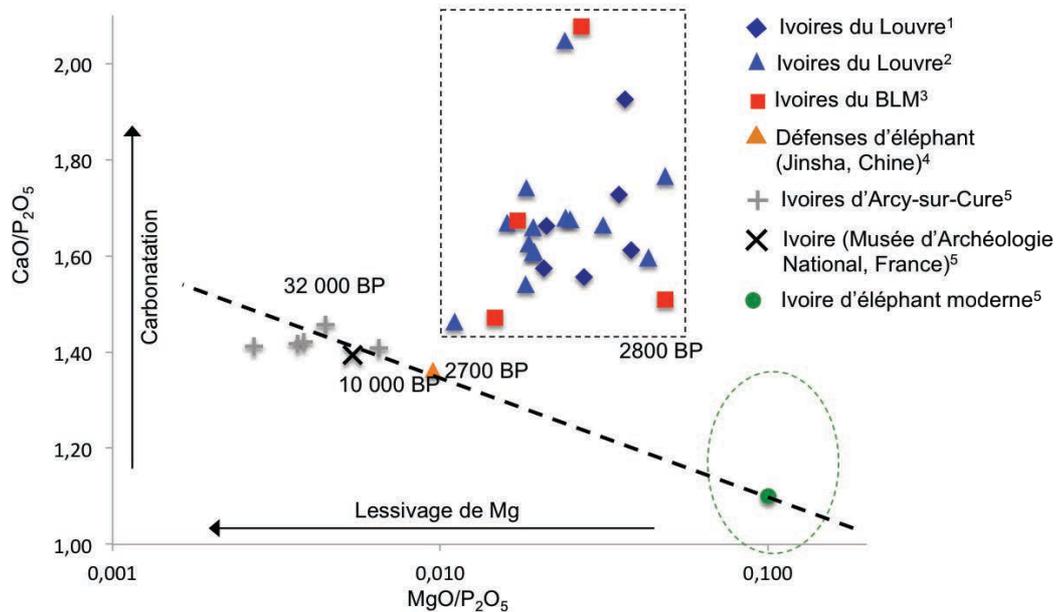


Fig. 120. Rapports CaO/P_2O_5 et MgO/P_2O_5 de ¹la dame à la fenêtre 1, la naissance d'Horus 1, le *genius* 1, le dignitaire, la frise des *papyri* et la vague 1, ²(Large et Reiche 2010), ³dame à la fenêtre n°72/32 (2 fragments), la vache et son veau n°72/26 et les *papyri* n°72/44, ⁴(Large *et al.* 2011), ⁵Müller et Reiche 2011.

Zones altérées macroscopiquement des objets du Louvre

Les rapports $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ des zones altérées macroscopiquement sont ensuite comparés à ceux des zones conservées macroscopiquement (Fig. 121.).

Les zones altérées macroscopiquement sont les cadres de la dame à la fenêtre 1, ainsi que le cadre, la corolle et la tige du bourgeon des *papyri* et la zone altérée de la vague 1. Ces zones présentent toutes des rapports $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ plus élevés et des rapports $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ plus faibles que les zones conservées macroscopiquement. Elles sont donc également plus altérées d'un point de vue de la composition chimique de l'ivoire.

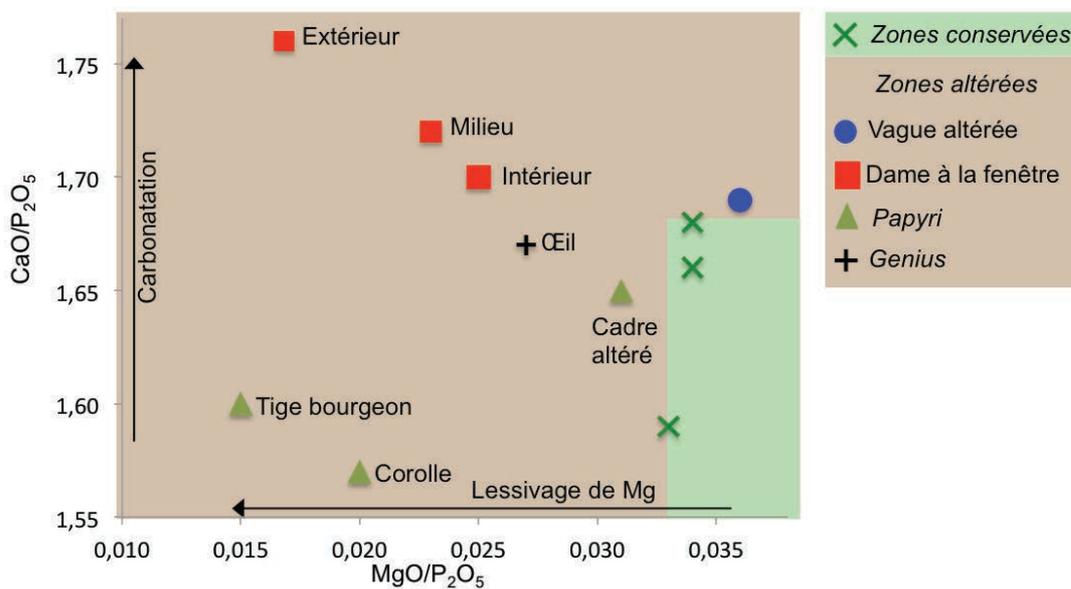


Fig. 121. Rapports $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ des objets du musée du Louvre.

De plus, des différences et des similitudes intéressantes dans les rapports $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ suivant les zones altérées des objets sont observées et informent sur les processus d'altération des ivoires (carbonatation et lessivage du Mg). Ainsi, les zones altérées macroscopiquement de la dame à la fenêtre 1 sont les plus modifiées chimiquement. Les zones des *papyri* ont subi un lessivage important de Mg mais de faibles carbonatations et celle de la vague 1 a fait l'objet d'importantes carbonatations mais de peu de lessivage Mg.

Des différences sont également observées suivant les zones d'un même objet. Ainsi, le cadre extérieur de la dame à la fenêtre 1 est plus altéré chimiquement que le cadre du milieu, lui-même plus altéré que le cadre intérieur. La tige du bourgeon et de la corolle sont plus altérées que le cadre des *papyri* et la zone de la vague 1 altérée macroscopiquement l'est aussi chimiquement par rapport à la zone conservée.

Le milieu d'enfouissement peut changer localement d'un objet à un autre mais est supposé être le même pour un objet précis. Les différences de modifications chimiques entre les objets peuvent donc être dues à l'environnement alors que celles entre les zones d'un même artefact sont supposées être à l'origine des facteurs catalyseurs des altérations. Comme pour les altérations macroscopiques, les modifications chimiques sont supposées être dues à des pigments et des liants présents à l'origine. Ces derniers agiraient différemment suivant leur nature.

Considérant ceci, des peintures auraient été appliquées sur les zones altérées macroscopiquement et chimiquement. Ces peintures seraient par ailleurs de nature différente sur les cadres de la dame à la fenêtre, le cadre altéré, la corolle et la tige du bourgeon des *papyri*.

Finalement, la surface de l'œil du *genius* 1 n'est pas altérée macroscopiquement. Elle est lisse et présente une couleur claire, mais elle l'est chimiquement avec un lessivage de Mg observé. Un pigment est peut-être à l'origine de cette altération chimique sans avoir altéré macroscopiquement la surface.

9.1.2.2. Phases minérales et cristallinité

Zones préservées macroscopiquement

Les phases minérales. Les analyses de DRX ont permis de révéler des phases minérales dérivant de l'altération de l'ivoire. Des phosphates de magnésium, plus précisément des pyrophosphates de magnésium ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ont été identifiés sur les zones macroscopiquement conservées des objets de la naissance d'Horus 1, du dignitaire et du sphinx ailé (Annexe 11. Figure A.). Ces $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ont été formés à l'ambiante, certainement par la réaction de l'acide pyrophosphorique ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) et des ions Mg^{2+} , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ étant formé à partir des PO_4^{3-} issus de la dissolution partielle des cristaux Mg-HAP selon :



Ces $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ peuvent également avoir été formés lors d'un fort chauffage des particules de Mg-carb-HAP, ce qui est hors de propos pour les ivoires qui, à notre connaissance, n'ont subi aucun chauffage lors de leur fabrication ou lors d'un éventuel incendie.

La cristallinité de la phase minérale majoritaire à la surface des objets, c'est-à-dire l'HAP, est évaluée par rapport à celle de l'ivoire moderne en mesurant les largeurs à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) de l'HAP des diffractogrammes des zones conservées de chaque objet et de l'ivoire moderne (Fig. 122. et Tableau en Annexe 11.).

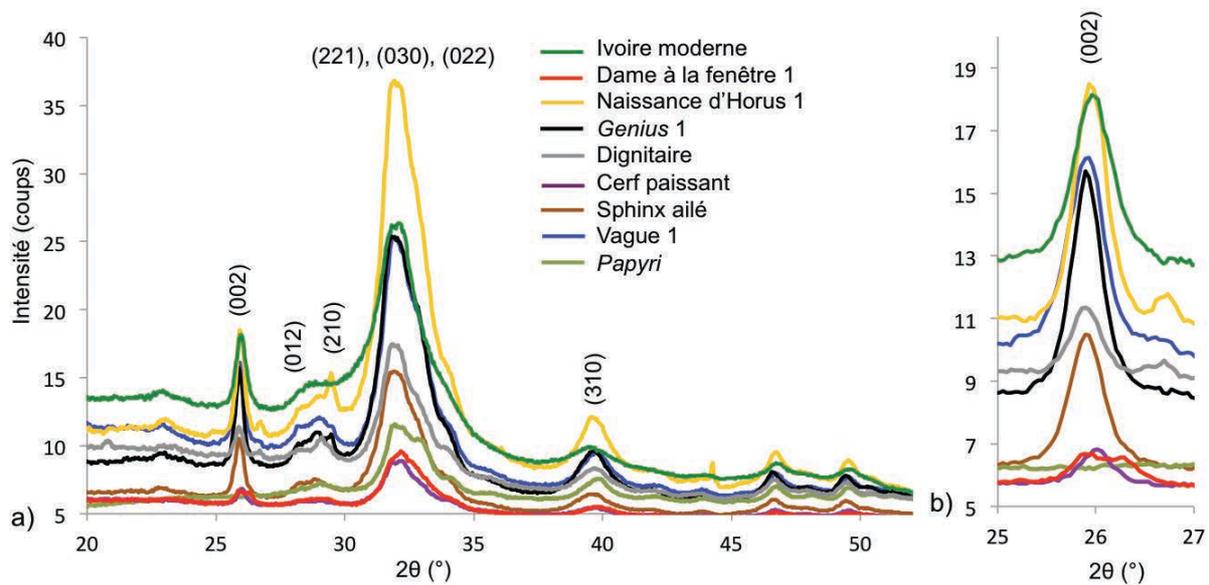


Fig. 122. a) Diffractogrammes des zones les mieux conservées des objets du Louvre comparés à celui de l'ivoire moderne et b) pic caractéristique (002) de l'HAP.

A l'exception des diffractogrammes de la dame à la fenêtre 1 et des *papyri* qui ne présentent pas le pic caractéristique (002), les FWHM des pics (002) des cristaux d'HAP des zones conservées des objets sont très proches (entre 0,35 et 0,4 2θ) alors que celle de l'ivoire moderne est de 0,55 2θ . Comme attendu, l'ivoire moderne est moins bien cristallisé que les surfaces des objets, qui se sont altérées au cours du temps et qui présentent toutes des cristallinités similaires en ce qui concerne leurs zones préservées macroscopiquement.

Zones altérées macroscopiquement

Les phases minérales. Comme sur les zones macroscopiquement conservées, des phosphates de magnésium de type $Mg_2P_2O_7$ ont été détectés sur la zone fissurée du cadre extérieur de la dame à la fenêtre 1. Des phosphates de fer ($FePO_4$) ont également été observés sur cette zone. Ils sont le résultat d'une interaction entre l'ivoire et le Fe du milieu extérieur ou d'éventuels pigments à base de Fe présents à la surface des objets. Le quartz et la palygorskite ainsi que le gypse sont également présents sur les zones altérées des objets (Annexe 11. Figure).

La cristallinité des zones altérées est évaluée par la comparaison de leurs diffractogrammes à ceux des zones conservées. Très peu de différences sont observées entre les FWHM des zones conservées et celles altérées macroscopiquement. La limite de la méthode analytique de DRX non-invasive est ici atteinte. Les différences de cristallinité les plus marquantes entre les zones conservées et altérées sont observées pour la dame à la fenêtre 1 (Fig. 123. a)), la vague 1 (Fig. 123. b)) et la frise des *papyri* (Fig. 123. c)). Ces différences ne relèvent pas de FWHM variables mais plutôt de pics caractéristiques de l'HAP plus ou moins marqués ou de l'apparition d'autres pics sur les diffractogrammes. Ainsi, un pic apparaît autour de $27\ 2\theta$ sur les diffractogrammes du cadre extérieur de la dame à la fenêtre 1 et de la zone altérée macroscopiquement de la vague 1. Le pic (002) de l'HAP est présent sur le diffractogramme du cadre altéré des *papyri* alors qu'il est absent sur celui du cadre conservé et les pics (022) et (030) sont absents sur le premier et présents sur le second.

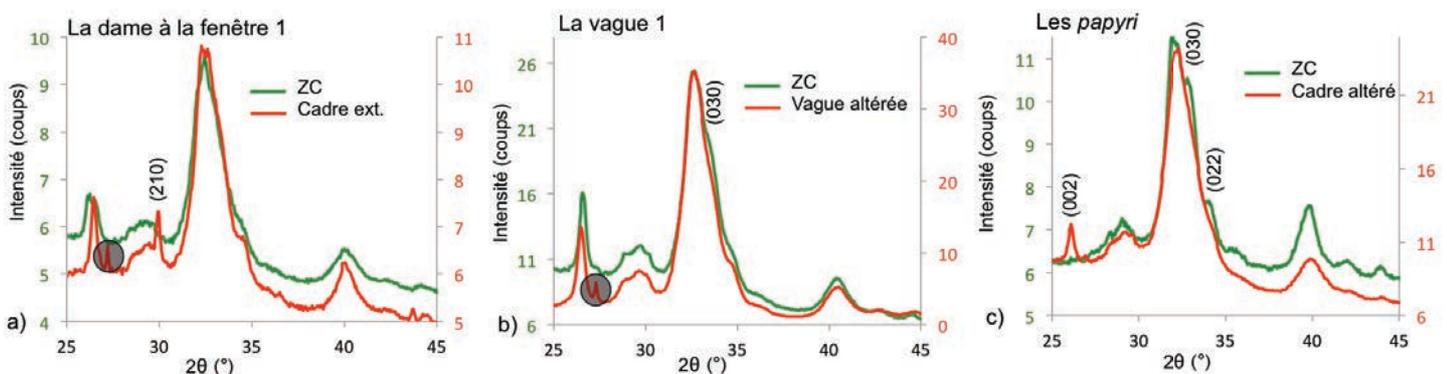


Fig. 123. Diffractogrammes des zones macroscopiquement altérées et des zones conservées pour a) la dame à la fenêtre 1, b) la vague 1 et c) la frise des *papyri*. (ZC : zone conservée).

Pour résumer, les états de préservation macroscopique de type fissures, craquelures et coloration de la surface, et les modifications de la composition chimique de l'ivoire sont en général liés à l'exception de l'oeil du *genius* 1. Ces zones sont raisonnablement supposées avoir été décorées. Des décorations de nature variable ont agi différemment sur les altérations. Afin de mieux comprendre le rôle de la polychromie sur les altérations de l'ivoire et de restituer l'aspect d'origine des objets du Louvre et du BLM, l'identification des décorations des ivoires fait l'objet de la partie suivante.

9.2. Reconstructions de la polychromie et de la dorure

9.2.1. Objets du BLM

Les analyses de micro-FX plein champ avec le détecteur CXC au synchrotron ANKA ont permis d'identifier qualitativement les éléments majeurs de l'ivoire (Ca, P et Sr) et les éléments traces de l'ancienne polychromie et de la dorure d'origine (Cu, Pb, Fe et Au) ainsi que des sédiments (Pb et Fe), des altérations (Mn) et des restaurations (Zn, Ti et Ni).

9.2.1.1. Morphologie de la surface des objets en ivoire

Nous rappelons que le détecteur CXC restreint les cartographies des ivoires du BLM à une taille de 11,9 x 12,3 mm². Pour les premiers objets analysés, c'est-à-dire la frise des losanges et les uraeus, le faisceau de rayons X étant trop petit, la surface du détecteur n'était pas complètement illuminée et la taille des cartographies en résultant sont alors celle de la surface du faisceau et non les 11,9 x 12,3 mm² de la surface du détecteur. Il nous a été permis de déplacer la table pour pouvoir illuminer les objets à la taille de la surface du détecteur. Une fois le système optimisé, des cartographies de 11,9 x 12,3 mm² ont été obtenues.

Les cartographies chimiques des éléments représentatifs de l'ivoire (Ca, P et Sr) permettent pour chaque objet, de révéler leur relief, c'est-à-dire les gravures de l'objet mais aussi les fissures et donc les zones altérées de la surface de l'ivoire. Les distributions du Ca pour chaque zone sont présentées Fig. 124., 125. et 126.

L'intensité en Ca est la même (entre 400 et 600 coups) pour les dames à la fenêtre 2, 3 et 4, la naissance d'Horus 2 et le *genius* 2 (à part l'œil). L'œil du *genius* 2, les sourcils de la tête de lion, la frise des losanges, la vague 2 et les uraeus ont des intensités en Ca comparables (entre 1000 et 2000 coups). Finalement le fragment d'une tête de lion, la gueule et les babines de la tête de lion, l'œil du veau et le haut du fragment du disque solaire ont des intensités similaires et faibles autour de 200 coups. Les zones présentant des intensités en Ca proches pourront être comparées directement en termes d'éléments traces (Cu, Fe, Pb et Au) alors que pour les zones d'intensités de Ca différentes, des facteurs de normalisation devront être utilisés pour toute comparaison des éléments traces.

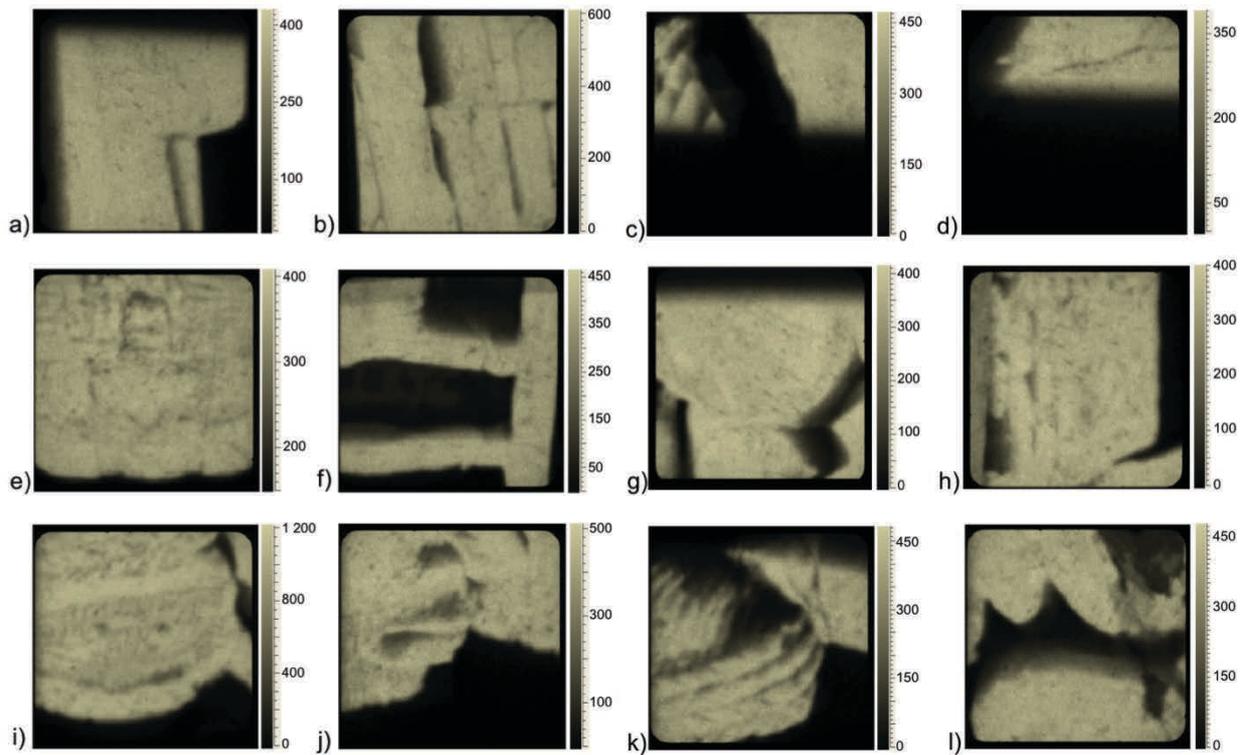


Fig. 124. Distribution 2D de l'intensité du Ca en nombre de coups du a) cadre extérieur, b) cadre de milieu et c) cadre intérieur et des cheveux de la dame à la fenêtre 2, d) cadre extérieur de la dame à la fenêtre 3, e) tête de la dame à la fenêtre 4 et f) lame de verre, g) aile et h) tête de la naissance d'Horus 2, i) œil, j) bouche et barbe, k) cheveux et l) haut de l'arbre du *genius* 2.

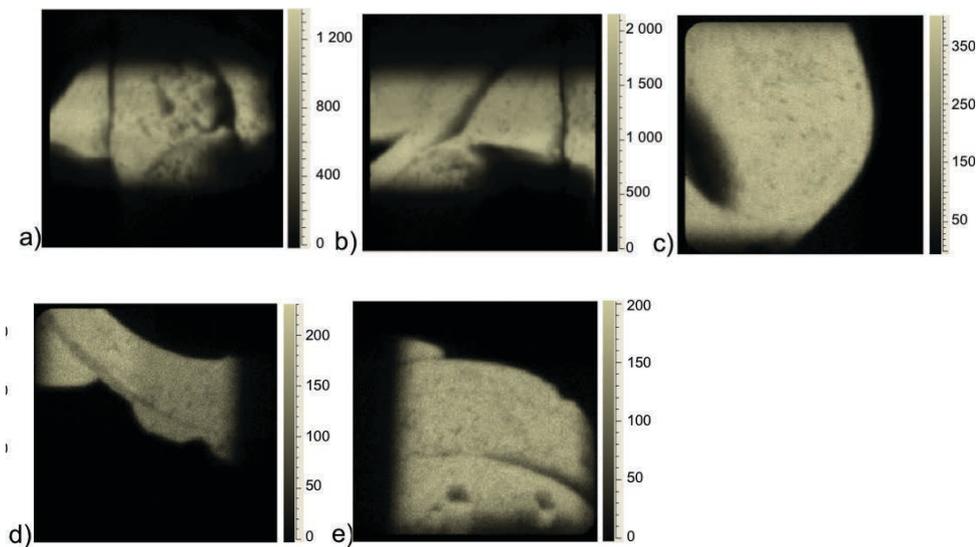


Fig. 125. Distribution 2D de l'intensité du Ca en nombre de coups du a) sourcil droit et b) sourcil gauche de la tête de lion, c) fragment d'une autre tête de lion, d) contours de la gueule de la tête et e) babines de la tête de lion.

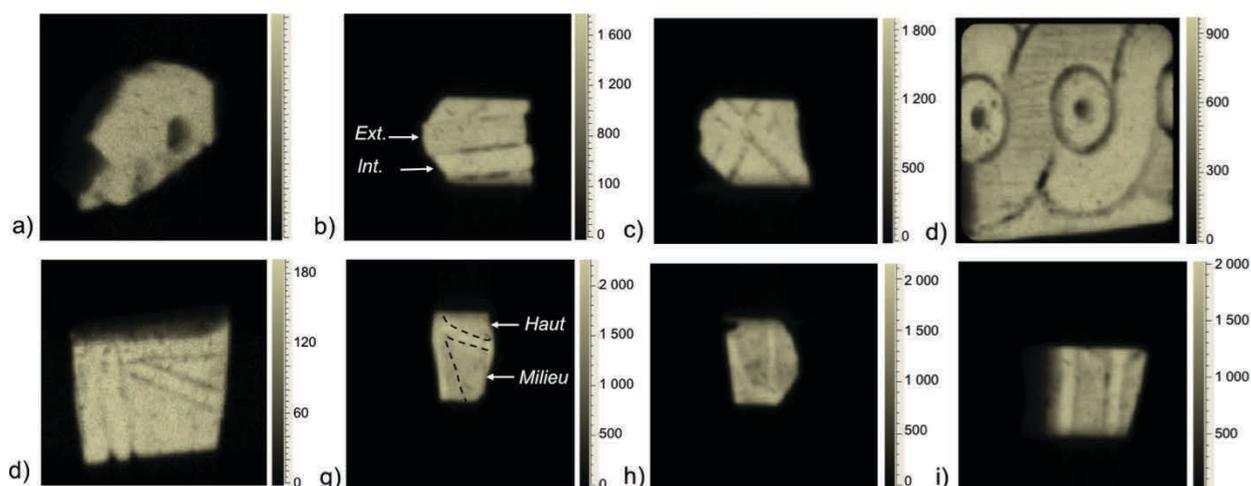


Fig. 126. Distribution 2D de l'intensité du Ca en nombre de coups de a) œil du veau, b) bandes extérieure et intérieure et c) losanges de la frise des losanges, d) zone à la jonction entre une surface altérée et conservée de la vague 2, e) haut du fragment du disque solaire, f) partie à la jonction entre le haut et le milieu du corps de l'*uraeus* de droite, g) partie du milieu du corps de l'*uraeus* de droite et h) partie du bas du corps de l'*uraeus* de gauche.

9.2.1.2. Pigments à base du Cu

Distributions du Cu

Les distributions du Cu sont présentées en bleu et superposées à celles du Ca (couleur crème) (Fig. 127.). L'échelle de bleu correspond à l'intensité en nombre de coups du Cu et permet de comparer les intensités en Cu d'une zone à l'autre.

Des distributions homogènes et denses en Cu sont observées sur les surfaces altérées macroscopiquement des objets du BLM. Du fait de leur répartition spécifique qui suit les motifs des objets, elles sont supposées être dues à la présence d'un pigment d'origine à base de Cu et aujourd'hui invisible à l'œil nu. Ces distributions ont été identifiées sur les cadres des dames à la fenêtre 2 et 3, l'œil, la barbe et les cheveux du *genius* 2, l'œil du veau, la bande extérieure de la frise des losanges et l'intérieur des losanges, la zone altérée de la vague 2 et la partie du milieu des corps des *uraeus*.

Les babines de la tête de lion ne présentent pas de distribution homogène en Cu et sont supposées vierges de pigment à base de Cu. La coloration de la tête de lion en bleue proposée par Affinni (2010) semble être improbable.

En tenant compte des intensités de Ca, les cadres des dames à la fenêtre 2 et 3 présentent des intensités en Cu similaires. L'intensité de Cu sur les cheveux du *genius* 2 est plus faible que celle sur l'œil, elle-même plus faible que sur la barbe. Le pigment bleu visible à l'œil nu sur

l'œil du veau est moins riche en Cu qu'attendu. Ceci peut être dû à la profondeur de l'œil qui rend difficile la détection des éléments. Finalement, la zone altérée de la vague 2 est plus riche en Cu que les zones des autres frises (frises des losanges, baton et *uraeus*). Ces dernières présentent des intensités en Cu similaires.

Ces différences relatives en quantité de Cu peuvent être témoins de processus d'altération plus ou moins prononcés sur certains objets, ou être dues à des compositions différentes des pigments d'origine sur certaines zones d'un même objet. Les quantités plus faibles en Cu sont supposées être responsables d'une coloration moins vive que les zones plus riche en Cu. Ainsi, nous proposons que les cheveux du *genius* 2 étaient plus pâles que l'œil et la barbe.

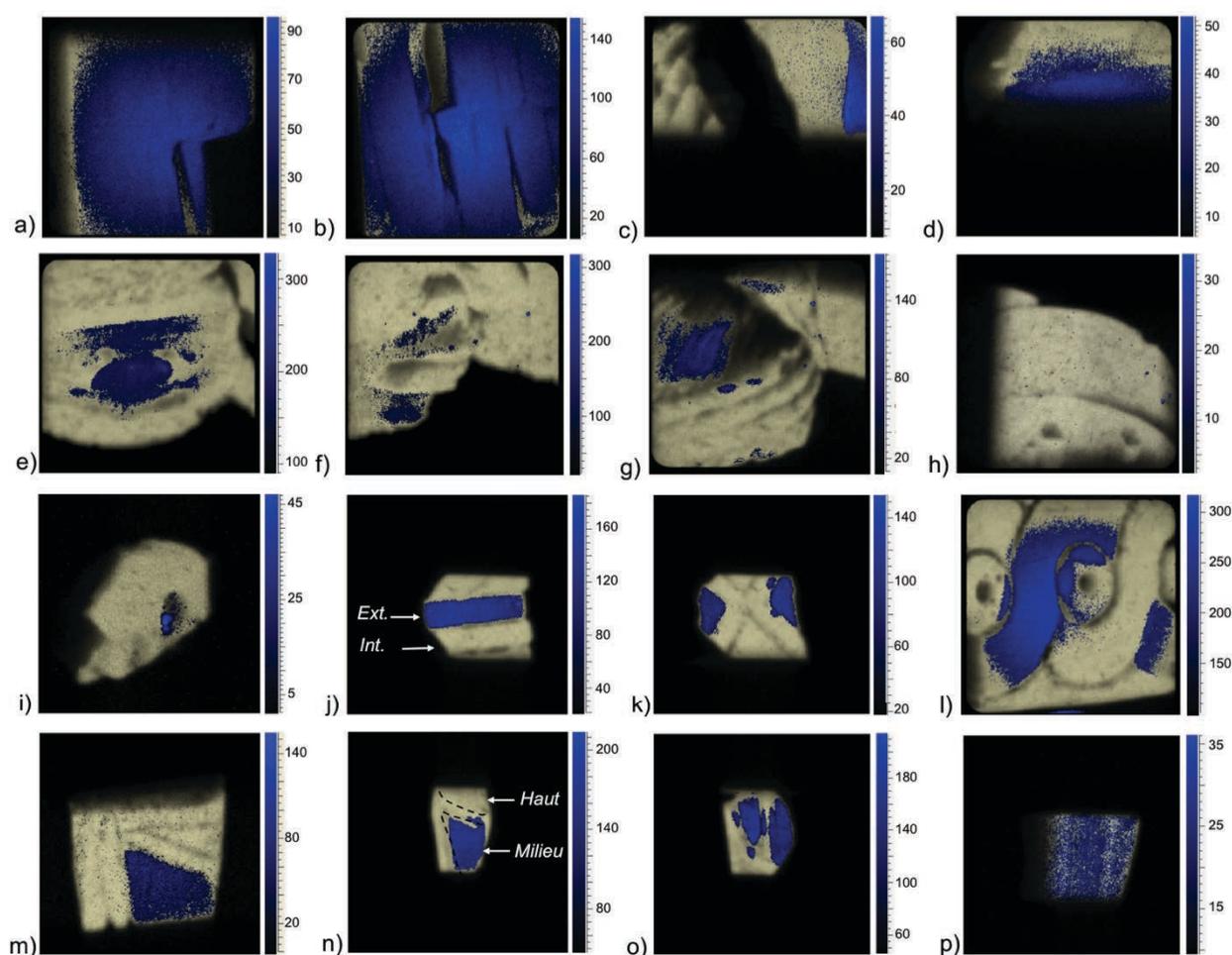


Fig. 127. Distribution 2D de l'intensité du Cu en nombre de coups du a) cadre extérieur, b) cadre du milieu, et du c) cadre intérieur et tête de la dame à la fenêtre 2, d) cadre extérieur de la dame à la fenêtre 3, e) œil, f) lèvres et barbe et g) cheveux du *genius* 2, h) babine de la tête de lion, i) œil du veau, j) bandes extérieure et intérieure et k) losanges de la frise des losanges, l) jonction entre la zone altérée et conservée de la vague 2, m) haut du fragment du disque solaire, n) partie à la jonction entre le haut et le milieu du corps de l'*uraeus* de droite, o) milieu du corps de l'*uraeus* de droite et p) bas du corps de l'*uraeus* de gauche.

Bleu ou vert ?

Les pigments considérés ici sont le bleu et le vert égyptiens dont le Cu est responsable de la couleur.

Nous rappelons que le bleu et le vert égyptiens sont des pigments synthétiques, obtenus à haute température et composés d'une phase minérale et d'une phase amorphe. La couleur bleue est due au Cu présent dans la phase minérale cristalline, la curprorivaïte ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) alors que la couleur verte est due à la présence de Cu dans la phase amorphe et non dans la phase cristalline, la parawollastonite (CaSiO_3) (Pagès-Campagna *et al.* 2006). L'environnement chimique du Cu qui permet de différencier les deux couleurs peut être mesuré par des méthodes d'absorption X (XANES/EXAFS) et non par la technique de fluorescence X mise en place ici. Cependant, d'autres informations à notre disposition nous permettent de mettre en évidence des marqueurs pouvant aider à différencier entre la couleur bleue et le verte.

La partie amorphe du bleu et du vert égyptiens est rapidement lessivée au cours du temps alors que la phase cristalline est mieux conservée (Daniels *et al.* 2004). Le lessivage de la phase amorphe du vert entraîne le départ du Cu qui est alors moins bien conservé que le Cu du bleu présent dans la phase cristalline.

Bleu. Des intensités de Cu élevées sont plus vraisemblablement dues à l'ancienne présence de bleu égyptien plutôt que de vert. Le bleu égyptien est alors supposé avoir été appliqué sur les cadres des dames à la fenêtre, l'œil, la barbe et les cheveux du *genius 2*, la bande extérieure et les losanges de la frise des losanges, la partie altérée de la vague 2, du fragment du disque solaire et de la partie du milieu du corps des *ureaus*.

Vert. La présence d'un pigment vert d'origine peut être révélée par les observations des objets sous lumières UV. En effet, si la phase amorphe contenant le Cu est facilement lessivée, la phase cristalline, CaSiO_3 est mieux conservée à la surface des objets. Le Ca étant un élément majeur de l'ivoire et le Si étant trop léger pour être détecté par le détecteur CXC, la phase cristalline du vert égyptien ne peut être identifiée par cette méthode d'analyse. Cependant, CaSiO_3 est un minéral qui fluoresce sous lumière UV en donnant une couleur orange. L'observation sous lumière UV de teintes orange sur certains motifs peut alors être due à la présence d'un vert égyptien d'origine. Les colorations orange sous lumière UV concernent l'extérieur des losanges et les bandes intérieures de la frise des losanges ainsi que la partie du bas du corps des *uraeus* (Annexe. 4.).

Le vert égyptien est donc supposé avoir été appliqué sur les bandes intérieures et sur l'extérieur des losanges de la frise des losanges ainsi que sur la partie du bas du corps des *uraeus*. Le vert égyptien sur ces zones est par ailleurs plus en accord avec les caractéristiques stylistiques de cette époque.

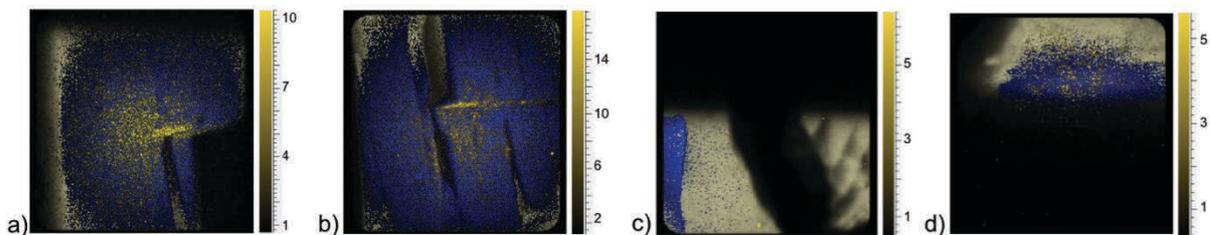
9.2.1.3. Pigments à base de Pb

Distributions du Pb

Les distributions du Pb sont représentées en jaune et superposées à celles du Ca et du Cu (Fig. 128.) afin de mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre les distributions du Cu et du Pb. La présence de Pb est observable dans certaines zones. Sa distribution est soit hétérogène, soit homogène et corrélée ou non à celle du Cu. Les distributions homogènes sont peu denses et corrélées à celle du Cu, alors que les répartitions hétérogènes sont plus denses et non corrélées à celles du Cu. Sur un même objet, les deux types de distributions (homogène et hétérogène) peuvent coexister.

Des distributions homogènes peu denses corrélées au Cu sont observées sur les cadres des dames à la fenêtre 2 et 3, sur l'œil et la paupière du *genius* 2, sur la barbe et les cheveux, sur les losanges et les bandes extérieures de la frise des losanges, sur la vague altérée 2 et sur la partie du milieu du corps des *uraeus*. Les intensités de Pb sur les cadres des dames à la fenêtre sont similaires. L'œil et la barbe du *genius* sont plus riches en Pb que les cheveux, comme ils l'étaient en Cu. La bande extérieure de la frise des losanges est plus riche en Pb que les losanges. Finalement, la zone altérée de la vague 2 est la zone la plus riche en Pb de tous les objets du corpus.

Des distributions plus hétérogènes et denses sont identifiées dans les creux de la dame à la fenêtre 2 mais pas dans les fissures, dans les gravures de la frise des losanges, de la vague 2 et des *uraeus*.



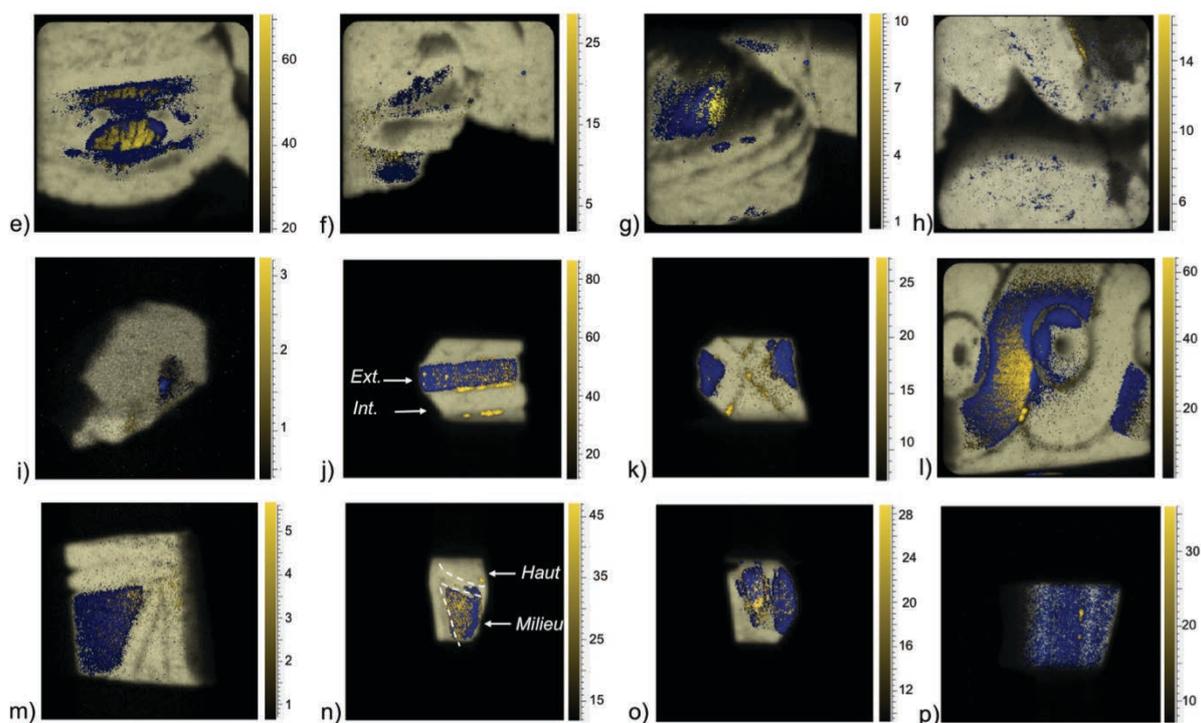


Fig. 128. Distribution 2D de l'intensité du Pb du a) cadre extérieur, b) cadre du milieu et c) cadre intérieur et tête de la dame à la fenêtre 2, d) cadre extérieur de la dame à la fenêtre 3, e) œil, f) barbe et lèvres, g) cheveux et h) haut de l'arbre sacré du *genius 2*, i) œil du veau, j) bandes extérieure et intérieure et k) losanges de la frise des losanges, l) jonction entre la zone altérée et conservée de la vague 2, m) haut du fragment du disque solaire, n) partie à la jonction entre le haut et le milieu du corps de l'*uræus* de droite, o) milieu du corps de l'*uræus* de droite et p) bas du corps de l'*uræus* de gauche.

Origine du Pb : sédiments ou pigment blanc ?

La présence de Pb à la surface des objets peut être due à des traces de sédiments qui se logent facilement dans les zones fissurées et les gravures de l'objet, ou à la présence d'un pigment à base de Pb aujourd'hui disparu.

Sédiments. Le Pb est présent en faible quantité à l'état naturel dans les sols (dizaines de ppm, Baize 1997) sous forme de carbonates, acétates, sulfates ou même chlorure qui sont très peu toxiques. Cependant, l'activité humaine (métallurgie, révolution industrielle, guerres, ...) a contaminé considérablement les sols en Pb toxique (Gremion *et al.* 2004). Des teneurs en Pb peuvent atteindre des valeurs de 2 000 ppm dans les sols très pollués (Rusu *et al.* 2000). Les concentrations des métaux lourds et leurs biodisponibilités, c'est-à-dire leur capacité à s'adsorber sur des récepteurs écologiques, dépend des propriétés des sols et plus particulièrement de leur pH (Rusu *et al.* 2000). Des concentrations en Pb plus élevées ont été observées dans des sols acides où les métaux lourds sont plus mobiles et s'adsorbent plus

facilement aux systèmes disponibles. De plus, il a été montré que les phosphates, composés principaux des particules d'HAP de la phase minérale de l'ivoire, ont une forte affinité avec les ions divalents tels que le sont les métaux lourds comme le Pb (Charlet *et al.* 2006). Il est donc tout à fait possible que des traces de Pb à la surface des objets soient issues du sol d'enfouissement des ivoires.

Pigment. Les pigments à base de Pb utilisés dans l'antiquité sont la cérusite (PbCO_3) qui est un pigment blanc ou le minium (Pb_3O_4) qui est un pigment rouge. Il est donc probable qu'un tel pigment ait été utilisé pour décorer les ivoires.

Distinction entre sédiments et pigments. Dans le cadre de ces recherches, des répartitions hétérogènes et denses localisées dans les fissures et les gravures sont signes de traces de sédiments alors que les distributions homogènes de Pb informent vraisemblablement sur la présence d'un éventuel pigment d'origine. Ces distributions homogènes sont de plus, corrélées à celles du Cu. En effet, l'ajout d'autres minéraux au bleu égyptien était connu de l'antiquité pour modifier ses propriétés optiques du pigment. L'ajout d'un pigment à base de Pb au bleu égyptien était donc envisageable par les artisans de cette époque. Ce dernier est probablement la cérusite blanche plutôt que le minium rouge. Il aurait pu servir à éclaircir la couleur bleue foncée d'origine du bleu égyptien.

Bleu clair. Ainsi, les distributions homogènes et peu denses de Pb corrélées à celle de Cu révèlent la présence d'un pigment à base de Cu éclairci par l'ajout de pigment à base de Pb. Elles concernent principalement les cadres des dames à la fenêtre, l'œil du *genius* 2, la zone altérée de la vague 2, les losanges et les bandes extérieures de la frise des losanges ainsi que la partie du milieu du corps des uraeus.

Comme pour le Cu, les quantités différentes de Pb à la surface des objets sont, soit dues à des processus d'altération plus ou moins prononcés, soit à l'origine de techniques de décoration différentes comme par exemple l'ajout de plus ou moins de pigment blanc pour réaliser des teintes de bleu variées.

La zone altérée de la vague 2 est particulièrement riche en Pb par rapport aux autres zones et est supposée avoir été peinte avec un bleu clair. Les bandes extérieures de la frise des losanges sont également plus claires que les losanges. L'œil et la barde du *genius* 2 étaient supposés être d'un bleu plus clair que les cheveux.

9.2.1.4. Pigments à base de Fe

Distributions du Fe

Les distributions du Fe sont représentées en rouge sur celles de Ca (Fig. 129.).

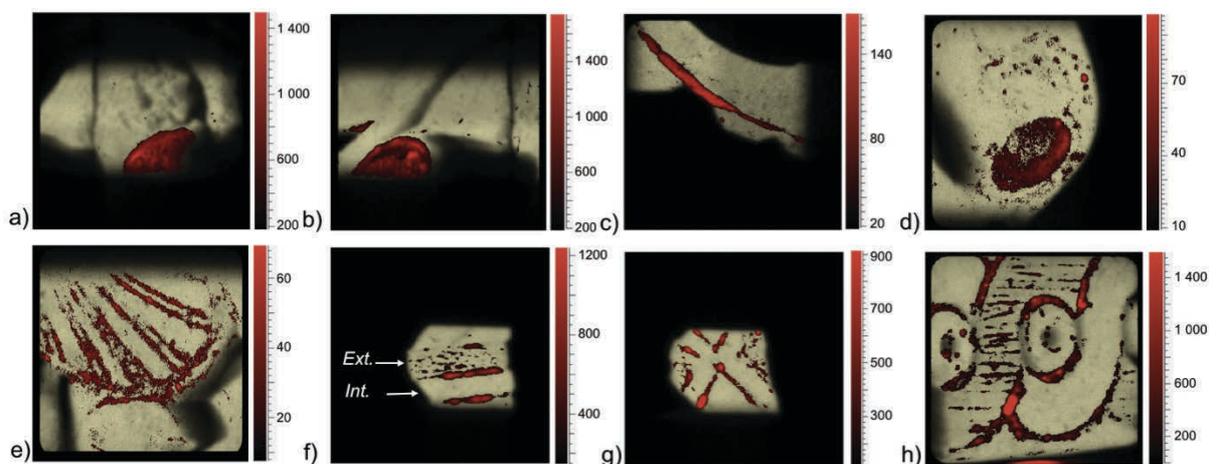
Des distributions de Fe homogènes et très intenses (100-1500 coups) sont identifiées sur les zones jaunâtres de la tête de lion qui sont les deux sourcils et les contours de la gueule. De plus, ces zones apparaissent noires sous lumière UV. Ceci est en accord avec la non-fluorescence du Fe en quantité importante, probablement sous forme d'oxyde de Fe.

Le fragment d'une hypothétique tête de lion montre une zone circulaire jaunâtre très similaire aux sourcils de la tête de lion précédente. Cette zone montre également une distribution homogène de Fe.

Finalement, la partie haute du corps des *uraeus* présente une distribution homogène en Fe mais de faible intensité (< 400 coups).

La distribution du Fe dans les gravures des objets est moins nette et plus complexe à interpréter en matière d'homogénéité de répartition. Sont concernés les contours de la frise des losanges, de la vague 2, du fragment du disque solaire, la partie basse du corps des uraeus et les nervures des ailes de la naissance d'Horus 2. Les contours de la vague 2 et des bandes des losanges sont les zones les plus riches en Fe.

Finalement, des distributions hétérogènes sont observées dans les aspérités du fragment de l'hypothétique tête de lion, dans les craquelures de la bande extérieure de la frise des losanges et dans les fissures de la zone altérée de la vague 2.



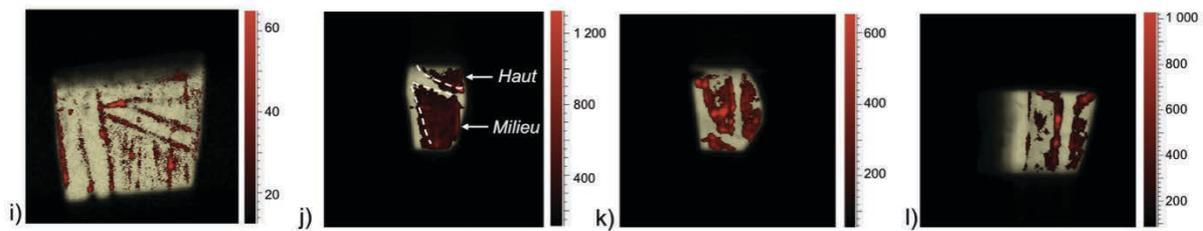


Fig. 129. Distribution 2D de l'intensité du Fe en nombre de coups du a) sourcil droit de la tête de lion, b) sourcil gauche de la tête de lion, c) contour de la gueule de la tête de lion, d) sourcil du fragment de l'autre tête de lion, e) aile de la naissance d'Horus 2, f) bandes extérieure et intérieure et g) losanges de la frise des losanges, h) jonction entre la zone altérée et la zone conservée de la vague 2, i) haut du fragment du disque solaire, j) partie à la jonction entre le haut et le milieu du corps de l'*uraeus* de droite, k) milieu du corps de l'*uraeus* de droite et l) bas du corps de l'*uraeus* de gauche.

Origine du Fe : sédiments, pigment rouge ou orange?

Les couleurs rouge et orange de l'époque Néo-Assyrienne sont principalement les oxydes de fer que sont l'hématite pour le rouge et la goethite pour le orange avec respectivement 23% et 6% massique de Fe (Mahmoud 2011). Ces oxydes de fer sont également présents en grande quantité dans les sédiments du milieu d'enfouissement et se trouvent à la surface des objets.

Cette similitude de phase minérale entre les pigments et les sédiments rend difficile leur différenciation chimique. Dans le cadre de cette étude, nous basons la distinction des deux origines des oxydes de fer sur la nature des répartitions chimiques du Fe. A l'instar des distributions en Pb, une répartition de Fe homogène et intense informe sur l'ancienne présence d'un pigment alors qu'une distribution hétérogène renseigne sur des restes de sédiments.

Ainsi, les sourcils et les contours de la gueule de la tête de lion, la zone jaunâtre d'une autre tête de lion hypothétique ainsi que la partie haute des *ureaus* sont supposées avoir été recouvertes d'un pigment à base de Fe orange ou rouge.

Rouge. En accord avec la reconstruction de la polychromie de la tête de lion du Louvre par Affinni (2010), nous proposons que les zones altérées de la tête de lion et du fragment d'une autre tête de lion du BLM avaient été peintes en rouge.

Orange. L'observation sous lumière UV de la partie haute du corps des *ureaus* ne révèle pas de coloration noire comme les zones jaunâtres de la tête de lion mais une couleur plutôt jaune clair certainement due à la fluorescence de l'ivoire altéré. La quantité de Fe à la surface de cette zone n'est pas suffisante pour empêcher le matériau de fluorescer. En effet, le pouvoir

inhibiteur du Fe quant à la fluorescence des minéraux ne prend effet que s'il est présent en quantité suffisante. Ainsi, le pigment d'origine à base de Fe de la partie haute des uraeus a pu être plus altéré, ou était, à l'origine, moins riche en Fe que celui de la tête de lion. Une coloration orange est proposée. Elle est en accord stylistique avec les *uraeus* du trône de Toutankhamon.

Sédiments. Du fait de la densité et de la certaine homogénéité des distributions de Fe dans les gravures des frises et de l'aile d'Horus, l'existence d'oxydes de Fe pourrait être due à l'ancienne présence d'un pigment à base de fer, rouge, orange ou même noir. De plus, il n'est pas rare de voir un grand nombre de motifs dans les peintures égyptiennes entourés d'un liseré noir afin de faire ressortir les détails. Ce liseré noir était cependant plus communément du noir de carbone. Néanmoins, la profondeur des gravures est propice à la rétention des sédiments dans ces zones et les oxydes de Fe peuvent également venir des sédiments. A ce stade de nos recherches nous ne pouvons pas conclure sur l'origine exacte de ces oxydes de fer. Ainsi, plusieurs reconstructions de la polychromie d'origine sont possibles pour les frises du BLM, avec ou sans les contours colorés en noirs, rouge ou orange.

9.2.1.5. Dorure

Les distributions de l'Au sont représentées en violet sur celles de Ca (Fig. 130.). A la surface de l'aile et de la tête de la naissance d'Horus 2 et au dos de la tête de lion, elles correspondent aux traces violettes observées à l'œil nu.

La présence de telles traces au dos du lion valide l'hypothèse sur l'origine de ces taches violettes de Fontan et Reiche (2011) : elles sont dues à l'altération des feuilles d'or dans leur milieu d'enfouissement (Spadavecchia *et al.* 2014) et non à la seule présence d'un possible adhésif (Thureau-Dangin *et al.* 1991). Le dos de la tête de lion a sûrement été en contact avec un objet doré dans le sol.

De plus, des traces d'or ont été identifiées sur le haut de l'arbre sacré du *genius 2* même si aucune tache violette n'est visible à l'œil nu. L'emplacement de l'or est étonnamment corrélé à celui de Pb. Nous proposons que la palmette de l'arbre a pu être dorée, en accord avec le contexte archéologique. Aucune trace d'or invisible à l'œil nu sur la tête de la dame à la fenêtre 4 n'a pu être détectée.

Grâce à l'identification de la nature aurique des traces violettes, une reconstruction de la dorure d'origine peut être proposée pour la naissance d'Horus 2 et le haut de l'arbre sacré du *genius 2*.

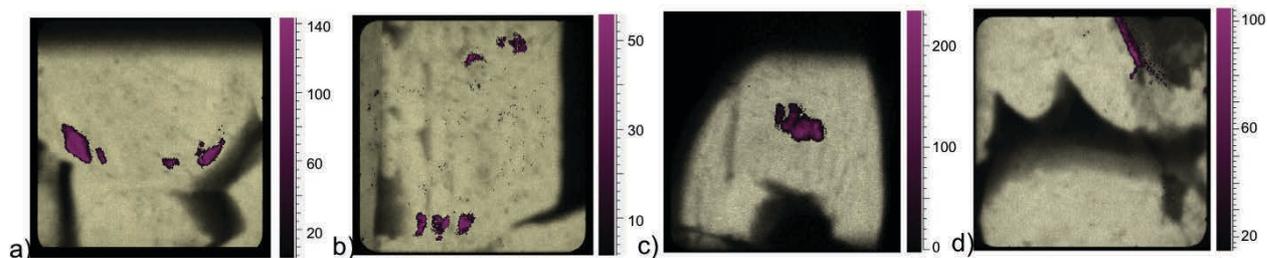


Fig. 130. Distribution 2D de l'intensité de l'Au a) de l'aile de la naissance d'Horus 2, b) de la tête de la naissance d'Horus 2, c) du dos de la tête de lion et d) du haut de l'arbre sacré du *genius* 2.

9.2.1.7. Reconstructions de la polychromie et de la dorure des objets du BLM

Grâce aux observations sous lumière UV des objets, aux analyses micro-FX plein champ avec le détecteur CXC, nous sommes en mesure de proposer des reconstructions hypothétiques des objets du BLM (Fig. 131.).



Fig. 131. Reconstructions hypothétiques de la polychromie et de la dorure d'origine des ivoires du BLM, a) la dame à la fenêtre 2, b) la dame à la fenêtre 3, c) le fragment et la tête de lion, d) le *genius* 2, f) la frise des losanges, g) la vague 2, h) le fragment d'un disque solaire et i) les uraeus.

Pour les teintes de bleu, des zones riches en Cu sont supposées avoir été peintes avec un bleu vif et les zones riches en Pb avec un bleu clair. En accord avec les intensités de Cu et Pb des différentes zones, l'œil et la barbe du *genius* 2 sont plus vifs et plus clairs que les cheveux, la zone altérée de la vague 2 est la zone la plus claire et la plus vive de tous les objets et les bandes extérieures de la frise des losanges sont plus claires que les losanges.

Pour les verts, les bandes intérieures ainsi que les losanges extérieurs sont supposés avoir été peints en vert.

Finalement, un pigment rouge est supposé avoir été utilisé pour recouvrir les sourcils, le museau et les contours de la gueule du lion ainsi que la zone colorée du fragment supposée venir d'une autre tête de lion. Les gravures des frises et les nervures des ailes de la naissance d'Horus sont représentées vierge de pigment mais pourraient en avoir été recouvert. Finalement la partie haute du corps des uraeus est supposée avoir été orange.

9.2.1.8. Questions résolues, les questions en suspens...

Les principales questions soulevées par ces objets ont été résolues, mais certaines doivent encore être précisées. La plupart des zones des ivoires supposées avoir été colorées (d'après les études précédentes (Affini 2010)), le sont, et la nature des pigments a pu être proposée. Des pistes quant à l'utilisation du bleu ou du vert égyptiens, suivant les zones des objets, ont pu être avancées et restent à être confirmées par d'autres techniques d'analyse qui le permettent, si toutefois cela est possible. L'éclaircissement du bleu égyptien par l'ajout de cérusite est proposé pour certaines zones. Des analyses quantitatives permettraient de déterminer des rapports Cu/Pb et de proposer une nuance de bleu utilisée pour ces ivoires. Concernant l'identification complète de la palette des pigments d'origine, le noir manque à l'appel. En effet, à cette époque, le noir est majoritairement du noir de carbone. Or cet élément est trop léger pour être détecté par le détecteur CXC.

Il apparaît par ailleurs essentiel de distinguer à l'avenir les éléments originaires des sédiments et ceux issus de l'ancienne polychromie. En effet, la possibilité de différencier ces deux origines nous permettrait de conclure sur la présence ou non de pigments dans les gravures des objets et d'affiner alors les reconstructions de la polychromie d'origine des ivoires. Des analyses quantitatives élémentaires sont alors cruciales pour rendre compte des éventuelles corrélations existant entre les éléments. La détection d'éléments plus légers tels que Si et Al, très présents dans les sédiments, pourrait nous aider à effectuer cette différenciation. Finalement, la présence d'une ancienne dorure est attestée pour la naissance d'Horus 2. Cependant, l'absence de restes de feuille d'or sur cet objet ne nous permet pas de renseigner les techniques de dorure de l'époque.

9.2.2. Objets du Louvre

Par l'analyse des objets de la collection du Louvre, nous tentons de répondre aux questions restées en suspens au terme des analyses des ivoires du BLM. En effet, le nouveau système d'AGLAE nous permet de réaliser des cartographies élémentaires des objets, à l'instar de la FX plein champ, mais avec des tailles d'analyse plus grande et en couplant les méthodes PIXE et RBS-EBS.

La méthode PIXE permet d'analyser quantitativement un grand nombre d'éléments (de Na à U). Les techniques RBS-EBS donnent des informations en profondeur de la composition des objets et ce de façon complètement non-invasive. Ces informations renseignent par exemple sur l'épaisseur des feuilles d'or appliquées à la surface des objets, sur l'utilisation ou non d'un adhésif, d'un vernis ou d'une cire et sur les éventuelles traces de carbone à la surface et/ou dans le matériau.

9.2.2.1. La palette perdue des ivoires d'Arslan Tash

Les résultats des analyses quantitatives de micro-PIXE de cinq des ivoires du musée du Louvre font l'objet d'une publication : *Albéric, M., Müller, K., Pichon, L., Lemasson, Q., Moignard, B., Pacheco, C., Fontan, E., Affinni, G., Reiche, I., 2013. Rediscovering the lost paint palette of Arslan Tash ivories of the Louvre collection by non-invasive quantitative micro-PIXE-RBS/EBS imaging, soumis.*

Résumé de l'article :

Les cartographies chimiques qualitatives des éléments de Al à Pb, à la surface des ivoires du musée du Louvre, confirment les résultats quant à l'ancienne polychromie et la dorure d'origine perdues. Les analyses quantitatives PIXE de zones d'intérêt permettent de différencier les éléments provenant des sédiments et ceux issus de l'ancienne polychromie. Comme pour les objets du BLM, les distributions du Pb sont souvent corrélées à celles du Cu et traduisent l'ajout d'un pigment blanc. Les analyses quantitatives PIXE nous ont permis d'établir des rapports Pb/Cu et de proposer alors une échelle de bleu en fonction de ces derniers. Finalement, la caractérisation des feuilles d'or restant à la surface de certains objets renseigne sur les techniques de dorure des Phéniciens. Des reconstructions plus précises de la polychromie sont alors proposées pour cinq objets du Louvre : la naissance d'Horus 1, le *genius* 1, le cerf paissant, la vague 1 et la frise des *papyri*. Les informations supplémentaires de l'article figurent en Annexe 12.

Rediscovering the lost paint palette of Arslan Tash ivories of the Louvre collection by non-invasive quantitative micro-PIXE-RBS/EBS imaging

Marie Albéric^{+¶}, Katharina Müller^{+¶}, Laurent Pichon[§], Quentin Lemasson[§], Brice Moignard[§], Claire Pacheco[§], Elisabeth Fontan[#] and Ina Reiche^{+¶*}

⁺ Sorbonne Universités UPMC Univ. Paris VI, UMR 8220, Paris, France

[¶] Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), UMR 8220 CNRS UPMC, Paris, France

[§] Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), Paris, France

[#] Département des Antiquités Orientales. Musée du Louvre, Paris, France.

KEYWORDS. Micro-PIXE-RBS/EBS, elemental imaging, ivory, Paints, Au NPs, Egyptian blue, Fe oxides, Syria, archaeology.

ABSTRACT. Antique objects are known to have been brightly colored. However, the appearance of these objects has changed over time and paint traces are rarely preserved. The surface of ivory objects (8th century B.C., Syria) from the Louvre museum collection (Paris) have been non-invasively studied by simultaneous particle-induced X-ray emission (PIXE) and Rutherford and elastic backscattering spectrometry (RBS/EBS) micro-imaging at the AGLAE facility (C2RMF, Paris). Qualitative 2D chemical images of elements ranging from Na to Pb on the surface of the ancient ivory carvings provide evidence of lost polychromy and gilding. Quantitative PIXE data of specific areas allow discrimination between traces of sediments and former polychromy. Different shades of blue can be differentiated from particular Pb/Cu ratios. The characterization of gilding based on RBS data demonstrates the exceptional technological skills of the Phoenician craftsmen supposed to have carved the Arslan Tash ivories. More precise reconstructions of the original polychromy compared to previous studies and a criterion for the authentication of ancient gilded ivory object are proposed.

TEXT. Two-dimensional (2D) mapping techniques have been widely developed over the last few years by scanning the object to be analyzed (Alfed et al. 2013, Dik et al. 2008, Janssens et al. 2010, Pichon et al. 2010, 2014) or by employing 2D imaging detectors (Ordavo et al. 2011, Reiche et al. 2013, Scharf et al. 2011). These methods are especially useful for the analysis of valuable art or archaeological artifacts requiring non-invasive and spatially resolved chemical analysis of large areas at micro-scale. Amongst other datasets, information on the manufacturing processes of the objects can be obtained and the original appearance of visually altered objects can be postulated based on chemical analyses (Reiche et al. 2013).

The study of the ivory carvings from the Neo-Assyrian archaeological site of Arslan Tash (AT) (8th BC, Syria) was initiated by Elisabeth Fontan within the framework of a new publication of the ivories from the collections of the Louvre museum, Paris, and the Badisches Landesmuseum (BLM), Karlsruhe. These observations led to the hypothesis that the objects were originally gilded and colored (Reiche et al. 2013, Fontan et Reiche 2011). However, the coloring is no longer visible to the naked eye and colored objects as a basis of comparison are extremely rare for this period. Moreover, analytical data of these objects are limited to our own previous work (Reiche et al. 2013). Today, only specific alteration phenomena like cracks and discolorations can be observed on the ivory surfaces. They can be due to the manufacturing processes or to the destructive effect of the burial environment over time. Punctual analyses by X-ray diffraction (XRD), Raman and micro- particle induced X-ray emission (PIXE) revealed some remaining traces of paints and gilding on the Louvre museum ivories (Reiche et al. 2013, Fontan et Reiche 2011).

In a previous study, a selection of the AT ivories from the BLM have been analyzed by full field X-ray fluorescence micro-imaging using synchrotron radiation (SR-FF-microFX) with the Color X-ray Camera (CXC) (Reiche et al. 2013). Cu- and Fe-based pigments, likely Egyptian Blue (EB) (Pagès-Camagna et Colinart 2003, Pagès-Camagna et al. 2006) and hematite (Fe₂O₃) were evidenced. However, Cu-based pigment could also originate from Egyptian Green (EG). Moreover, ancient Au deposits from gilding were identified. Several possible reconstructions of the original polychromy of the ivory carvings were proposed (Reiche et al. 2013).

However, the detection of light elements such as C, Al and Si and the quantification of data were not possible. Therefore the origin of the Fe and Pb traces could not be isolated to either sediment or pigment; these elements are known to be present in both (Kumpiene et al. 2008). The detection of Al and Si, could help to discriminate between traces of sediment and traces of pigment. Although Si is present in EB and EG at 27-38 wt. % and Al at 5 wt. % in red pigment (Mahmoud 2011), we assume that Si and Al are present in higher amount in sediments. Therefore, the presence or absence of correlations between Al, Si, Fe and Pb will help to define the origin of these elements. Finally, the actual gilding processes could not have been explained based on the previous SR-FF-microFX results (Reiche et al. 2013).

We took advantage of the new imaging system recently installed at the AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire, Paris, France) facility in the framework of the NewAGLAE program. The combination of PIXE analysis and Rutherford and elastic backscattering spectrometry (RBS/EBS) allows the quantification of major, minor and trace elements including light elements such as Al, Si and C⁷ that are relevant to sediment traces or indicative of black C-based pigments. The new imaging system is capable of scanning large

areas up to 2 cm² with a high spatial resolution down to a few μm²^{1e}. Moreover, RBS provides depth-resolved information on the elemental distribution of heavy elements in a light matrix allowing the determination of the thickness of the gold leaves used in the gilding process and the method of application. Ion beam analysis (IBA) techniques implemented with an external beam have been largely exploited for the study of heterogeneous cultural heritage objects for many years because they are non-invasive and can be performed in air (Pichon et al. 2011, 2014, Beck et al. 2010, Calligaro et al. 2002).

The aim of the combined external micro-PIXE-RBS/EBS study is to provide qualitative 2D chemical images of elements, ranging from Na to Pb, at the surface of ancient ivory carvings and quantitative chemical data for specific areas in order to: 1) discriminate between sediment deposits and former polychromy, 2) conclude on the possible colors applied, 3) obtain characteristic elemental ratios that highlight differences in color, and 4) obtain new information on the gilding process. This will allow more reliable reconstructions of the original appearances of the valuable Arslan Tash ivory carvings.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials

This study focuses on carved elephant-ivory objects discovered at the Neo-Assyrian archaeological site of Arslan Tash (Syria, 8th c. BC) during two excavation campaigns of the Louvre Museum (Paris) in 1928. The ivory carvings were once decorative elements on a piece of furniture, most probably a wooden bed. They are recognized as Phoenician and have a Syrian intermediate style influenced by the Egyptian “composite art” known to utilize a blend of different materials. Five of the forty-six of the Arslan Tash ivories of the Louvre museum collection were analyzed by micro-PIXE-RBS/EBS analyses in order to identify traces of original polychromy and gilding.

The analyzed objects are a fragment of a *wave frieze* and tablets or fragments of tablets depicting *papyri*, a *genius*, a *stag* and the *birth of Horus*. All objects were observed under UV light to identify ancient restoration areas and enable the selection of non-treated zones for analysis (see figures in Supporting Information, SI1).

The *wave frieze* (AI_EL_Louv24, inv. no AO11493, Figure 1a) is a 70 mm-wide and 30 mm-high fragment of a tablet. The decoration presents alternating finely cracked and visually well-preserved areas. The analysis zone (13.0 x 13.4 mm², 40 x 40 μm² pixel size, Figure 2a) includes both zones and was chosen to identify a possible pigment on the cracked surface.

The *papyri* tablet (AI_EI_AT_Louv21, inv. no AO11479, Figure 1b) is a 70 x 70 mm² flat object, which shows visually altered brownish surfaces on the frame edges on the corolla and

on the stems of the bud. Several zones were chosen for analysis (Figure 2b): on the cracked frame ($4.8 \times 10.2 \text{ mm}^2$ with a $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ pixel size), on a stem of bud ($2.0 \times 1.3 \text{ mm}^2$ with a $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$ pixel size) and on a corolla ($2.0 \times 3.2 \text{ mm}^2$ with a $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ pixel size).

The *genius* (AI_EI_AT_Louv22, inv. no AO11484, Figure 1c) is a 30 mm wide and 210 mm high fragment of an ivory tablet. This object is heavily restored at the waist level (UV images in SI1). An area around the eye was chosen for analysis ($6.0 \times 10.2 \text{ mm}^2$ with a $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ pixel size, Figure 2c). It is assumed that the eye was originally colored, even if this zone appears well preserved.

The *stag* (AI_EI_AT_Louv17, inv. no AO11458, Figure 1d, see 3D image in SI2), a piece measuring $125 \times 50 \text{ mm}^2$ presents two characteristic areas: first, the eye, located in a deep curved zone and, second, the area around a piece of a gold leaf (size $1.5 \times 2 \text{ mm}^2$) in the middle of the rumen as well as purple stains underneath. These two areas were analyzed (Figure 2d) to identify the pigment applied on the eye and to chemically and physically characterize the gold leaf and the purple stains. The area sizes are $4.6 \times 3.8 \text{ mm}^2$ with $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ pixel size and $3.3 \times 3.9 \text{ mm}^2$ with $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ pixel size, respectively.

The *birth of Horus* (AI_EI_AT_Louv19, inv. no AO11465, Figure 1e) is a 10 mm wide and 9 mm high ivory tablet showing some remains of gilding and purple stains mainly located on the wings. Therefore, an area of $14.0 \times 14.1 \text{ mm}^2$ ($40 \times 40 \text{ }\mu\text{m}^2$ pixel size) around one wing was chosen for analysis to characterize the gold leaf and the purple stains (Figure 2e).

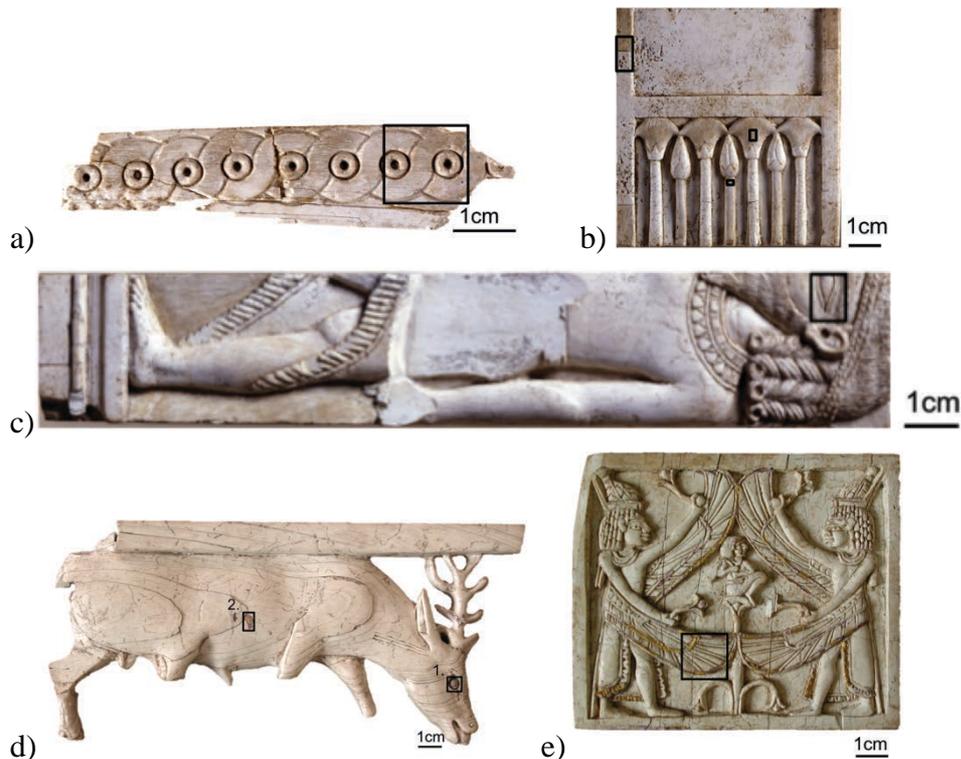


Figure 1. Optical images with the analyzed areas indicated of (a) the *wave frieze* (AI_EI_AT_Louv24, inv. no AO11493), (b) the *papyri* (AI_EI_AT_Louv21, inv. no AO11479), (c) the *genius* (AI_EI_AT_Louv22, inv. no AO11484), (d) the *stag* (AI_EI_AT_Louv17, inv. no AO11458) and (e) the *birth of Horus* (AI_EI_AT_Louv19, inv. no AO11465).

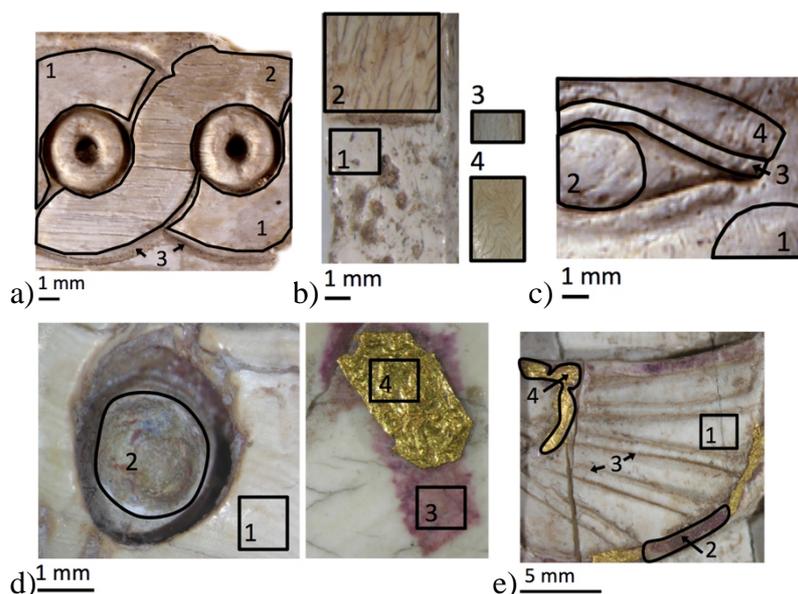


Figure 2. Detail views of the analyzed zones with the areas selected for quantification indicated for: (a) the *wave frieze*, (b) the *papyri*, (c) the zone around the eye of the *genius*, (d) the zone around the eye of the *stag*, (e) the zone around the gold leaf on the abdomen of the *stag* and (f) the wing of the *birth of Horus*.

Methods

The micro-PIXE/RBS-EBS analyses were performed at the external micro-beam line at the 2 MV tandem accelerator (Pelletron 6SDH-2) AGLAE, Paris. A 3 MeV proton beam is focused on the object surface under He atmosphere (Pichon et al. 2011, 2014, Beck et al. 2010, Calligaro et al. 2002). Four high-energy X-rays detectors and one low energy X-rays detector are assembled together in a ring around the exit nozzle (Pichon et al. 2014). For RBS-EBS analysis, a PIPS surface barrier detector (Canberra, energy resolution of 40 keV at 3 MeV) is installed outside of the ring. Objects are fixed on a remote controlled stage equipped with high precision stepping motors. The distance between the object and the exit nozzle is about 3 mm. The high spatial resolution ($6 \times 3 \mu\text{m}^2$) of a large analyzed area up to 2 cm^2 is obtained (Pichon et al. 2014).

Data acquisition and processing.

The data acquisition is based on the MPA-3 multi-parametric system from FastComtec GmbH described in detail in Calligaro et al. (2011). Data are extracted using the ListoEDF software

providing the possibility to rebind pixels (Pichon et al. 2014). For each pixel, low and high energy X-ray and RBS-EBS spectra are extracted.

Data evaluation.

PIXE. Two-dimensional elemental distribution color maps of each element are obtained using PyMCA (Solé et al. 2007). The intensities of the characteristic fluorescence lines of the respective elements are plotted with an interval from black to a defined color for each element. By modifying the upper cut-off, trace element intensities are enhanced to properly visualize their distributions. The respective enhancement factors related to the upper cut-off of Ca, the most abundant element, are given for each element. Superimposed 2D color maps of the distribution of all selected elements are obtained by superimposing the individual element maps on each other.

Quantitative analyses of selected areas have been performed with TRAUPIXE_EDF (Pichon et al. 2014) and GUPIXWIN V2.1 software (Campbell et al. 2010) for each pixel by the “pivot element” method⁸. The areas selected for quantification are indicated in Figure 2.

RBS/EBS. After normalization to the He peak, the RBS/EBS spectra from selected areas are simulated with the SIMNRA V6.5 software (Eckstein and Mayer 1999). A system of several layers with different proportions of the detected elements (Ca, P, O, C, H, Al and Si) is postulated for simulation to best fit the measured spectra. The top layer always represents the He flux on the surface of the object. Surface roughness is included in the calculation for the external layer of the object in order to improve the simulation. The deepest layer is the ivory matrix, which is an infinite layer reflecting the ivory composition based on the stoichiometric HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{HO})_2$) formula and supposing a loss of the original collagen content over time (from 30 % to 10%). Light elements such as O, C, Si and Al present non-Rutherford reactions (Beck et al. 2010, 2012), which have to be added to the SIMNRA simulation.

RESULTS AND DISCUSSION

MicroPIXE imaging

The results obtained for the *wave frieze* are shown in detail in the supplementary information (SI). Combined low and high energy PIXE sum spectra of the analyzed zone on the *wave frieze* as well as sum spectra of the three different areas, representing different surface states (see Figure 2a), are shown in the Figure SI3. The qualitative 2D elemental distribution maps obtained for the individual elements are depicted in Figure SI4.

Figure 3 shows the superimposed 2D PIXE color map of the *wave frieze* surface. The Ca distribution indicates the relief of the object, illustrating incisions and cracks. Copper and Pb

traces are homogeneously distributed on the altered surface of the central wave, whereas Al, Si and Fe are present in the carved lines and horizontal cracks of this zone (see Figure SI4).

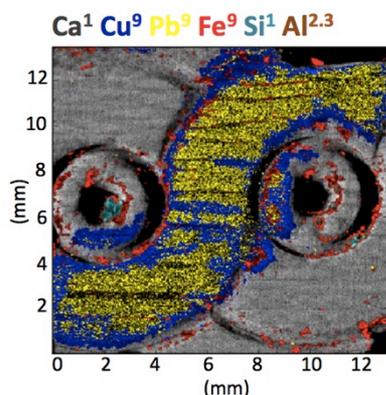


Figure 3. Superimposed 2D PIXE color map of the elemental distributions. The respective elements are displayed in the order of superimposition from bottom to top of the analyzed area: Ca (grey), Cu (dark blue), Pb (yellow), Fe (red), Si (light blue) and Al (brown). The applied enhancement factors are given as exponents for the respective chemical element.

Homogeneously distributed Cu traces are also found in different zones of the *papyri* tablet (altered zone of the frame (Figure 4a), corolla and stem of bud), in the iris of the *genius* eye (Figure 4b) and in the eye of the *stag* (Figures 4c-e). The distributions of Cu and Pb traces seem to be correlated, except in the case of the eye of the *genius*, where two hot-spots of Pb are observed: one on the iris and one on the eyelid. However, Cu traces appear much denser than Pb traces. The Ca distributions (Figure 4a-g) still illustrate the surface morphologies evidencing incisions, cracks or superficial hollows, in which Al, Si and Fe are preferentially located (for individual 2D PIXE color maps see figures SI5-9).

In the zone around the eye of the *stag*, most of the detected trace elements (Cu, Fe, Si) show homogeneous distributions overlapping each other and covering the whole eye. Therefore, three 2D PIXE color maps are presented for this zone (Figure 4c, d and e).

The 2D PIXE color maps of the zone around the gold leaf on the *stag*'s abdomen (Figure 4f) and on the *birth of Horus* tablet (Figure 4g) reveal that Ni traces are present on the pieces of gold leaf. Gold is homogeneously distributed all along the edges of the wing of the *birth of Horus* tablet and Au traces are also identified in the purple stains around the gold leaf). Iron, Si and Al are heterogeneously scattered in the carved lines (for individual 2D PIXE color maps see figures SI10-11).

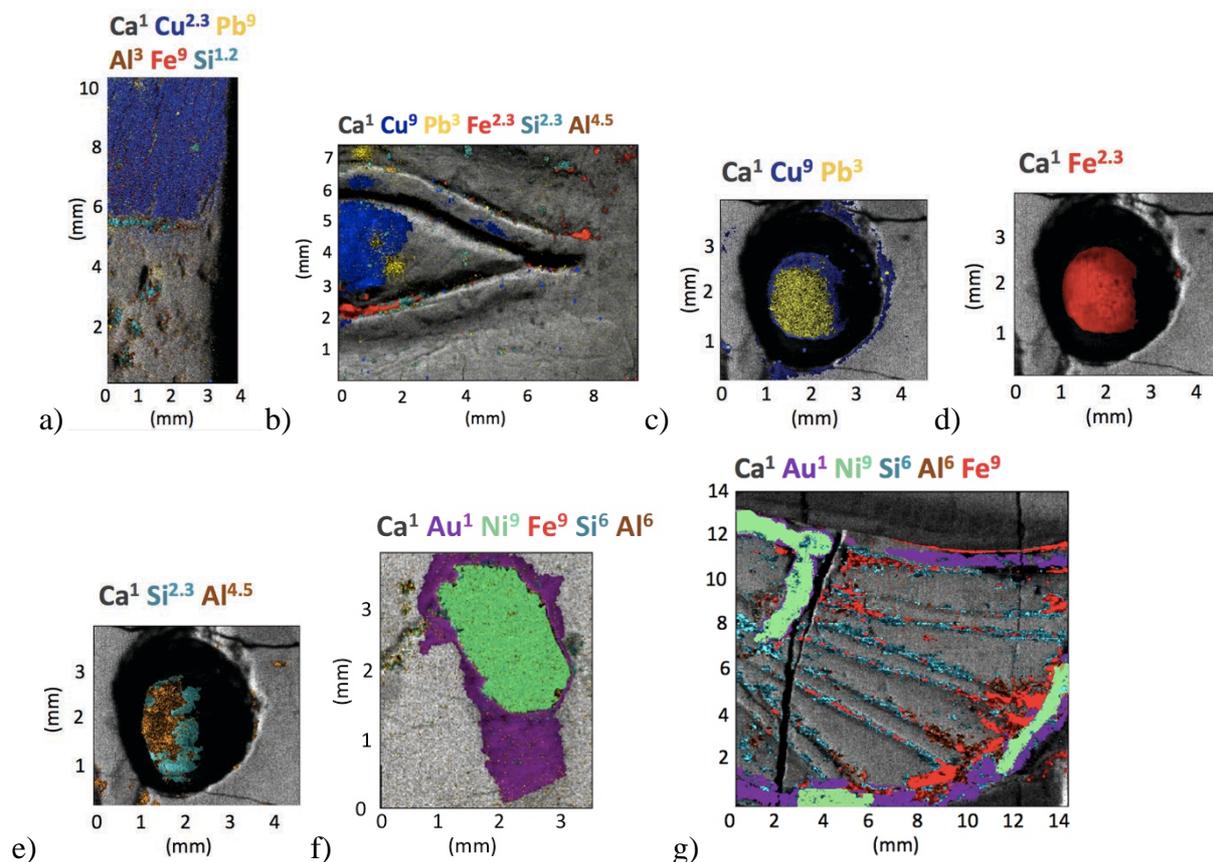


Figure 4. Superimposed 2D PIXE color maps of the elemental distributions for (a) the frame of the *papyri*, (b) the zone around the eye of the *genius*, (c, d, e) the zone around the eye of the *stag*, (f) zone around the gold leaf on the *stag*'s abdomen and (g) the zone of the wing of the *birth of Horus* tablet. The respective elements are depicted in the order of the superimposition from bottom to top of the analyzed areas. The applied enhancement factors are given as exponents for the respective element.

The quantitative micro-PIXE data of all analyzed areas of the objects (see Figure 2) are reported in in Table SI12. One visually well-preserved area with a white and smooth ivory surface was chosen for every object, which was presumably not painted and therefore serves as a reference for the ivory matrix. Its reference trace element values define a minimum threshold for the identification of former paints. The proportions of the sediment constituents Al, Si and Fe are enhanced in the carved areas (up to 5 wt.% Al_2O_3 , 21 wt.% SiO_2 and 2 wt.% Fe_2O_3): the eye of the *stag* and the carved lines of the *wave frieze* and of the *birth of Horus* tablet. However, the absolute values of light elements have to be considered with caution because of the roughness of these zones (Beach et al. 19994, Campbell et al. 2009). The eye of the *stag* is particularly deep (between 1 and 2 mm). The 2D distribution of Ca was 9 times enhanced (SI8) in order to see the signal of Ca of the deepest area.

Increased Cu concentrations (0.2-0.3 wt.% CuO), mostly correlated with elevated Pb amounts (0.02-0.16 wt.% PbO), are found on all cracked surfaces and for the eye of the *genius*, especially on the iris.

Based on the analytical data, it is possible to present likely reconstructions of the original polychromy of the ivory carvings. Alternations of red and blue colors were commonly used in Assyrian reliefs (Veri et al. 2009). Human eye contours and hair often were colored in black (Walter et al. 1999). Furthermore, it is possible that the hues have been adjusted by adding other pigments to the colored ones. Blue, green, red, black and gold colors are discussed here.

Blue color shades and green.

Copper traces are homogeneously distributed and follow the decoration patterns of the *wave frieze*, the *papyri* tablet and the eye of the *genius*. They can originate from the Egyptian Blue (EB) pigment or the Egyptian Green (EG) one. The former was identified on one AT object during a previous study by Raman spectroscopy (Fontan and Reiche 2011).

Egyptian Blue was a substitute for lapis lazuli, and can produce different shades of blue by modifications of the production process. It is composed of a mineral component, cuprorivaite ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), and a glassy component with a possible amount of PbO up to 10 wt.% (Daniels et al. 2003).

Egyptian Green is known to have been a substitute for turquoise, it is composed of a mineral part, parawollastonite (CaSiO_3) and an amorphous phase containing Cu and therefore responsible for the green color.

The observation of the objects under UV light could help to distinguish between blue and green pigment at their surface. Indeed, CaSiO_3 appears orange under UV light whereas $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ does not. The UV light image of the *papyri* presents an orange surface on its cracked frame, its corolla and its stem of the buds. The *wave frieze* and the eye of the *genius* do not show this orange coloration. Therefore, we assumed that on the *wave frieze* and the eye of the *genius* EB was present whereas for the *papyri*, it was likely the EG.

The addition of other components (calcite, gypsum) to pigments was common at this time in order to change the optical or mechanical properties of the mixture.

The Pb-containing glassy component of EB is generally less preserved than the mineral part. Therefore, Pb traces observed in the Cu-enriched areas may be related to an addition of a Pb-based pigment to modify the shade of EB or EG, or to an accumulation of Pb from the burial

environment. However, the latter is less likely because no specific correlations of Pb to the sediment constituents Al and Si are observed (Figure SI13, Table SI14).

Si and Cu are the two major elements of EB and EG, but no or very weak correlations are observed for these elements. The Si-fraction that derives from sediments largely overpowers and obscures the identification of the Si component of EB and EG. In addition, it must be kept in mind that the method of analysis is much more sensitive to Cu than to Si.

In the cases of the cracked wave part of the *wave frieze*, the cracked frame, and the stem of the *papyri* bud, Pb and Cu are correlated. For these areas, Pb is linked to the Cu pigment and likely originating from a pigment mixture.

The Pb/Cu ratios for the respective areas vary from 0.16 to 0.55. If it is assumed that the Pb-based pigment is lead white and was added to EB and EG to make them lighter in color, the Pb/Cu ratio can be used as a proxy to scale the shade of the blue and green pigment from dark to light blue or green (the higher the Pb/Cu ratio the lighter the shade of the blue/green pigment mixture). The ivory artifacts are arranged in Figure 5 in a possible color-scale scheme from dark to light. The *wave frieze*, presenting the highest Pb/Cu ratio, is supposed to have been painted in a lighter blue than the eye of the *genius* (Figure 5 a)). By analogy to the bleu scale, a green one can be proposed for the *papyri* tablet (Figure 5 b)). The different motifs of the *papyri* tablet (frame. corolla. stem of bud) seem to have been colored in various green shades.

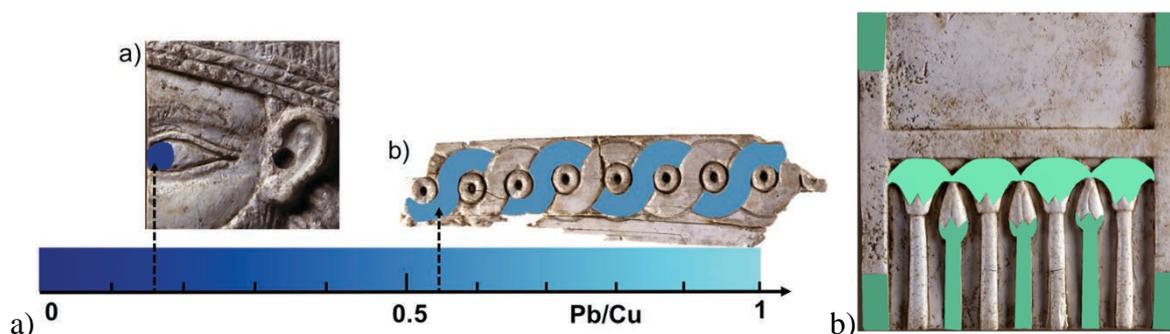


Figure 5. Proposed reconstructions of a) the *wave frieze* and the eye of the *Horus* classified into a hypothetical blue color shade scheme and b) the *papyri* tablet with shade of green.

Red color.

Iron can indicate the presence of several Fe-based pigments, including red (hematite, α - Fe_2O_3), yellow (goethite, γ - FeOOH or maghemite, γ - Fe_2O_3), and black (magnetite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$). The use of the red hematite is considered most likely. Indeed, preliminary Raman measurements on red traces at one of the Louvre AT object indicated the presence of hematite ^{2b,3}. Iron can also originate from the burial environment, specifically from contexts

containing clays and bricks rubble composed of aluminosilicates, lime and iron oxides. In order to determine the origin of Fe, specific element ratios (Al/Si, Fe/Si, Fe/Al) are plotted and linear regressions performed for all areas enriched in Fe: the carved lines of the *wave frieze* and of the *birth of Horus* tablet as well as the eye of the *stag* (Figure SI15, Table SI 16).

For all carved lines, Si and Al are positively correlated and probably come from similar kinds of sediments. These sediments are likely montmorillonite $((\text{Na.Ca})_{0.33}(\text{Al.Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ and palygorskite $((\text{Mg.Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O}))$, both identified by XRD analysis on the back of the *stag* and the *birth of Horus* tablet (SI17). Fe is correlated to Si and also to Al. Therefore, it can be presumed that Fe originates from sediment components, such as Fe-enriched montmorillonite or palygorskite. As the correlation of Fe and Al is very poor for the carved lines of the *wave frieze*, the presence of a Fe-based pigment is possible (Figure 6a).

In the case of the eye of the *stag*, the Fe is likely linked to pigment residues because of its comparatively high concentration, its homogeneous distribution and the absence of specific correlations to Al and Si. It can be assumed that a Fe-rich pigment, probably red hematite, has been applied on the eye of the *stag* (Figure 6b). Even if this practice is not well established, there is written testimony of animal eyes painted in red (Reiche et al. 2013, Reiche and Fontan 2011).



Figure 6. Hypothetical reconstructions of the polychromy of a) the *wave frieze* and b) the eye of the *stag*.

Black pigment or surface alterations?

Black pigments, namely a C-based black pigment or ivory black, are known to have been used to darken eyelashes, eyelids and eyebrows on artefacts from Mesopotamian contexts (Afifi et al. 2011). Carbon present at and just below the surface of the ivory objects can also come from well-preserved collagen or from carbonate precipitations due to diagenetic alterations. EBS analysis was applied to investigate the C-content around the eye of the *genius* (SI18-19). The presence of a former black paint could not be evidenced. The

determined C, Ca and P concentration gradients are assumed to be due to alteration processes of the ivory material (SI19).

Gilding and origin of the purple stain.

The composition of the Au leaves present on the *stag's* abdomen and on the *birth of Horus* tablet were determined to be pure gold (>95 wt.%). Fine gold was used compared to the gold used in Egypt in the Middle and New Kingdom ranging from 45 to 80 wt.% of Au (Troalen et al. 2009). Moreover, gold at this time was usually alloyed with Cu and Ag to make it harder, which is not the case here. Instead, minor amounts of Ni were identified whose origin still needs to be clarified.

The gold leaf on the wing of the *birth of Horus* tablet is analyzed by RBS. The thickness of the gold leaf is determined to be 2 μm (Figure 7). A large amount of C is present in the gold leaf. The gold layer covers a three-layer system of altered ivory and ivory matrix as also postulated for the eye zone of the *genius* (see SI19). Based on the thickness of the gold leaf, the gilding process can be identified as the beating technique (Darque-Ceretti et al. 2011). The large amount of C may originate from alterations or from the add of an ancient or recent varnish or wax (Lucas et al. 1989).

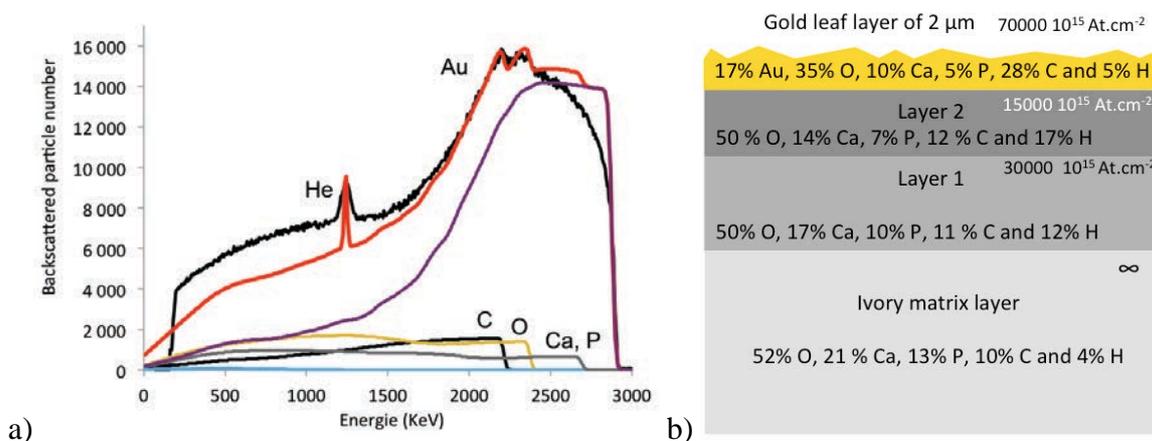


Figure 7. (a) SIMNRA simulation for the RBS spectrum for the gold leaf on the wing of the *birth of Horus* tablet b) Postulated layer system for SIMNRA simulation. Atomic percentage compositions and layer thicknesses in At.cm⁻² provided from the SIMNRA simulation are indicated for each layer. (Roughness applied on the gold leaf of 40 000 At.cm⁻²).

The origin of the purple stains still needs to be clarified but it is likely that they are an alteration produced by former gilding. Gold concentrations of 2-3 wt.% were measured in the purple stains. The gold foil might have transformed chemically into Au nanoparticles that induce the purple stain due to their surface plasmon absorption band of around 530 nm. Complementary analyses by optical reflectography and micro-XRD confirm the presence of

Au nanoparticles (SI20). Their formation via a step including AuCl_4^- ion formation in sediments is possible at low temperatures (Hough et al. 2008) in the presence of a nanoparticle stabilizer such as collagen (Hough et al. 2008, Neupane et al. 2011). The nanoparticles adhere to the mineral component of the ivory. This formation process is not known on ancient objects until now and has just been reproduced artificially in the lab on ivory by our team (Spadavecchia et al. 2014). Therefore, it could serve as a non-invasive authentication criterion for ancient gilded ivories. Until now, it has been very difficult to authenticate such ivories in a non-invasive way.

The results of 2D PIXE analysis confirm the original observations of the conservators after thorough visual analysis. Combining the results of visual observations and elemental 2D mapping, the original appearance of the entire object can be reconstructed (Figure 8).



Figure 8. Hypothetical reconstruction of the gilding of the *birth of Horus*.

CONCLUSIONS

Successful non-invasive PIXE-EBS/RBS analyses of Phoenician ivory objects allowed for the creation of 2D elemental distribution color maps, the detection of light and heavy elements as well as their quantification, and the depth-resolved study of the Au and C distributions. Based on these newly acquired data, a more precise reconstruction of the original polychromy and gilding of the Arslan Tash ivory carvings was possible. In the framework of a previous study, stylistically similar objects from the BLM were analyzed: one *wave frieze* and one *birth of Horus*. The 2D elemental distribution maps are in complete agreement. Specifically, they show analogous Cu, Pb and Fe elemental distributions indicating the same kind of polychromy, which is consistent with their joint origin from the same site. This study also details new non-invasive analytical methods for studying valuable art objects and revealing details of lost polychromy. This kind of analysis can be extended to other sculptures or faded objects such as Greek marbles etc.

There is material supplied as Supporting Information (SI1-20).

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the colleagues of the Department of Eastern antiquities of the Louvre museum for the support during the PIXE/RBS/EBS measurements at the AGLAE facility at C2RMF. Giorgio Affani is acknowledged for fruitful discussions on the vanished polychromy and the archaeological context. We thank Rémi Brageu (LAMS) for the acquisition and processing of the 3D representation of the stag from the Louvre collection. Claire Heckel (NYU) is acknowledged for the revision of the English language.

ABBREVIATIONS

PIXE. Proton-Induced X-ray Emission; RBS.Rutherford backscattering; EBS.Elastic Backscattering; AGLAE.Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire; AT. Arslan Tash; EB. Egyptian Blue; XRD. X-ray Diffraction; SR-FF-microFX.synchrotron radiation full field micro X-ray fluorescence.

REFERENCES

Affi, H., Analytical investigation of pigments, ground layer and media of cartonnage fragments from Greek roman period. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 2011,11 (2), 9198. **Alfeld, M.**; Pedroso, J. V.; van Eikema Hommes, M.; Van der Snickt, G.; Tauber, G.; Blaas, J.; Haschke, M.; Erler, K.; Dik, J.; Janssens, K., A mobile instrument for in situ scanning macro-FX investigation of historical paintings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2013,28 (5), 760; **Beach, A. C.**; Spyrou, N. M., The effects of surface roughness and tilt upon the quantification of elemental distributions across thick biological sections by proton induced X-ray emission analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 1994,353, 468-471; **Beck, L.**; Cuif, J. P.; Pichon, L.; Vaubailon, S.; Dambricourt Malassé, A.; Abel, R. L., Checking collagen preservation in archaeological bone by non-destructive studies (Micro-CT and IBA). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2012,273, 203-207; **Beck, L.**; de Viguerie, L.; Walter, P.; Pichon, L.; Gutiérrez, P. C.; Salomon, J.; Menu, M.; Sorieul, S., New approaches for investigating paintings by ion beam techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2010,268, 2086-8091. **Calligaro, T.**; Dran, J.-C.; Moignard, B.; Pichon, L.; Salomon, J.; Walter, P., Ion beam analysis with external beams: Recent set-up improvements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2002,188, 135-140; **Calligaro, T.**; Coquinot, Y.; Pichon, L.; Moignard, B., Advances in elemental imaging of rocks using the AGLAE external microbeam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2011,269, 2364-2372. **Campbell, J. L.**; Boyd, N. I.; Grassi, N.; Bonnicks, P.; Maxwell, J. A., The Guelph PIXE software package IV. *Nucl. Instrum. Meth B* 2010,268, 3356-3363. **Campbell, J. L.**; Lamb, R. D.; Leigh, R. G.; Nickel, B. G., Effects of random surface roughness in PIXE analysis of thick targets. *Nuclear Instruments and*

Methods in Physics Research B 1985,12, 402-412. **Daniels, V.**, Stacey, R. and Middleton, A. 2003. Conservation and analytical chemistry group report, the blackening of Egyptian Blue. Internal report of the British Museum. **Darque-Ceretti, E.**; Felder, E.; Aucouturier, M., Foil and leaf gilding on cultural artifacts ; forming and adhesion. *Revista Matéria* 2011,16, 540-559. **Dik, J.**; Janssens, K.; Snickt, G. V. D.; Loeff, L. v. d.; Rickers, K.; Cotte, M., Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping. *Analytical Chemistry* 2008,80 (16), 6436-6442; **Eckstein, W.**; Mayer, M., Rutherford Backscattering from Layered Structures beyond the Single Scattering Model, *Nucl. Instr. Meth. B* 1999,153, 337. **Fontan, E.**; Reiche, I., Les ivoires d'Arslan Tash (Syrie) d'après une étude de la collection du Musée du Louvre: mise en oeuvre du matériau, traces de polychromie et de dorure, état de conservation. *Archeosciences* 2011,35, 283-295. **Hough, R. M.**; Noble, R. R. P.; Hitchen, G. J.; Hart, R.; Reddy, S. M.; Saunders, M.; Clode, P.; Vaughan, D.; Lowe, J.; Gray, D. J.; Anand, R. R.; Butt, C. R. M.; Verrall, M., Naturally occurring gold nanoparticles and nanoplates. *Geology* 2008,36 (7), 571. **Janssens, K.**; Dik, J.; Cotte, M.; Susini, J., Photon-Based Techniques for nondestructive Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts. *Accounts of Chemical Research* 2010,43 (6), 814-825; **Kumpiene, J.**; Lagerkvist, A.; Maurice, C., *Waste Management* 2008,28 (1), 215-225. **Lucas, A.**; Harris, J. R., *Ancient Egyptian Materials and Industries*, Eds : Lucas, A., Harris, J. R., London, 1989,356-361. **Mahmoud, H. H. M.**, A preliminary investigation of ancient pigments from the mortuary temple of Seti I, El-Qurna (Luxor, Egypt). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 2011, 11, 99-106. **Neupane, M. P.**; Lee, S. J.; Park, I. S.; Lee, M. H.; Bae, T. S.; Kuboki, Y.; Uo, M.; Watari, F., Synthesis of gelatin-capped gold nanoparticles with variable gelatin concentration. *Journal of Nanoparticles Research* 2011,13, 491-498. **Ordavo, I.**; Ihle, S.; Arkadiev, V.; Scharf, O.; Soltau, H.; Bjeoumikhov, A.; Bjeoumikhova, S.; Buzanich, G.; Gubzhokov, R.; Günther, A.; Hartmann, R.; Holl, P.; Kimmel, N.; Kühbacher, M.; Lang, M.; Langhoff, N.; Liebel, A.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Schaller, G.; Schopper, F.; Strüder, L.; Thamm, C.; Wedell, R., A new pnCCD-based color X-ray camera for fast spatial and energy-resolved measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 2011,654 (1), 250-257; **Pagès-Camagna, S.**; Colinart, S., The Egyptian green pigment: its manufacturing process and links to Egyptian blue. *Archaeometry* 2003,45, 637-638; **Pagès-Camagna, S.**; Reiche, I.; Brouder, C.; Cabaret, D.; Rossano, S.; Kanngiesser, B.; Erko, A., New insights into the colour origin of archaeological Egyptian Blue and Green by XAFS at the Cu K edge. *X-ray Spectrometry* 2006,35 (2), 141-145. **Pichon, L.**; Beck, L.; Walter, P.; Moignard, B.; Guillou, T., A new mapping acquisition and processing system for simultaneous PIXE-RBS analysis with external beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2010,268, 2028-2033; **Pichon, L.**; Moignard, B.; Lemasson, Q.; Pacheco, C.; Walter, P., Development of a multi-detector and a systematic imaging system on the AGLAE external beam. *Nuclear*

Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2014,318, 27-31. **Reiche, I.**; Muller, K.; Alberic, M.; Scharf, O. U.; Wahning, A.; Bjeoumikhov, A.; Radtke, M.; Simon, R., Discovering vanished paints and naturally formed gold nanoparticles on 2800 years old Phoenician ivories using SR-FF-microFX with the Color X-ray Camera. *Analytical Chemistry* 2013,85 (12), 5857-5866. **Reiche, I.**; Favre-Quattropani, L.; Calligaro, T.; Salomon, J.; Bocherens, H.; Charlet, L.; Menu, M., Trace element composition of archaeological bones and post-mortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 1999,150, 656-662. **Scharf, O.**; Ihle, S.; Ordavo, I.; Arkadiev, V.; Bjeoumikhov, A.; Bjeoumikhova, S.; Buzanich, G.; Gubzhokov, R.; Gunther, A.; Hartmann, R.; Kuhbacher, M.; Lang, M.; Langhoff, N.; Liebel, A.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Soltau, H.; Struder, L.; Thunemann, A. F.; Wedell, R., Compact pnCCD-based X-ray camera with high spatial and energy resolution: a color X-ray camera. *Analytical Chemistry* 2011,83 (7), 2532-8. **Solé, V. A.**; Papillon, E.; Cotte, M.; Walter, P.; Susini, J., A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2007,62 (1), 63-68.

Spadavecchia, J.; Apchain, E.; Alberic, M.; Fontan, E.; Reiche, I., One Step Synthesis of Collagen Hybrid Gold Nanoparticles and formation on Egyptian-like Gold-plated Archaeological Ivory. *Angewandte Chemie International Edition* accepted. **Troalen, L. G.**; Guerra, M. F.; Tate, J.; Manley, B., *Archeosciences* 2009,33, 111-119. **Verri, G.**; Collins, P.; Ambers, J.; Sweek, T.; Simpson, S. J., Assyrian colours: pigment on a neo-Assyrian relief of a parade horse. *The British museum technical research bulletin* 2009,3 (57-62). **Walter, P.**; Martinetto, P.; Tsoucaris, G.; Brénioux, R.; Lefebvre, M. A.; Richard, G.; Talabot, J.; Dooryhée, E., Making make-up in Ancient Egypt. *Nature* 1999,397, 483-484.

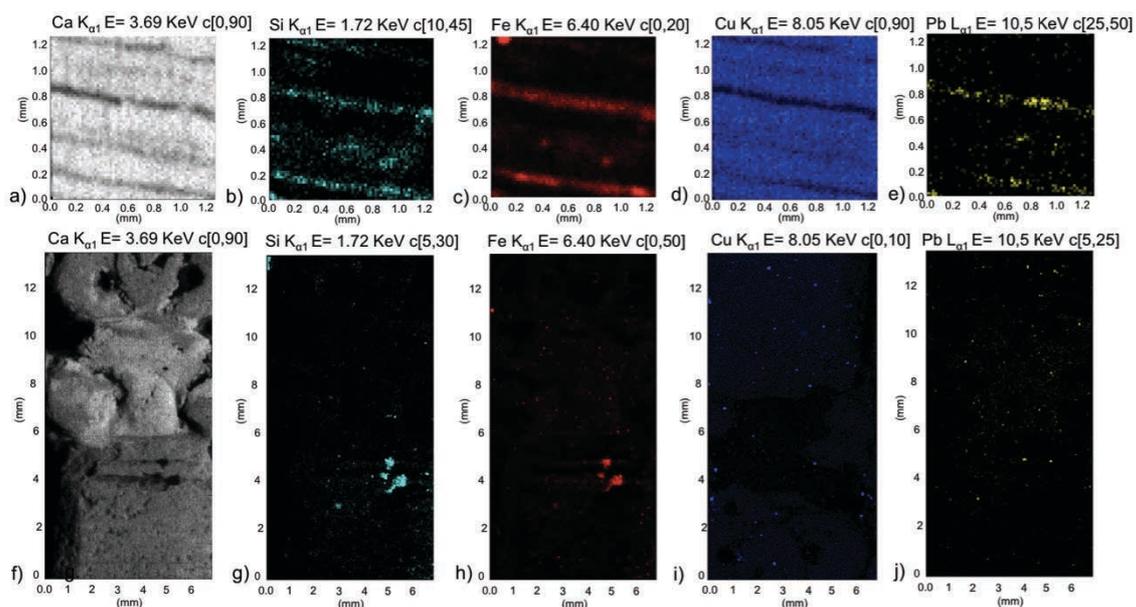
9.2.2.2. Résultats complémentaires

Cartographies chimiques

Les résultats non présentés dans la publication concernent les cartographies chimiques des cadres et d'une des colonnettes de la dame à la fenêtre 1 et des cheveux, du bandeau et de la barbe du *genius* 1.

Les distributions chimiques 2D du Ca, Si, Fe, Cu et Pb sont similaires pour les trois cadres de la dame à la fenêtre 1. Seules les distributions du cadre du milieu sont présentées Fig. 132. a) à e). La distribution du Ca révèle les fissures dues aux lignes de croissance de l'ivoire. Le Si, le Fe et le Pb sont présents dans ces fissures alors que le Cu montre une distribution dense et homogène à la surface de l'ivoire hors des fissures. Un pigment à base de Cu est donc supposé avoir été appliqué sur les trois cadres de la dame à la fenêtre 1 mais sans ajout de Pb. La colonnette (Fig. 132. f) à j)) présente des restes de sédiments se manifestant par la présence de Si et de Fe mais aucune trace d'un ancien pigment n'est détectée.

La cartographie chimique du Cu des cheveux et du bandeau révèle une répartition en Cu assez dense et homogène de part et d'autre du bandeau, avec des intensités plus élevées sur les tresses que sur la calotte. Des traces de Pb sont détectées. Certaines d'entre elles sont situées dans les fissures et sont certainement dues à des restes de sédiments, alors que d'autres semblent être corrélées au Cu. La barbe présente une distribution en Cu homogène et dense sans traces de Pb significativement corrélées au Cu. Des sédiments à base de Fe sont finalement présents dans les aspérités de la barbe.



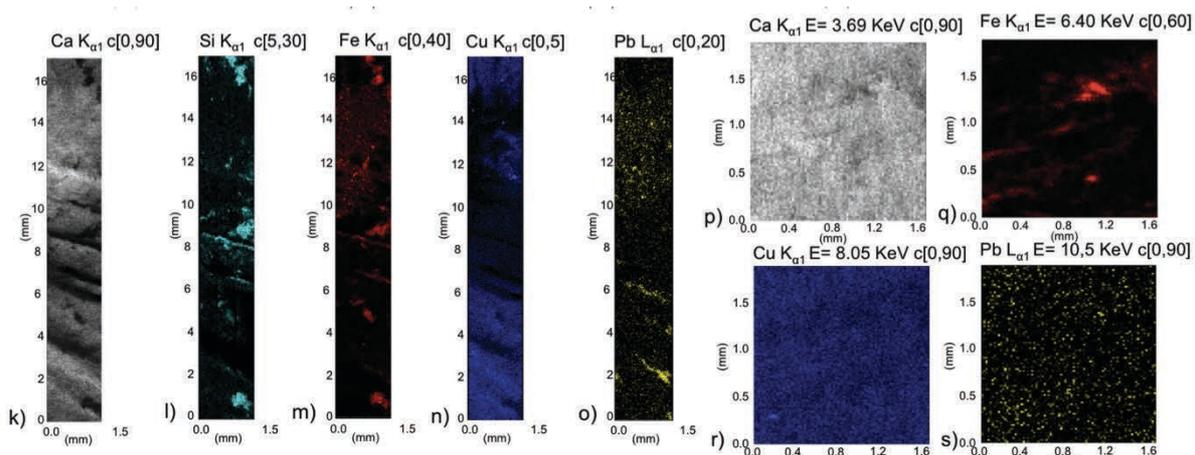


Fig. 132. Distributions du a) Ca, b) Si, c) Fe, d) Cu et e) Pb du cadre du milieu de la dame à la fenêtre 1, distributions du f) Ca, g) Si, h) Fe, i) Cu et j) Pb de la colonnette de la dame à la fenêtre 1, distributions du k) Ca, l) Si, m) Fe, n) Cu et o) Pb des cheveux et du bandeau du *genius* 1, distribution du p) Ca, q) Fe, r) Cu et s) Pb de la barbe du *genius* 1. Les valeurs supérieures et inférieures des échelles de couleurs sont indiquées par c[,].

Analyses quantitatives et reconstruction de la polychromie

En accord avec les cartographies qualitatives, les analyses quantitatives (Tableau 20.) montrent que les cadres de la dame à la fenêtre sont très riches en Cu. Ce sont les zones les plus riches en Cu du corpus étudié du musée du Louvre.

Tableau 20. Analyses quantitatives des cadres de la femme à la fenêtre 1, des cheveux, du bandeau et de la barbe du *genius* 1. (% m. : % massique).

Objets	Zone d'intérêt	(% m.)					(ppm)			
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	Pb/Cu
Dame à la fenêtre 1	Cadre extérieur	0,5	0,4	1,1	33,2	54,4	1777	7832	1016	0,13
	Cadre milieu	0,7	0,7	2,1	30,9	54,8	2651	7615	708	0,09
	Cadre intérieur	0,8	1,3	3,7	29,6	54,8	3415	7248	558	0,08
<i>Genius</i> 1	Calotte	0,9	1,3	4,6	33,4	53	3911	5372	294	0,05
	Bandeau	1,9	3,9	12,8	27	48	12310	1553	163	0,1
	Tresse	0,6	1,4	4,8	9,6	77,7	25522	2809	535	0,19
	Barbe	0,8	0,9	2,5	33,7	55,6	1444	4437	-	-

Les cadres de la dame à la fenêtre 1 sont donc supposés avoir été peints en bleu foncé (Fig. 133. a)). Les cheveux et la barbe du *genius* 1 sont également riches en Cu. Le bandeau l'est moins et présente les mêmes quantités de Cu que l'œil du *genius* 1. D'après les cartographies, le Pb est corrélé au Cu sur les tresses du *genius* 1, le rapport Pb/Cu est donc calculé pour cette zone, il est de 0,19 ce qui est proche de celui de l'œil du *genius* 1. Les tresses sont donc supposées avoir été peintes avec le même pigment que l'œil et étaient d'un bleu plus clair que la calotte, le bandeau et la barbe. Le bandeau présentant moins de Cu que la barbe et la calotte est supposé avoir été plus pâle (Fig. 133. b)).

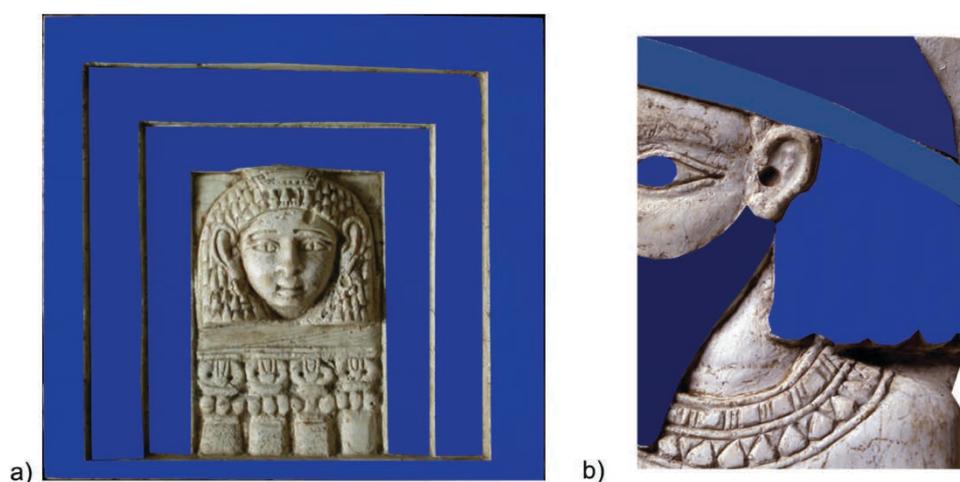


Fig. 133. a) Reconstructions hypothétiques de la polychromie de la dame à la fenêtre 1 et b) de la tête du *genius* 1.

Technique de la dorure

Les feuilles d'or sur les ivoires. Les feuilles d'or de la naissance d'Horus 1 sont à leur emplacement d'origine et sont témoins des techniques de dorure de l'époque (*Albéric et al. 2014, soumis*). Ceci n'est pas le cas pour le cerf paissant, pour lequel la position de la dorure est inhabituelle. Cette dernière peut ne pas avoir été placée là par les artisans, mais être l'œuvre d'un déplacement d'une feuille d'or provenant d'un autre objet. La comparaison des spectres RBS-EBS des feuilles d'or de la naissance d'Horus 1 et de celle du cerf paissant permet de conclure quant à la présence fortuite ou non de la feuille d'or sur le cerf.

Des cartographies RBS-EBS ont été réalisées sur les feuilles d'or du ventre du cerf et de l'aile du bas du génie de gauche de la naissance d'Horus 1. Elles sont présentées Fig. 134. et juxtaposées aux images optiques et radiographiques des feuilles d'or. L'observation optique des feuilles d'or ne permet pas d'évaluer les différentes épaisseurs des feuilles, même si elles semblent très rugueuses. Ces différences sont identifiables par les radiographies X (Fig. 134. b) et d)). En effet, les zones plus claires sur les radiographies X sont plus épaisses. Ces zones sont parfaitement corrélées à celles présentant le plus de particules rétrodiffusées (en rouge)

sur les cartographies RBS. Les zones rétrodiffusant le plus de particules incidentes sont plus épaisses ou moins poreuses que celles qui en absorbent plus. Les zones bleues de la cartographie RBS correspondant à l'ivoire sont plus poreuses et constituées d'élément plus légers que les zones vertes et rouges correspondant à l'or, et absorbant par conséquent plus de particules incidentes. D'après les radiographies X, les zones vertes de la cartographie RBS correspondant à l'or sont d'épaisseur moindre que les zones rouges qui sont plus rugueuse. Les cartographies RBS-EBS couplées aux radiographies X renseignent donc sur la rugosité des feuilles d'or qui varient sur un même objet.

Les spectres des différentes zones des cartographies RBS-EBS ont été extraits et sont comparés (Fig. 134. d) et h)). Les zones les moins rugueuses des feuilles d'or (les zones vertes des cartographies RBS-EBS) sont celles qui présentent des fronts avant et arrière d'Au les plus marqués. Les spectres RBS-EBS de ces zones sont donc choisis pour être simulés avec le logiciel SIMNRA.

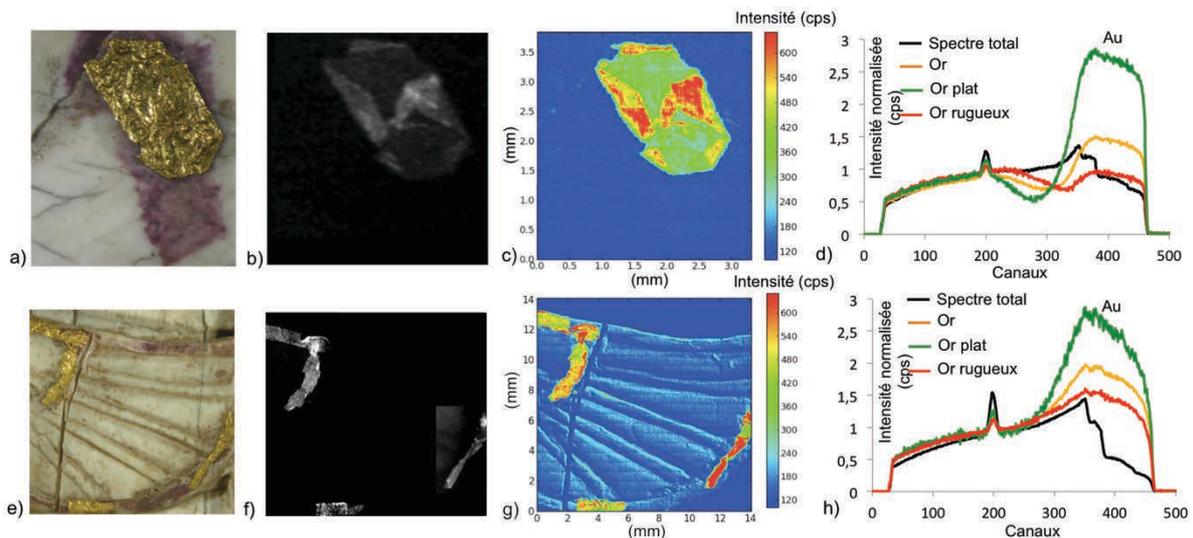


Fig. 134. Cartographies RBS-EBS a) observation optique, b) radiographie X, c) cartographie RBS-EBS d) spectre RBS-EBS total, de l'or plat et de l'or rugueux de la feuille d'or sur le ventre du cerf paissant, e) observation optique, f) radiographie X, g) cartographie 2D RBS-EBS et h) spectre RBS-EBS total, de l'or plat et de l'or rugueux de dorure sur l'aile du bas du génie de gauche de la naissance d'Horus 1.

Les couches créées pour la simulation du spectre EBS de l'ivoire sans polychromie ni dorure (Albéric et al., soumis) servent de matrice sur laquelle des couches sont ajoutées pour simuler au mieux le spectre RBS-EBS total des feuilles d'or.

Les feuilles d'or de la naissance d'Horus 1. La simulation du spectre RBS-EBS des feuilles d'or de la naissance d'Horus 1 est présentée dans *Albéric et al. 2014, soumis*. Une feuille d'or de 2 μm a été mesurée. Elle contient un fort taux de carbone pouvant être à l'origine

d'altération, d'un vernis ou d'une cire appliquée après l'apposition des feuilles d'or ou issu d'anciennes restaurations.

L'analyse des feuilles d'or de la naissance d'Horus 1 révèle les techniques de dorure des Phéniciens. Aucun adhésif ne semble avoir été utilisé entre l'ivoire et la feuille d'or. Néanmoins, un vernis a éventuellement été appliqué sur la feuille d'or.

La feuille d'or du cerf paissant. Le spectre RBS-EBS de la feuille d'or du cerf est tout d'abord simulé par la superposition de la matrice d'ivoire altérée et d'une couche d'or rugueuse de 3 μm (Fig. 135 a) et b)).

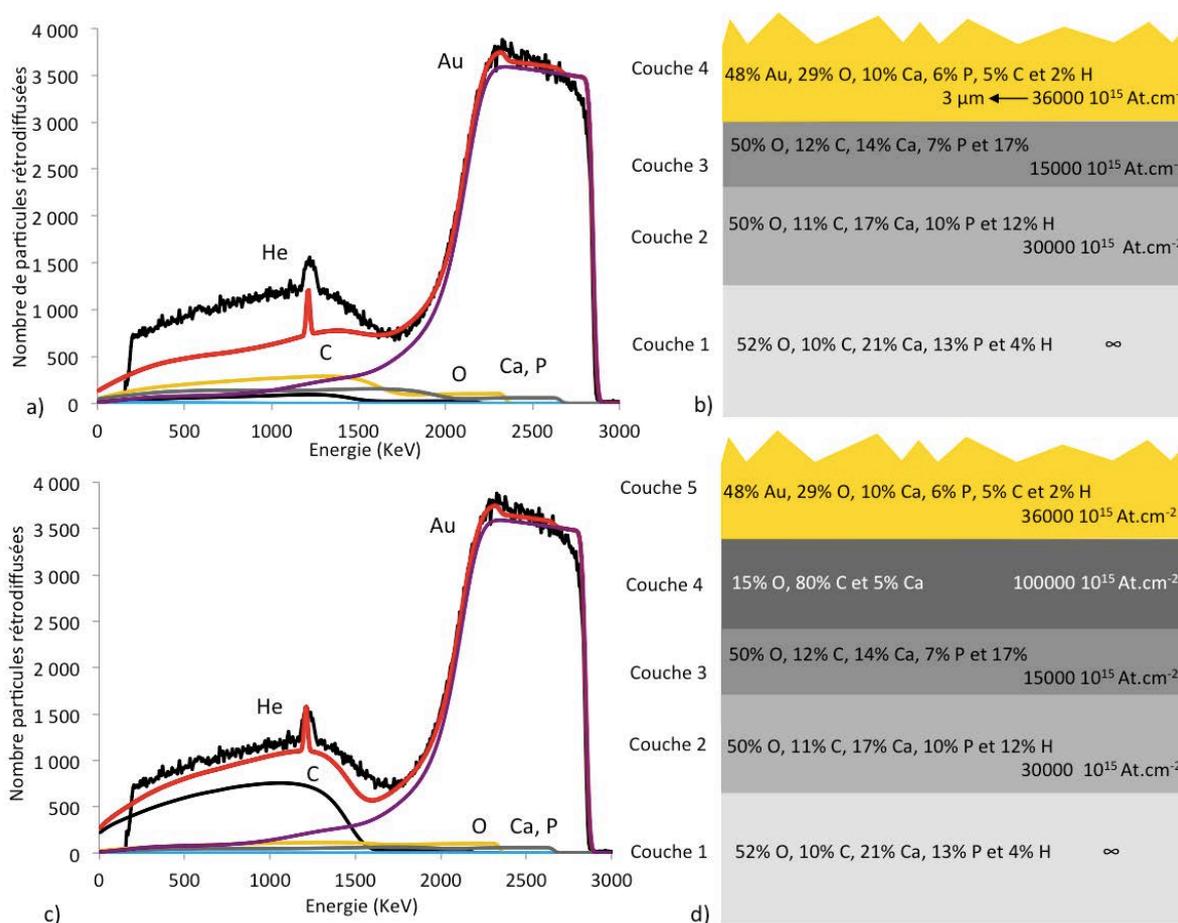


Fig. 135. a) etc) Simulation du spectre RBS-EBS des feuilles d'or du cerf, b) et d) couches de la simulation avec les épaisseurs correspondantes en At.cm^{-2} . Rugosité de la feuille d'or 8000 At.cm^{-2} .

Cependant, le spectre simulé ne correspond pas bien au spectre expérimental. Une bosse avant le pic d'He n'est pas simulée. Afin de représenter cette bosse, une couche enrichie en carbone est placée entre la couche d'or et la matrice d'ivoire. Le spectre expérimental et le simulé sont

alors plus proches (Fig. 135 b) et c)). Une couche riche en C est donc supposée être présente sous la feuille d'or du cerf.

L'analyse des éprouvettes dorées nous a permis de confirmer la présence d'une couche enrichie en carbone sous la feuille d'or (Annexe 13.).

Déplacement de la feuille d'or du cerf. Les analyses RBS-EBS des feuilles d'or de la naissance d'Horus 1 et de celle du cerf sont différentes. Celles de la naissance d'Horus 1 présentent du carbone à leur surface alors que celle du cerf montre une couche enrichie en carbone en-dessous de la feuille d'or. Il semble donc que la feuille d'or sur le cerf soit l'œuvre d'un déplacement d'une feuille d'or (recouverte d'un vernis ou d'une cire) d'un objet originellement doré vers le cerf. Un schéma possible du déplacement d'une feuille d'or sur le cerf paissant est proposé (Fig. 136.).

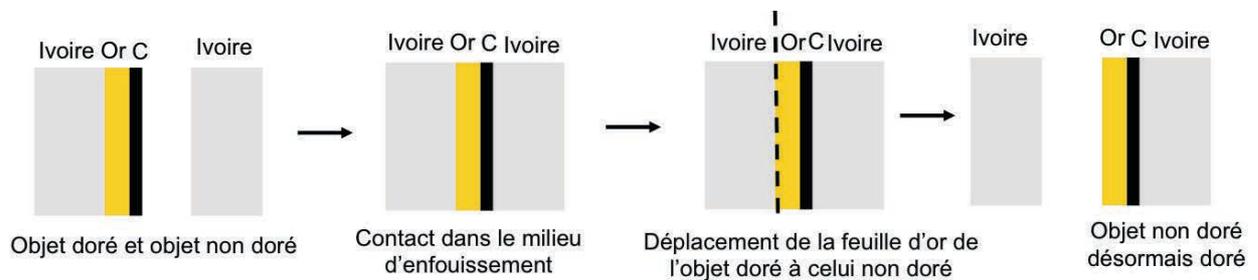


Fig. 136. Schéma possible du déplacement d'une feuille d'or d'un objet à l'autre.

9.3. Comparaison des ivoires des collections du BLM et du Louvre

Nous sommes désormais en mesure de comparer les objets sculptés en ivoire des collections du Louvre et du BLM pour déterminer l'origine des artefacts de la collection du BLM. Les marqueurs d'un atelier précis sont les techniques de décoration, et les marqueurs d'un site archéologique en particulier sont les sédiments et les altérations.

9.3.1. Techniques de décoration

Les pigments mis en évidence pour les objets du BLM et du Louvre sont similaires. Ce sont principalement le bleu et le vert égyptiens mélangés ou non à un pigment à base de Pb certainement blanc, l'hématite rouge et la goethite orange.

Une analyse quantitative des données des objets du BLM permettrait de comparer plus justement les deux collections. Nous pouvons néanmoins soulever des différences dans les proportions des pigments. Les vagues des deux collections semblent avoir été décorées de la même manière alors que les cadres des dames à la fenêtre 2 et 3 du BLM étaient vraisemblablement plus clairs que ceux de la dame à la fenêtre 1 du Louvre. Les teintes de bleu identifiées sur les *genius* 1 et 2 sont différentes. Bien qu'ils présentent tous les deux des yeux d'un bleu vif et clair, les cheveux et les barbes ont des teintes différentes.

La dorure des naissances d'Horus 1 et 2 semble avoir été réalisée de la même façon. En effet, les feuilles d'or à l'origine présentes sur les objets ont laissé place à certains endroits à des traces violettes. L'emplacement de ces traces violettes est très similaire d'un objet à l'autre.

Les techniques de décoration sont donc comparables et les ivoires du BLM et du Louvre semblent provenir du même atelier de production.

9.3.2. Sédiments et altérations

9.3.2.1. Sédiments

La majorité des sédiments à la surface des objets ont été enlevés directement à leur mise au jour. Cependant, des quantités importantes sont encore présentes principalement dans les gravures et les fissures où ils sont fortement incrustés. Du fait de l'absence d'échantillonnage du site archéologique d'Arslan Tash pour les objets issus des fouilles de 1928, les sédiments à la surface des objets du Louvre sont les seuls témoins à notre disposition de la composition du

site archéologique et sont donc des marqueurs d'authenticité de ce site. Les sédiments à la surface des objets du BLM sont également témoins du site d'enfouissement de ces objets.

Les phases minérales des sédiments ont été identifiées par DRX au dos des objets du Louvre pour s'assurer qu'il s'agissait bel et bien de sédiments et non d'une ancienne polychromie. Les phases identifiées sont majoritairement des oxydes de fer tels que la goethite (FeOOH), des carbonates tels que la calcite (CaCO_3) et des silicates dont le quartz (SiO_2), des argiles telles que la montmorillonite ($(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), la clinochlore ($(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) et la palygorskite ($(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) et des inosilicates tel que la ferrogédrite ($(\text{Fe}^{2+}_2)(\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22})(\text{OH})_2$) (Annexe 11.).

L'analyse par DRX de sédiments sur des ivoires de la même collection que les objets du Louvre (Large et Reiche 2010) montre les mêmes phases avec en plus, de l'hématite et de la chlorite.

Les objets du BLM n'ont pas pu être analysés par DRX. Des fragments issus de restauration des ivoires du BLM sont néanmoins à notre disposition. Ils sont malheureusement trop petits pour effectuer des analyses de DRX.

Des analyses PIXE ont cependant pu être réalisées sur ses fragments ainsi que sur les sédiments à la surface des objets du Louvre. Les compositions chimiques obtenues sont alors comparées entre elles et à celles des sédiments des autres ivoires de la collection du Louvre (Large et Reiche 2010).

Les éléments majoritaires identifiés pour tous les échantillons sont le Si, le Fe et l'Al. La quantification de ces éléments en % massique d'oxyde ramenée à 100 % nous permet de calculer les rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ pour comparer les différents échantillons (Fig. 137.). Les rapports des silicates identifiés par DRX outre le quartz, sont également présentés pour comparaison. Les sédiments à la surface des objets du Louvre et du BLM forment un groupe assez homogène en termes de rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Ces rapports sont assez différents de ceux des composés silicatés autres que le quartz. En effet, les sédiments des objets sont plus riches en Fe et en Si que les silicates. Ceci est confirmé par l'identification d'un mélange de quartz, d'oxydes de fer et d'argiles par DRX qui élève les rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et diminue les rapports $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Du point de vue de la composition des sédiments trouvés à la surface des objets du Louvre et du BLM, les milieux d'enfouissement des deux collections sont similaires. Les deux collections pourraient donc venir du même site mais ceci n'est pas un critère déterminant. En effet, de nombreux sites archéologiques dans le monde présentent un sol composé de ces

minéraux. En l'absence d'éléments traces caractéristiques d'un site en particulier, une étude plus poussée des rapports chimiques des éléments majoritaires que sont SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 , doit être menée.

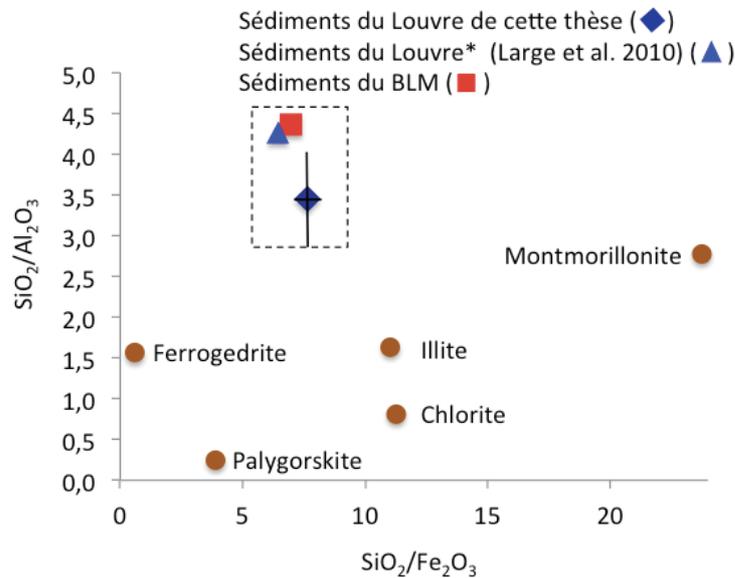


Fig. 137. Rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ moyen des sédiments à la surface des objets du Louvre analysés dans cette thèse (losange bleu foncé), des ivoires des études de Large et Reiche (2010) (triangle bleu clair), des sédiments des fragments des objets du BLM (carré rouge) et des silicates (cercle maron) (Bouabid et Badraoui 1994).

9.3.2.2. Altérations

Seules les altérations macroscopiques ont pu être considérées pour les objets du BLM. Des analyses quantitatives sur ces ivoires permettraient de caractériser également leurs altérations chimiques afin de mieux les comparer à ceux du Louvre. Néanmoins, les deux fragments des objets du BLM à notre disposition ont montré des rapports $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ similaires aux objets du Louvre.

De plus, les altérations macroscopiques associées à la polychromie d'origine sont analogues pour les ivoires du Louvre et du BLM. Les fissures sont du même type sur les objets stylistiquement similaires, c'est-à-dire les vagues et les dames à la fenêtre. Les traces violettes observées sur les objets des deux collections sont également très semblables.

Ainsi, tout laisse à penser que les objets de la collection du BLM viendraient également du site d'Arslan Tash ou d'un site très proche géographiquement.

9.4. Influence de la polychromie et de la dorure sur les altérations de l'ivoire

La fonction biologique de l'ivoire pour laquelle il a été formé lors de la croissance de défense n'est plus la même à partir du moment où il est façonné en un objet décoratif. Le découpage de l'ivoire en plaquette, ainsi que la création des mortaises affaiblissent la structure du matériau. Les plaquettes sont découpées dans le long de la défense, là où l'ivoire est le plus fragile et les premières microfissures peuvent naître le long des lignes de croissance qui sont des plans de fragilité. Les techniques décoratives peuvent également être à l'origine d'altérations à la surface de l'ivoire. Elles sont favorisées par l'enfouissement des objets dans leur milieu diagénétique pendant de longues périodes.

Nous connaissons désormais l'emplacement et la nature chimique des pigments appliqués sur les objets, ainsi que les procédés de dorure.

Une éventuelle corrélation entre les altérations macroscopiques et les décorations d'origine permettrait de faire des altérations macroscopiques des marqueurs facilement identifiables de l'ancienne polychromie et/ou dorure d'origine des ivoires en général.

9.4.1. Polychromie

9.4.1.1. Pigments à base de Cu

Afin de discuter des éventuelles relations entre les états de préservation macroscopiques et chimiques et la présence d'ancien pigment à base de Cu, nous choisissons plusieurs zones caractéristiques des objets du musée du Louvre.

Toutes les zones ayant été originellement recouvertes d'un pigment à base de Cu ont perdu la couleur blanche et claire de l'ivoire d'éléphant moderne et présentent toutes des colorations marron.

Le type de fissures à la surface de ces zones, leur état de préservation chimique en termes de carbonatation et de lessivage de Mg, le type de pigment anciennement présent et les rapports Pb/Cu sont rassemblés dans le Tableau 21.

Les cadres de la dame à la fenêtre 1 sont les zones les plus altérées chimiquement et celles qui étaient recouvertes d'un pigment à base de Cu non mélangé au Pb. Le composé à base de Cu est donc supposé être en partie responsable des altérations chimiques. Un ajout de Pb faible au

pigment à base de Cu, comme pour l'œil du *genius* 1, semble protéger l'ivoire des altérations chimiques et ne pas altérer macroscopiquement la surface. Cependant, un ajout de Pb plus important semble entraîner des fissures tout d'abord branchées comme c'est le cas de la tige des bourgeons des *papyri* puis des fissures linéaires importantes. Celles-ci sont à l'origine de l'exfoliation de l'ivoire comme c'est le cas pour la vague 1.

Nous avons vu que le pigment à base de Cu pouvait être le bleu ou le vert égyptien. Le bleu est supposé avoir été utilisé pour les vagues et les cadres des dames à la fenêtre qui présentent majoritairement des fissures linéaires. Le vert, quant à lui, serait le pigment appliqué sur les *papyri* et donc à l'origine des fissures branchées. Les bandes extérieures de la frise des losanges sont également supposées avoir été peintes en vert. Ces zones présentent des craquelures et non de réelles fissures. Le vert égyptien, dans certaines conditions, pourrait également être à l'origine de ces craquelures.

Tableau 21. Comparaison des états de conservation macroscopique et chimique et du type de pigment appliqué à la surface des cadres de la dame à la fenêtre 1, de l'œil du *genius* 1, du cadre altéré et de la tige des bourgeons et de la zone altérée de la vague 1. Le nombre de croix symbolise le degré de la carbonatation ou du lessivage du Mg.

Objets	Zones	Fissures	Altérations chimiques		Pigment	Pb/Cu
			Carbonatation	Lessivage du Mg		
Dame à la						
fenêtre 1	Cadres	Linéaires	++	++	Cu	-
<i>Genius</i> 1	Oeil	-	+	+	Cu, Pb	0,16
<i>Papyri</i>	Cadre altéré	Branchées	+	+	Cu, Pb	0,18
	Tige des bourgeons	Branchées	+	++	Cu, Pb	0,32
Vague 1	Zone altérée	Linéaires exfoliation	+ ++	+	Cu, Pb	0,55

Les colorations marron sont donc des marqueurs de l'ancienne présence d'un pigment à base de Cu (bleu ou vert). Des fissures linéaires ajoutées à cette coloration seraient issues de l'ajout de Pb au bleu égyptien et des fissures branchées ou des craquelures au vert.

9.4.1.2. Pigments à base de Fe

Les pigments à base de Fe concernent les sourcils, le museau et les contours de la gueule de la tête de lion du BLM. Le pigment à base de Fe a laissé des traces jaunâtres sur ces zones. Ces colorations jaunâtres sont donc des marqueurs de l'utilisation d'un pigment à base de Fe.

9.4.2. Dorure

L'or, en s'altérant, laisse des traces violettes à la surface de l'ivoire. Ces traces violettes ont été identifiées comme des nanoparticules d'or (NpAu) (Fontan et Reiche 2011, Reiche *et al.* 2013a). Celles à la surface de la naissance d'Horus 1 et du cerf paissant ont été caractérisées par DRX et par spectrométrie visible (Annexe 14.). La DRX permet d'évaluer semi-quantitativement la taille de ces nanoparticules avec la formule de Scherrer (prenant en compte la hauteur à mi-hauteur des pics de l'or des diffractogrammes). Les tailles calculées sont différentes suivant les traces violettes, elles sont comprises entre 51 et 261 nm. Ces différences de tailles sont certainement liées aux différences de colorations observées et mesurées par spectrométrie visible (Annexe 14.). En effet, ces couleurs violacées sont dues à la présence de nanoparticules d'or colloïdales et les variations de couleurs sont fonctions de la concentration des particules, de leur taille et de leur forme (Turkevich *et al.* 1954, Haiss *et al.* 2007).

Les tailles et les couleurs associées aux traces violettes sont répertoriées dans le Tableau de l'Annexe 14. La trace sur le ventre du cerf paissant présente les particules de plus grandes tailles et une couleur rougeâtre. Celle du bandeau du dignitaire se caractérise par les tailles de particules les plus petites et une couleur violet foncé et celles de la naissance d'Horus 1 présentent des tailles de particules intermédiaires avec des couleurs violet clair. Ces différences de taille et de couleur résultent des mécanismes d'altération des feuilles d'or mis en jeu.

La formation des nanoparticules d'or à la surface de l'ivoire a fait l'objet du stage de master 2 d'Emilande Apchain en partenariat avec Jolanda Spadavecchia du LRS (Laboratoire de Réactivité de surface, UPMC CNRS UMR 7197). Les résultats ont fait l'objet d'une publication mettant en évidence le mécanisme de formation des NpAu sur l'ivoire à l'ambiante : Spadavecchia, J., Apchain, E., Albéric, M., Fontan, E., Reiche, I., 2014. *One step synthesis of collagen hybrid gold nanoparticles and formation on Egyptian-like gold-plated archaeological ivory. Angewandte Chemie International, accepté.*

Résumé de l'article : Un procédé en une seule étape a été mis en évidence pour synthétiser les NpAu par réduction de HAuCl_4 en solution acétique en présence des cristaux d'HAP, de collagène, de polyéthylène glycol ou de bromure de cétrimonium comme surfactants. Les résultats ont montré que les particules d'HAP servent de support à la formation des NpAu et que le collagène joue le rôle de stabilisant pour leur synthèse. Ce mécanisme est responsable de la présence des traces pourpres à la surface des objets qui peuvent alors servir de marqueur d'authenticité des ivoires anciens plaqués or.

One-Step Synthesis of Collagen Hybrid Gold Nanoparticles and Formation on Egyptian-like Gold-Plated Archaeological Ivory**

Jolanda Spadavecchia, Emilande Apchain, Marie Albéric, Elisabeth Fontan, and Ina Reiche*

Abstract: A one-step method is reported to synthesize hybrid gold nanoparticles (AuNPs) by reduction of HAuCl_4 in acetic solution in the presence of collagen (Col), dicarboxylic acid-terminated polyethylene glycol (PEG), and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) mixed with hydroxyapatite (HAP) as surfactants. Such formation process of AuNPs was shown to be responsible for purple stains naturally formed on Egyptianizing archaeological gilded ivories from 8th BC Syria. The understanding of this formation mechanism, which most likely involves a step with hybrid AuNPs, allows the establishing of an authenticity marker of ancient gold-plated ivories.

Nanomaterials and its composites have become increasingly popular owing to their size-specific and unique properties as well as their promising breakthrough in the development of novel methods in medicine,^[1] biology,^[2] and for sensors.^[3] The synthesis of AuNPs in aqueous solution is still the general route. The most popular method for preparing AuNPs in water uses citrate to reduce HAuCl_4 under boiling conditions^[4] (Supporting Information, Section S1). Gold nanospheres were prepared in cetyltrimethylammonium bromide (CTAB).^[5] Therefore, diverse approaches have been developed to reduce Au^{III} salts in water using different ligands as colloid particle stabilizers.^[6] Stabilizers protect particles against aggregation and control their functional properties^[6,7] but are mostly toxic. Exchange of organic molecules modified on AuNPs with polyethylene glycol (PEG) is thus performed to prepare biocompatible PEG-stabilized AuNPs.^[8,9] Colla-

gen (Col), one of the most important and abundant structural proteins in the extracellular matrix has been widely used in biomedical and biomaterial applications.^[10,11] Gold NPs have been synthesized by photoreducing Col- HAuCl_4 complexes in solution^[12] using several approaches including wet chemistry for the creation of special nanostructures. Interestingly, AuNPs have been observed on ivory, a Col-based mineralized tissue, during the study of Egyptianizing ivory carvings dating back to the end of the 9th to the beginning of the 8th century BC from the Louvre collection that originated from Arslan Tash, Syria (Figure 1).^[13]



Figure 1. Optical images of the ivory carvings: a) stag (inv. no AO 11458, 125 × 50 mm², Al_EI_AT Louv17) and b) Horus birth (inv. no AO 11465, 82 × 83 mm², Al_EI_AT_Louv19), both kept in the Louvre museum, Paris.

Non-invasive micro-proton-induced X-ray Emission (PIXE) has revealed the nature of the purple stains observed on the ivory carving surface as pure gold (Figure 2a; Supporting Information, Section S2, Table S2-1). The presence of AuNPs in the purple stains on ivory was shown by VIS spectroscopy (Figure 2b; Supporting Information, Section S3, Figure S3-2) and X-ray diffraction (Figure S3-1).^[14] However, the formation process is not fully understood.

Ivory is a material with a high specific surface area because of the presence of nanosized carbonated hydroxyapatite crystals (HAP) and Col that is highly functionalized by OH groups.^[15] It seems a well-adapted support for AuNP

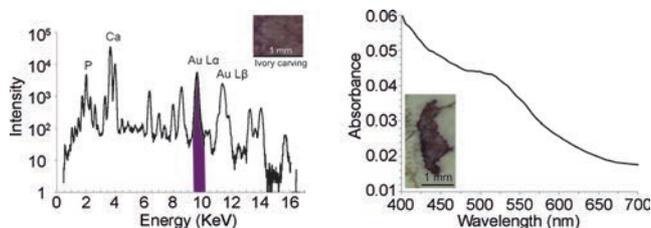


Figure 2. Purple stain analysis on the rumen of the stag from the Louvre: a) micro-PIXE spectrum indicating the presence of Au and b) Vis spectrum showing the typical absorption edge around 525 nm of AuNPs owing to plasmon resonance, giving rise to the purple color.

[*] E. Apchain, M. Albéric, Dr. I. Reiche^[†]
 Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS)
 UMR 8220 CNRS, Sorbonne Universités—UPMC University Paris VI
 75005 Paris (France)
 E-mail: ina.reiche@upmc.fr

Homepage: <http://www.umr-lams.fr/spip.php?article35>

Dr. J. Spadavecchia
 Laboratoire de réactivité de surface (LRS), UMR 7197 CNRS,
 Sorbonne Universités—UPMC University Paris VI
 75005 Paris (France)

E. Fontan
 Département des Antiquités Orientales, Musée du Louvre
 75001 Paris (France)

[†] Present address: Rathgen Research Laboratory—National Museums in Berlin—Prussian Cultural Heritage Foundation, 14059 Berlin (Germany)
 E-mail: i.reiche@smb.spk-berlin.de

[**] This work was supported by a PhD grant to M.A. by the ED388 of the University Paris VI (UPMC). We acknowledge the AGLAE team at C2RMF in Paris for their support during the micro-PIXE analyses.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201403567>.

growth. However, additional chemicals are needed to form and stabilize AuNPs.^[16] Therefore, we intend first to synthesize hybrid AuNPs using a “simple” method with different capping materials (CTAB, Col, PEG, HAP) and study the effect of competition between capping agents on the growth process. Second, we search for a formation mechanism of AuNPs as observed as purple stains on the surface of ancient ivories.

Four routes were successfully employed using HAuCl₄ reduction: 1) Coating with Col in acetic acid (AA); 2) HAP was added to the synthesis of Col-Hybrid-AuNPs; 3) synthesis of Col-PEG-AuNPs in the presence of Col and PEG-diacid using sodium borohydride (NaBH₄) as a reducing agent; and 4) because the synthesis of Col-CTAB-AuNPs by mixing Col and CTAB solutions and then reducing HAuCl₄ by sodium borohydride (NaBH₄) was unsuccessful, which was probably due to a competition between Col and CTAB micelles, the reagent order was varied: HAuCl₄ reduction with NaBH₄ in the presence of CTAB produced Au seeds at room temperature (RT) and Col was added at the end.

As shown by UV/Vis absorption spectra AuNPs exhibit a surface plasmon band at 530 nm (Supporting Information, Section S4). The slow shift of the band position depends on the ratio of the Au salt and capping materials during the reaction processes. Collagen and PEG are used as stabilizing polymers because the dispersed solutions are due to the formation of coordination bands between Au ions and the amine or carboxylic groups, respectively. This chelation evenly dispersed Au ions, which reduced form dispersed AuNPs of uniform size.

Polarization modulation IR reflection adsorption spectroscopy (PM-IRRAS) characterized the formation of Col-Hyb-AuNPs after deposition on planar Au surface. The IR spectra of Col-AuNPs and Col-HAP-AuNPs were described previously.^[17] Our results are in agreement with these findings (Figure 3, curve 1; Supporting Information, Section S5). Collagen that offers steric protection owing to the bulkiness of the protein stabilizes AuNPs, so they have free surfaces available for interaction with external species. The PM-IRRAS spectrum is modified (Figure 3, curve 2) and confirms the formation of Col-HAP-AuNPs (Figure 4).

Col-PEG-AuNPs show a characteristic IR spectrum (Figure 3, curve 3) that confirms the growth success of hybrid AuNPs. The presence of these bands clearly shows the presence of organic ligands in the PEG-AuNPs, and in particular “free” acid functions that can be later involved in covalent links with proteins or other amino groups in proteins.

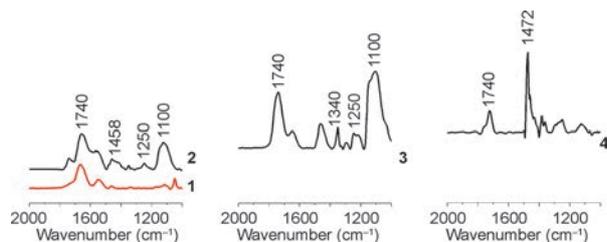


Figure 3. PM-IRRAS spectra of 1) Col-, 2) Col-HAP-, 3) Col-PEG-, and 4) Col-CTAB-AuNPs.

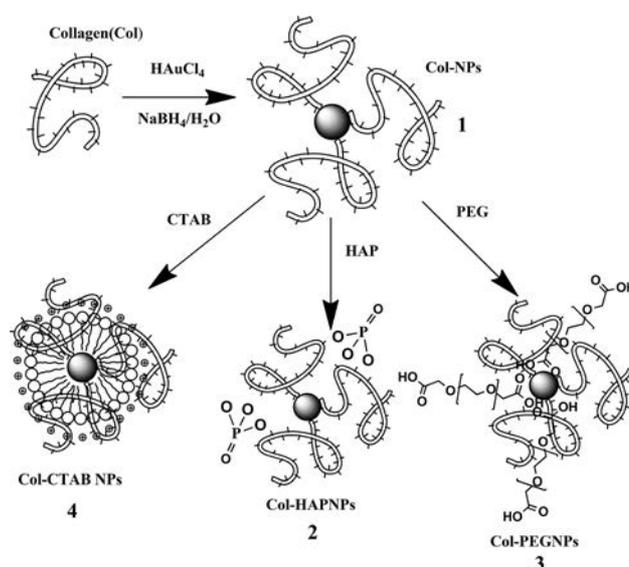


Figure 4. Representation of Col-Hyb-AuNPs.

The IR spectrum of Col-CTAB-AuNPs (Figure 3, curve 4) also confirms the formation of Col hybrid AuNPs (Figure 4).

Collagen-AuNPs (**1**) have increased stability in aqueous and biological media.^[18–20] Collagen controls the shape and size of AuNPs^[12] and acts as an effective template for their assembly adjusting pH, temperature, and concentration in solution^[21,22] (Figure 4). When Col was introduced in the HAuCl₄ solution, the positively charged Col chains show strong electrostatic interaction with negatively charged AuCl₄[−] ions forming a Col-AuCl₄[−] complex that play a crucial role in the NP growth process.^[17] The addition of AA increases the reduction kinetics by Au ion complexation.^[12]

Transmission electron micrographs (TEM) allowed the determination of the Col-AuNP size distribution (Figure 5-1) on 200 NPs to be of 2 ± 0.7 nm. Upon the addition of HAP solution to the Col-Au dispersion, the Ca²⁺ is trapped within the gap region near the carboxylic group, which serves as a crystal nucleation point. In other studies,^[17,23] the addition of HAP to the Col-Au dispersion forms quarter-moon-like platelet structures on the basis of intertwined peptide chains.^[23,24] In our case, the addition of HAP during Col-NP growth did not modify the final shape and size of the obtained hybrid Col-HAP-AuNPs (**2**), confirming a good dispersion (Figure 5-2).

We have synthesized spherical PEG-AuNPs with uniform size distribution by a one-step synthesis using a non-toxic stabilizer.^[9] Other authors have reported the AuNP growth mechanism in the presence of poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethylene oxide) block copolymers by varying temperature and solvent quality.^[25] These block copolymers form cavities with pseudo-crown ether structure that can bind metal ions. Reduction of bound AuCl₄[−] ions can proceed by oxidation of the oxyethylene and oxypropylene segments by the metal center. In the present study, the AuNP formation from AuCl₄[−] includes the following main steps (Figure 6): 1) Formation of Col-PEG diacid mixture by electrostatic interaction; 2) initial reduction of metal ions

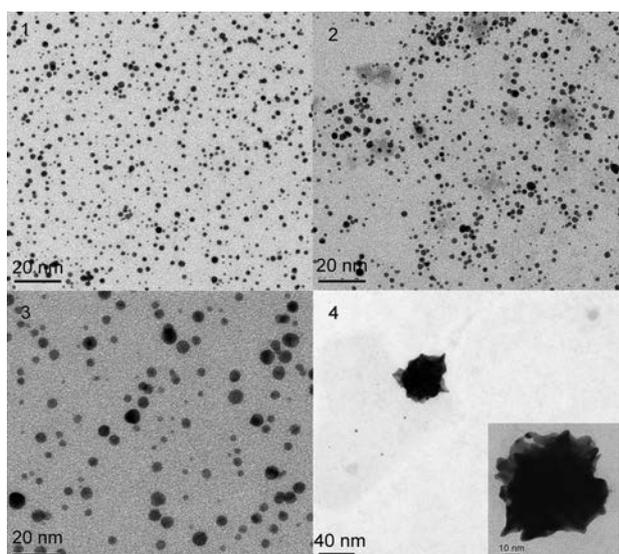


Figure 5. Electron micrographs of synthetic AuNPs (1–4).

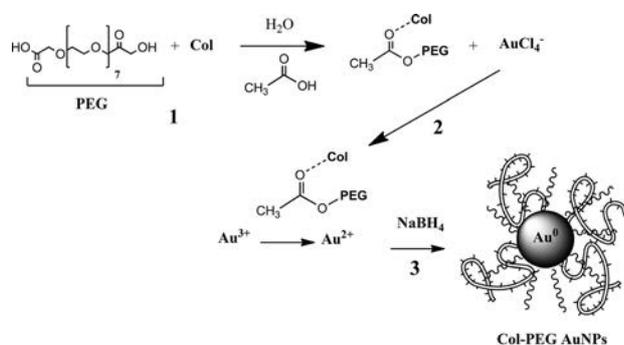
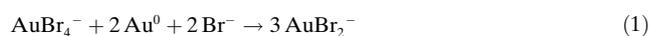


Figure 6. Col-PEG-AuNP reaction during nucleation.

facilitated by Col in acetic aqueous solutions and dicarboxylic acid-terminated PEG to form Au clusters; 3) adsorption of Col-PEG diacid molecules on Au clusters and reduction of metal ions in that vicinity; and 4) growth of AuNPs with some of faceted shape and colloidal stabilization by molecules of PEG polymers (3).

Attractive ion–dipole interactions versus repulsive interactions that are due to hydrophobicity between AuCl_4^- ions and a mixture of Col-PEG diacid molecules are important for controlling the competition on the Au seed surface during the NP growth process. TEM micrographs of Col-PEG-AuNPs show a good dispersion of NPs with an average size of 8 ± 0.7 nm (Figure 5-3).

In the synthesis of Col-CTAB-AuNPs (4), adding Col changed the color from red to brown and formed snowflake-like NPs of 40 ± 0.7 nm size (Figure 5-4). In a typical AuNP synthesis, Au^{3+} and Au^+ ions form complexes with Br^- of CTAB as follows:



The value of the equilibrium constant is 4.92×10^{-6} ,^[5] which indicates that Au^+ ions have a strong tendency to

disproportionate in aqueous phase without appropriate ligands. As reported earlier, the extraordinarily strong binding of AuBr_2^- to the positive CTA⁺ head group could stabilize the Au^+ species in aqueous solution. This is due to the cooperative effect of micelles and Br^- , which favors the emergence of soluble Au^+ ions. At the beginning, a small part of Au^+ disproportionate to Au^{3+} and Au^0 species, where the complexation between Au^{3+} and Br^- in the presence of CTAB micelles resulted in the appearance of yellowish-red solution. Collagen and CTAB compete during the synthetic process owing to a higher collision rate of CTAB-Au micelles than that of Col-Au. Consequently, the addition of Col after HAuCl_4 reduction increases the reduction power due to the presence of AA in the solution. This effect is responsible for the change in the final NP shape due to a probable deposition of Col molecules onto Au facet [110].

Collagen can thus be the stabilizer for the AuNP formation under ambient burial conditions of archaeological ivories. It is either arising from the organic fraction of the ivory material or from the fish glue that is rich in collagen (86–93%) obtained from the membrane of the swim bladder of certain species of fish, such as sturgeon, that is used to stick the thin gold foils on the ivory. It is known that fish glue has been used in Mesopotamia and Egypt as early as 3500 years ago and was made by melting over fire and then applying with a brush. Soil constituents slowly dissolve Au foil parts that cause the possible formation of AuCl_4^- ions during the burial time. Because Col is present at the early ivory burial stage, NPs can be formed in a similar above-mentioned process. During diagenesis, Col is degraded, but the NPs can be deposited on the mineral ivory surface, basically HAP, giving rise to the observed purple stains. The mineral phase is preserved in archaeological ivory, in contrast to Col. Even after long-term burial, it can play a supporting role (Figure 7). Today, this finding allows the definition of a new authentication criterion of formerly gilded archaeological ivory sculptures that are very difficult to prove in a non-invasive way.¹⁴C dating on the ivory requiring sample would be problematic because of the possible re-use of ancient ivory. This new marker could be applied to further precious objects coming from similar contexts, such as from Greece, Mesopotamia, or Egypt.

Experimental Section

HAuCl_4 , CTAB, NaBH_4 , AgNO_3 , AA, PEG-600 diacid, and ethanol (Normapur 99%) were purchased from Sigma Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France), Col as genuine rabbit skin glue plates (no. 63052) from Kremer Pigmente GmbH & Co, KG Aichstetten, Germany, and HAP as bone meal reference material (NIST 1486) were from NIST Gatherburg, MD20899, USA. All chemicals were used as such in Milli Q water. For the description of Col Hyb Au NP syntheses, see the Supporting Information, Section S6.

UV/Vis absorption spectroscopy was performed using a double-beam Varian Cary 500 UV/Vis spectrophotometer for the synthetic samples. PEG-AuNP spectra were recorded between 300–980 nm. The archaeological ivories were measured with a StellarNetInc EPP 2000C apparatus between 400–700 nm. Transmission electron microscopy was performed on a JEOL JEM 1011 microscope operating at 100 KV. The micrographs were taken after separating the surfactant from the metal particles by centrifugation. Typically

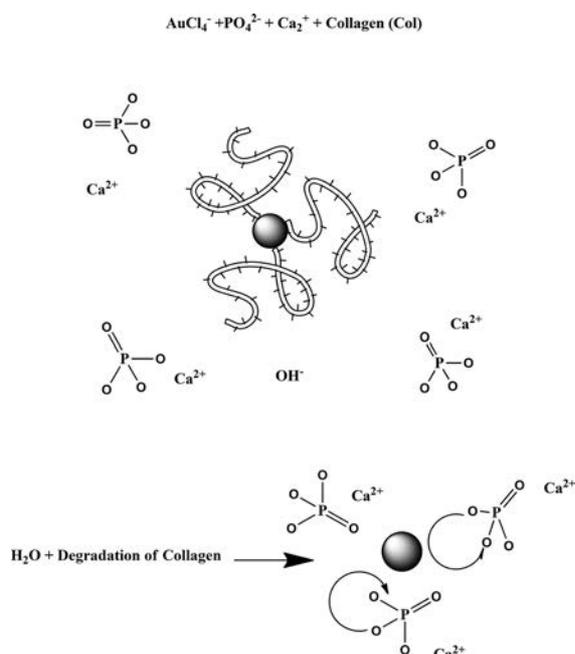


Figure 7. AuNP formation on archaeological ivory: HAP-AuNPs.

1 mL of the sample was centrifuged for 26 min at 15000 r min^{-1} . The upper part of the colorless solution was removed and the solid portion re-dispersed in 1 mL of H_2O . 2 μL of this suspension was placed on a C-coated Cu grid and dried at RT. PM-IRRAS spectra were recorded on a Thermo Nexus spectrometer. The external beam was focused on the sample with a mirror at an incident angle of 80° . A ZnSe grid polarizer and a ZnSe photoelastic modulator, modulating the beam between p- and s-polarizations (HINDS Instruments, PEM 90, modulation frequency = 37 kHz), were placed prior to the sample. The light reflected at the sample was then focused onto an N_2 -cooled MCT detector. Spectra were recorded as the sum of 128 scans with 8-cm^{-1} resolution. The external micro-PIXE analyses^[26] were performed on a 2 MV tandem accelerator AGLAE (C2RMF, Paris) using a 3 MeV proton beam under He atmosphere using the conditions described in Pichon et al.^[27] Quantitative analyses were performed with GUPIXWIN V2.1 by the pivot element method.^[28]

Received: March 27, 2014

Published online: ■■■■■, ■■■■■

Keywords: archaeology · collagen · gold · hybrid nanoparticles · ivory

- [1] M. S. Yavuz, Y. Cheng, J. Chen, C. M. Cobley, Q. Zhang, M. Rycenga, J. Xie, C. Kim, K. H. Song, A. G. Schwartz, L. V. Wang, Y. Xia, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 935–939.

- [2] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3352–3366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3280–3294.
- [3] E. E. Bedford, J. Spadavecchia, C.-M. Pradier, F. X. Gu, *Macromol. Biosci.* **2012**, 12, 724–739.
- [4] C. Li, D. Li, G. Wan, J. Xu, W. Hou, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, 6, 1–10.
- [5] C. Li, F. Fan, B. Yin, L. Chen, T. Ganguly, Z. Tian, *Nano Res.* **2013**, 6, 29–37.
- [6] Z. Huo, C.-k. Tsung, W. Huang, X. Zhang, P. Yang, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2041–2044.
- [7] N. Li, P. Zhao, D. Astruc, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 1784–1818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1756–1789.
- [8] T. L. Doane, Y. Cheng, A. Babar, R. J. Hill, C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15624–15631.
- [9] J. Spadavecchia, R. Perumal, A. Barras, J. Lyskawa, P. Woisel, W. Laure, C.-M. Pradier, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Analyst* **2014**, 139, 157–164.
- [10] J. Vuola, H. Göransson, T. Böhling, S. Asko-Seljavaara, *Biomaterials* **1996**, 17, 1761–1766.
- [11] X. Duan, H. Sheardown, *Biomaterials* **2006**, 27, 4608–4617.
- [12] G. Wei, L. Wang, L. Sun, Y. Song, Y. Sun, C. Guo, T. Yang, Z. Li, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1976–1982.
- [13] E. Fontan, I. Reiche, *ArcheoSciences* **2011**, 35, 283–295.
- [14] I. Reiche, K. Müller, M. Albéric, O. U. Scharf, A. Wähning, A. Bjeoumikhov, M. Radtke, R. Simon, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 5857–5866.
- [15] M. Albéric, K. Müller, E. Fontan, G. Affanni, C. Pacheco, L. Pichon, Q. Lemasson, B. Moignard, I. Reiche, submitted.
- [16] E. Darque-Ceretti, E. Felder, M. Aucouturier, *Rev. Mater.* **2011**, 16, 540–559.
- [17] S. Aryal, K. C. Remant Bahadur, S. R. Bhattarai, P. Prabu, H. Y. Kim, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 4642–4648.
- [18] J. Manson, D. Kumar, B. J. Meenan, D. Dixon, *Gold Bull.* **2011**, 44, 99–105.
- [19] K. Rahme, L. Chen, R. G. Hobbs, M. A. Morris, C. O’Driscoll, J. D. Holmes, *RSC Adv.* **2013**, 3, 6085–6094.
- [20] M. Liu, B. Thierry, *Langmuir* **2012**, 28, 15634–15642.
- [21] G. Falini, S. Fermani, E. Foresti, B. Parma, K. Rubini, M. C. Sidoti, N. Roveri, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2297–2302.
- [22] V. A. Sinani, D. S. Koktysh, B.-G. Yun, R. L. Matts, T. C. Pappas, M. Motamedi, S. N. Thomas, N. A. Kotov, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1177–1182.
- [23] J. Tao, H. Pan, J. Wang, J. Wu, B. Wang, X. Xu, R. Tang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14929–14933.
- [24] R. Z. Kramer, M. G. Venugopal, J. Bella, P. Mayville, B. Brodsky, H. M. Berman, *J. Mol. Biol.* **2000**, 301, 1191–1205.
- [25] T. Sakai, P. Alexandridis, *Langmuir* **2005**, 21, 8019–8025.
- [26] T. Calligaro, Y. Coquinot, L. Pichon, B. Moignard, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2011**, 269, 2364–2372.
- [27] L. Pichon, B. Moignard, Q. Lemasson, C. Pacheco, P. Walter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2014**, 318, 27–31.
- [28] L. Campbell, N. I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnicks, J. A. Maxwell, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2010**, 268, 3356–3363.

Conclusions générales

L'ivoire d'éléphant présente de nombreuses qualités (dureté, souplesse, brillance) permettant à l'homme de façonner des objets d'art à forte valeur esthétique. Marqueurs de prestige et de richesse, les artefacts en ivoire ont occupé une place particulière parmi les cultures matérielles des sociétés anciennes. Sujets aux processus de diagenèse, leur aspect originel peut être fortement altéré. La restitution des techniques artistiques, telles que la polychromie ou la dorure, est cependant essentielle à la compréhension des artefacts. Jusqu'alors très prisé pour les qualités esthétiques évoquées, l'ivoire fait aujourd'hui l'objet d'un intérêt renouvelé. En effet ce matériau, adapté aux usages variés qu'en fait l'animal, se caractérise par une ultrastructure complexe, responsable de propriétés mécaniques intéressantes lui permettant de résister et durer dans le temps. Il présente de ce fait un fort potentiel pour la recherche de nouveaux matériaux bio-inspirés. Des champs disciplinaires aussi divers que la biologie, les sciences des matériaux, la chimie, la physique et l'histoire des techniques ont ainsi été convoqués afin de mener cette étude. Cette interdisciplinarité s'est révélée essentielle au développement des approches présentées dans le cadre de cette thèse. L'étude chimique et structurale de l'ivoire d'éléphant, contemporain et ancien, a ainsi été réalisée en employant des protocoles analytiques complémentaires et adaptés aux questionnements abordés ainsi qu'aux contraintes inhérentes aux objets du patrimoine.

L'ivoire moderne a été étudié par une approche multi-analytique inspirée du domaine du biomédical faisant intervenir la microscopie (MOLP et MEB), des méthodes structurales (DRX, SAXS) et chimiques (PIXE/RBS-EBS). L'objectif était d'apporter de nouvelles connaissances sur l'ivoire d'éléphant en tant que matériau biologique, en considérant la complexité de sa structure, de la macro- à la nano-échelle, et sa composition chimique. Cette dernière régit les phénomènes de formation du tissu osseux tout au long de la vie de l'éléphant. Cette étude poussée nous a permis d'identifier des marqueurs chimiques et structuraux de l'ivoire moderne que nous avons pu comparer à ceux des ivoires archéologiques des Poulins afin de caractériser, par la même approche analytique, les phénomènes de diagenèse précoce en milieu marin. L'étude des processus diagénétiques est essentielle pour révéler le réel potentiel informatif des objets archéologiques. En effet, ces derniers s'altèrent au cours du temps et les informations qu'ils contiennent sont modifiées ou même perdues. C'est le cas des objets d'art en ivoire d'Arslan Tash (Syrie, 800 av. J.-C.), qui ont perdu toutes traces d'ancienne polychromie et de dorure et ne présentent plus que des surfaces altérées parsemés de fissures, de craquelures et de colorations qui sont signes des effets du temps sur ces objets. La connaissance de la composition chimique et de la structure de l'ivoire moderne ainsi que la compréhension des phénomènes de diagenèse de l'ivoire, nous a permis d'identifier la nature des altérations de surface des objets et de les attribuer à la

présence d'ancienne polychromie et de dorure. Par la détermination de la nature et de l'emplacement de ces dernières l'aspect d'origine des objets a pu être restitué grâce à des méthodes totalement non-invasives faisant intervenir des techniques d'imagerie de haute résolution.

1. Etude de l'ivoire d'éléphant moderne

Les processus de minéralisation et de maturation de l'ivoire d'éléphant moderne ont tout d'abord été étudiés par la mesure des distributions spatiales de la composition chimique et des paramètres structuraux.

La phase résultant des premiers stades de minéralisation de l'ivoire d'éléphant est un phosphate de calcium non-stœchiométrique déficient en Ca, riche en Mg jusqu'à 5 % massique. Une première phase d'HAP pure est tout d'abord formée dans un milieu pauvre en magnésium puis les concentrations en magnésium augmentent menant aux substitutions du magnésium au calcium. Le magnésium de l'ivoire d'éléphant semble être incorporé au réseau d'HAP. Les mécanismes de régulation de la composition chimique contrôlés par l'organisme sont à l'origine des variations locales périodiques des concentrations finales en Ca, P et Mg au cours de la croissance de l'ivoire. Trois phénomènes de maturation de l'ivoire et interdépendants les uns des autres ont été identifiés : l'enrichissement en Ca, l'appauvrissement en P et l'appauvrissement en Mg. Les échanges massiques entre les ions ont pu être quantifiés. La composition chimique contrôle l'épaisseur des particules d'HAP à deux niveaux : lors des processus de minéralisation, ainsi que pendant la maturation de l'ivoire. Des quantités importantes en Ca sont responsables de cristaux d'HAP épais alors que des concentrations en Mg et P élevées sont à l'origine d'épaisseurs moindres.

Nous nous sommes ensuite intéressés en détail à la microstructure en 3D de l'ivoire d'éléphant moderne résultant de ces phénomènes de formation. Le bilan bibliographique effectué a montré certaines lacunes dans la connaissance de l'organisation en 3D de l'ivoire d'éléphant. Nous avons tenté de les combler. L'étude en 3D a ainsi permis de préciser l'organisation du réseau de fibres de collagène minéralisées (MCF) et de l'arrangement tubulaire.

Les résultats obtenus suggèrent l'existence de deux systèmes régissant l'organisation des MCF : un pour la dentine extérieure et un autre pour la dentine centrale. Au sein de la dentine extérieure, les MCF présentent une structure radiale autour de l'axe de la dentine en formant un angle de 40° par rapport à la tangente au ciment. Pour la dentine centrale, les MCF sont orientées le long de l'axe de la dentine avec des inclinaisons de 10° progressives et périodiques, formant de plus une structure de type « rotated-plywood » dont l'axe de rotation

est perpendiculaire à l'axe de la défense. Cependant, cette orientation principale ne permet pas d'expliquer le motif de Schreger. Ce sont les orientations secondaires des MCF qui en sont à l'origine. Les parties claires du motif de Schreger présentent plusieurs orientations de MCF et sont donc moins bien organisées que les parties sombres qui ne présentent qu'une seule orientation.

Des tubules hélicoïdaux radiaux et inclinés par rapport à l'axe de la défense, en direction de la pointe, ont été mis en évidence. Leur arrangement témoigne du mouvement des odontoblastes lors de la formation de l'ivoire. Ces trajets particuliers contribuent à la croissance conique de l'ivoire d'éléphant.

L'étude des caractéristiques structurales du matériau, telles que l'épaisseur des particules d'HAP et l'organisation des MCF nous a permis de progresser quant à la compréhension des relations entre la structure de l'ivoire et la fonction des défenses. L'épaisseur des cristaux d'HAP, particulièrement faible, distingue l'ivoire des autres matériaux osseux. Ceci lui fait acquérir une grande résistance à la déformation plastique. Du fait du gradient décroissant de l'épaisseur des particules d'HAP du ciment vers la pulpe, l'ivoire d'éléphant présente une dentine intérieure à la fois dure et élastique et une dentine extérieure plus molle et plus rigide. De plus, ce gradient décroissant de l'épaisseur des cristaux d'HAP ainsi que l'organisation de type « rotated-plywood » des MCF permettent de bloquer la propagation des fissures dans l'ivoire. Grâce à l'orientation préférentielle des MCF le long de l'axe de la défense dans la dentine médiane, les défenses d'éléphant bénéficient d'une résistance particulière aux contraintes perpendiculaires à leur axe. De plus, une « couche protectrice » de MCF d'orientation radiale semble entourer les MCF axiales. Finalement, nous avons montré que, malgré la maturation de l'ivoire, les compositions chimiques locales restent assez hétérogènes, ce qui permettrait au matériau d'être résistant dans le temps. Les études réalisées soulignent une adéquation forte entre les caractéristiques structurales et chimiques du matériau, et l'usage que font les éléphants de leurs défenses.

Finalement, des critères relatifs à l'identification des espèces d'éléphant ont été proposés. Ceux-ci reposent sur l'examen des marqueurs morphologiques macroscopiques que sont les courbures des défenses, les angles de Schreger et les taux d'incrémentation annuelle de l'ivoire. Sur la base des critères établis, nous pouvons supposer que les trois défenses à notre disposition sont issues d'éléphants d'Afrique. La méthodologie employée a de plus permis de distinguer les éléphants d'Afrique de forêt de ceux de savane. Les défenses issues des premiers présenteraient des taux de croissance annuelle et des vitesses de l'augmentation de la cristallinité plus faibles que celles des seconds. Les taux de minéralisation d'un point de vue des marqueurs chimiques (Ca+Mg) semblent très similaires d'une espèce à l'autre. Cette démarche doit cependant être pleinement validée par des analyses ADN.

2. Etude de la diagenèse précoce en milieu marin

Bénéficiant des conclusions tirées de l'étude de l'ivoire d'éléphant moderne employé en guise d'analogie, nous avons appliqué la même approche analytique à l'étude des ivoires archéologiques des Poulins. La diagenèse précoce des défenses d'éléphant en milieu marin a fait l'objet de notre deuxième axe de recherche.

Les trois défenses du site sous-marin des Poulins sont relativement bien conservées, au terme d'un enfouissement d'environ 300 ans. En effet, les rapports massiques moyens Ca/P de 1,9 de l'ivoire des défenses des Poulins sont plus faibles que ceux observés pour les matériaux osseux ayant séjourné dans la mer méditerranée pour une durée similaire (Arnaud *et al.* 1978). Ainsi, les ivoires archéologiques des Poulins semblent moins sujets aux carbonatations. Les épaisseurs des particules d'HAP de l'ivoire des Poulins augmentent plus que celles d'ossements datant de 3000 ans d'un milieu lacustre tel que le lac Chalain (Reiche *et al.* 2011). Ainsi, l'augmentation de la cristallinité des cristaux d'HAP apparaît plus importante dans un milieu marin assez turbulent que dans un milieu lacustre calme.

Les mécanismes physico-chimiques intervenant dans les phénomènes de diagenèse ont ensuite été mis en évidence. Ils concernent principalement les adsorptions d'ions du milieu extérieur à la surface des défenses, des échanges entre ions exogènes et endogènes de l'ivoire, et de l'augmentation de la cristallinité de la dentine. Une séquence diagénétique a pu être proposée pour les défenses du site des Poulins. Les stades d'avancement des phénomènes de diagenèse ont été évalués par l'étude des variations structurales et chimiques de la surface des défenses et de la dentine du cément à la pulpe mais aussi grâce à la nature homogène ou hétérogène de ces variations. Bien que localisées dans le même environnement diagénétique, les trois défenses du site des Poulins présentent des états d'altérations différents. Ces différences relèvent des conditions d'enfouissement locales variables d'une défense à l'autre.

Les analyses physico-chimiques de l'ivoire se sont révélées indispensables pour évaluer les différents états de préservation des défenses. En effet, un bon état de préservation macroscopique de la surface ne reflète pas forcément un bon état de conservation de la dentine à l'échelle moléculaire. Ainsi, ces analyses sont nécessaires pour statuer quelle défense pourrait faire l'objet d'analyses complémentaires telles que des analyses ADN ou des datations radiocarbone si nécessaire.

3. Restitutions de la polychromie et de la dorure d'origine des ivoires du Louvre et du BLM

Les outils analytiques non-invasifs mis en place : la méthode fluorescence X plein champ avec le rayonnement synchrotron et la méthode PIXE couplée à celle RBS-EBS, nous ont permis de répondre aux problématiques développées autour des objets.

Nous avons restitué l'aspect d'origine des ivoires de la collection du musée du Louvre et du BLM en mettant en évidence la palette de couleurs utilisée par les phéniciens pour la décoration des objets en ivoire. Les marqueurs chimiques que sont le Cu, le Pb et le Fe permettent de tracer la polychromie d'origine. Les couleurs identifiées pour les deux collections sont très similaires : le bleu et le vert égyptiens (Cu), avec des teintes plus ou moins claires (Pb), ainsi que le rouge et l'orange (Fe). Nous supposons alors que les deux collections ont été fabriquées dans le même atelier d'artisans près de Damas.

La technique de la dorure a également été identifiée pour les objets du musée du Louvre. Elle consiste en l'apposition d'une feuille d'or de 2 μm d'épaisseur directement sur la surface de l'objet en ivoire, puis d'une éventuelle application d'un vernis (ou d'une cire) riche en carbone sur la feuille d'or.

Finalement, les altérations de surface macroscopiques et chimiques de l'ivoire liées aux anciennes décorations, ainsi que la composition des sédiments du site d'enfouissement, sont les mêmes pour les deux collections. Par conséquent, les ivoires sont considérés provenir du même site archéologique, celui d'Arslan Tash.

Perspectives

A la suite de ces recherches, plusieurs perspectives peuvent être mises en avant dont certaines présentent déjà des résultats préliminaires intéressants.

Plusieurs caractéristiques de la microstructure 3D de l'ivoire moderne restent à être précisées. Il s'agit en premier lieu de déterminer le type de chiralité (droite ou gauche) de l'hélice formée par les odontoblastes lors de la croissance de la défense. Les analyses de microtomographie réalisées à BESSY à la ligne BAM devraient permettre de répondre à cette question. Les techniques hautement résolues permettant l'analyse de grands volumes apparaissent par ailleurs idéales pour l'étude 3D de la structure de l'ivoire des défenses d'éléphant. La microscopie électronique à balayage couplée à une sonde ionique focalisée figure par exemple parmi ces techniques analytiques. Cette méthode pourrait également être utilisée pour l'étude des défenses archéologiques pour évaluer le changement de la microstructure lors des phénomènes de diagenèse.

Le rôle du magnésium dans la formation de l'ivoire d'éléphant moderne et dans la diagenèse des ivoires archéologiques reste également à être précisé. Les analyses XANES/EXAFS, réalisées à BESSY à la ligne UE52-Multi-Colour-PES, devraient permettre de déterminer la spéciation du Mg dans l'ivoire d'éléphant. La place exacte du Mg dans le réseau d'HAP permettra de préciser les mécanismes d'incorporation du Mg dans l'ivoire d'éléphant moderne et de son lessivage dans l'ivoire archéologique.

Les variations des degrés de minéralisation de la dentine devraient être considérées pour interpréter au mieux nos données SAXS. Les degrés de minéralisation sont souvent hétérogènes dans les matériaux osseux. Dans notre cas, la dentine pérítubulaire est en général plus minéralisée que celle intertubulaire. Le recours à des techniques d'analyse telles que l'imagerie quantitative des électrons rétrodiffusées permettrait d'évaluer ces changements de densités minérales au sein de l'ivoire.

Les propriétés mécaniques de l'ivoire méritent de faire l'objet de nouveaux travaux. Des premiers tests de nanoindentation au MPICI ont été réalisés sur les défenses modernes et celles provenant des Poulins. Les premiers résultats ont montré que l'ivoire d'éléphant est un matériau plus souple que l'os et que des variations périodiques de la dureté et du module d'Young semblent être visibles le long des profils du ciment vers la pulpe.

Ces tests mécaniques ont également permis d'évaluer l'efficacité des premiers traitements de consolidation des ivoires des Poulins réalisés par Florent Duval sous la direction de Gilles

Chaumat au laboratoire ARC-Nucléart (CEA, Grenoble) dans le cadre de son master 2 de conservation-restauration des biens culturels (Paris I, Panthéon Sorbonne). Les ivoires consolidés ont été caractérisés structuralement (MEB) et chimiquement (PIXE/EBS) dans le cadre de cette thèse. Des traitements de consolidation à base d'acides gras aliphatiques semblent être prometteurs.

Finalement, des analyses ADN devraient être mises en œuvre sur les échantillons modernes, mais également sur ceux archéologiques présentant assez de collagène, pour distinguer les espèces d'éléphant.

Des perspectives de recherche peuvent également être mises en avant concernant la différenciation entre le bleu et le vert égyptiens qui pourrait être réalisée par des techniques permettant la spéciation chimique du cuivre. Celles-ci doivent toutefois être non-invasives.

Aucune trace de carbone liée à l'éventuelle utilisation de noir de carbone à la surface des objets n'a pas pu être détectée par EBS, ou même par spectrométrie Raman. Les zones analysées n'en présentaient peut-être pas ou les techniques d'analyse ne permettaient pas de les détecter. Le recours à d'autres méthodes pourrait être alors envisagé pour répondre aux questions subsistantes.

La détermination de la composition chimique des sédiments du sol du site d'Arslan Tash faciliterait la différenciation entre les traces de pigments et les traces de sédiments à la surface des objets.

Le vieillissement accéléré d'éprouvettes dorées dans des enceintes climatiques reproduisant au mieux les conditions environnementales du site d'Arslan Tash permettrait de former les nanoparticules d'or à la surface des objets à partir des feuilles d'or.

Des perspectives plus générales sur l'étude prometteuse des matériaux biologiques et archéologiques méritent d'être finalement développées. Ces matériaux sont très présents sur les sites archéologiques et ce sous différentes formes : des matières osseuses ou kératinisées au charbon de bois, en passant par les graines ou autres résidus végétaux.

Du fait de leur nature souvent biocomposite (une partie minérale et une organique), ces matériaux, parfois très anciens, ont été conservés jusqu'à nos jours. C'est leur organisation hiérarchique complexe et les phénomènes de diagénèse telles que la calcification ou la silicification, menant sur plusieurs milliers d'années à la formation de fossiles, qui les modifient et les rendent biorésistants. Bien que leur composition chimique et leur ultrastructure soient modifiées avec le temps, ces matériaux anciens sont parvenus jusqu'à

nous. Ils constituent des témoins à la fois des sociétés anciennes, mais également des phénomènes physico-chimiques ayant permis leur conservation.

Les résultats présentés dans ce mémoire contribuent à affiner notre perception des caractéristiques structurales et chimiques des matériaux biologiques archéologiques. Au vu de l'état actuel de la recherche sur ce sujet, ceux-ci pourraient être employés en guise d'analogues pour les études menées sur la durabilité des matériaux bio-inspirés, destinés à des applications biomédicales.

Références bibliographiques

- A**bevola, M., 2008. Schreger pattern analysis of *Mammuthus primigenius* tusk: analytical approach and utility. *Bulletin of Geosciences* 83, 225-232.
- Addadi, L., 2010. Role of magnesium ion in the stabilization of biorganic amorphous calcium carbonate: a structure-function investigation. *Chemistry of Materials* 22, 161-166.
- Affinni, G., 2009. Studi sulle collezioni di avori di Arslan Tash: collezioni ufficiali e private, metodi di studio e ricostruzione della produzione artigianale antica. Dottorato di ricerca in storia del patrimonio archeologico e artistico indirizzo in archeologia ciclo xxii.
- Affinni, G., 2010. The ivories of Arslan Tash: the study and publication project. VII^{ème} congrès international des études phéniciennes et puniques, 1-7.
- Affinni, G., 2012. New light (and colour) on the Arslan Tash ivories: studying 1st millenium BC ivories in Matthews, R., Curtis, J. (eds.), *Proceedings of the 7th International Congress on the Archaeology of the Ancient Near East (7 ICAANE)*, the British Museum and UCL, London, Wiesbaden 2, 193-208.
- Afifi, A. A. M., 2011. Analytical investigation of pigments, ground layer and media of cartonnage fragments from greek roman period. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 11, 91-98.
- Arnaud, G., Arnaud, S., Ascenzi, A., Bonucci, E., Graziani, G., 1978. On the problem of preservation of human bone in sea-water. *Journal of Human Evolution* 7, 409-420.
- Ascenzi, M. G., Ascenzi, A., Benvenuti, A., Burghammer, M., Panzavolta, S., Bigi, A., 2003. Structural differences between “dark” and “bright” isolated human osteonic lamellae. *Journal of structural Biology* 141, 22-33.
- Ascenzi, A., 1969. Microscopy and prehistoric bone. In *Science in Archaeology*, 2nd ed., Eds: D. Brothwell & E. Higgs, London: Thames and Hudson, 526-538.
- Avery, J. K., Visser, R. L., Knapp, D. E., 1961. The pattern of mineralization of enamel. *Journal of Dental Research* 40, 1004-1019.

Arnold, W. H., Gaengler, P., 2007. Quantitative analysis of the calcium and phosphorus content of developing and permanent human teeth. *Annals of Anatomy* 189, 183-190.

Balter, V., Reynard, B., 2008. Secondary ionization mass spectrometry imaging of dilute stable strontium labelling in dentin and enamel. *Bone* 42, 229-234.

Baize D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Éditions, Paris, 410.

Baud, C. A., Lacotte, D., 1984. Etude au microscope électronique à transmission de la colonisation bactérienne de l'os mort. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 298, 507-510.

Barbotteau, Y., Irigaray, J. L., Moretto, P., 2004. PIXE characterization of tissues surrounding metallic prostheses coated with biological glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 215, 214-222.

Barnes, I., Shapiro, B., Lister, A., Kuznetsova, T., Sher, A., Guthrie, D., Thomas, M. G., 2007. Genetic structure and extinction of the woolly mammoth *Mammuthus primigenius*. *Current Biology* 17, 1072-1075.

Bayer, G., Wiedemann, H. G., 1976. Le bleu égyptien, pigment synthétique de l'Antiquité examiné sous l'angle scientifique. *Bulletin Sandoz* 40, 19-40.

Beasley, D. G., Alves, L. C., Barberet, P., Bourret, S., Devèse, G., Gordillo, N., Michelet, C., Le Trequesser, Q., Marques, A. C., Sez nec, H., da Silva, R. C., 2014. A comparison of quantitative reconstruction techniques for PIXE-tomography analysis applied to biological samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 331, 248-252.

Bell, L. S., Boyde, A., Jones, S. J., 1991. Diagenetic alteration to teeth in situ illustrated by backscattered electron imaging. *Scanning* 13, 173-183.

Bell, L. S., Skinner, M. F., Jones, S. J., 1996. The speed of post mortem change to the human skeleton and its taphonomic significance. *Forensic Science International* 82, 129-140.

Bell, L. S., Elkerton, A., 2008. Unique marine taphonomy on human skeletal material recovered from the medieval warship Mary Rose. *International Journal of Osteoarchaeology*

18, 523-535.

Beniash, E., Traub, W., Veis, A., Weiner, S., 2000. A transmission electron microscope study using vitrified ice sections of predentin: structural changes in the dentin collagenous matrix prior to mineralization. *Journal of Structural Biology* 132, 212-225.

Berna, F., Matthews, A., Weiner, S., 2004. Solubilities of bone mineral from archaeological sites: the recrystallization window. *Journal of Archaeological Science* 31, 867-882.

Berthelot, M., 1906. *Archéologie et Histoire des Sciences*, Steinheil, Paris, Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, 49.

Bigi, A., Foresti, E., Gregorini, R., Ripamonti, A., Roveri, N., Shah, J. S., 1992. The role of magnesium on the structure of biological apatites. *Calcified Tissue International* 50, 439-444.

Bigi, A., Falini, E., Gazzano, M., Ripamonti, A., Roveri, N., 1993. Magnesium influence on hydroxyapatite crystallization. *Journal of Inorganic Biochemistry* 49, 69-78.

Bocherens, H., Tresset, A., Wiedemann, F., Giligny, F., Lafage, F., Lanchon, Y., Mariotti, A., 1997. Bone diagenetic evolution in two French Neolithic sites, *Bulletin de la Société Géologique de France* 168, 555-564.

Bouabid, R., Badraoui, M., 1994. Analyse quantitative des minéraux argileux des sols par la méthode des bilans chimiques associée à la diffraction des rayons X. *Homme, terre et eaux* 94, 57-69.

Bouligand, Y., 1972. Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases. *Tissue and cell* 4, 189-217.

Boyde, A., Jones, S. J., 1983. Backscattered Electron Imaging of Dental Tissues. *Anatomy and Embryology* 168, 211-226.

Bracci, B., Torricelli, P., Panzavolta, S., Boanini, E., Giardino, R., Bigi, A., 2009. Effect of Mg^{2+} , Sr^{2+} , and Mn^{2+} on the chemico-physical and in vitro biological properties of calcium phosphate biomimetic coatings. *Journal of Inorganic Biochemistry* 103, 1666-1674.

Butler, W. T., 1984. Dentin collagen: Chemical structure and role in mineralization. In *Dentin and Dentinogenesis II*, Eds : Linde, A., CRC Press, Boca Raton, FL, 37-53.

Cahill, T. A., 1980. Proton microprobes and particle induced X-ray analytical systems.

Annual Revue of Nuclear Particle Science 30, 211-252.

Calligaro, T., Coquinot, Y., Pichon, L., Pierrat-Bonnefois, G., de Campos, P., Re, A., Angelici, D., 2014. Characterization of the lapis lazuli from the Egyptian treasure of Tôd na dits alteration using external μ -PIXE and μ -IBIL. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 318, 139-144.

Campbell, L., Boyd, N. I., Grassi, N., Bonnicksen, P., Maxwell, J. A., 2010. The Guelph PIXE software package IV. Nuclear Instruments and Methods B 268, 3356-3363.

Caubet, A., Poplin, F., 1987. Les objets de matière dure animale. Etude du matériau. In Ras Shamra-Ugarit III : Le centre de la ville (38^e-44^e campagnes, 1978-1984), Eds: Yon, M., Paris, 249-272.

Caubet, A., Poplin, F., 1992. La place des ivoires d'Ougarit dans la production du proche orient ancien. In Ivory in Greece and the Eastern Mediterranean from the Bronze Age to the Hellenistic Period, Eds: Fitton, J. L., BM Occasional Paper 85, London, 91-100.

Caubet, A., 1993. Les ivoires de Samarie, Le Monde de la Bible 80, 28-33.

Caubet, A., 2008. Ivory, shell and bone. In Beyond Babylon, Art, Trade, and Diplomacy in the Second Millennium B. C., Eds: Aruz, J., Benzel, K., Evans, J. M., 406-418.

Cascio, A. Lévy, J., 2005. Dossier d'étude et de restauration. Département des Antiquités Orientales du Dignitaire. Rapport du Musée du Louvre.

Cecchini, S. M., Venturi, F., 2011. A sounding at Arslan Tash. Re-visiting the 'Bâtiment aux ivoires'. Special issue documenting the annual excavation reports concerning the archaeological activities in Syria of 2009, 143-158.

Cerling, T. E., Wittemyer, G., Ehleringer, J. R., Remien, C. H., Douglas-Halmilton, I., 2009. History of animals using isotope records (HAIR) : a 6-year dietary history of one family of African elephants. Proceedings of the National Academy of Science 106, 8093-8100.

Chadefaux, C., Le Hô, A. S., Bellot-Gurlet, L., Reiche I., 2008. Micro-ATR-FT-IR and

micro-FT-Raman studies on archaeological bone materials from the lake site of Chalain (France). Proceedings IRUG 8.

Charlet, L., Peaudecerf, A., Van Cappelen, P., Reiche, I., Chapron, Y., 2006. Surface complexation of zinc cation with hydroxyapatite, molecular dynamics and surface durability. *Interface Science and Technology* 11, 301–323.

Chen, P. Y., Stokes, A. G., McKittrick, J., 2009. Comparison of the structure and mechanical properties of bovine femur bone and antler of the North American elk (*Cervus elaphus canadensis*). *Acta Biomaterialia* 5, 693-706.

Chowdhary, N., Reddy, V. V., 2012. Dentin comparison in primary and permanent molars under transmitted and polarised light microscopy: An in vitro study. *Journal of India Society of Pedodontics and Preventive dentistry* 28, 167-172.

Christensen, M. C., 1995. Analysis of mineral salts from monuments by infrared spectroscopy. In *The Royal Danish Academy of Fine Arts, School of Conservation, Copenhagen, Denmark, Post-prints*, 93-100.

Christoffersen, J., Christoffersen, M. R., 1981. Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite- IV. The effect of some biologically important inhibitors. *Journal of Crystal Growth* 53, 42-54.

Christoffersen, J., Landis, W. J., 1991. A contribution with review to the description of mineralization of bone and other calcified tissues in vivo. *Anatomical Record* 230, 435-450.

Christoffersen, J., Christoffersen, M. R., Kolthoff, N., Bärenholdt, O., 1997. Effects of strontium ions on growth and dissolution of hydroxyapatite and on bone mineral detection. *Bone* 20, 47-54.

Clark, J. I., 2004. Order and disorder in the transparent media of the eye. *Experimental Eye Research* 78, 427- 432.

Codron, J., 2008. Perspectives on African Elephant *Loxodonta africana* (Blumenbach 1797) feeding ecology from a multi-decadal record, Chap 5 : Structure and growth of elephant Ivory. Doctor of Philosophy In the department of Archaeology Faculty of Science University of Cape Town, 115-145.

Codron, J., Codron, D., Sponheimer, M., Kirkman, K., Duffy, K. J., Raubenheimer, E. J.,

Mélice, J. L., Grant, R., Clauss, M., Lee-Thorp, J. A., 2012. Stable isotope series from elephant ivory reveal lifetime histories of a true dietary generalist. *Proceedings of the Royal Biological sciences / The Royal Society* 279, 2433-2441.

Collins, M. J., Riley M. S., Child A. M., 1995. A basic mathematical simulation of the chemical degradation of ancient collagen. *Journal of Archaeological Science* 22, 175-183.

Collins, M. J., Nielsen-Marsh, M., Hiller, J., Smith, C. I., Roberts, J. P., 2002. The survival of organic matter in bone: a review. *Archaeometry* 44, 383-394.

Conard, N. J., 2009. A female figurine from the basal Aurignacian of Hohle Fels Cave in southwestern Germany. *Nature* 459, 248-52.

Cox, B., 2010. A multi-scale, discrete-cell simulation of organogenesis: application to effect of strain stimulus on collective cell behavior during ameloblast migration. *Journal of Theoretical Biology* 262, 58-72.

Cui, F. Z., Wen, H. B., Zhang, H. B., Ma, C. L., Li, H. D., 1994a. Nanophases hydroxyapatite-like crystallites in natural ivory. *Journal of materials science letters* 13, 1042-1044.

Cui, F. Z., Wen, H. B., Zhang, H. B., Li, H. D., Liu, D. C., 1994b. Anisotropic indentation morphology and hardness of natural ivory. *Material Science and Engineering C2*, 87-91.

Currey, J. D., Brear, K., Zioupos, P., 1994. Dependence of mechanical properties on fibre angle in narwhal tusk, a highly oriented biological composite. *Journal of Biomechanics* 27, 885-897.

Currey, J. D., 1999. The design of mineralised hard tissues for their mechanical functions. *Journal of Experimental Biology* 1999, 202, 3285-3294.

Currey, J. D., 2002. The structure of bone tissue. In *Bones*, Eds : Currey, J. D., Princeton University Press, 4-26.

Daniels, V., Stacey, R. and Middleton, A. 2003. Conservation and analytical chemistry

group report, the blackening of Egyptian Blue. Internal report of the British Museum.

Daniels, V., Stacey, R. and Middleton, A. 2004. The Blackening of Paint Containing Egyptian Blue. *Studies in Conservation* 49, 217–230.

Darque-Ceretti, E., Felder, E., Aucouturier, M., 2011. Foil and leaf gilding on cultural artifacts: forming and adhesion. *Revista Matéria* 16, 540-559.

Darwin, C., 1859, *L'Origine des espèces*.

Davis, P. G., 1997. The bioerosion of bird bones. *International Journal of Osteoarchaeology* 7, 388-404.

Dean M. C., 1998. Comparative observations on the spacing of short-period (von Ebner's) lines in dentine. *Archives of Oral Biology* 43, 1009-1021.

Debruyne, R., Chu, G., King, C. E., Bos, K., Kuch, M., Schwarz, C., Szpak, P., Gröcke, D. R., Matheus, P., Zazula, G., Guthrie, D., Froese, D., Buigues, B., Marliave, C., Poinar, D., Fisher, D., Southon, J., Tikhonov, A. N., MacPhee, R. D. e., Poinar H. N., 2008. Out of America: ancient DNA evidence for new world origin of Late Quaternary woolly mammoths. *Current Biology* 18, 1320-1326.

Delange, E., 1998. Couleur vraie. In “La couleur dans la peinture et l'émaillage de l'égypte ancienne”, actes de la table ronde, Ravello, Eds: Colinart, S., Menu, M., Edi Puglia, 17-29.

Descartes, R., 1637, *Discours de la méthode*.

Dermircan, H., 2012. Determination of a Late Miocene rocky palaeoshore by bioerosion trace fossils from the Bozcaada Island, Canakkale, Turkey. *Comptes Rendus Palevol* 11, 331-344.

Dumont, M., Kostka, A., Sander, P. M., Borbely, A., Kaysser-Pyzalla, A., 2011. Size and distribution of apatite crystals in sauropod fossil bones. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 310, 108-116.

Doney, S.C., 2006. The dangers of ocean acidification. *Scientific American* 294, 58-65.

Dran, J. C., Salomon, J., Calligaro, T., Walter, P., 2004. Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219-220, 7-15.

Drouet, C., Carayon, M. T., Combes, C., Rey, C., 2008. Surface enrichment of biomimetic apatites with biologically-active ions Mg^{2+} and Sr^{2+} : a preamble to the activation of bone repair materials. *Materials Science and Engineering C28*, 1544-1550.

Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., Holder, J. M., Lawson, E. E., 1997. Fourier-

Transform Raman spectroscopy of ivory: I. Spectrometric analysis and assignments. *Journal of Molecular Structure* 435, 49-58.

Edwards, H. G. M., Jorge Villar, S. E., Rosalie Davic, A., de Faria, D. L. A., 2004. Nondestructive analysis of ancient Egyptian funerary relics by Raman spectroscopic techniques. *Analytica Chimica Acta* 5503, 223-233.

Edwards, H. G. M., Jorge Villar, S. E., Hassan, N. F. N., Arya, N., O'Connor, S., Charlton, D. M., 2005. Ancient biodeterioration : an FT-Raman spectroscopic study of mammoth and elephant ivory. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 383, 713-720.

Edwards, H. G. M., O'connor, S., 2012. Archaeological Ivories : a challenge for analytical Raman spectroscopy. In *analytical archaeometry selected topics*, Eds : Edwards, H., Vandenabeele, P., 449-467.

Egal, E., Guennoc, P., Legoff, E., Thiéblemont, D., Houlgatte, E., Augris, C., Hamon, D., Lebret, P., Hallégouët, B., 1995. Carte géologique France (1/50000), feuille Pontrieux-Etables-sur-Mer (204). Orléans, BRGM.

Egal E., Le Goff E., Guennoc P., Lebret P., Thiéblemont D., Hallégouët B., Houlgatte E., Callier M., Carn A., 1995. Notice explicative, Carte géologique France (1/50000), feuille Pontrieux-Étables-sur-Mer (204). Orléans, BRGM, 194.

Eckstein, W., Mayer, M., 1999. Rutherford Backscattering from Layered Structures beyond the Single Scattering Model. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B153*, 337-344.

Elliot, T. A., Grime, G. W., 1993. Examining the diagenetic alteration of human bone material from a range of archaeological burial sites using nuclear microscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B77*, 537-547.

Elliott J. C., 1994. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Elsevier, Amsterdam.

Elliott, J. C., 2002. Calcium phosphate biominerals. In Phosphates, geochemical, geobiological and material importance. Review mineralogy and geochemistry 48, 15-29.

Enax, J., Fabritius, H. O., Back, A., Prymak, O., Raabe, D., Epple, M., 2013. Characterization of crocodile teeth: correlation of composition, microstructure, and hardness. Journal of Structural Biology 184, 155-163.

Espinoza, E. O., Mann, M. J., 1992. Identification guide for ivory and ivory substitutes. World Wildlife Fund Publications, 1-35.

Espinoza, E. O., Mann, M. J., 1993. The history and significance of the Schreger pattern in proboscidean ivory characterization. Journal of the American Institute for Conservation 32, 241-248.

Fernández-Jalvo, Y., Andrews, P., Pesquero, D., Smith, C., Marín-Monfort, D., Sánchez,

B., Geigl, E. M., Alonso, A., 2010. Early bone diagenesis in temperate environments. Part I: surface features and histology. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 288, 62-81.

Fischer, D. C., Fox, D. L., Agenbroad, L. D., 2003. Tusk growth rate and season of death of *Mammuthus columbi* from Hot Springs, South Dakota, USA. Advances in Mammoth Research, Proceedings of the Second International Mammoth Conference, Rotterdam 1999, 117-133.

Fisher, D. C., Fox, D. L., 2006. Five years in the life of an Aucilla river mastodon. In First Floridians and Last Mastodons: The Page-Ladson Site in the Aucilla River, Eds: Webb, D., 343-276.

Finch, A. A., Allison, N., 2008. Mg structural state in coral aragonite and implications for the paleoenvironmental proxy. Geophysical research letters 35, doi:10.1029/2008GL033543.

Fontan, E., Reiche, I., 2011. Les ivoires d'Arslan Tash (Syrie) d'après une étude de la collection du Musée du Louvre : mise en oeuvre du matériau, traces de polychromie et de

dorure, état de conservation. *ArcheoSciences* 35, 283-295.

Fosse, G., Justesen, N. P. B., Wesenberg, G. B. R., 1981. Microstructure and chemical composition of fossil mammalian teeth. *Calcified Tissue International* 33, 521-528.

Fowler, M. E., Mikota, S. K., 2006. Biology, Medicine and Surgery of Elephants. In *Taxonomy, Classification, History and Evolution of Elephant*, 3-14.

Freund, A., Eggert, G., Kutzke, H., Barbier, B., 2002. On the occurrence of magnesium phosphates on ivory. *Studies in Conservation* 47, 155-160.

Fratzl, P., Fratzl-Zelman, N., Klaushofer, K., Vogl, G., Koller, K., 1991. Nucleation and growth of mineral crystals in bone studied by small-angle X-ray scattering. *Calcified Tissue International* 48, 407-413.

Fratzl, P., Groschner, M., Vogl, G., Plenk, H., Eschberger, J., Fratzl-Zelman, N., Koller, K., Klaushofer, K., 1992. Mineral Crystals in Calcified Tissues - a Comparative Study by SAXS. *Journal of Bone and Mineral Research* 7, 329-334.

Fratzl, P., Schreiber, S., Boyde, A., 1996. Characterization of bone mineral crystals in horse radius by small- angle X-ray scattering. *Calcified Tissue International* 58, 341-346.

Fratzl, P., Jakob, H. F., Rinnerthaler, S., Roschger, P., Klaushofer, K., 1997. Position-Resolved Small-Angle X-ray Scattering of Complex Biological Materials. *Journal of Applied Crystallography* 30, 765-769.

Fratzl, P., Gupta, H. S., Paschalis, E. P., Roschger, P., 2004. Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone. *Journal of Materials Chemistry* 14, 2115-2123.

Fratzl, P., Weinkamer, R., 2007. Nature's hierarchical materials. *Progress Material Science*, 52, 1263-1334.

Fuchs, S., Przybylowicz, W. J., Williams-Jones, A. E., 2014. Elemental imaging of organic matter and associated metals in ore deposits using micro PIXE and micro-EBS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318, 157-162.

Gammill, L. S., Bronner-Fraser, M., 2003. Neural crest specification: migrating into genomics. *Nature reviews Neuroscience* 4, 795-805.

Garberoglio, R., Brannstrom, M., 1976. Scanning electron-microscopic investigation of human dentinal tubules. *Archives of Oral Biology* 21, 355-362.

Garcia-Pichel, F., 2006. Pausible mechanisms for the boring on carbonates by microbial phototrophs. *Sedimentary Geology* 185, 205-213.

George, A., Bannon, L., Sabsay, B., Dillon, J. W., Malone, J., Veis, A., Jenkins, N. A., Gilbert D. J., Copeland N. G., 1996. The carboxyl-terminal domain of phosphophoryn contains unique extended triplet amino acid repeat sequences forming ordered carboxyl-phosphate interaction ridges that may be essential in the biomineralization process. *Journal of Biological Chemistry* 271, 32869-32873.

George, A., Veis, A., 2008. Phosphorylated proteins and control over apatite nucleation, crystal growth, and inhibition. *Chemical Reviews* 108, 4670-4693.

Govindaraju, K., 1989. Compilation of working values and sample description for 272 geostandards. *Geostandards Newsletter* 13, 1-113.

Gourrier, A., Bunk, O., Müller, K., Reiche, I., 2011. Artificially heated bone at low temperatures: a quantitative scanning-small-angle X-ray scattering imaging study of the mineral particle size. *ArcheoSciences* 35, 191-199.

Gourrier, A., Li, C., Siegel, S., Paris, O., Roschger, P., Klaushofer, K., Fratzl, P., 2010. Scanning small-angle X-ray scattering analysis of the size and organization of the mineral nanoparticles in fluorotic bone using a stack of cards model. *Journal of Applied Crystallography* 43, 1385-1392.

Granke, M., Gourrier, A., Rupin, F., Raum, K., Peyrin, F., Burghammer, M., Saïed, A., Laugier, P., 2013. Microfibril orientation dominates the microelastic properties of human bone tissue at the lamellae length scale. *PLOS ONE* 8, e58043.

Green, L. R., 2001. Colour transformations of ancient Egyptian pigments. In *Colour and Painting in Ancient Egypt*, Eds: Davies, W. V., London: The British Museum Press, 43-47.

Gremion, F., Chattzinotas, A., Kaufmann, K., Von Sigler, W., Harms, H., 2004. Impacts of heavy metal contamination and phytoremediation on a microbial community during a twelve-months microcosm experiment. *FEMS Microbiology Ecology* 48, 273-283.

Guerra, M. F., Calligaro, T., 2003. Gold Cultural Heritage Objects: a Review of Studies of Provenance and Manufacturing Technologies. *Measurement Science and Technology* 14, 1527-1537.

Hackett, C.J., 1981. Microscopical focal destruction (tunnels) in ex-humed human bones, *Medicine Science and Law* 21, 243-265.

Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J., Fernig, D. G., 2007. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Analytical Chemistry* 79, 4215-4221.

Hammersley, A. P., 1997. *Fit2d: An Introduction and Overview*. ESRF Internal Report.

Hatton, G. D., Shortland, A. J., Tite, M. S., 2008. The production technology of Egyptian blue frits from second millennium BC Egypt and Mesopotamia. *Journal of Archaeological Science* 35, 1591-1604.

Heckel, C., 2009. Physical characteristics of mammoth ivory and their implications for ivory work in the Upper Paleolithic. *Mitteilungen der Gesellschaft für Urgeschichte* 18, 71-91.

Hedges, R. E. M., 2002. Bone diagenesis: an overview of processes. *Archaeometry* 44, 319-328.

Henkel, G., 1989. *The Henkel Glossary of Fluorescent Minerals*, Dr. Gerhard Henkel, Published by the FMS.

Herrmann, G., 1986, *Ivories from Room SW 37 Fort Shalmaneser – Commentary and Catalogue, Ivories from Nimrud (1949-1963) Fascicule IV*, London, 47-53.

Herry, N., 2002. Un cimetière de mammoths en baie de Saint-Brieuc? *Chasse-Marée* 168, 38-45.

Herry, N. 2004. Report on finds from the Saint-Quay-Portrieux wreck, France. *The International Journal of Nautical Archaeology* 33, 96-105.

Hiller, C. H., Robinson, C., Weatherell, J. A., 1975. Variations in the composition of developing rat incisor enamel. *Calcification Tissue Research* 18, 1-12.

Hiller, J. C., Collins, M. J., Chamberlain, A. T., Wess, T. J., 2004. Small-angle X-ray scattering: a high-throughput technique for investigating archaeological bone preservation. *Journal of Archaeological Science* 31, 1349-1359.

Hiller, J. C., Wess, T. J., 2006. The use of small-angle X-ray scattering to study archaeological and experimentally altered bone. *Journal of Archaeological Science* 33, 560-572.

Hodge, A. J., Petruska, J. A., 1963. Recent studies with the electron microscope on ordered aggregates of the "tropocollagen molecule" dans *Aspects of Protein Structure*, Eds: R.G.N., Academic Press, New York, 289-300.

Hoke, N., Burger, J., Waber, C., Benecke, N., Grupe, G., Harbeck, M., 2011. Estimating the chance of success of archaeometric analyses of bone: UV-induced bone fluorescence compared to histological screening. *Palaeography, Palaeoclimatology, Palaeocology* 310, 23-31.

Hulmes, D. J. S., Wess, T. J., Prockop, D. J., Fratzl, P., 1995. Radial Packing, Order, and Disorder in Collagen Fibrils. *Biophysical Journal* 68, 1661-1670.

Inoue, T., Takahashi, H., Nishimura, F., 2002. Anisotropy of tensile strengths of bovine dentin regarding dentinal tubule orientation and location. *Dental Materials Journal* 21, 32-43.

Inoue, M., LeGeros, R., Inoue, M., Rohanizadeh, R., Guo, L., Davidson, R., Rui, K., Nagatsuka, H., Nagai, N., 2005. Effect of magnesium, strontium or fluorine ions on in vitro activities of odontoblast-like cells (MDPC-23). *Journal of Hard Tissue Biology* 14, 5-12.

Jäger, I. Fratzl, P., 2000. Mineralized collagen fibrils: a mechanical model with a staggered arrangement of mineral particles. *Biophysical Journal* 79, 1737-1746.

Jallot, E., 2003. Role of magnesium during spontaneous formation of a calcium phosphate layer at the periphery of a bioactive glass coating doped with MgO. *Applied Surface Science* 211, 89-95.

Jantou, V., Turmaine, M., West, G. D., Hoton, M. A., McComb, D. W., 2009. Focused ion beam milling and ultramicrotomy of mineralised ivory dentine for analytical transmission electron microscopy. *Micron* 40, 495-501.

Jantou-Morris, V., Horton, M. A., McComb, D. W., 2010. The nano-morphological relationships between apatite crystals and collagen fibrils in ivory dentine. *Biomaterials* 31, 5275-5286.

Jans, M. M. E., Nielsen-Marsh, C. M., Smith, C. I., Collins, M. J., Kars, H., 2004. Characterisation of microbial attack on archaeological bone. *Journal of Archaeological Science* 31, 87-95.

Johnson, N. W., Poole, D. F. G., 1967. Orientation of collagen fibres in rat dentine. *Nature*, 18, 695-696.

Jones, S. J., Boyde, A., 1984. Ultrastructure of dentin and dentinogenesis. In *Dentin and Dentinogenesis I*, Eds: Linde, A., CRC Press, Boca Raton, 81-134.

Katsibiri, O., 2004. Investigation of the gilding technique in two post-Byzantine wall paintings using micro-analytical techniques, *Spectrochimica acta part B* 59, 1593-1599.

Kinney, J. H., Pople, J. A., Marshall, G. W., Marshall, S. J., 2001. Collagen orientation and crystallite size in human dentine: a small X-ray scattering study. *Calcified Tissue International* 69, 31-37.

Kinney, J. H., Marshall, S. J., Marshall, G. W., 2003. The mechanical properties of human dentin: a critical review and re-evaluation of the dental literature. *Critical Review in Oral Biology and Medicine* 14, 13-29.

Koch, P. L., Fisher, D. C., Dettman, D. 1989. Oxygen isotope variation in the tusks of extinct proboscideans: A measure of season of death and seasonality. *Geology* 17, 515-519.

Kohn, M. J., Law, J. M., 2006. Stable isotope chemistry of fossil bone as a new paleoclimate indicator. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 931-946.

Kolednik, O., 2000. The yield stress gradient effect in inhomogeneous materials. *International Journal of Solids and Structures* 37, 781-808.

Kuczumow, A., Nowak, J., Chalas, R., 2011. Microchemical and structural regular variability of apatites in “overbuilt” enamel and dentin of human molar teeth. *Radiation Physics and Chemistry* 80, 1129-1134.

Krauss, S., Wagermaier, W., Estevez, J. A., Currey, J. D., Fratzl, P., 2011. Tubular frameworks guiding orderly bone formation in the antler of the red deer (*Cervus elaphus*). *Journal of Structural Biology* 175, 457-464.

Krzyszowska, O., 1992. Aegean ivory carving : towards an evaluation of Late Bronze Age workshop material. In *Ivory in Greece and the Eastern Mediterranean from the Bronze Age to the Hellenistic Period*, Eds: J. L. Fitton, BM Occasional Paper 85, London BPM, 25-35.

Krzyszowska, O., Morkot, R., 2000, Ivory and related materials. In *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Eds: Nicholson, P., Shaw, I., Cambridge University Press, 320-332.

Lacroix, J., Lao, J., Nedelec, J. M., Jallot, E., 2013. Micro PIXE-RBS for the study of Sr release at bioactive glass scaffolds/biological medium interface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 307, 153-157.

Lafontaine, R. H., Wood, P. A., 1982. The stabilization of Ivory against relative humidity fluctuations. *Studies in Conservation* 27, 109-117.

- Landi, E., Logroscino, G., Proietti, L., Tampieri, A., Sandri, M., Sprio, S., 2008. Biomimetic Mg-substituted hydroxyapatite: from synthesis to in vivo behavior. *Journal of Material Science: Materials in Medicine* 19, 239e47.
- Landis, W. J., 1979. Application of electron probe X-ray microanalysis to calcification studies of bone and cartilage. *Scanning Electron Microscopy* 2, 555-570.
- Landis, W. J., Librizzi, J. J., Dunn, M. G., Silver, F. H., 1995. A study of the relationship between mineral content and mechanical properties of turkey gastrocnemius tendon. *Journal of Bone Mineral Research* 10, 859-867.
- Laurencin, D., Almora-Barrios, N., de Leeuw, N. H., Gervais, C., Bonhomme, C., Mauri, F., Chrzanowski, W., Knowles, J. C., Newport, R. J., Wong, A., Gan, Z., Smith, M. E., 2011. Magnesium incorporation into hydroxyapatite. *Biomaterials* 32, 1826-1837.
- Large, D., Müller, K., Reiche, I., 2011. Approche analytique pour l'étude des ivoires archéologiques. Les défenses d'éléphant du site de Jinsha (1200-650 BC, Sichuan, Chine). *ArchéoSciences* 35, 167-177.
- Large, D., Reiche, I. 2010. 12 objets en ivoire d'éléphant. Département des Antiquités Orientales, Musée du Louvre N° inv. DAO 11462-64, 11466-67, 11469, 11480, 11486, 11494-95, 11496a-b, Rapport d'étude C2RMF/ n° 19915. (non publié).
- Lee, E., Lee, Y., Moon, S., Kim, N., Kim, S., Yang, M., Choi, D., Han, M., 2013. The identification of elephant ivory evidences of illegal trade with mitochondrial cytochrome b gene and hypervariable D-loop region. *Journal of Forensic and Legal Medicine* 20, 174-178.
- Lee, L., Quirke, S., 1998. Painting materials. In *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Eds: Nicholson, P., Shaw, I., Cambridge University Press, 345-352.
- Lees, S., 1989. Some characteristics of mineralised collagen. In *Calcified Tissue: Topics in Molecular and Structural Biology*, Eds: Hukins, D. W., London Macmillan, 153-173.
- LeGeros, R. Z., LeGeros, J., 1984. Phosphate minerals in human tissues. In *Phosphate Minerals*, Eds: Nriagu, J. O., Moore, P; B., Springer-Verlag, Berlin, 351-385.
- Locke, M., 2008. Structure of Ivory. *Journal of Morphology* 269, 269-423.

Lu, Z., Wang, H., Zeng, J., Liu, J., 2009. Dynamic crystal-growth process observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline hydroxyfluorapatite. *Journal of Crystal Growth* 311, 4791-4798.

Lucas, A., Harris, J. R., 1989. *Ancient Egyptian Materials and Industries*, Eds : Lucas, A., Harris, J. R., London, 356-361.

Mahmoud, H. H. M., 2011. A preliminary investigation of ancient pigments from the mortuary temple of Seti I, El-Qurna (Luxor, Egypt). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 11, 99-106.

Mahmoud, H. H. M., 2012. A multi-analytical approach for characterizing pigments from the tomb of Djehutyemhab (TT194), El-Qurna Necropolis, Upper Egypt. *Archeometriai Műhely* 3, 205–214.

Manuel, J. E., Rout, B., Szilasi, S. Z., Bohara, G., Deaton, J., Luyombya, H., Briski, K. P., Glass, G. A., 2014. Fish gelatin thin film standards for biological application of PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 332, 37-41.

Marchiafava, V., Bonucci, E., Ascenzi, A., 1974. Fungal osteoclasia: a model of dead bone resorption, *Calcified Tissue Research*, 14, 195-210.

Märten, A., Fratzl, P. Paris, O., Zaslansky, P., 2010. On the mineral in collagen of human crown dentine. *Biomaterials* 31, 5479-5490.

Martin, R. I., Brown, P. W., 1997. The effects of magnesium on hydroxyapatite formation in vitro from CaHPO_4 and $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ at 37.°C. *Calcified Tissue International* 60, 538-546.

Mathis, F., Bodu, P., Dubreuil, O., Salomon, H., 2014. PIXE identification of the provenance of ferruginous rocks used by Neanderthals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 331, 275-279.

Mayer, I., Schlam R., Featherstone, J. D. B., 1997. Magnesium-containing carbonate apatites. *Journal of Inorganic Biochemistry* 66, 1-6.

Mayer, I., Featherstone, J. D. B., 2000. Dissolution of Zn-containing carbonates hydroxyapatites. *Journal of Crystal Growth* 219, 98-101.

McClanahan T. R., Kurtis J. D., 1991. Population regulation of the rock-boring sea urchin *Echinometra mathaei* (de Blainville). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 147, 121-146.

Miles, A. E. W., White, J. W., 1960. Ivory. *Proceedings of the meeting at the Royal College of surgeons, London*, 775-780.

Millard, A. R., Hedges, R.E.M., 1995. The role of the environment in uranium uptake by buried bone. *Journal of Archaeological Science* 22, 239-250.

Miller, E., 2008. Conservation of the Paintings. In *The Nebamun wall paintings: conservation, scientific analysis and display at the British Museum*, Eds: Middleton, A., Uprichard, K., London Archetype, 75–89.

Miller, W. D., 1890. Studies on the anatomy and pathology of the tusks of the elephant. *The Dental cosmos* 5, 337-348.

Millero, F. J., Feistel, R., Wright, D. G., McDougall, T. J., 2008. The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale. *Deep-Sea Research* 55, 50-72.

Mjör, L. A., 1984. The morphology of dentin and dentinogenesis. In *Dentin and Dentinogenesis I*, Eds: Linde, A., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1-18.

Mounier, A., Dayet, L., Daniel, F., Belin, C., 2011. Fluorescence UV des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales. *ArchéoSciences* 35, 19-28.

Moradian-Oldak, J., Frolow, F., Addadi, L., Weiner, S., 1992. Interactions between acidic matrix macromolecules and calcium phosphate ester crystals: relevance to carbonate apatite formation in biomineralization. *Proceedings of the Royal Society B: Biology Science* 247, 47-55.

Moretto, P., Beck, L., 2003. Emission X induite par particules chargées (PIXE). *Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation P3*, 2557.

Müller, K., Chadefaux, C., Thomas, N., Reiche, I., 2011. Microbial attack of archaeological

bones versus high concentrations of heavy metals in the burial environment. A case study of animal bones from a medieval copper workshop in Paris. *Palaeography, Palaeoclimatology, Palaeocology* 310, 39-51.

Müller, K., Reiche, I., 2011. Differentiation of archaeological ivory and bone materials by micro-PIXE/PIGE with emphasis on two UPPER Palaeolithic kry sites : Abri Pataud and Isturitz, France. *Journal of Archaeological Science*, 38, 3234-3243.

Nalla, R., K., Kinney, J. H., Ritchie, R. O., 2003. Effect of orientation on the in vitro fracture toughness of dentin: the role of toughening mechanisms. *Biomaterials* 24, 3955-3968.

Nastasi, M., Tesmer, J. R., 1995. *Handbook of modern ion beam material analysis*. Materials Research Society, Pittsburgh.

Newman, R., Serpico, M., 2000. Adhesives and binders. In *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Eds: Nicholson, P., Shaw, I., Cambridge University Press, 475-494.

Nielsen-Marsh, C. M., Hedges, R. E. M., 2000. Patterns of diagenesis in Bone I: the effects of the site environments. *Journal of Archaeological Science* 27, 1139-1150.

Norman, T. L., Vashishth, D., Burr, D. B., 1995. Fracture toughness of human bone under tension. *Journal of Biomechanics* 28, 309-320.

Oshima, H., 2008. Overview: developmental biology of Hertwig's epithelial root sheath (HERS) and tooth root formation. *Journal of Oral Bioscience* 50, 147-153.

Ostwald, W., 1896. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, 2, part 1. Leipzig, Germany.

Ovide, 5 av. J.-C., *Les Métamorphoses*.

Owen, R. 1840. *Odontography or a treatise of the comparative anatomy of the teeth, their physiological relations, mode of development, and microscopic structure in the vertebrate animals*. Volume I, London.

Pagès-Camagna, S., 1998. Bleu et vert égyptiens en question: vocabulaire et analyses. In

La couleur dans la peinture et la céramique de l’Egypte Ancienne: Actes de la Table Ronde, Ravello, Eds: Colinart, S., Menu, M., Bari Edipuglia, 163-175.

Pagès-Camagna, S. and Colinart, S., 2003. The Egyptian Green pigment: Its manufacturing process and links to Egyptian Blue. *Archaeometry* 45, 637-658.

Pagès-Camagna, S., Reiche, I., Brouder, C., Cabaretn D., Rossano, S., Kanngiesser, B., Erko, A., 2006. X-Ray Spectrometry 35, 141–145.

Palmer, L. C., Newcomb, C. J., Kaltz, S. R., Spoerke, E. D., Stupp, S. I., 2008. Biomimetic systems for hydroxyapatite mineralization inspired by bone and enamel. *Cemical reviews* 108, 4754-4783.

Palombo, M. R., Villa, P., 2001. Schreger lines as support in the Elephantinae identification. *The World of Elephants-International Congres, Rome 2001*, 656-660.

Pfretzschner, H. U., 2000. Microcracks and fossilization of Haversian bone. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie* 216, 413-432.

Pfretzschner, H.-U., 2004. Fossilization of Haversian bone in aquatic environments. *Comptes Rendus Palevol* 3, 605-616.

Pfretzschner, H. U., Tütken, 2011. Rolling bones-Taphonomy of Jurassic dinosaur bones inferred from diagenetic microcracks and mineral infillings. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 310, 117-123.

Piepenbrink, H., 1989. Examples of chemical changes during fossilization, *Applied Geochemistry* 4, 273-280.

Pichon, L., Beck, L., Walter, P., Moignard, B., Guillou, T., 2010. A new mapping acquisition and processing system for simultaneous PIXE-RBS analysis with external beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 2028–2033.

Pichon, L., Moignard, B., Lemasson, Q., Pacheco, C., Walter P., 2014. Development of a

multi-detector and a systematic imaging system on the AGLAE external beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318, 27-31.

Pliny the Elder, *Naturalis Historiae*, XXXIII, xx et xxxii.

Politi, Y., Batchelor, D. R., Zaslansky, P., Chmelka, B. F., Weaver, J. C., Sagi, I., Weiner, S., Addadi, L., 2010. Role of magnesium ion in the stabilization of biogenic amorphous calcium carbonate: a structure-function investigation. *Chemistry of Materials* 22, 161-166.

Ponikarov, V., Oufiand, A., Nikolaev, V., Krainov, S., 1963. Geological map of Syria 1/200 000, Syrian Arab Republic Ministry of Industry Departement of Geological and Mineral Research.

Poplin, F., 1977. Analyse de matière de quelques ivoires d'art : Méthodologie appliquées à l'industrie de l'os préhistorique. Deuxième Colleeque International sur l'Industrie de l'os dans la Préhistoire, Abbaye de Sénanque (Vaucluse), 1976, Colloques Internationaux du CNRS 568, Paris, 77-94.

Prod, G., 1952. Die Röntgenkleinwinkelstreuung Von Dichtgepackten Kolloiden Systemen 2. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 125, 108-122.

Porter, A. E., Nalla, R. K., Minor, A., Jinschek, J. R., Kisielowski, C., Radmilovic, V., 2005. A transmission electron microscopy study of mineralization in age-induced transparent dentin. *Biomaterials* 26, 7650-60.

Prozesky, V. M., Raubenheimer, E. J., Van Heerden, W. F. P., Grotepass, W. P., Przybylowicz, W.J., Pineda, C. A., Swart, R., 1995. Trace element concentration and distribution in ivory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 104, 638-644.

Pulak, C., 2008, the ukuburun shipwreck and late bronze age trade. In *Beyond Babylon: Art, Trade, and Diplomacy in the Second Millennium B.C.*, Eds: Aruz, J., Benzel, K., Evans, J. M., 329-330.

Quint, P., Althoff, J., Höhling, H. J., Boyde, A., Labbs, W. A., 1980. Characteristic

molar ratios of magnesium, carbon dioxide, calcium and phosphorus in the mineralizing fracture callus and predentine. *Calcified Tissue International* 32, 257-261.

Quin, A., Gautieri, A., Nair, A. K., Inbar, H., Buehler, M. J., 2012. Thickness of hydroxyapatite nanocrystal controls mechanical properties of the collagen-hydroxyapatite interface. *Langmuir* 28, 1982-1992.

Rajaram, A., 1986. Tensile properties and fracture of ivory. *Journal of Materials Science Letters* 5, 1077-1080.

Raubenheimer, E. J., Dauth, J., Dreyer, M. J., Smith, P. D., Turner, M. L., 1990. Structure and composition of ivory of the African elephant (*Loxodonta africana*). *South African Journal of Science* 86, 192-193.

Raubenheimer E. J., Bosman, M. C., Vorster, R., Noffke, C. E., 1998. Histogenesis of the chequered pattern of ivory of African elephant (*Loxodonta africana*). *Archives of Oral Biology* 43, 969-977.

Raubenheimer E. J., 1999. Morphological aspects and composition of African elephant (*Loxodonta Africana*) ivory. *African Protected Area Conservation and Science* 42, 57-64.

Raubenheimer, E. J., 2000. Early developmeent of the tush and the tusk of the African elephant (*Loxodonta africana*). *Archives of Oral Biology* 45, 983-986.

Regert, M., Guerra, M. F., Reiche, I., 2006. Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel partie 1 et 2. *Techniques de l'ingénieur*, 3780-3781.

Reiche, I., Favre-Quattropani, L., Calligaro, T., Salomon, J., Bocherens, H., Charlet, L., Menu, M., 1999. Trace element composition of archaeological bones and post-mortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 656-662.

Reiche, I., Vignaud, C., Menu, M., 2002. The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy. *Archaeometry* 44, 447-459.

Reiche, I., Favre-Quattropani, L., Vignaud, C., Bocherens, H., Charlet, L., Menu, M., 2003. A multi-analytical study of bone diagenesis: the Neolithic site of Bercy (Paris, France). *Measurement Science and Technology* 14, 1608-1619.

Reiche, I., 2010a. Heating and diagenesis-induced heterogeneities in the chemical composition and structure of archaeological bones from the Neolithic site of Chalain 19 (Jura,

France). *Palethnologie* 2, 129-144.

Reiche, I., Lebon, M., Chadeaux, C., Müller, K., Le Hô, A. S., Gensch, M., Schade, U., 2010b. Microscale imaging of the preservation state of 5,000-year-old archaeological bones by synchrotron infrared microspectroscopy. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 397, 2491-2499.

Reiche, I., Müller, K., Staude, A., Goebels, J., Rieseemeier, H., 2011a. Synchrotron radiation and laboratory micro X-ray computed tomography-useful tools for the material's identification of prehistoric objects made of ivory, bone or antler. *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* 26, 1802-1812.

Reiche, I., Chadeaux, C., Müller, K., Gourrier, A., 2011b. Towards a better understanding of alteration phenomena of archaeological bone by a closer look at the organic/mineral association at micro- and nanoscale. Preliminary results on Neolithic samples from Chalain lake site 19, Jura, France. *ArcheoSciences* 35, 143-158.

Reiche, I., Müller, K., Albéric, M., Scharf, O., Wähning, A., Bjeoumikhov, A., Radtke, A., Simon, R., 2013a. Discovering vanished paints and naturally formed gold nanoparticles on 2800 years old Phoenician ivories using SR-FF-microFX with the Color X-ray Camera. *Analytical Chemistry* 85, 5857-5866.

Reiche, I., Müller, K., Albéric, M., Scharf, O., Bjeoumikhov, A., Wähning, A., Radtke, M., Simon, R., Affani, G., Fontan, E., 2013b. Entdeckung verschwundener Farben und Vergoldungen auf phönizischem Elfenbein aus Arslan Tash (Syrien) mittels Synchrotron 2D Mikro-RFA mit der SLCAM Röntgen-Farbkamera. *Metalla, Sonderheft* 305-309.

Rey, C., Kim, H. M., Gerstenfeld, H. M., Glimcher, M. J., 1995. Structural and chemical characteristics and maturation of the calcium-phosphate crystals formed during the calcification of the organic matrix synthesized by chicken osteoblasts in cell culture. *Journal of Bone and Mineral Research* 10, 1577-1588.

Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H., Barroug, A., 2007. Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: implications for biominerals and biomaterials. *Materials Science and Engineering* 27, 198-205.

Rubin, M. A., Jasiuk, L., Taylor, J., Rubin, J., Ganey, T., Apkarian, R.P. 2003. TEM Analysis of the nanostructure of normal and osteoporotic human trabecular bone. *Bone* 33, 270-282.

Rudakova, T. E., Zaikov, G. E., 1987. Degradation of collagen and its possible applications in

medicine. *Polymer Degradation and Stability* 18, 271-291.

Rusu, A. M., Dubbin, W., Har, N., Bartok, K., Purvis, W., Williamson, B., 2000. Heavy metal soil content as an indicator of pollution. *Studia universitatis Babes-Bolyai, Geologia*, XLV, 1, 105-113.

Rohland, N., Reich, D., Mallick, S., Meyer, M., Green, R. E., Georgiadis, N. J., Roca, A. L., Hofreiter, M., 2010. Genomic DNS sequences from mastodon and woolly mammoth reveal deep speciation of forest and savannah elephants. *PLOS Biology* 8, e1000564.

Sauanders, J. J., 1979. A close look at ivory. *The Living Museum* 41, 56-59.

Scott, D. A., Warmlander, S., Mazurek, J., Quirke, S., 2009. Examinations of some pigments, grounds and media from Egyptian cartonnage fragments in the Petrie Museum, University College London. *Journal of Archaeological Science* 36, 923-932.

Scharf, O., Ihle, S., Ordavo, I., Arkadiev, V., Bjeoumikhov, A., Bjeoumikhova, S., Buzanich, G., Gubzhokov, R., Gunther, A., Hartmann, R., Kuhbacher, M., Lang, M., Langhoff, N., Liebel, A., Radtke, M., Reinholz, U., Riesemeier, H., Soltau, H., Struder, L., Thunemann, A. F., Wedell, 2011. Compact pnCCD-based X-ray camera with high spatial and energy resolution: a color X-ray camera. *Analytical Chemistry* 83, 2532-8.

Sharkey, J. B., Lewin, S. Z., 1971. Conditions governing the formation of atacamite and paratacamite. *American Mineralogist* 56, 179-192.

Singh, R.R, Goyal, S.P., Khanna, P.P., Mukherjee, P.K., Sukumar, R., 2006. Using morphometric and analytical techniques to characterize elephant ivory. *Forensic Science International* 162, 144-151.

Smith, C. I., Nielsen-Marsh, C. M., Jans, M. M. E., Arthur, P., Nord A. G., Collins, M. J., 2002. The strange case of apigliano: early 'fossilization' of medieval bone in southern Italy. *Archaeometry* 44, 405-415.

Smith, C. I., Nielsen-Marsh, C. M., Jans, M. M. E., Collins, M. J., 2007. Bone diagenesis in the European Holocene I: patterns and mechanisms. *Journal of Archaeological Science* 34, 1485-1493.

Solaimani, F., Zahmatkesh, M. H., Akhlaghpour, S., 2003. Dental tissue as a TLD dosimeter, Iran. Journal Radiation Research 1, 113-117.

Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P., Susini, J., 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. Spectrochimica Acta Part B 62, 63-68.

Spadavecchia, J., Apchain, E., Albéric, M., fontan, E., Reiche, I., 2014. One step synthesis of collagen hybrid gold nanoparticles and formation on Egyptian-like gold-plated archaeological ivory. Angewandte Chemie International, accepté.

Steinfort, J., Driessens, F. C. M., Heijligers, H. J. M., Beertsen, W., 1991. The distribution of magnesium in developing rat incisor dentin. Journal of Dental Research 70, 187-191.

Su, X. W., et Cui, F. Z., 1997. Direct observations on apatite crystals in ivory. Journal of Materials Science Letters 16, 1198-1200.

Su, X. W., and Cui, F. Z., 1999. Hierarchical structure of ivory: from nanometer to centimeter. Materials Science and Engineering C7, 19-29.

Sülberg, 1991: L'or, Mondo, Vevey, Suisse.

Symth M. J., 1988. Penetrantia clonoldes, sp. nov. (Bryozoa), a boring bryozoan in gastropod shells from Guam. Biology Bulletin 174, 276-286.

Tate, J., Reiche, I., Pinzari, F., Clark, J., Caldwell, D., 2011. History and Surface

Condition of the Lewis Chessmen in the Collection of the National Museums Scotland (Hebrides, late 12th -early 13th centuries). ArcheoSciences 35, 249-258.

Taylor, P. D., 2008. Seawater Chemistry, biomineralization and the fossil record of calcareous organisms. Proceedings of International Symposium "The Origin and Evolution of Natural Diversity", Sapporo, 21-29.

Termine, J. D., Posner, A. S., 1966. Infrared determination of the percentage of crystallinity in apatitic calcium phosphates. Nature 211, 268-270.

Tesch, W., Eidelman, P., Roschger, P., Goldenberg, F., Klaushofer, K., Fratzl, P., 2001.

Graded microstructure and mechanical properties of human crown dentin. *Calcified Tissue International* 69, 147-157.

Thureau-Dangin, F., Barrois, A., Dossin, G., Dunand M., 1931. *Arslan Tash*, 41-54 et 89-141.

Tripathi, S., Godfrey, I., 2007. Studies on elephant tusks and hippopotamus teeth collected from the early 17th century Portuguese shipwreck off Goa, west coast of India: evidence of maritime trade between Goa, Portugal and African countries. *Current Science* 92, 332-339.

Trueman, C., Martill, D. M., 2002. The long-term survival of bone: the role of erosion. *Archaeometry* 44, 371-382.

Trueman, C., Behrensmeyer, A.K., Tuross, N., Weiner, S., 2004. Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids. *Journal of Archaeological Science* 31, 721-739.

Trueman, C. N., Privat, K., Field J., 2008. Why do crystallinity values fail to predict the extent of diagenetic alteration of bone mineral? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 266, 160-167.

Turkevich J., Garton G., Stevenson P. C., 1954. The color of colloidal gold. *Journal of Colloid Science* 9, 26-35.

Turner-Walker, G., Nielsen-Marsh, C. M., Syversen, U., Kars, H., Collins, M.J., 2002. Submicron spongiform porosity is the major ultra-structural alteration occurring in archaeological bone. *International Journal of Osteoarchaeology* 12, 407-414.

Tütken, T., Vennemann, T. W., Pfretzschner, H. U., 2008. Early diagenesis of bone and tooth apatite in fluvial and marine settings: constraints from combined oxygen isotope, nitrogen and REE analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 266, 254-268.

Tzalkin, V.J., 1945. Data for a study on the horns of the true deer (*Cervus elaphus* L.). *Zoologicheskii Zhurnal* 24, 224-236.

Verdelis, K., Crenshaw, M. A., Paschalis, E. P., Doty, S., Atti, E., Boskey, A. L., 2003.

Spectroscopic imaging of mineral maturation in bovine dentin. *Journal of Dental Research* 82,

697-702.

Verdelis, K., Lukashova, L., Yamauchi, M., Atsawasuwan, P., Wright, J. T., Peterson, M. G. E., Jha, D., Boskey, A. I., 2007. Changes in matrix phosphorylation during bovine dentin development. *European Journal of Oral Sciences* 115, 296-302.

Vercoutère, C., Müller, K., Chiotti, L., Nespoulet, R., Staude, A., Riesemeier, H., Reiche, I., 2011. Rectangular beads from the Final Gravettian level of the abri Pataud: raw material identification and its archaeological implications. *ArcheoSciences* 35, 259-271.

Veri, G., Collins, P., Ambers, J., Sweek, T., Simpson, J., 2009. Assyrian colours: pigment on a neo-Assyrian relief of a parade horse. *Technical Research Bulletin, The British Museum* 3, 57-62.

Verri, G., 2009. The spatially resolved characterisation of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 394, 1011-1021.

Vicenzi, E. P., Eggins, S., Logan A., Wysoczanski, R., 2002. Microbeam characterization of corning archaeological reference glasses: new additions to the Smithsonian microbeam standard collection. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 107, 719-727.

Virag, A., 2012. Histogenesis of the unique morphology of proboscidean ivory. *Journal of Morphology* 273, 1406-1423.

Vogel, J. C., Eglington, B., Auret, J. M., 1990. Isotope fingerprints in elephant bone and ivory. *Letters of Nature* 346, 747-748.

von Ebner, V., 1922. *Handbuch der Zahnheilkunde*. Wien, Holder-Pichler-Tempsky, 325.

Wagermaier, W., Gupta, H. S., Gourrier, A., 2006. Spiral twisting of fiber orientation inside bone lamellae. *Biointerphases* 1, 1-5.

Wagermaier, W., 2006. Synchrotron X-ray diffraction studies of bone structure and deformation. PhD University of Leoben 21-30.

- Wang, R., Weiner, S., 1998. Human root dentin: structural anisotropy and Vickers microhardness isotropy. *Connective Tissue Research* 39, 269-279.
- Wang, Y., Azaïs, T., Robin, M., Vallée, A., Catania, C., Legriel, P., Pehau-Arnaudet, G., Babonneau, F., Giraud-Guille, M. M., Nassif, N., 2012. The predominant role of collagen in the nucleation, growth, structure and orientation of bone apatite. *Nature materials* 11, 724-733.
- Wasser, S. K., Shedlock, A. M., Comstock, K., Ostrander, E. A., Mutayoba, B., Stephens, M., 2004. Assigning African elephant DNA to geographic region of origin: Applications to the ivory trade. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101, 14847–14852.
- Weaver, J. C., Milliron, G. W., Miserez, A., Evans-Lutterodt, K., Herrera, S., Gallana, I., Mershon, W. J., Swanson, B., Zavattieri, P., DiMasi, E., Kisailus, D., 2012. The Stomatopod Dactyl Club: A Formidable Damage-Tolerant Biological Hammer. *Science* 336, 1275-1280.
- Weiner, S., Traub, W., 1986. Organisation of hydroxyapatite crystals within collagen fibrils. *Federation of European Biochemical Societies Letter* 206, 262-266.
- Weiner, S., Bar-Yosef, O., 1990. States of Preservation of Bones from Prehistoric Sites in the Near East: A Survey. *Journal of Archaeological Science* 17, 187-196.
- Weiner, S., Wagner, H. D., 1998. The material bone: Structure mechanical function relations. *Annual Review of Material Sciences* 28, 271-298.
- Weiner, S., Veis, A., Beniash, E., Arad, T., Dillon, J. W., Sabsay, B., Siddiqui, F., 1999. Peritubular dentin formation: crystal organization and macromolecular constituents in human teeth. *Journal of Structural Biology* 126, 27-41.
- Weissengruber, G. E., Egerbacher, M., Fostenpointner, G., 2005. Structure and innervation of the tusk pulp in the African elephant (*Loxodonta africana*). *Journal of Anatomy* 206, 387-393.
- Weissman, H. P., Tkotz, T., Joos, U., Zierold, K., Stratmann, U., Szuwart, T., Plate, U., Höhling, H. J., 1997. Magnesium in newly formed dentin mineral of rat incisor. *Journal of Bone and Material Research* 12, 380-383.
- Well, H. G., 1895. *The Time machine*.

Werz, T., Baumann, M., Wolfram, U., Krill III, C.E., 2014. Particle tracking during Ostwald ripening using time-resolved laboratory X-ray microtomography. *Materials Characterization* 90, 185-195.

Wess, T.J., Drakoopoulos, M., Snigirev, A., Wouters, J., Paris, O., Fratzl, P., Collins, M., Hiller, J., Nielsen, K., 2001. The use of small angle X-ray diffraction studies for the analysis of structural features in archaeological samples. *Archaeometry* 43, 117–129.

White, R., 1997. Substantial acts: From materials to meaning in Upper Paleolithic representation. In *Beyond Art: Pleistocene Image and Symbol*, Eds: Conkey, M., Soffer, O, Stratmann, D., and Jablonski, N. G., San Francisco, 93-121.

Wilkinson, R. H. 1999. *Symbol and Magic in Egyptian Art*. London: Thames and Hudson.

Wilson, L., Pollard A. M., 2002. Here today, gone tomorrow ? Integrated experimentation and geochemical modeling in studies of archaeological diagenetic changes. *Accounts of Chemical Research* 35, 644-651.

Winter, I. J., 1981. Is there a south Syrian style of ivory carving in the early first millennium B. C. ?. *Iraq* 43, 101-130.

Wozney, K. M., Wilson, P. J., 2012. Real-time PCR detection and quantification of elephantid DNA: Species identification for highly processed samples associated with the ivory trade *Forensic Science International* 219, 106–112.

Yamamoto, Y., Yamamoto, T., Horiguchi, Y., Shirakawa, M., Satoh, T., Koka, Y.,

Nakai, K., Matsumura, A., 2014. Intra-tumor distribution of metallofullerene using micro-particle induced X-ray emission (PIXE). *Applied Radiation and Isotopes* 88, 114-117.

Yin, Z., Zhang, P., Chen, Q., Zheng, C., Li, Y., 2013. A comparison of modern and fossil ivories using multiple techniques. *Gems and Gemology* 49, 16-27.

Young, H.R., Nelson, C.S., 1985. Biodegradation of temperate-water skeletal carbonates by boring sponges on the Scott Shelf, British Columbia, Canada. *Marine Geology* 65, 33-45.

Zaslansky, P., Friesem, A. A., Weiner, S., 2006. Structure and mechanical properties of

the soft zone separating bulk dentin and enamel in crowns of human teeth: insights into tooth function. *Journal of Structural Biology* 153, 188-199.

Zaslansky, P., 2008. Dentin. In *Collagen, Structure and Mechanics*, Eds: Fratzl, P., 423.

Zaslansky, P., Zabler, S., Fratzl, P., 2010. 3D variations in human crown dentin tubule orientation: a phase-contrast microtomography. *Dental Material* 26, 1-10.

Ziv, V., Wagner, H. D., Weiner, S., 1996. Microstructure-microhardness relations in parallel-fibered and lamellar Bone. *Bone* 18, 417-428.

Zizak, I., Roschger, P., Paris, O., Misof, B. M., Berzlanovich, A., Bernstorff, S., Amenitsch, H., Klaushofer, K., Fratzl, P., 2003. Characteristics of mineral particles in the human bone/cartilage interface. *Journal of Structural Biology* 141, 298-217.

Zhu, Y., Zhang, X., Chen, Y., Xie, Q., Lan, J., Qian, M., He, N., 2009. A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxylapatite and fluorapatite at 25°C and 45°C. *Chemical Geology* 268, 89-96.

Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Littmark U., 1985. *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1 Pergamon Press, New York.

Liste des figures

Fig. 1. Arbre phylogénique des familles des éléphantidés et mammutidés de l'ordre des proboscidiens.....	23
Fig. 2. Représentation schématique de la forme des défenses	24
Fig. 3. Premiers stades de l'odontogénèse	25
Fig. 4. Premiers stades de l'amélogénèse et de la dentinogénèse	26
Fig. 5. Eruption de la défense.....	27
Fig. 6. Schéma hiérarchique de l'ivoire d'éléphant de la macro-échelle à la nano-échelle	28
Fig. 7. Lignes de croissance et croissance coniques de l'ivoire d'éléphant.	30
Fig. 8. Le motif de Schreger.....	31
Fig. 9. Modèles tubulaires de l'ivoire d'éléphant.....	32
Fig. 10. Organisation des fibres organiques de l'ivoire d'éléphant	34
Fig. 11. Les quatre types d'arrangement des fibres de collagène	35
Fig. 12. Représentation schématique de l'arrangement des particules d'Mg-carb-HAP avec les fibrilles et les fibres de collagène	37
Fig. 13. Orientation des fibres de collagène par rapport à l'axe principal de l'ostéon	44
Fig. 14. Les différentes forces pouvant être appliquées sur la défense	46
Fig. 15. Résistance à la fracture en fonction de la raideur pour le collagène, les HAP, l'émail, la dentine, l'os, le bois de cervidé et l'ivoire d'éléphant.....	47
Fig. 16. Rupture des liaisons peptidiques par hydrolyse.....	53
Fig. 17. Isothermes de solubilité à 25°C des phosphates calciques	57
Fig. 18. Schéma du mécanisme de maturation d'Oswald	58
Fig. 19. Diagrammes de spéciation des carbonates et des phosphates.....	60
Fig. 20. Bioérosion par les organismes marins	61
Fig. 21. Fissures tangentielles de sections transverses.....	62
Fig. 22. Attaques microbiennes.....	63
Fig. 23. Motifs des microfissures observées pour les ostéons secondaires des os lamellaires	64
Fig. 24. Objets en ivoire de la préhistoire	67
Fig. 25. Objets en ivoire de l'Égypte ancienne	69
Fig. 26. Objets en ivoire des civilisations grecque et romaine à nos jours	70
Fig. 27. Représentation de l'élimination du ciment à la surface de la défense sur une des fresques du tombeau de Rekhmire	71
Fig. 28. Emplacement des rondins dans une défense en fonction de leurs tailles, emplacement des plaquettes dans le rondin à l'extrémité de la pulpe et dans la dentine.....	72
Fig. 29. Peintures sur supports	74
Fig. 30. Fritte de bleu et de vert égyptiens (2500-2350 av. J.-C.).....	75
Fig. 31. Les trois défenses d'éléphant modernes	79
Fig. 32. Faces distales des sections transverses des trois défenses d'éléphant modernes.....	80
Fig. 33. Lignes de croissance annuelles (3 ^{ème} ordre) des sections transverses.....	81
Fig. 34. Sections transverses des trois défenses d'éléphant modernes.....	82
Fig. 35. Photographies des fouilles sous-marines des Poulins.....	83
Fig. 36. Quelques objets issus de la fouille de l'épave des Poulins	84
Fig. 37. Localisation de l'épave par un E sur la carte des roches de Saint-Quay et géologie marine du site des Poulins.....	85
Fig. 38. Les trois défenses issues du sites de l'épave des Poulins	86
Fig. 39. Etats de surface microscopiques de AI_EL_POU1	87
Fig. 40. Forages macroscopiques de la surface de AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3.....	88
Fig. 41. Etats de surface microscopiques de AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3	88

Fig. 42. Les sections transverses des défenses archéologiques.....	89
Fig. 43. Les sections transverses des défenses archéologiques.....	90
Fig. 44. Plan du Palais, plan du Bâtiment aux ivoires et photos de la fouille.....	94
Fig. 45. Carte géologique de la Syrie 1/200 000 avec le Bâtiment aux ivoires (BI).....	95
Fig. 46. Stratigraphie des différentes couches du Bâtiment aux ivoires.....	96
Fig. 47. Les dames à la fenêtre.....	98
Fig. 48. Les naissances d'Horus.....	99
Fig. 49. Les personnages.....	99
Fig. 50. Les animaux.....	100
Fig. 51. Les frises.....	100
Fig. 52. Zones analysées par imagerie chimique.....	102
Fig. 53. Zones analysées par imagerie chimique.....	103
Fig. 54. Zones analysées par imagerie chimique.....	105
Fig. 55. Reconstruction hypothétique de la polychromie de la tête de lion et des <i>papyri</i> du Louvre.....	107
Fig. 56. Zones analysées par imagerie chimique.....	108
Fig. 57. Zones analysées par imagerie chimique.....	109
Fig. 58. Zones analysées par imagerie chimique.....	110
Fig. 59. Pectoral de Toutankhamon de la vallée des Rois.....	111
Fig. 60. Eprouvettes d'ivoire dorées.....	111
Fig. 61. Expériences à ANKA.....	118
Fig. 62. Traitement des données FX plein champ.....	119
Fig. 63. Parcours des protons obtenus par simulation avec le logiciel SRIM.....	121
Fig. 64. Expériences à AGLAE.....	122
Fig. 65. Détails de l'agencement des détecteurs autour du microfaisceau extrait à l'air du système AGLAE.....	122
Fig. 66. Traitement qualitatif des données.....	123
Fig. 67. Traitement quantitatif des données PIXE.....	124
Fig. 68. Comparaison des compositions (% massique) des éléments majeurs et mineurs des standards a) DR-N et b) Brill B obtenues avec GUPIX à partir des mesures réalisées avec l'ancien et le nouveau montage d'AGLAE.....	126
Fig. 69. Simulation du spectre RBS du standard d'Au avec le logiciel SIMNRA.....	127
Fig. 70. Dégradations par le faisceau de protons de 3Mev.....	128
Fig. 71. Les trois plans d'étude de la structure 3D de l'ivoire et l'emplacement des profils et des cartographies réalisées.....	129
Fig. 72. Schéma du principe de la mesure SAXS/WAXS.....	133
Fig. 73. Montage des analyses SAXS au laboratoire.....	134
Fig. 74. Montage des analyses SAXS/WAXS au synchrotron BESSY.....	134
Fig. 75. Forme du signal SAXS de l'ivoire d'éléphant moderne.....	136
Fig. 76. Comparaison des valeurs de T obtenues pour le profil à partir des mesures effectuées en laboratoire avec le Nanostar II et traitées avec le logiciel Autofit (en rouge), mesures à la MySpot au synchrotron traité par Autofit (en noir) et par pySAXSlib (en vert).	137
Fig. 77. Traitement semi-quantitatif des données EBS.....	138
Fig. 78. Schéma montrant la succession des phénomènes de minéralisation et de maturation dans le temps du ciment à la pulpe.....	142
Fig. 79. Représentation schématique de l'allure des profils chimiques attendus.....	143
Fig. 80. Profils des concentrations des éléments majeurs Ca et P et mineur Mg en % massique du ciment à la pulpe.....	145
Fig. 81. Profils des concentrations des éléments traces du ciment à la pulpe.....	149

Fig. 82. Composantes périodiques et transformées de Fourier discrètes associées des profils en Ca et Sr des échantillons	150
Fig. 83. Sommes (Ca+Mg) des concentrations massiques, rapports molaires Mg/(Ca+Mg) et rapports molaires (Ca + Mg)/P en fonction de l'âge de la dentine	153
Fig. 84. Histogrammes issus des cartographies en Ca, P et Mg.....	154
Fig. 85. Profils de l'épaisseur des cristaux d'HAP (T) en nm du ciment à la pulpe et profils de T en fonction de l'âge de la partie médiane de la dentine.....	156
Fig. 86. Profils de l'organisation des cristaux d'HAP (ρ) en % du ciment à la pulpe et profils de ρ en fonction de l'âge de la partie médiane de la dentine	158
Fig. 87. Décomposition des profils de T en composantes périodiques et transformées de Fourier discrètes.	159
Fig. 88. Décomposition des profils de ρ en composantes périodiques et transformées de Fourier discrètes.	160
Fig. 89. Profils de T et de ρ	161
Fig. 90. Le motif de Schreger de la section transverse	164
Fig. 91. Le motif de Schreger de la coupe fine longitudinale.	165
Fig. 92. Orientations des axes des MCF par rapport à l'axe tangent au ciment de la dentine extérieure de MI_EL_2 dans le plan (RT).	167
Fig. 93. Profil de l'angle entre l'axe des MCF et l'axe de la défense (χ) pour les plans (RL)	167
Fig. 94. Anti-corrélations entre les variations de ρ et celles de χ dans le plan (RL).....	168
Fig. 95. Orientations des axes des MCF.....	169
Fig. 96. Les quatre configurations de l'emplacement des bandes noires et blanches de Schreger par rapport à l'orientation principale des MCF.....	170
Fig. 97. Observations sous LP de MI_EL_2L.....	171
Fig. 98. Observations sous LP de MI_EL_2Q	172
Fig. 99. Représentation schématique en 3D des orientations des MCF.....	173
Fig. 100. Orientations principales des MCF de l'ivoire d'éléphant moderne	174
Fig. 101. Micrographie électronique de plans fracturés de MI_EL_3	189
Fig. 102. Relations entre tubules et MCF.....	228
Fig. 104. Prévision simplifiée du comportement des distributions statistiques des marqueurs diagénétiques en fonction du stade de la diagenèse	228
Fig. 105. Histogrammes représentant les distributions statistiques de Ca	231
Fig. 106. Histogrammes représentant les distributions statistiques de Cl.....	232
Fig. 107. Histogrammes représentant les distributions statistiques de Sr	233
Fig. 108. Histogrammes représentant les distributions statistiques de T	234
Fig. 109. Les sections transverses de la défense AI_EL_POU1	235
Fig. 110. Comparaison des profils chimiques en Ca, Mg, P, C, Cl et Sr	236
Fig. 111. Micrographies électroniques des tubules de AI_EL_POU1_3 de AI_EL_POU1_1 vus dans le plan tangentiel.	237
Fig. 112. Comparaison des épaisseurs T (nm) des cristaux d'HAP	238
Fig. 113. Proposition de restitution de l'emplacement des défenses d'éléphant dans leur milieu d'immersion.	240
Fig. 114. Mécanismes chimiques en trois stades	246
Fig. 115. Traces colorées.....	251
Fig. 116. Taches noires et bleutées	252
Fig. 117. Craquelures	253
Fig. 118. Lignes de croissance observées sous lumière UV	254
Fig. 119. Fissures branchées	255
Fig. 120. Rapports CaO/P ₂ O ₅ et MgO/P ₂ O ₅ d'objets en ivoire	257

Fig. 121. Rapports $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ et $\text{MgO/P}_2\text{O}_5$ des objets du musée du Louvre.....	258
Fig. 122. Diffractogrammes des zones les mieux conservées des objets du Louvre comparés à celui de l'ivoire moderne.....	260
Fig. 123. Diffractogrammes des zones macroscopiquement altérées et des zones conservées	261
Fig. 124. Distribution 2D de l'intensité du Ca	263
Fig. 125. Distribution 2D de l'intensité du Ca	263
Fig. 126. Distribution 2D de l'intensité du Ca	264
Fig. 127. Distribution 2D de l'intensité du Cu	265
Fig. 128. Distribution 2D de l'intensité du Pb	268
Fig. 129. Distribution 2D de l'intensité du Fe.....	271
Fig. 130. Distribution 2D de l'intensité de l'Au.....	273
Fig. 131. Reconstructions hypothétiques de la polychromie et de la dorure d'origine des ivoires du BLM	273
Fig. 132. Distributions de l'intensité du Ca, Si, Fe, Cu et Pb de la dame à la fenêtre 1 et du <i>genius</i> 1	294
Fig. 133. Reconstructions hypothétiques de la polychromie de la dame à la fenêtre 1 et de la tête du <i>genius</i> 1.....	295
Fig. 134. Cartographies RBS-EBS	296
Fig. 135. Simulation du spectre RBS-EBS des feuilles d'or de la naissance d'Horus 1.....	297
Fig. 136. Schéma possible du déplacement d'une feuille d'or d'un objet à l'autre.	298
Fig. 137. Rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ moyen des sédiments à la surface des objets	301

Liste des tableaux

Tableau 1. Valeurs moyennes des rapports Ca/P molaires et massiques, des densités et des épaisseurs des cristaux d'HAP rapportés dans la littérature	41
Tableau 2. Valeurs moyennes des duretés et raideurs de l'ivoire d'éléphant, de la dentine, de l'os compact des bois de cervidé et de l'os type fémur rapportés dans la littérature	47
Tableau 3. Pigments les plus utilisés en Egypte Ancienne, Assyrie et Phénicie.	75
Tableau 4. Compositions chimiques élémentaires (en % massique) de pigment de bleu et vert égyptiens et de fragments muraux bleu, rouge et jaune.	76
Tableau 5. Caractéristiques des défenses modernes (Taille, diamètre maximum, courbure et densité) MI_EL_1, MI_EL_2 et MI_EL_3.	79
Tableau 6. Caractéristiques des défenses archéologiques (Taille, diamètre maximum, courbure, densité et poids) AI_EL_POU1, AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3.	87
Tableau 7. Méthodes d'analyse utilisées pour les objets en ivoire et les défenses.	114
Tableau 8. Composition du standard diorite DR-N des étalons du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) et du standard Brill B des références des verres archéologiques Corning.	125
Tableau 9. Comparaison des conditions expérimentales au Nanostar II (MPICI) et à la MySpot (BESSY).	134
Tableau 10. Rapports Ca/P massiques, (Ca+Mg)/P et Mg/(Ca+Mg) molaires pour la dentine médiane des trois échantillons d'ivoire moderne.	146
Tableau 11. Coefficients de corrélation R^2 issus des régressions linéaires entre Ca et P ainsi que Ca et. Le signe (-) ou (+) devant les coefficients indique si la corrélation est positive ou négative.	146
Tableau 12. Equations des droites des régressions linéaires en pourcentage massique.	147
Tableau 13. Moyennes des concentrations élémentaires des traces en % massique (en gras) avec les écarts types (entre parenthèse) des trois échantillons modernes sur les profils du ciment à la pulpe.	148
Tableau 14. Coefficients de corrélation R^2 issus des régressions linéaires entre Cl et P, K et Cl, Na et Cl.	149
Tableau 15. Périodicité en mm et en mois pour les variations régulières de Ca, Mg, P et Sr pour les trois échantillons modernes.	151
Tableau 16. Largeurs à mi hauteurs (FWHM) des histogrammes de la Fig. 78.	155
Tableau 17. Coefficients de corrélations positives et négatives entre T et Ca, T et P, T et Mg.	161
Tableau 18. Rapports Ca/P et Ca/Mg, coefficients de corrélation R^2 (Ca,P) et R^2 (Ca,Mg), épaisseur moyenne des cristaux d'HAP (T_{moyen}) et coefficient de corrélation R^2 (Ca,T) des trois défenses archéologiques comparés à ceux des ivoires modernes MI_EL_1 et MI_EL_2. Les signes "-" indiquent que les corrélations sont négatives.	241
Tableau 19. Nouvelles corrélations chimiques et structurales des défenses archéologiques par rapport à celles des ivoires modernes MI_EL_1 et MI_EL_2.	243
Tableau 20. Analyses quantitatives des cadres de la femme à la fenêtre 1, des cheveux, du bandeau et de la barbe du <i>genius</i> 1. (% m.: % massique)	294
Tableau 21. Comparaison des états de conservation macroscopique et chimique et du type de pigment appliqué à la surface des cadres de la dame à la fenêtre 1, de l'œil du <i>genius</i> 1, du cadre altéré et de la tige des bourgeons et de la zone altérée de la vague 1. Le nombre de croix symbolise le degré de la carbonatation ou du lessivage du Mg.	303

Annexes

Annexe 1. Courbure des défenses d'éléphant et densité de l'ivoire	357
Annexe 2. Angles de Schreger, croissance radiale et longitudinale des défenses	358
Annexe 3. Objets d'art et zones analysés du musée du Louvre et du BLM	360
Annexe 4. Photographies sous lumière UV des objets d'art en ivoire du Louvre et du BLM	362
Annexe 5. Radiographies des objets d'art en ivoire du musée du Louvre	363
Annexe 6. Traitement des données SAXS	364
Annexe 7. Profils chimiques	367
Annexe 8. Résultats des calculs de T avec Autofit et pySaXSlib à la MySpot et au Nanostar II des échantillons d'ivoire moderne.....	368
Annexe 9. Profil de T de l'échantillon moderne MI_EL_3 et de ρ de MI_EL_1	369
Annexe 10. Discovering vanished paints and naturally formed gold nanoparticles on 2800 years old Phoenician ivories using SR-FF-microFX with the Color X-ray Camera	370
Annexe 11. Diffractogrammes des ivoires du musée du Louvre	381
Annexe 12. Information supplémentaires de l'article: "Rediscovering the lost paint palette of Arslan Tash ivories of the Louvre collection by non-invasive quantitative micro-PIXE-RBS/EBS imaging".	384
Annexe 13. Analyses RBS-EBS des éprouvettes dorées	394
Annexe 14. Spectroscopie visible et DRX des traces violettes des ivoires du Louvre	397

Annexe 1. Courbure des défenses d'éléphant et densité de l'ivoire

Courbure des défenses d'éléphant

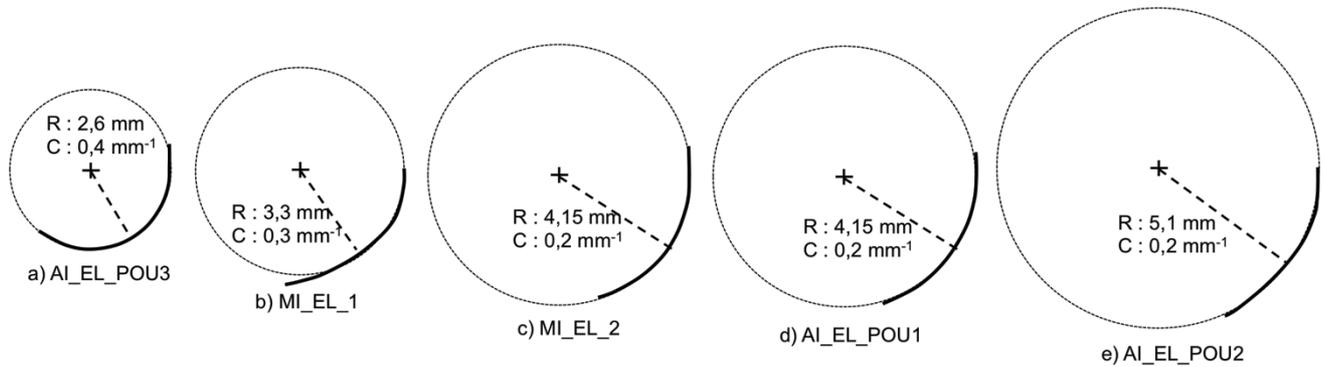


Figure. Rayons (R) et courbures ($C = 1/R$) des trois défenses d'éléphant archéologiques et de deux des défenses modernes dans l'ordre décroissant des courbures, a) AI_EL_POU3, b) MI_EL_1, c) MI_EL_2, d) MI_EL_2, d) AI_EL_POU1 et e) AI_EL_POU2.

Densité de l'ivoire

La densité de l'ivoire des six défenses a été déterminée simplement par la réalisation de cube d'ivoire de volume connu et de la mesure de leur poids.

Tableau. Volumes, poids et densité humide et sèche des six échantillons d'ivoire.

Echantillons	Volume (cm ³)	Poids (g)	Densité (g/cm ³)
MI_EL_1	0,09	0,16	1,74
MI_EL_2	0,10	0,18	1,85
MI_EL_3	0,10	0,18	1,81
AI_EL_POU1	0,10	0,17	1,74
AI_EL_POU2	0,10	0,18	1,87
AI_EL_POU3	0,10	0,17	1,65

Annexe 2. Angles de Schreger, croissance radiale et longitudinale des défenses

Tableau A. Angles de Schreger, croissance radiale et longitudinale des défenses d'éléphant modernes MI_EL_1, MI_EL_2 et MI_EL_3.

Sections transverses	MI_EL_1		MI_EL_2		MI_EL_3	
	Distale	Proximale	Distale	Proximale	Distale	Proximale
Incrémentation radiale moyenne (mm)	7,8 (+/- 0,6)		3,1 (+/- 0,8)		6,4 (+/- 0,5)	
Epaisseur de la section (mm)	37		15		34	
Croissance long./Croissance rad.	5,3		5		3,8	
Epaisseur ciment (mm)	<1		2,6		1	
Face de la section	Distale	Proximale	Distale	Proximale	Distale	Proximale
Diamètre maximum (mm)	107	110	68	69	118	120
Circonférence de la face (mm)	310	317	200	203	348	357
Circonférence de la pulpe (mm)	-	-	40	47	-	-
Angle de Schreger extérieur (°)	125	133	125	113	127	123
Angle de Schreger central (°)	92	90	108	95	103	86
Angle de Schreger intérieur (°)	56	67	72	63	74	60

Tableau B. Angles de Schreger, croissance radiale et longitudinale des défenses d'éléphant archéologiques AI_EL_POU1_1, AI_EL_POU1_2 et AI_EL_POU1_3, AI_EL_POU2 et AI_EL_POU3.

Sections transverses	AI_EL_POU1_1	AI_EL_POU1_2	AI_EL_POU1_3	AI_EL_POU2	AI_EL_POU3
Incrémentation radiale moyenne (mm)	5,5	-	-	5,5	3,5
Epaisseur de la section (mm)	80	80	15	20	8
Croissance long. /Croissance rad.	5,3	5,3	3	-	-
Face de la section	Proximale	Distale	Proximale	Distale	Proximale
Diamètre maximum (mm)	77	72	50	120	100
Circonférence de la face (mm)	220	205	140	-	300
Circonférence de la pulpe (mm)	20	6	6	3	6
Angle de Schreger extérieur (°)	124	106	119	120	104
Angle de Schreger central (°)	102	91	102	81	81
Angle de Schreger intérieur (°)	94	79	85	56	58

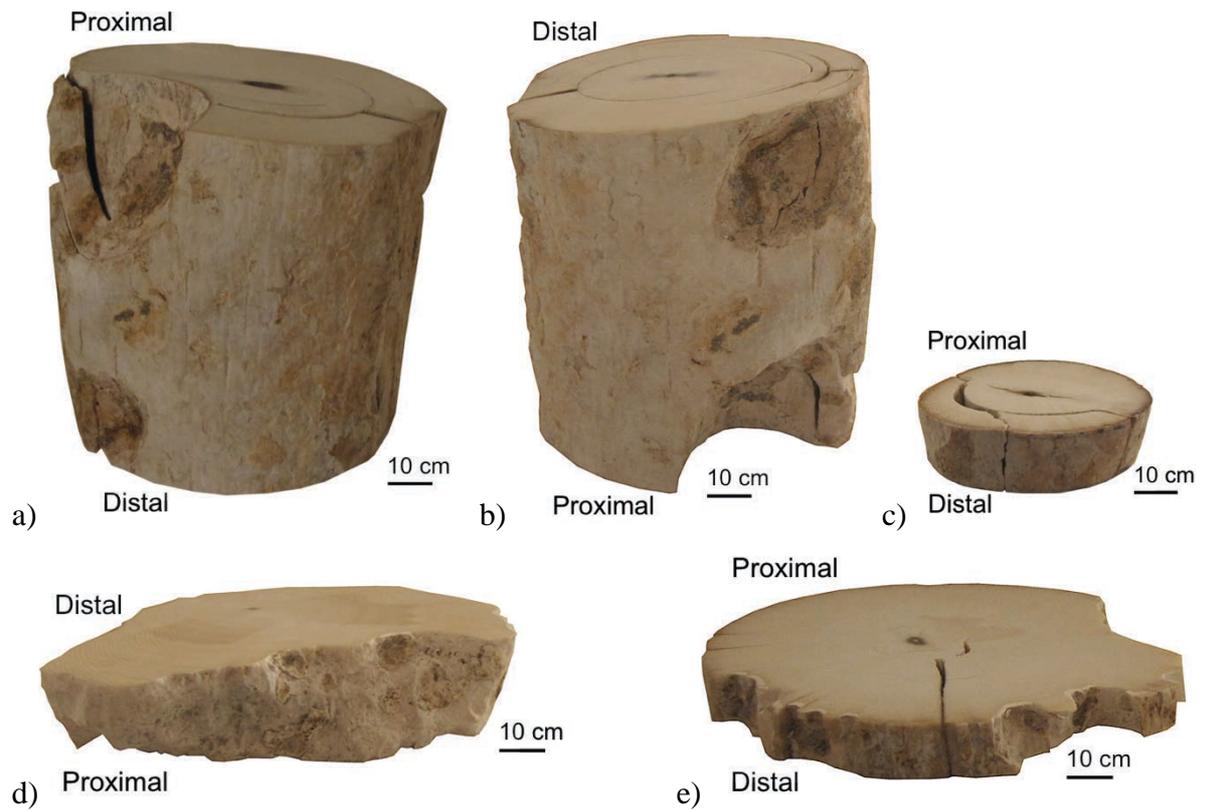


Figure. Sections transverses des trois défenses d'éléphant archéologiques a) AI_EL_POU1_1, b) AI_EL_POU1_2, c) AI_EL_POU1_3, d) AI_EL_POU2 et e. AI_EL_POU3.

Annexe 3. Objets d'art et zones analysés du musée du Louvre et du BLM

Tableau A. Liste des objets d'art en ivoire du musée du Louvre et du BLM.

Collection	N° d'inventaire	N° LAMS	Description	Taille (mm ²)
Musée du Louvre	AO 11458	AI_AT_Louv17	Cerf paissant	60 x 120
	AO 11459	AI_AT_Louv18	Dame à la fenêtre 1	80 x 85
	AO 11465	AI_AT_Louv19	Naissance d'Horus 1	82 x 83
	AO 11474	AI_AT_Louv20	Sphinx ailé	71 x 118
	AO 11479	AI_AT_Louv21	<i>Papyri</i>	70 x 70
	AO 11484	AI_AT_Louv22	<i>Genius</i> 1	40 x 210
	AO 11488	AI_AT_Louv23	Dignitaire	60 x 160
	AO 11493	AI_AT_Louv24	Vague 1	20 x 70
BLM	BLM 70/522-237	AI_El_K1	<i>Genius</i> 2	90 x 210
	BLM 71/5-008	AI_El_K2	Tête de lion	65 x 75
	BLM Fr 202-010	AI_El_K3	Fragment de la tête de lion	30 x 53
	BLM 72/33-146	AI_El_K5	Dame à la fenêtre 2	82 x 93
	BLM 72/58-147	AI_El_K6	Dame à la fenêtre 3	65 x 70
	BLM 72/34-158	AI_El_K7	Dame à la fenêtre 4	50 x 63
	BLM 72/39-211	AI_El_K8	Naissance d'Horus 2	44 x 78
	BLM 72/63-102	AI_El_K9	Veau	15 x 35
	BLM 72/64k-197	AI_El_K10	Losanges	32 x 82
	BLM 72/64f-189	AI_El_K11	Vague 2	16 x 70
	BLM 72/64i-138	AI_El_K11b	Fragment du disque solaire	10 x 35
	BLM 72/68a-250	AI_El_K12a	<i>Uraeus</i>	22 x 28

Surfaces analysées des objets d'art en ivoire du BLM

Nous rappelons que le détecteur CXC restreint les cartographies des ivoires du BLM à une taille de 11,9 x 12,3 mm². Pour les premiers objets analysés, c'est-à-dire la frise des losanges et les uraeus, le faisceau de rayons X étant trop petit, la surface du détecteur n'était pas complètement illuminée et les cartographies en résultant font alors la surface du faisceau et non les 11,9 x 12,3 mm² de la surface du détecteur. Il nous a été permis de déplacer la table pour pouvoir illuminer les objets à la taille de la surface du détecteur. Une fois le système optimisé, des cartographies de 11,9 x 12,3 mm² ont été obtenues.

Tableau B. Surfaces analysées des objets d'art en ivoire du musée du Louvre

Objets	Zones analysées	Tailles (mm ²)	Résolutions (µm ²)
Dame à la fenêtre 1	Cadre extérieur	1,3 x 1,3	20 X 20
	Cadre du milieu	1,3 x 1,3	20 X 20
	Cadre intérieur	1,3 x 1,3	20 X 20
	Colonnnette	6,8 x 13,4	20 X 20
Naissance d'Horus 1	Aile	14 x 14	40 x 40
	Cheveux et couronne	7 x 12	40 x 40
<i>Genius</i> 1	Œil	6 x 10,2	20 x 20
	Cheveux	1,9 x 17	20 x 20
	Barbe	1,7 x 1,9	20 x 20
Cerf paissant	Œil	3,8 x 4,6	20 x 20
	Feuille d'or et traces violettes	3,3 x 3,9	20 x 20
<i>Papyri</i>	Cadre altéré/préserve	4,8 x 10,2	20 x 20
	Corolle	2 x 3,2	20 x 20
	Tige d'un bourgeon	1,3 x 2	10 x 10
Vague 1	Vague altérée/préserve	13 x 13,4	40 x 40

Annexe 4. Photographies sous lumière UV des objets d'art en ivoire du Louvre et du BLM



Figure. a) La dame à la fenêtre 1, b) la Naissance d'Horus 1, c) le *genius I*, d) le dignitaire, e) le sphinx ailé, f) le cerf paissant, g) la vague 1, h) les *papyri*, i) la frise des losanges et j) les *ureaus*.

Annexe 5. Radiographies des objets d'art en ivoire du musée du Louvre

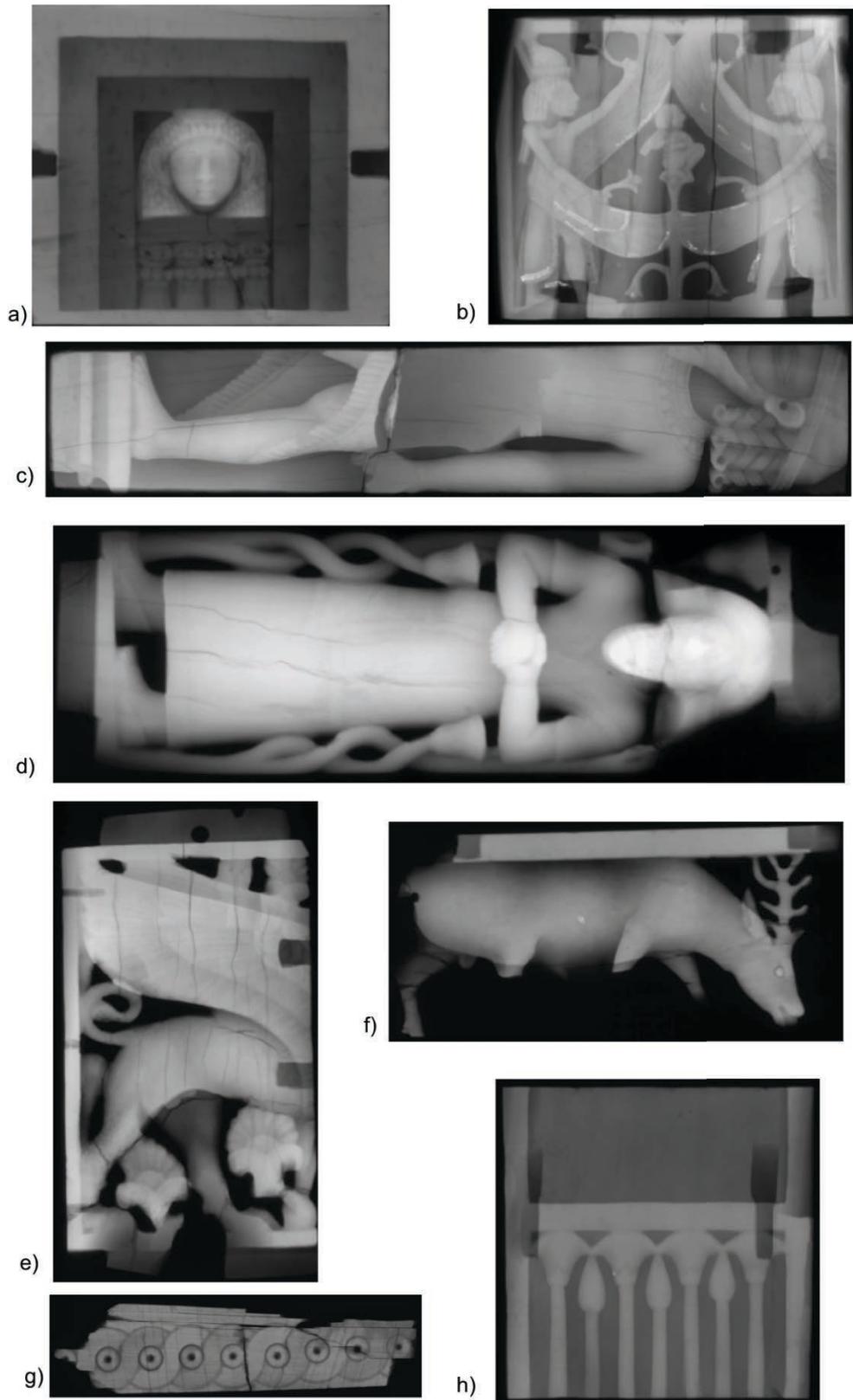


Figure. a) La dame à la fenêtre, b) la Naissance d'Horus, c) le *Genius*, d) le dignitaire, e) le sphinx ailé, f) le cerf paissant, g) la vague, h) les *papyri*.

Annexe 6. Traitement des données SAXS

Calcul de T

L'intégration azimutale de $I(q, \chi)$: $I(q) = \int_{0, 2\pi} I(q, \chi) d\chi$, permet de transformer le signal 2D de la figure de diffusion en une figure 1D (Figure A.).

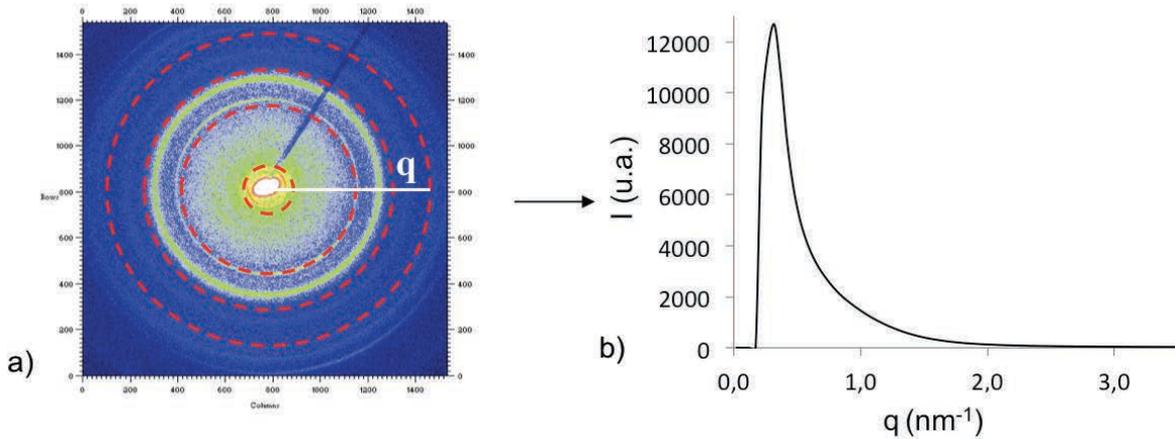


Figure A. a) Signal 2D de $I(q, \chi)$ et b) intégration azimutale de $I(q, \chi)$ en $I(q)$.

L'intensité est ensuite corrigée par la transmission et le bruit de fond (Figure B. a)). L'intégration radiale de l'intensité suit la loi de Porod (1951) pour q grand: $I(q) = P \cdot q^{-4} + L$, avec L : la constante de Laue et P , la constante de Porod. Ainsi, en traçant $I(q) \cdot q^4$ en fonction de q^4 on a accès aux constantes de Laue et de Porod pour la partie linéaire de la courbe définie par les bornes $q_{\text{Porod min}}^4$ et $q_{\text{Porod max}}^4$ (Figure B. b)).

Le paramètre T est défini par l'équation suivante (Fratzl *et al.* 1991 et 1992): $T = (4\pi/P) \cdot J$ avec J , la constante de Kratky $= \int_{0, \infty} (I(q) - L) \cdot q^2 dq$.

Le calcul de J est schématisé (Figure B. b)), il est séparé en trois régions en fonction des valeurs de q .

- Pour $q < q_{\text{min}}$, les intensités ne sont pas accessibles du fait du « beam stop ». Ainsi, une interpolation à $q = 0$ (en vert) est réalisée pour calculer l'intégrale pour $q < q_{\text{min}}$ qui est alors $1/2 q_{\text{min}} \cdot (I_{\text{cor}} - L) \cdot q_{\text{min}}^2$.
- Pour $q_{\text{min}} < q < q_{\text{Porod min}}$, $J = \int_{q_{\text{min}}, q_{\text{Porod min}}} (I(q) - L) \cdot q^2 dq$.
- Pour $q > q_{\text{Porod min}}$, $J = P \cdot q^{-4}$

T peut ensuite être calculé.

La dernière étape du calcul de T est la vérification de la loi de Porod en q^4 dans le domaine défini par $q^4_{\text{Porod min}}$ et $q^4_{\text{Porod max}}$ (Figure. B d)). Pour ce faire, la fonction $\log(I_{\text{cor}}-L)$ en fonction de $\log(q)$ est tracée. En effet, pour q grand, $(I_{\text{cor}} - L) = P \cdot q^{-4}$, et donc $\log(I_{\text{cor}}-L) = \log P - 4 \log q$. Une pente de -4 dans le domaine de Porod valide la loi de Porod en q^4 .

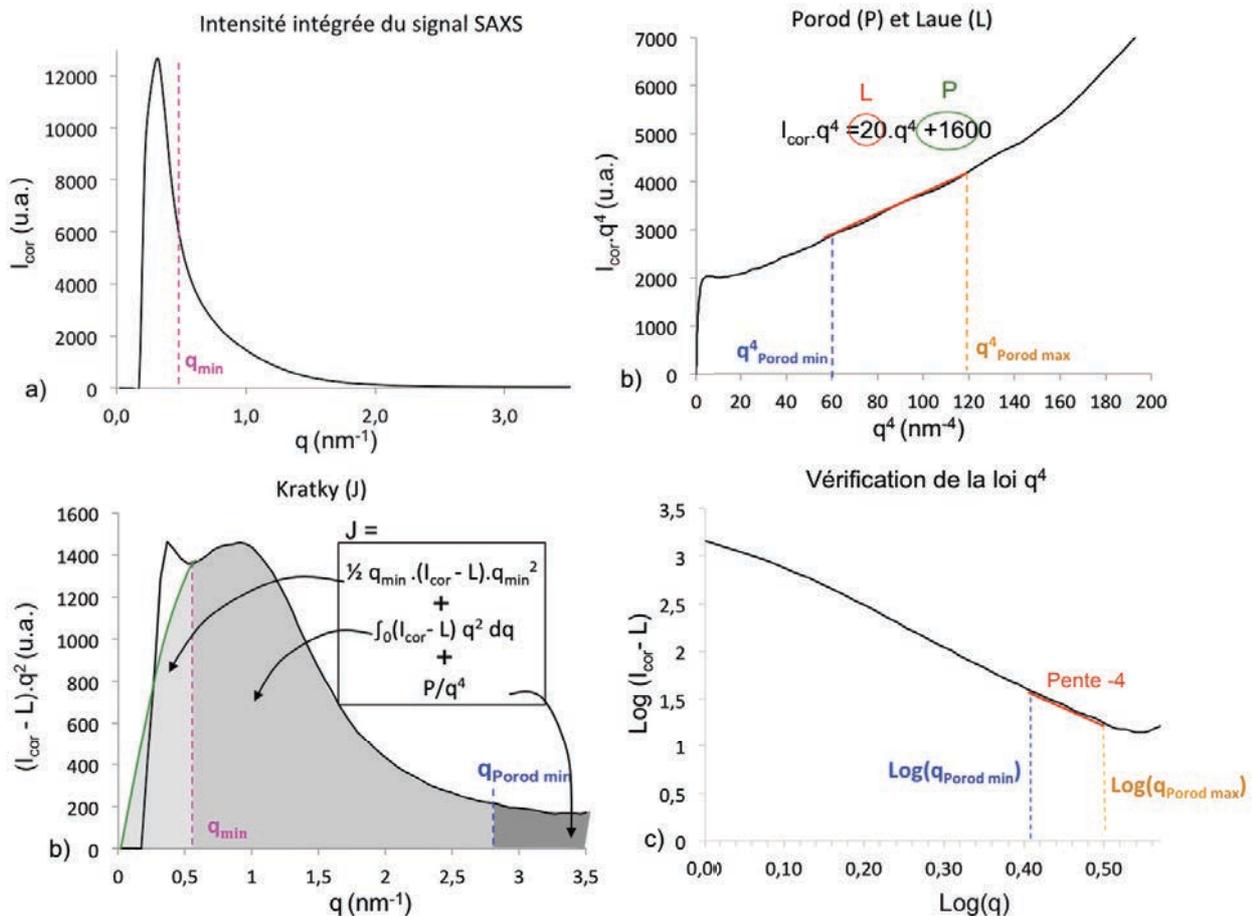


Figure B. Calcul des composantes qui interviennent dans le calcul de T, a) Intensité intégrée et corrigée du signal SAXS, b) calcul des constantes de Porod (P) et de Laue (L), c) calcul de Kratky (J) et d) vérification de la loi en q^4 permettant de calculer P et L. Les valeurs de q_{min} , $q^4_{\text{porod min}}$ et $q^4_{\text{porod max}}$ sont indiquées.

Calcul de ρ et χ

Le calcul de ρ et χ passe par une intégration radiale (Figure C.) : $I(\chi) = \int_{q_{\text{min}}, q_{\text{max}}} I(q, \chi) d\chi$. Une fois l'intensité intégrée radialement, un fit gaussien est appliqué sur la fonction obtenue pour fitter les deux pics séparé de 180°. Il permet de calculer les aires sous les pics (A1) des particules organisées et l'aire A0 des particules non organisées. Pour quantifier le degré d'organisation des particules d'HAP, le paramètre ρ a été introduit par Fratzl *et al.* 1991 et 1992. Il représente le pourcentage de particules organisées sur le nombre total de particules soit $\rho = A1 / (A1 + A0)$. Ainsi, une valeur $\rho = 0\%$ signifie que les particules du volume de

l'échantillon analysé sont distribuées aléatoirement alors qu'une valeur de $\rho = 100\%$ indique que toutes les particules sont organisées et présentent donc une orientation préférentielle dans le plan de la section analysée. Cependant, le paramètre ρ ne donne pas d'information sur les particules hors du plan de la section.

L'orientation prédominante de l'axe-c des particules est ensuite déterminée grâce aux positions des pics gaussiens.

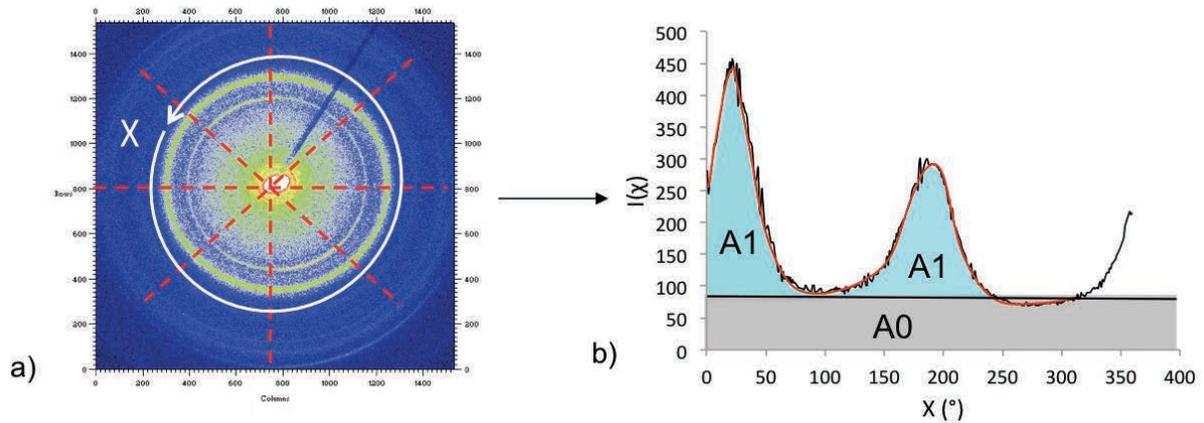


Figure C. a) Signal 2D de $I(q, \chi)$ et b) intégration radiale azimutale de $I(q, \chi)$ en $I(\chi)$ en noir avec le fit Gaussien en rouge et la ligne de base du bruit de fond en pointillé noir. L'aire bleue A1, représente les particules d'HAP organisées et l'aire grise A0, les particules d'HAP non organisées.

Annexe 7. Profils chimiques

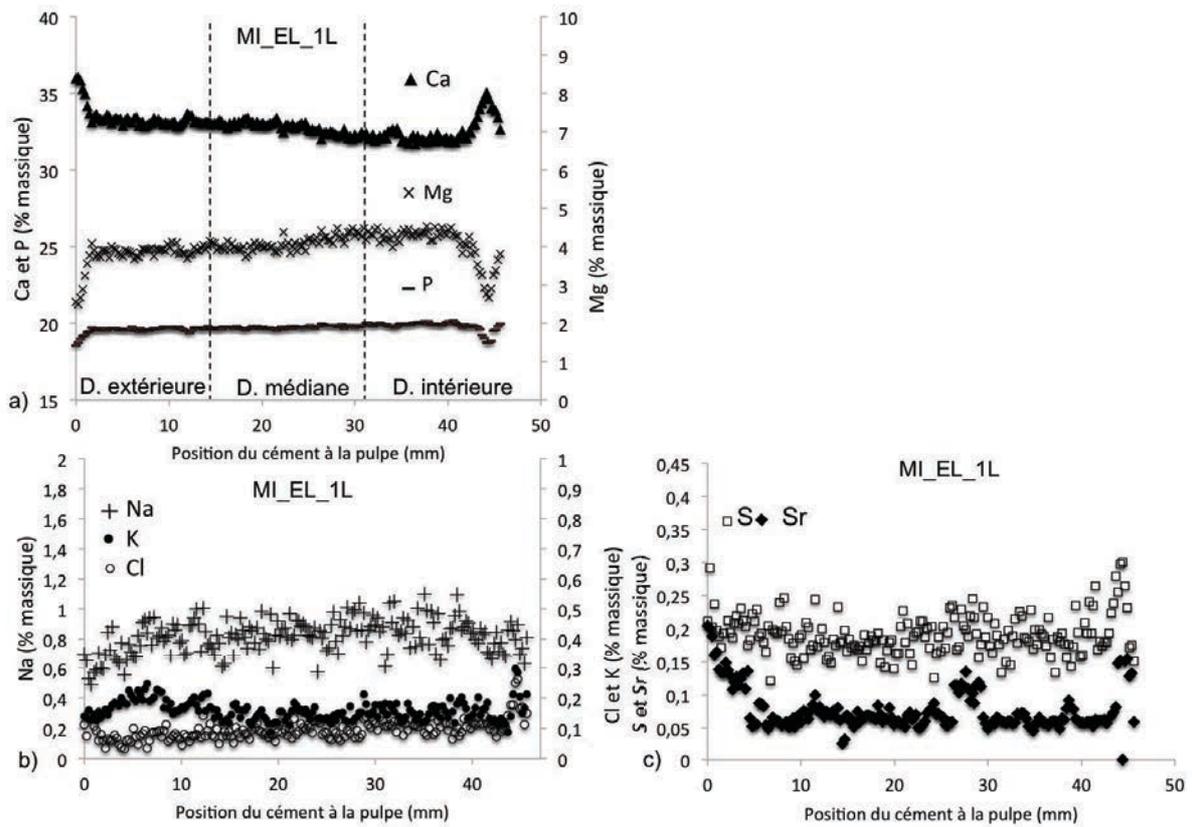


Figure A. Profils chimiques du ciment à la pulpe de l'échantillon d'ivoire moderne MI_EL_1
a) Ca, Mg et P, b) Na, K et Cl et c) S et Sr.

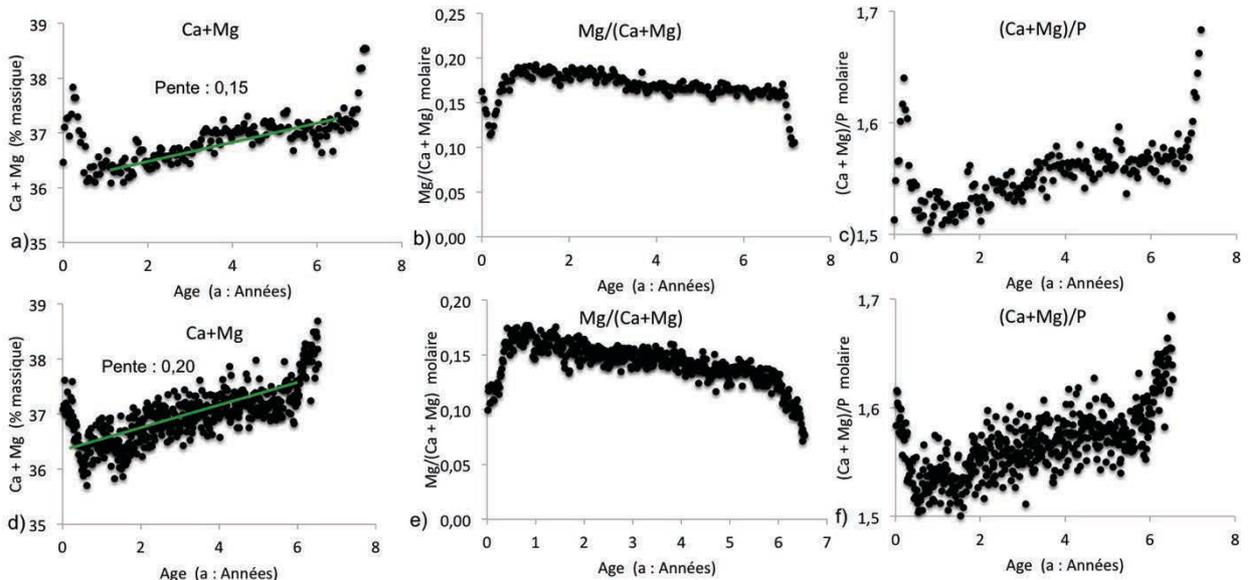


Figure B. a) Sommes (Ca+Mg) massiques, b) rapports molaires $Mg/(Ca+Mg)$ et c) rapports molaires $(Ca + Mg)/P$ en fonction de l'âge de la dentine de l'échantillon MI_EL_1, d) Sommes (Ca+Mg) massiques, e) rapports molaires $Mg/(Ca+Mg)$ et f) rapports molaires $(Ca + Mg)/P$ en fonction de l'âge de la dentine de l'échantillon MI_EL_3.

Annexe 8. Résultats des calculs de T avec Autofit et pySaXSlib à la MySpot et au Nanostar II des échantillons d'ivoire moderne.

Equipement		MySpot				Nanostar II	
Logiciel		Autofit		pySAXSlib		Autofit	
Echantillon	Plan	Plage	Moyenne (sdv)	Plage	Moyenne (sdv)	Plage	Moyenne (sdv)
MI_EL_1	(RL)	1,5-2,5	2 (0,2)	1,8-3,5	2,2 (0,3)	-	-
	(RT)	1,8-2,2	2 (0,2)	1,8-2,5	2,1 (0,1)	-	-
MI_EL_2	(RL)	2-3,5	2,3 (0,3)	2-3,5	2,3 (0,3)	2,2-3,5	2,6 (0,3)
	(RT)	2-3,5	2,5 (0,2)	2-2,7	2,5(0,2)	2,5-3,5	2,9 (0,3)
MI_EL_3	(RL)	-	-	-	-	2-3	2,5 (0,2)
	(RT)	1,7-3	1,9 (0,2)	1,7-3	2,1(0,3)	2-3	2,4 (0,2)

Annexe 9. Profil de T de l'échantillon moderne MI_EL_3 et de ρ de MI_EL_1

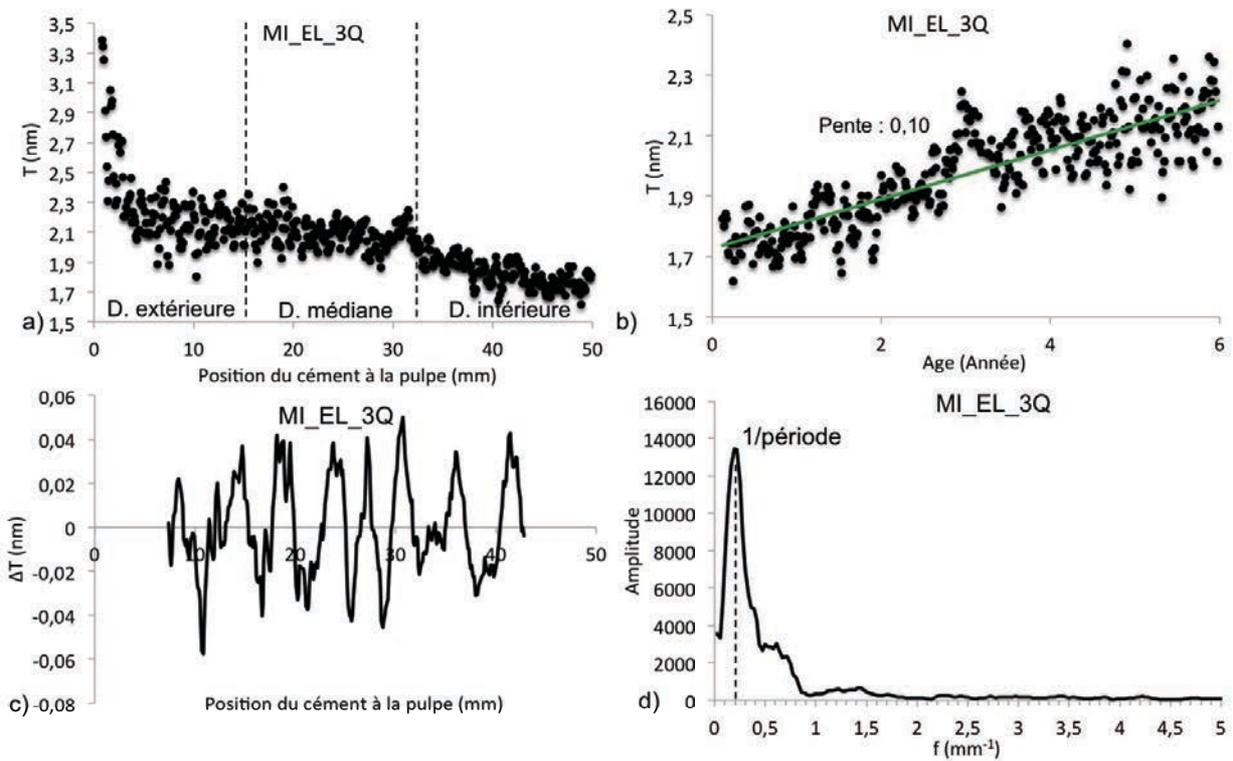


Figure A. a) Profil de T du ciment à la pulpe de la section transverse de la défense MI_EL_3 (MI_EL_3Q), b) profil de T de la dentine médiane en fonction de l'âge, c) composante périodique du profil du ciment à la pulpe et d) transformée de Fourier discrète de la composante périodique.

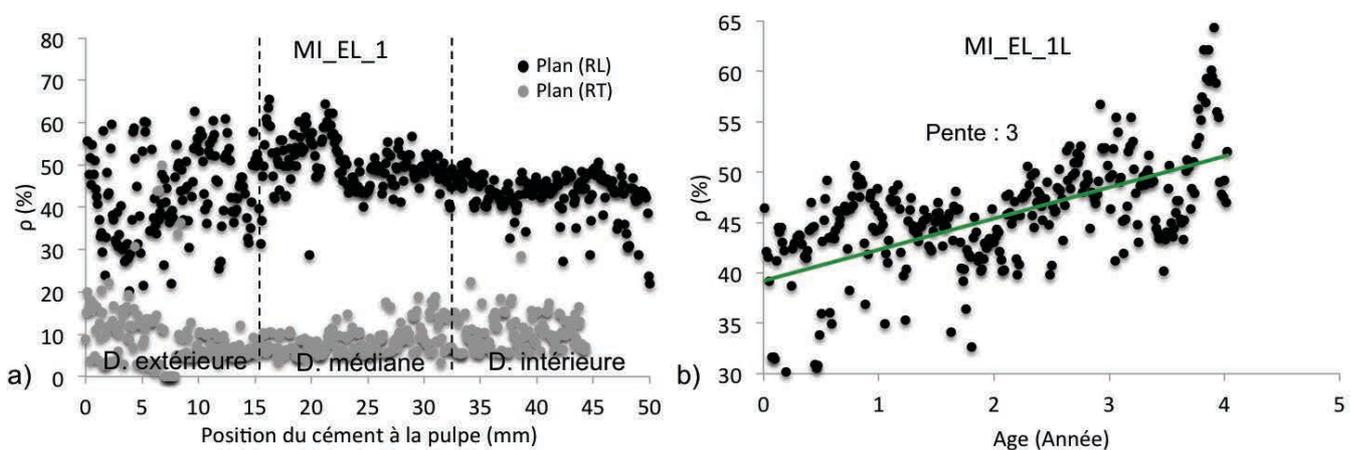
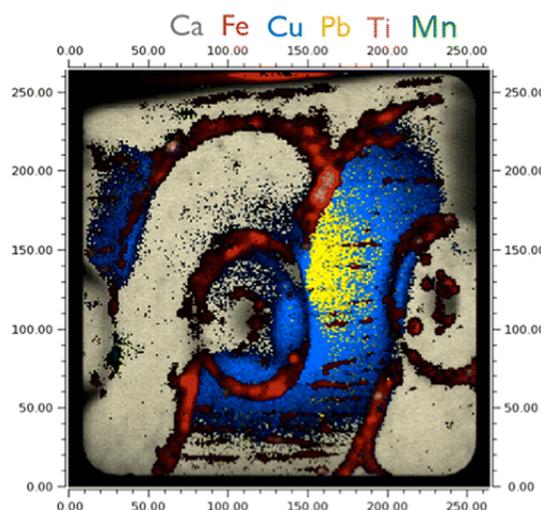


Figure B. a) Profil de ρ du ciment à la pulpe des sections transverses (Plan (RT)) et longitudinale (Plan (RL)) de l'échantillon d'ivoire moderne MI_EL_1 et b) profil de ρ de la dentine médiane en fonction de l'âge.

Annexe 10. Discovering vanished paints and naturally formed gold nanoparticles on 2800 years old Phoenician ivories using SR-FF-microFX with the Color X-ray Camera

Phoenician ivory objects (8th century B.C., Syria) from the collections of the Badisches Landesmuseum, Karlsruhe, Germany, have been studied with full field X-ray fluorescence microimaging, using synchrotron radiation (SR-FF-microXRF). The innovative Color X-ray Camera (CXC), a full-field detection device (SLcam), was used at the X-ray fluorescence beamline of the ANKA synchrotron facility (ANKA-FLUO, KIT, Karlsruhe, Germany) to noninvasively study trace metal distributions at



the surface of the archeological ivory objects. The outstanding strength of the imaging technique with the CXC is the capability to record the full XRF spectrum with a spatial resolution of 48 μm on a zone of a size of $11.9 \times 12.3 \text{ mm}^2$ (264×264 pixels). For each analyzed region, 69696 spectra were simultaneously recorded. The principal elements detected are P, Ca, and Sr, coming from the ivory material itself; Cu, characteristic of pigments; Fe and Pb, representing sediments or pigments; Mn, revealing deposited soil minerals; Ti, indicating restoration processes or correlated with Fe sediment traces; and Au, linked to a former gilding. This provides essential information for the assessment of the original appearance of the ivory carvings. The determined elemental maps specific of possible pigments are superimposed on one another to visualize their respective distributions and reconstruct the original polychromy and gilding. Reliable hypotheses for the reconstruction of the original polychromy of the carved ivories are postulated on this basis.

Discovering Vanished Paints and Naturally Formed Gold Nanoparticles on 2800 Years Old Phoenician Ivories Using SR-FF-MicroXRF with the Color X-ray Camera

Ina Reiche,^{*,†,¶} Katharina Müller,^{†,¶} Marie Albéric,^{†,¶} Oliver Scharf,^{‡,§} Andrea Wähning,^{||} Aniouar Bjeoumikhov,^{§,#} Martin Radtke,[⊥] and Rolf Simon[@]

[†]LC2RMF Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, UMR 171 CNRS, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris, France

[‡]IAP Institut für Angewandte Photonik e.V., Rudower Chaussee 29/31, 12489 Berlin, Germany

[§]IfG Institute for Scientific Instruments GmbH, Rudower Chaussee 29/31, 12489 Berlin, Germany

^{||}BLM Badisches Landesmuseum Karlsruhe, Gemälde-Skulpturenwerkstatt, Schloßbezirk 10, 76131 Karlsruhe, Germany

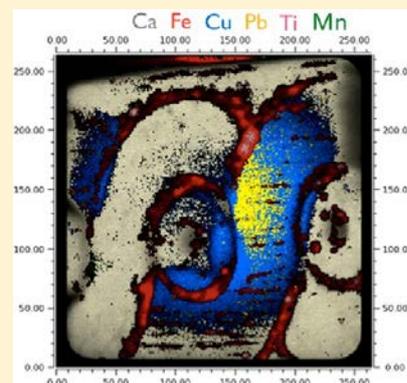
[#]Institute for Computer Science and Problems of Regional Management, 360000 Nalchik, ul. Inessy Armand 37 A, Kabardino-Balkaria, Russia

[⊥]BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Richard-Willstätter-Strasse 11, 12489 Berlin, Germany

[@]KIT Karlsruhe Institute of Technology, ANKA Synchrotronstrahlungsquelle, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Phoenician ivory objects (8th century B.C., Syria) from the collections of the Badisches Landesmuseum, Karlsruhe, Germany, have been studied with full field X-ray fluorescence microimaging, using synchrotron radiation (SR-FF-microXRF). The innovative Color X-ray Camera (CXC), a full-field detection device (SLcam), was used at the X-ray fluorescence beamline of the ANKA synchrotron facility (ANKA-FLUO, KIT, Karlsruhe, Germany) to noninvasively study trace metal distributions at the surface of the archeological ivory objects. The outstanding strength of the imaging technique with the CXC is the capability to record the full XRF spectrum with a spatial resolution of 48 μm on a zone of a size of $11.9 \times 12.3 \text{ mm}^2$ (264×264 pixels). For each analyzed region, 69696 spectra were simultaneously recorded. The principal elements detected are P, Ca, and Sr, coming from the ivory material itself; Cu, characteristic of pigments; Fe and Pb, representing sediments or pigments; Mn, revealing deposited soil minerals; Ti, indicating restoration processes or correlated with Fe sediment traces; and Au, linked to a former gilding. This provides essential information for the assessment of the original appearance of the ivory carvings. The determined elemental maps specific of possible pigments are superimposed on one another to visualize their respective distributions and reconstruct the original polychromy and gilding. Reliable hypotheses for the reconstruction of the original polychromy of the carved ivories are postulated on this basis.



X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy is routinely used in the study of art and archeological objects to better identify the materials used, their provenance and the techniques of manufacture, as well as to develop appropriate conservation methods. This noninvasive analytical technique allows, among other things, the sensitive detection of chemical elements down to trace concentrations and, thus, the detection of polychrome and gilding traces on works of art that are now invisible to the naked eye.¹

Noninvasive two-dimensional (2D) XRF imaging offers the possibility of multielemental analysis with a spatial resolution in the micrometer range. Until recently, these kinds of investigations were only possible by scanning the object area with a focused X-ray beam and measuring the spectra point by point.²

A common concern in the analysis of precious and delicate objects such as those of our cultural heritage is the scanning movement of the object with respect to the X-ray beam. Utmost care must be taken to prevent possible contact of the object with detectors, X-ray capillary optics, or other equipment. This can be a difficult task due to the complex shape of the objects, the mounts that must balance reliability and protection, spatial constraints, and remote operation necessitated by radiation safety requirements. In contrast, the imaging technique described in this work does not require

Received: February 27, 2013

Accepted: May 13, 2013

Published: May 13, 2013



Figure 1. Optical images with the analyzed areas indicated of (a) the wave frieze (AI_El_K_11, inv. no. 72/64f), (b) the Lion head (AI_El_K_2, inv. no. 71/05), and (c) a tablet fragment displaying the Horus's birth (AI_El_K_8, inv. no. 72/39).

scanning movements of the sample and seems a promising alternative to other approaches.

The aim of this work is to present the first systematic application of the innovative Color X-ray Camera (CXC)³ at the X-ray fluorescence beamline of the synchrotron facility, Angstromquelle Karlsruhe (ANKA-FLUO, KIT, Karlsruhe, Germany),⁴ to the noninvasive study of trace metal distributions at the surface of archeological ivory carvings. The outstanding strength of this imaging technique is to reveal trace elements indicative of polychromy and gilding invisible to the naked eye and even hardly visible under the optical microscope. Very sensitive, spatially constrained, and completely noninvasive analytical methods are required to reveal chemical markers of the original surface state and their spatial distribution. An in-depth understanding of the surface chemistry of these archeological ivory objects allows a reconstruction of the original polychromy and gilding. Revealing the original appearance is fundamental to a better understanding of how and for what purpose the ivory objects were made and the proper determination of their historical context.

The heart of the X-ray spectromicroscopy imaging technique used is a new portable and modular detection device, a CXC (SLcam),^{3,5} which was provided by the Institute for Scientific Instruments GmbH (IfG). The first prototype was developed in a joint project of IfG, Institute for Applied Photonics e.V. (IAP), Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), and PNSensor GmbH. This full-field (FF) detector allows for the simultaneous measurement of an area of $11.9 \times 12.3 \text{ mm}^2$ and provides a spatial resolution of $48 \text{ }\mu\text{m}$. No focused beam is needed, but an illumination of the full camera field-of-view on the sample is required. The CXC provides a very large depth of field due to the use of straight polycapillary

optics (PC) collimating the fluorescence radiation and hence providing a sharp image at every distance. Therefore, this camera is ideal to map objects with uneven surfaces. For the described application, only 2D measurements are relevant. The use of three-dimensional (3D) techniques is in development. An alternative imaging device providing high spatial resolution is the so-called Maia detector, which was applied to the study of paintings at the Australian synchrotron source.⁶ The Maia detector consists of an array of $384 \times 1 \times 1 \text{ mm}^2$ Si detectors and provides a similar spatial resolution to that of the CXC. While the resolution of the CXC is mainly defined by the X-ray optics, the best achievable resolution of the Maia detector is defined by the exciting beam and, hence, can be varied widely. In Howard et al. (2012),⁶ a resolution of $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$ was reported. Due to the smaller crystal thickness (0.3 mm) of the Maia chips in comparison to that of the CXC-PnCCD (0.45 mm), the Maia detection system provides a lower efficiency than the CXC. The principal advantage of the CXC is the simultaneous recording of the $11.9 \times 12.3 \text{ mm}^2$ area, whereas the Maia detection requires movement of the object for scanning the same area. Moreover, the CXC provides the possibility to detect lighter elements with fluorescence energies below 4 keV , the low-energy cutoff of the Maia detector. As previously stated, the CXC is appropriate to map both flat and uneven object surfaces, whereas the Maia detector is well-adapted only to the study of very flat objects such as paintings. Generally, a short depth of field presents significant limitations in the study of art and archeological objects.

Previous work on some selected Phoenician ivory objects from the Louvre collection evidenced the potential of a combination of nondestructive methods to reveal remaining traces of polychromy and gilding.⁷ Ivory is the dentine part of Proboscidean tusks constituted of a hierarchically structured

nanocomposite biological material. It is composed of an organic collagen-based matrix in which nanocrystalline crystals of nonstoichiometric Mg-rich carbonated hydroxylapatite are embedded.⁸ In the archeological pieces, the mineral component is generally preserved with a modified chemical composition due to alteration processes in the sediments.⁹ Constituent elements such as Na and Mg leach out, whereas heavier elements such as Ca, Fe, or Mn are taken in during burial.^{9b,10} Carved historical ivory objects are among the most skillfully worked art pieces. Very few ivories dating back to the Phoenician period are known. It is generally assumed, though not proven, that they were extensively colored. The famous Nimrud ivories, carved ivory plaques and figures dating from the ninth to the seventh centuries B.C. that were excavated from the Assyrian city of Nimrud (ancient Kalhu, Iraq) during the 19th and 20th centuries, are worth mentioning here. Iraqi institutions held a significant number of ivories, but many have been lost or damaged through war and looting. Therefore, there are very critical preservation issues related to the study of these objects.¹¹ Another exceptional ensemble of ivory objects, dating from the eighth century B.C. was discovered at Arslan Tash, a neo-Assyrian site in Syria near the Turkish border, was uncovered in 1928 during excavations led by the Louvre Museum in Paris. These pieces are considered to be the most beautiful ivory ensemble of the period. Like known neo-Assyrian stone objects, these ivories must have been very colorful.¹² On some rare stone objects, the original polychromy can still be observed and reveals details of ancient craftsmanship. Polychrome paints used in antiquity were made of two main components: pigments and binders.¹³ Binders are mainly organic compounds, whereas pigments are generally of an inorganic nature. Organic binders are very sensitive to degradation over time and are generally not preserved. Hence, we focused our study on the detection of chemical markers indicative of the inorganic pigments. Markers that can be detected by XRF are the major and minor chemical constituents of the pigments and different combinations of them, revealed in the form of trace elements on the ivory objects.

Several analyses of some Louvre pieces from Arslan Tash have been performed on selected points by means of micro-proton-induced X-ray and gamma-ray emission (micro-PIXE/PIGE), micro-Raman spectroscopy, and micro-X-ray diffraction (micro-XRD).⁷ However, these analyses were restricted to a few tiny zones of the objects in the range of some tens to hundreds of micrometers and yielded only a partial understanding of the ancient materials and techniques. Isolated analyses are not representative of the original state of the objects, especially for heterogeneous archeological objects.^{9b} The different states of surface alteration that can be observed on the same object are often striking. Some areas show a brownish, finely cracked surface, whereas adjacent zones show a bright, smooth surface (Figure 1a). This difference in surface states seems to be linked to the carved decoration of the pieces. Additionally, different alteration processes occurring during burial time in the soil as well as variable storage and restoration procedures in the museums after their excavation result in diverse states of preservation and the nearly complete loss of surface decorations. Therefore, the conclusions of the first noninvasive analyses of Phoenician ivory must partly remain hypothetical. Only noninvasive 2D X-ray imaging of large zones with spatial resolution of tens of micrometers covering different carved areas on the objects can provide a sensitive and

representative view of the distribution of chemical trace elements indicative of ancient polychromy, gilding, and alteration processes.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Carved elephant ivory objects dating to the eighth century B.C. acquired from the art market after the Second World War and kept today in the collection of the Badisches Landesmuseum (BLM), Karlsruhe, Germany, were studied. We present here the results of three selected ivory masterpieces. They are stylistically very similar to about one hundred ivory objects kept in the Louvre museum, Paris, and in the museum of Aleppo, Syria, acquired directly in the late 1920s from the excavation at the Arslan Tash site. Because of their great stylistic resemblances, the ivory objects from the BLM are reasonably attributed to this site.¹⁴

The following ivory objects were analyzed: a wave frieze (AI_El_K11, inv. no. 72/64f, Figure 1a), a lion head (AI_El_K2, inv. no. 71/05, Figure 1b), and a tablet fragment displaying the birth of Horus (AI_El_K8, inv. no. 72/39, Figure 1c).

The wave frieze (AI_El_K11) is a flat object 15 mm wide and 65 mm long, which shows varying surface states (Figure 1a). Specifically, some altered parts present a finely cracked surface of a more brownish hue and other well-preserved areas display a smoother and whiter surface than the altered ones. The different surface states seem to correspond to the carvings of the decoration. The UV picture reveals (see Figure SI1a of the Supporting Information) sediment traces such as black stains and only one restoration trace appearing as a white line. The analyzed area depicted in Figure 1a includes the junction between the well-conserved surface and the altered part of the object.

The lion head (AI_El_K2, Figure 1b), with dimensions of 80 × 70 × 40 mm³, was analyzed to demonstrate that even three-dimensional (3D) objects can be studied by means of this synchrotron radiation-induced full-field micro-X-ray fluorescence (SR-FF-microXRF) setup, thanks to its very large depth of field. The UV picture indicates that the object is well-preserved, without traces of restoration (see SI1b of the Supporting Information). The analyzed area was chosen around one eyebrow of the lion head to identify the paint.

The birth of Horus (AI_El_K8) (Figure 1c) is a fragment of a sculpted ivory tablet 80 mm long and 50 mm wide, showing areas of purple stains. This object is partly restored, as revealed by the UV image (see Figure SI1c of the Supporting Information). An area around the purple staining on the wing of the Horus figure without any restoration traces was analyzed to determine the origin of the purple stain.

Method. Synchrotron radiation-induced full-field micro-X-ray fluorescence (SR-FF-microXRF) analyses were performed using the CXC (SLcam)³ at the microfocus fluorescence beamline (ANKA-FLUO) at the synchrotron facility ANKA of the Karlsruhe Institute of Technology (KIT). Collimated monochromatic X-ray radiation of 20 keV was obtained by the double multilayer monochromator (W–Si multilayers in 2.7 nm periods). The common setup of the ANKA-FLUO beamline had to be modified to maximize the illuminated area and enable the FF capabilities of the SLcam to simultaneously record spectra over the whole imaging area of 11.9 × 12.3 mm². After removing beam-size limiting elements like precision slits and the ionization chamber in the XRF setup, the horizontal beam size was larger than 12 mm. The largest

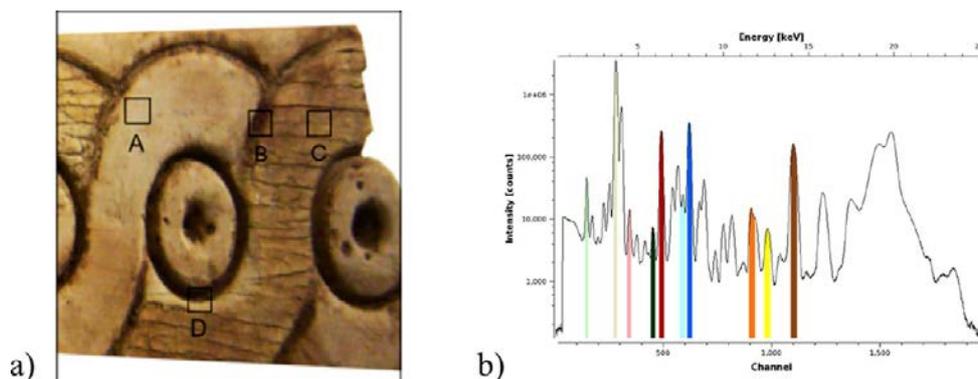


Figure 2. (a) Optical image of the analyzed zone of the wave frieze (Al_El_K_11), (b) sum spectrum obtained for this zone with the regions of interest (ROI) indicated in different colors for the detected elements.

possible vertical beam size on the sample was 2 mm because of the low vertical divergence angle characteristic of synchrotron radiation and the short source distance. The detector's field-of-view was totally illuminated by vertically oscillating (± 6 mm) the motorized experimental table with the installed xyz stage of the artifact mount and the detector.

The FF X-ray detector SLcam is a pnCCD equipped with polycapillary optics.³ The optics used has a length of 30.5 mm, a capillary diameter of 48 μm , and a capillary bundle diameter of 21.5 mm. The diameter of the capillaries is matched to the pixel size of the camera.

The SLcam provides a spectral resolution of 152 eV for Mn K_{α} (5.9 keV) at -26 °C chip temperature as well as a spatial resolution of 48 μm . An image area of 11.9×12.3 mm² is measured. The camera was operated to detect photons up to the energy of 25 keV. The camera has 69696 pixels, each measuring a spectrum in the energy range starting from 2 keV (restricted by the 50 μm Be window in front of the chip) and ending at around 17 keV, the energy level at which the channel walls inside the polycapillary (PC) optics become transparent to the incoming X-ray fluorescence radiation. Therefore, heavy elements such as Sn, Cd, Sb, and Ag have to be detected by their L lines. As the excitation process and the detector thickness are equivalent to conventional XRF, the sensitivity of the SLcam is comparable to that of a SDD detector. In our case, the sensitivity for Sr is nearly the same as for Fe, due to the more efficient excitation of Sr on the one hand, and the more efficient detection of Fe on the other hand.

The distance between the object and the SLcam was 1 cm, to optimize the photon count rate. This short distance was uncritical because the object was not moved during the measurement. Source-sample-camera geometry was $45^{\circ}/45^{\circ}$. The object was positioned with the help of a laser and a long-distance microscope. First, quick measurements (15 min) of selected areas allowed us to identify the areas of the most interest before taking longer measurements (40–100 min) of the significant areas, which were performed to obtain statistically relevant chemical maps.

When studying art and archeological objects, radiation damage is an important issue to be considered while using synchrotron radiation. The use of an unfocused excitation beam in this study case prevents radiation damage in two ways. First, an unfocused excitation beam reduces the energy absorbed in the sample per area and time significantly (see also Figure SI2 of the Supporting Information). Thus, potential damage by the heating of the material and the subsequent formation of thermal strains can be limited. Second, the overall dose can be

minimized because the measurement time does not have to be determined in advance and can be stopped as soon as the desired image is recorded.

Data Evaluation. The data analysis was performed using the SLcam software provided by IfG and IAP. Regions of interest (ROIs) were defined for specific fluorescence lines in the spectrum. Two-dimensional (2D) false color maps (264×264 pixels) of the distribution of each element were obtained by plotting the number of counts determined in the ROI for the specific fluorescence line in each pixel. The intensity false color maps were plotted with an interval from black to a defined color for each element (gray for Ca, red for Fe, blue for Cu, pink for Ti, yellow for Pb, and dark green for Mn). The lower and upper cut-offs, indicated next to the color bar in the chemical maps, were defined to exclude values close to the lowest limit of detection (LLOD) and saturation of the camera for the respective element. Counts below the lower cutoff and above the upper cutoff are mapped as transparent (no color set). The 2D color maps therefore give a restricted qualitative representation of the elemental distribution. This representation of the chemical maps is justified, however, because it allows the display of elemental distributions above the LLOD without blurring the image.

Sum 2D false color maps of the distribution of all selected elements were obtained by superimposing the individual elemental maps one on the other. The amplitudes of the color scale of some trace elements (e.g., Cu, Fe, Pb) have been enhanced with respect to major elements (e.g., Ca) in order to improve the contrast of the image and better reveal the chemical features. The applied factors described above are given for every chemical map in the figure legend of the sum 2D false color map.

RESULTS AND DISCUSSION

The elemental distribution maps acquired on one representative zone of each of the three objects are presented and discussed in this section. They have been obtained using the same data evaluation and presentation procedures. The corresponding spectra and single elemental distribution maps are presented in Figures SI3–SI5 of the Supporting Information.

The Wave Frieze (Al_El_K11). The selected zone of the wave frieze with areas labeled from A to D presents different surface states (Figure 2a). The sum XRF spectrum of the analyzed zone reveals the characteristic constituent elements of ivory: P, Ca, and Sr, additional elements (Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Pb) related to the polychromy, which are no longer visible, and

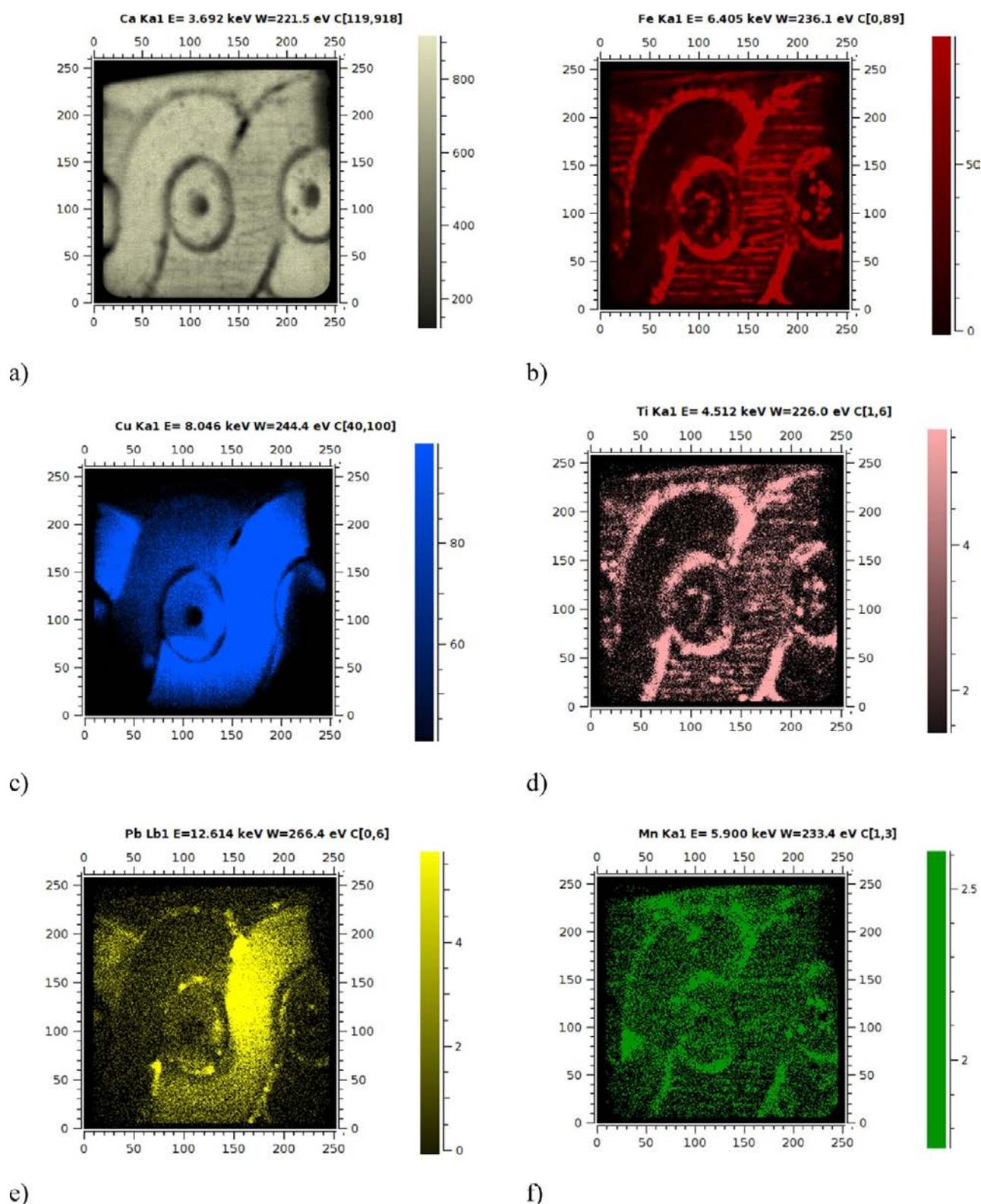


Figure 3. 2D false color maps of the elemental distributions in the analyzed area of the wave frieze: (a) Ca K_{α} in ivory, (b) Fe K_{α} in red, (c) Cu K_{α} in dark blue, (d) Ti K_{α} in pink, (e) Pb L_{β} in yellow, and (f) Mn K_{α} in dark green.

traces of sediment (Figure 2b). Figure SI3 (panels a–d) of the Supporting Information correspond to the sum spectra of the marked areas from A to D in the zone, highlighting the enhanced presence of different trace elements at the surface of the ivory.

The elemental distribution maps of this zone are plotted for the following chemical elements with an increasing intensity from black to a defined color: Ca K_{α} (in white, Figure 3a), Fe

K_{α} (in red, Figure 3b), Cu K_{α} (in blue, Figure 3c), Ti K_{α} (in pink, Figure 3d), Pb L_{β} (in yellow, Figure 3e), and Mn K_{α} (in green, Figure 3f).

The distribution of Ca, the main element of ivory, reflects the surface relief of the object because it is correlated to the carved lines of the decoration. Fe and Ti, exogenous elements with respect to the ivory matrix, are mainly located in the carved lines outlining the waves. They are also preferentially found in

the horizontal strips of the finely cracked surface. Titanium also highlights two localized hotspots correlated to the presence of Fe in the hollow carved lines in the upper central part of the map. Copper is present in the right wave curvature of the map, clearly bordered by the carvings. This Cu-containing area corresponds exactly to the zone with the finely cracked surface. Partially, Cu is also found on the surface of the carved round area in the center of the map. By increasing the Pb intensity in the map in comparison to Cu, the distribution of Pb can be demonstrated. It shows a large zone with a homogeneous distribution of traces in the right wave curvature, like Cu, and very localized hotspots in the same areas as Ti and Fe. Finally, the Mn distribution is irregular and reveals some localized accumulations (Figure 4).

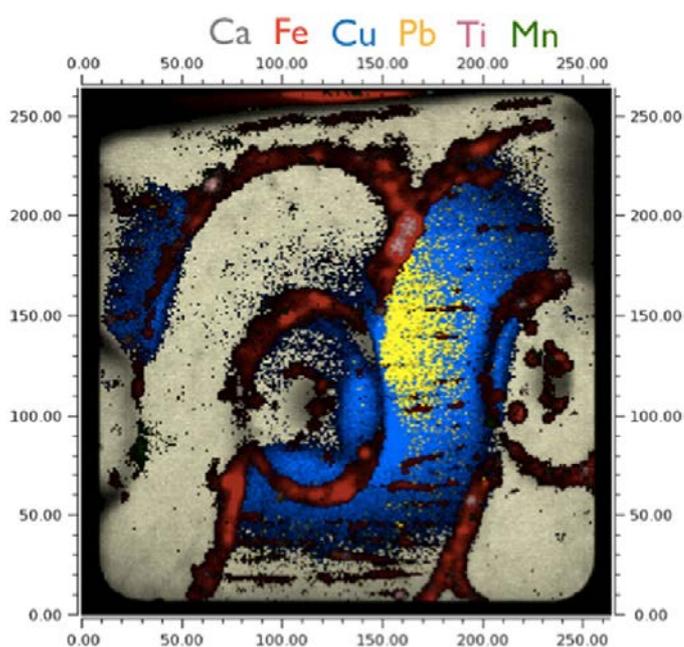


Figure 4. Sum 2D false color map of the elemental distributions on the analyzed area with the applied enhancement factors of Ca (ivory, 1), Fe (red, 50), Cu (blue, 30), Pb (yellow, 200), Ti (pink, 200), and Mn (green, 400).

As a function of the homogeneous or scattered presence of exogenous trace elements on the ivory surface, the chemical maps indicate that the area with the finely cracked surface was probably colored by a Cu-bearing pigment, whereas the well-preserved area was likely blank. Irregular Mn-bearing spots corresponding to black and brown stains are very likely Mn oxide dendrites formed during burial and commonly found on fossil ivory and bone objects.¹⁵ The presence of Fe, presumably in the form of iron oxides, could evidence, on the one hand, an original red (hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), yellow (goethite, $\gamma\text{-FeOOH}$ or maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), or black (magnetite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) coloration or, on the other hand, deposits of sediment (iron oxide-containing clays or ferric iron complexes). Raman spectroscopy was performed on one Arslan Tash ivory object (a fragment of a tablet depicting the birth of Horus) kept in the Louvre museum collection in order to identify the type of iron oxide present on the ivories. The analysis of red traces on this ivory piece revealed the presence of the red iron oxide hematite (see Figure SI6, panels a–b, of the Supporting Information). However, when the iron traces are not visible under the microscope, as in the case of the Karlsruhe pieces, it is not

possible to perform successful Raman analyses. In accordance with the Raman analysis of the Louvre piece, hematite is the most likely iron-oxide-based pigment present on the ivory carvings.

Titanium can derive from clay minerals and/or be linked to the iron oxides as it can substitute for Fe in natural iron oxides such as ilmenite (TiFeO_3).

Lead can originate either from paint traces, a Pb-bearing pigment mixed with or underlying a Cu-bearing paint, or from the burial environment. It can be found at trace levels in sediments, especially in areas that were occupied by human populations, and has a high chemical affinity to the mineral fraction of ivory to form insoluble lead phosphate compounds.¹⁶ It can also adsorb on ferrihydrite nanophases [$(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$] in sediments.¹⁷

In order to differentiate between exogenous elements coming from sediments and those from pigments, the elemental distribution on the analyzed area is considered: a heterogeneous elemental distribution is assumed to be due to the presence of sediments because these traces are heterogeneously adsorbed on the surface of the object, whereas a homogeneous distribution is supposed to be due to the former presence of pigments. Additionally, the amount of the trace element needs to be taken into account. Relatively high amounts of heavy metals are more likely to indicate paint remains, whereas relatively low concentrations of them tend to evidence mineral deposits originating from the sedimentary matrix.

For the wave frieze, the Cu elemental distribution is homogeneous and an important amount of Cu traces are found on the zone with the finely cracked surface. Thus, it is deduced that this area was covered with a Cu-bearing pigment. In the carved lines around the round motifs, Fe is concentrated and presents a relatively homogeneous distribution, whereas its distribution is scattered in the area with the finely cracked surface. This is likely to indicate the presence of sediment remains in the scratches on the finely cracked surface. In contrast, we think that an Fe-based pigment was present in the carved lines, without being able to prove this assumption. Possibly, the Fe-containing carved lines were colored red by hematite, but yellow by goethite or black by magnetite are also imaginable. However, carbon black might also have conceivably been used for the coloration of the lines but is not detectable by means of SR-FF-microXRF.

The Cu-containing zones are considered to have initially been colored blue, very likely by Egyptian blue with the main constituent of cuprorivaite, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. Due to the presence of Pb traces in the area where Cu traces are homogeneously distributed, the possibility of a white-and-blue pigment mixture can be postulated. The deduced pigments are consistent with those used for the decoration of Neo-Assyrian art objects that were strongly influenced by the Egyptian culture.⁷ Therefore, it is reasonable to find pigments from the Egyptian paint palette such as Egyptian blue or lead white on the objects.^{7,14,18} Additionally, the correlations of elemental distributions with the carved decorations on the ivory are striking. Because of the repetitive nature of the motifs, information on the entire object can be derived from the results obtained for the analyzed area and a reconstruction of the now invisible polychromy as alternating blue components either with red, yellow, or black painted lines can be proposed (Figure 5).

The Lion Head (AI_EI_K2). Three zones of the lion head (AI_EI_K2) have been studied: the eyebrow, the mouth, and the lips (Figure 1). The sum 2D false color elemental map of

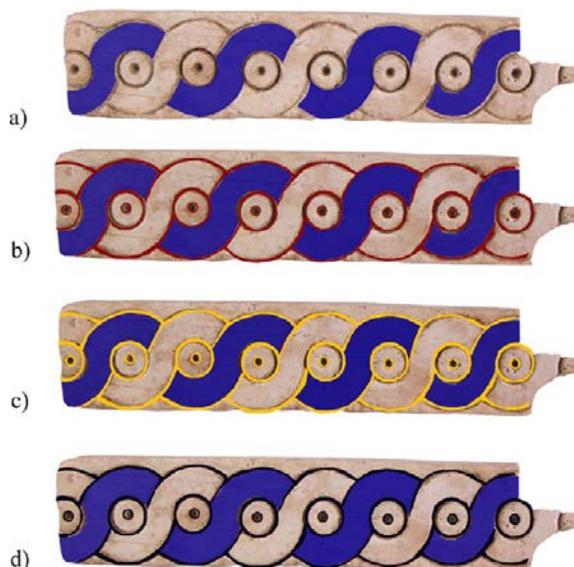


Figure 5. Possible reconstructions of the polychromy of the wave frieze: (a) assuming a Cu-based blue pigment (Egyptian blue), (b) a Cu-based and a red Fe-based pigment (hematite), (c) a Cu-based and a yellow Fe-based pigment (goethite), and (d) a Cu-based and a black Fe-based pigment (magnetite).

Ca, Fe, Cu, Pb, Ti, and Mn for the eyebrow area (Figure 6b) is of $12 \times 5 \text{ mm}^2$ in size because of the particular object shape. The individual elemental maps are depicted in the Figure S14 (panels a–f) of the Supporting Information. An Fe-rich material densely covers the Ca-based ivory matrix on the zone of the eyebrow. This fact tends to indicate the presence of a former Fe-based pigment. Relatively high Pb amounts are also preferentially found in the Fe-rich zone. Additionally, Mn-based and very localized Cu-based dots were observed. Because of their irregular and scattered presence, they likely originate from ivory–sediment interactions or from contact with other Cu-bearing objects in the archeological burial context.

The homogeneous and concentrated presence of Fe and Pb traces on the eyebrow indicates that a Fe- and Pb-based paint was applied on the lion's eyebrow.

The color of the eyebrow was likely red according to stylistic conventions, although yellow, brown, or black colors are also possible, as in the case of the color reconstruction of the wave frieze. For the two other analyzed parts, the same elemental distributions have been found. In the contour lines of the mouth and the lips, Fe and Pb traces have been evidenced. In consideration of these data and the archeological context,¹⁴ the appearance of the lion head can be reconstructed as depicted in Figure 7.

The Tablet Fragment Displaying the Horus's Birth (AI_EI_K8). Two areas of the tablet fragment displaying the birth of Horus (AI_EI_K8) without any restoration were analyzed around the head and the wing (Figure 1). These areas were chosen to clarify the nature of several purple stains observed. The sum 2D false color map, obtained for the area around the wing, is shown in Figure 8a. This map represents the elemental distributions of Ca, Fe, and Au (Figure 8b). The individual elemental maps are depicted in Figure S15 (panels a–c) of the Supporting Information. The sum map shows a Ca-based relief, a Fe-containing compound in the carved hollow lines, and traces of Au in the purple stains. The same results were found for the second analyzed area around the head of the figure.

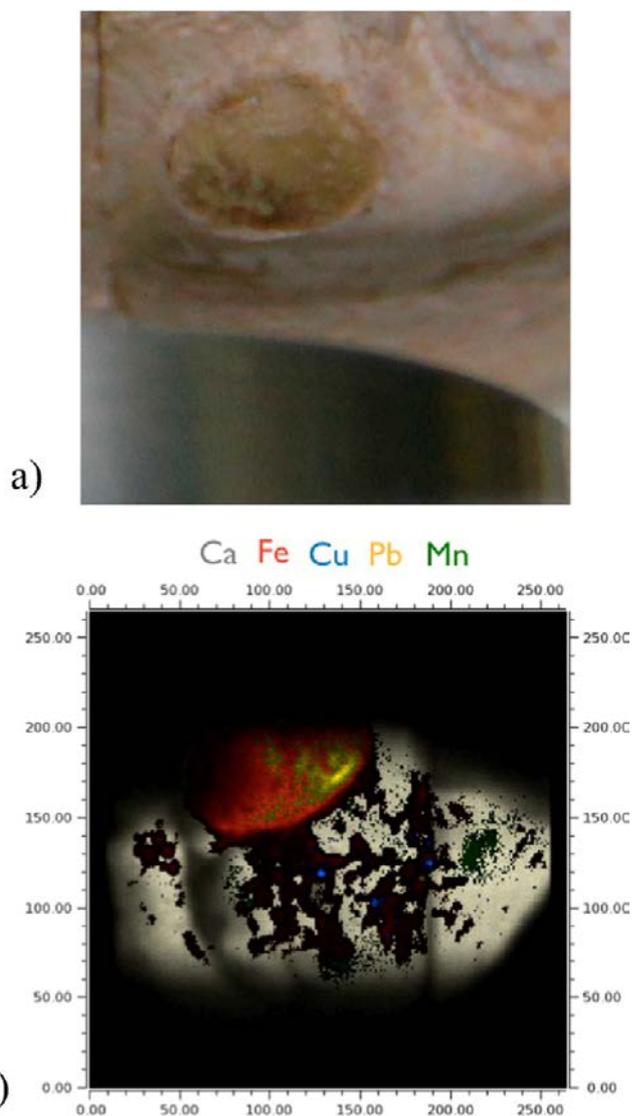


Figure 6. (a) Detailed image of the eyebrow zone of the lion head (AI_EI_K2) studied with the detector end and (b) 2D false color map of the elemental distributions with applied enhancement factors of Ca (ivory, 1), Fe (red, 55), Cu (dark blue, 1000), Pb (yellow, 1500), Ti (pink, 25), and Mn (dark green, 100). The detector surface is not completely illuminated by the synchrotron X-ray beam because of the object shape.

As in the case of the wave frieze, a homogeneous elemental distribution of Fe in the carved lines may indicate the former presence of paint or be due to sediment traces. The presence of Au in the purple stains can be attributed to traces of gilding. Colloidal gold particles have already been found in purple-colored glasses or glazes of ceramics, objects that were manufactured by a high-temperature fusing process.¹⁹ The presence of colloidal gold in the purple stains on the Arslan Tash ivories has been detected for some pieces from the Louvre collection by UV–Vis spectroscopy,²⁰ as well as by X-ray diffraction in our previous work⁷ (see Figure S16, panels c–d, of the Supporting Information). These analyses could not be performed on the ivory objects studied at the ANKA-FLUO beamline. However, the presence of gold nanoparticles (AuNPs) on the Karlsruhe ivory pieces can be derived from the identification of Au in the purple stains by SR-FF-microXRF. It is not trivial to understand how the purple stains were formed on the ivory surface. It is nevertheless clear that, because of their color, the purple staining is due to gold



Figure 7. Possible reconstruction of the now invisible paint of the lion head. The color due to iron oxides could also be yellow, brown, or black.

nanoparticles (AuNPs) formed in the soil during the burial time. It has been shown that AuNPs can be formed at low temperatures due to chemical processes in natural sediments.²¹ There are possible ivory components such as the amino acids from the organic ivory fraction that can interact with the AuNPs.²² Apatite is also known to be able to precipitate on AuNPs: collagen complexes.²³ Although the formation process is not understood, their natural formation in the sediment cannot be contested. Importantly, they prove the authenticity of the ivory objects, as it is a process not known to be artificially reproducible on carved ivory objects in the lab at this time. With consideration of the Au traces as indicators of gilding, but Fe to be more likely related to sediment traces for the two analyzed areas, the original appearance of the birth of Horus motif could have been as shown in Figure 9.

CONCLUSIONS

By means of synchrotron radiation full-field micro-X-ray Fluorescence spectroscopy (SR-FF-microXRF) benefiting from the capabilities of the SLcam, it was possible to image the now invisible polychromy and gilding on Phoenician pieces from the collections of the Badische Landesmuseum in Karlsruhe (BLM), Germany. A systematic, in-depth understanding was previously hampered by the lack of a method for comprehensive microscale imaging on a group of representative pieces, originating from a known archeological context and allows not only the identification of polychrome traces but also the reconstruction of the possible original appearance of the Phoenician ivory pieces.

Additionally, the relationship between the presence of former paints and current particular states of surface alteration (finely cracked surface) has been validated. The underlying surface transformation process still needs to be understood. It could be linked to chemical alteration processes of the ivory object induced by the application of the paints over time or alternatively to a deliberate surface scratching by the craftsman to prepare a network of fine cracks, allowing a better adherence of the paint on the ivory surface.

In consideration of the specifics of the elemental distributions, it is possible to discuss the origin of the trace elements present, especially for Fe coming from former paints or from sediments. The problem of the exact origin of the

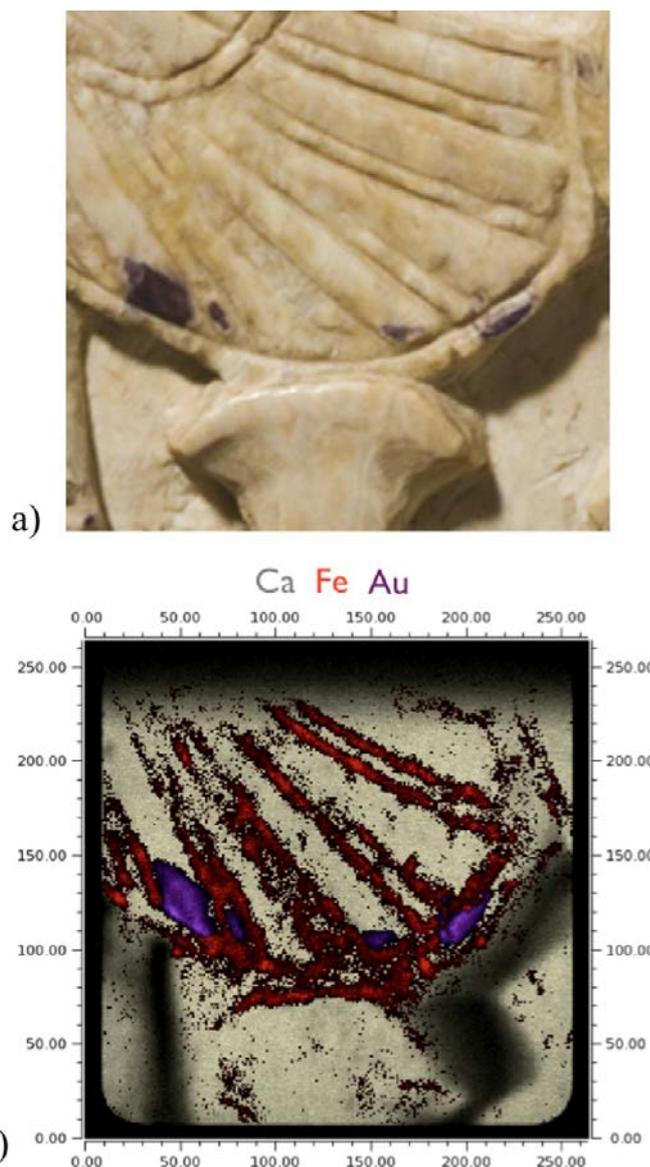


Figure 8. (a) Optical image of the analyzed wing area of the birth of Horus tablet (AI_El_K8), (b) 2D false color map of the elemental distribution with corresponding enhancement factors of Ca (white, 1), Fe (red, 70), and Au (purple, 100).

elements might not be solved due to the lack of a detailed description of the sediment at the archeological site (nature of the minerals, pH, humidity) and the storage conditions of the objects in the museum, which have definitely changed over time and are therefore difficult to quantify. However, trace element maps, considering the archeological context of the objects, could provide potential reconstructions of the original paints.

Our results obtained with SR-FF-microXRF shed an entirely new light on the original appearance of the Arslan Tash ivory carvings. Invisible traces of the bright and colorful decoration of these objects were brought to light. Red and blue colors, as well as the fact that they were gilded, were evidenced. The results also contribute to new information on polychrome techniques and aesthetic effects of ivories made by Phoenician carvers, already praised for their beautiful carvings. Additionally, the origin of the purple stains could be associated with the presence of gold (traces from being gilded). The purple color originates from the formation of AuNPs on the ivory. Although the formation mechanisms of AuNPs on archeological ivory still need to be understood, the presence of AuNPs constitutes solid

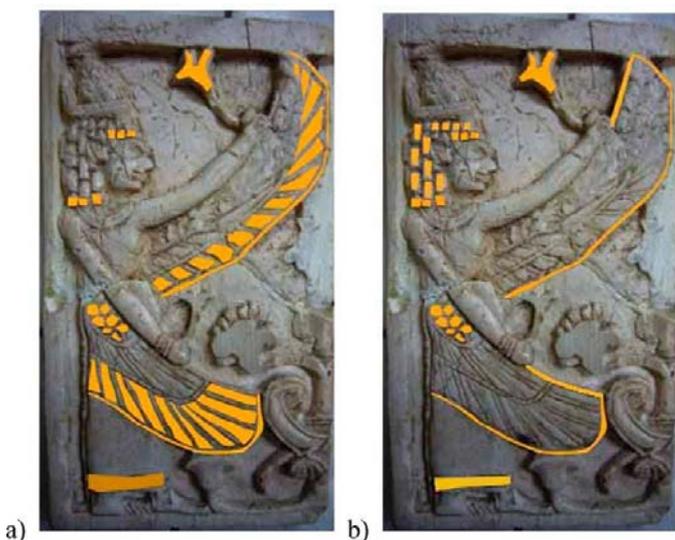


Figure 9. Two possible reconstructions of the gilding of the birth of Horus tablet.

proof of the authenticity of these ivory objects, as they cannot easily be reproduced on such objects in a laboratory. Moreover, this new noninvasive analytical approach can be extended to many other kinds of art and archeological objects such as Greek and Cycladic marbles, to name only a few.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

There is material supplied as Supporting Information (SII–6). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Address: LAMS Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, UPMC Université Paris 06, UMR 8220 CNRS, 75005 Paris, France. E-mail: ina.reiche@upmc.fr.

Present Address

[†]Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), UPMC Université Paris 06, UMR 8220 CNRS, 75005 Paris, France.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Author Contributions

[‡]These authors contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Elisabeth Fontan, Département des Antiquités Orientales, Musée du Louvre, François Poplin, Giorgio Affani, and Dounia Large for fruitful discussions on the vanished polychromy and the initiation of the project. We thank the Badisches Landesmuseum and especially Dr. Clemens Lichter for having provided the ivory pieces. ANKA synchrotron is thanked for having provided beamtime through the proposal number, MR-171. Marie Albéric benefits from a Ph.D. grant from the Doctoral school ED388, UPMC 2011–14.

Claire Heckel (NYU) is acknowledged for the revision of the English language.

■ REFERENCES

- (1) (a) Shugar, A. N.; Mass, J. *Handheld XRF for Art and Archaeology*; Leuven University Press: Leuven, 2013. (b) Stege, H.; Hahn, O.; Reiche, I. Applications in Arts and Archaeology. In *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*; Beckhoff, B., Kanngiesser, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., Eds. Springer-Verlag: Berlin, 2006; pp 687–700.
- (2) (a) Alfeld, M.; Janssens, K.; Dik, J.; Nolf, W. d.; Snickt, G. v. d. *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, *26* (5), 899–909. (b) Dik, J.; Janssens, K.; Snickt, G. V. D.; Loeff, L. v. d.; Rickers, K.; Cotte, M. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (16), 6436–6442. (c) Janssens, K.; Dik, J.; Cotte, M.; Susini, J. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (6), 814–825. (d) Radtke, M.; Reiche, I.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Guerra, M. F. *Anal. Chem.* **2013**, *85* (3), 1650–6.
- (3) Scharf, O.; Ihle, S.; Ordavo, I.; Arkadiev, V.; Bjeoumikhov, A.; Bjeoumikhova, S.; Buzanich, G.; Gubzhokov, R.; Gunther, A.; Hartmann, R.; Kuhbacher, M.; Lang, M.; Langhoff, N.; Liebel, A.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Soltau, H.; Struder, L.; Thunemann, A. F.; Wedell, R. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (7), 2532–8.
- (4) Faubel, W.; Staub, S.; Simon, R.; Heissler, S.; Pataki, A.; Banik, G. *Spectrochim. Acta Part B* **2007**, *62* (6–7), 669–676.
- (5) Ordavo, I.; Ihle, S.; Arkadiev, V.; Scharf, O.; Soltau, H.; Bjeoumikhov, A.; Bjeoumikhova, S.; Buzanich, G.; Gubzhokov, R.; Günther, A.; Hartmann, R.; Holl, P.; Kimmel, N.; Kühbacher, M.; Lang, M.; Langhoff, N.; Liebel, A.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Schaller, G.; Schopper, F.; Strüder, L.; Thamm, C.; Wedell, R. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A* **2011**, *654* (1), 250–257.
- (6) Howard, D. L.; de Jonge, M. D.; Lau, D.; Hay, D.; Varcoe-Cocks, M.; Ryan, C. G.; Kirkham, R.; Moorhead, G.; Paterson, D.; Thurrowgood, D. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3278–3286.
- (7) Fontan, E.; Reiche, I. *Archeosciences* **2011**, *35*, 283–295.
- (8) Su, X. W.; Cui, F. Z. *Mater. Sci. Eng.* **1999**, *C7*, 19–29.
- (9) (a) Large, D.; Müller, K.; Reiche, I. *ArcheoSciences* **2011**, *35*, 167–177. (b) Müller, K.; Reiche, I. *J. Archaeol. Sci.* **2011**, *38*, 3234–3243.
- (10) Müller, K.; Chadeaux, C.; Thomas, N.; Reiche, I. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **2011**, *310* (1–2), 39–51.
- (11) Herrmann, G. *IRAQ* **1989**, *51*, 85–109.
- (12) *Bunte Götter. Die Farbigekeit antiker Skulptur, Glyptothek, S. A. u.*; Brinkmann, V., Scholl, A., Eds.; Hirmer Verlag: München, 2004.
- (13) Pagès-Camagna, S.; Laval, E.; Vigears, D.; Duran, A. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2010**, *100*, 671–681.
- (14) (a) Affanni, G. Studi sulle collezioni di avori di Arslan Tash: Collezioni ufficiali e private, metodi di studio e ricostruzione della produzione artigianale antica; Università degli studi di Torino: Torino, Italy, 2009; Vol. 1 testo. (b) Affanni, G. Studi sulle collezioni di avori di Arslan Tash: Collezioni ufficiali e private, metodi di studio e ricostruzione della produzione artigianale antica; Università degli studi di Torino: Torino, Italy, 2009; Vol. 2 tavole.
- (15) (a) Reiche, I.; Vignaud, C.; Menu, M. *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 625–636. (b) Reiche, I.; Morin, G.; Brouder, C.; Sole, V. A.; Petit, P.-E.; Vignaud, C.; Calligaro, T.; Menu, M. *Eur. J. Mineral.* **2002**, *14* (6), 1069–1073.
- (16) Kumpiene, J.; Lagerkvist, A.; Maurice, C. *Waste Manage. (Oxford, UK)* **2008**, *28* (1), 215–225.
- (17) Xu, Y.; Boonfueng, T.; Axe, L.; Maeng, S.; Tyson, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *229*, 28–40.
- (18) Pagès-Camagna, S.; Reiche, I.; Brouder, C.; Cabaret, D.; Rossano, S.; Kanngiesser, B.; Erko, A. *X-ray Spectrom.* **2006**, *35* (2), 141–145.
- (19) Lafait, J.; Berthier, S.; Andraud, C.; Reillon, V.; Boulenguez, J. C. *R. Phys.* **2009**, *10* (7), 649–659.
- (20) Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (11), 4215–4221.

(21) Hough, R. M.; Noble, R. R. P.; Hitchen, G. J.; Hart, R.; Reddy, S. M.; Saunders, M.; Clode, P.; Vaughan, D.; Lowe, J.; Gray, D. J.; Anand, R. R.; Butt, C. R. M.; Verrall, M. *Geology* **2008**, *36* (7), 571.

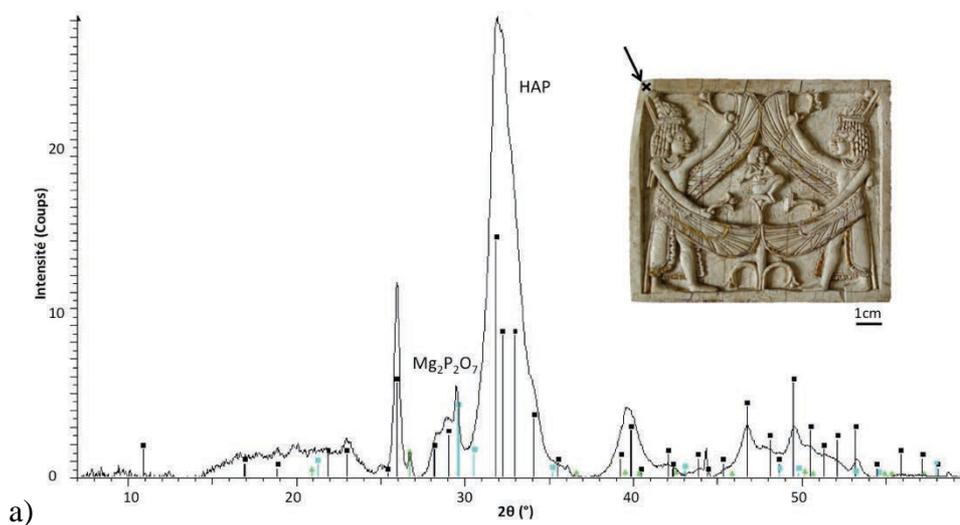
(22) Neupane, M. P.; Lee, S. J.; Park, I. S.; Lee, M. H.; Bae, T. S.; Kuboki, Y.; Uo, M.; Watari, F. *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 491–498.

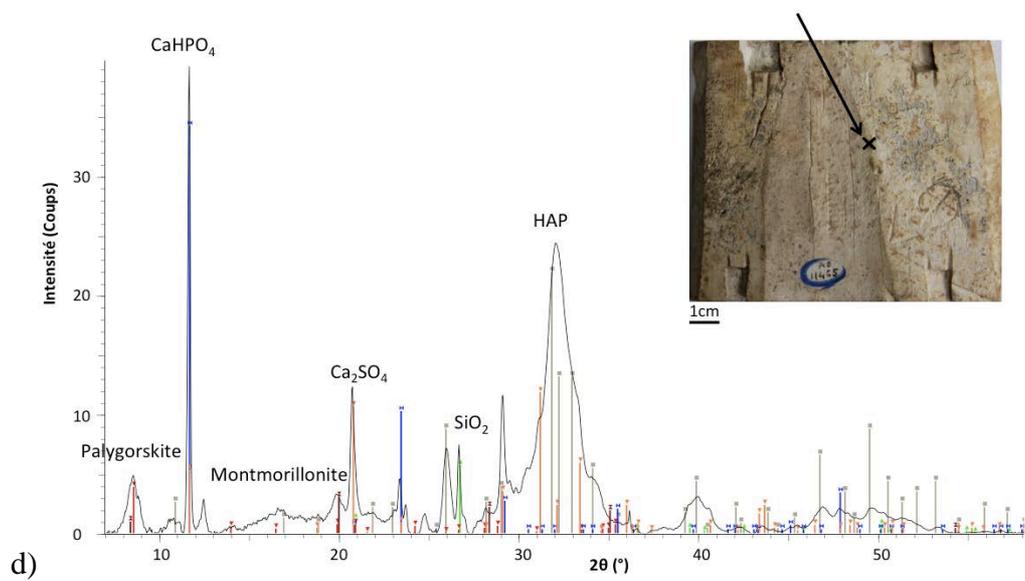
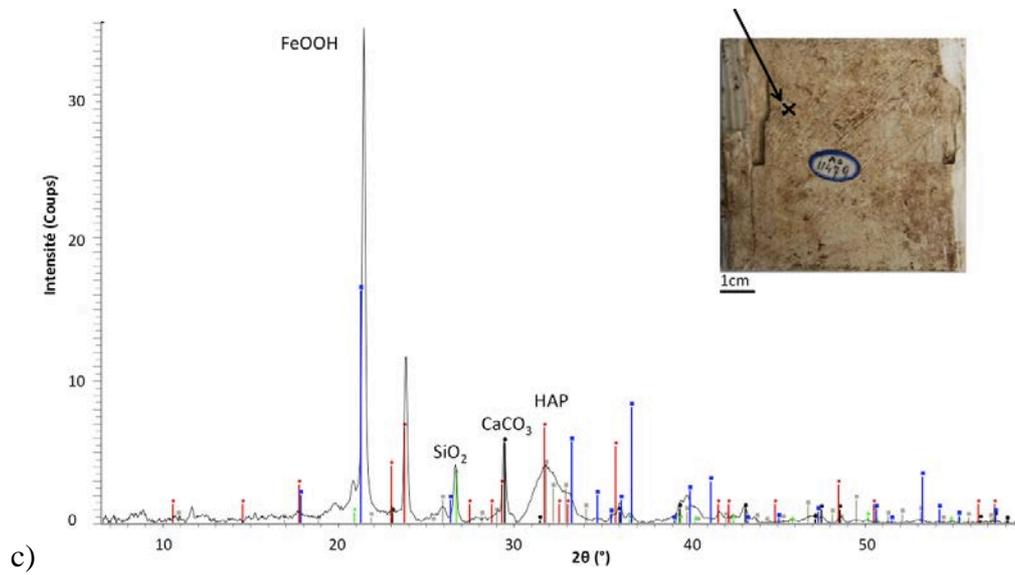
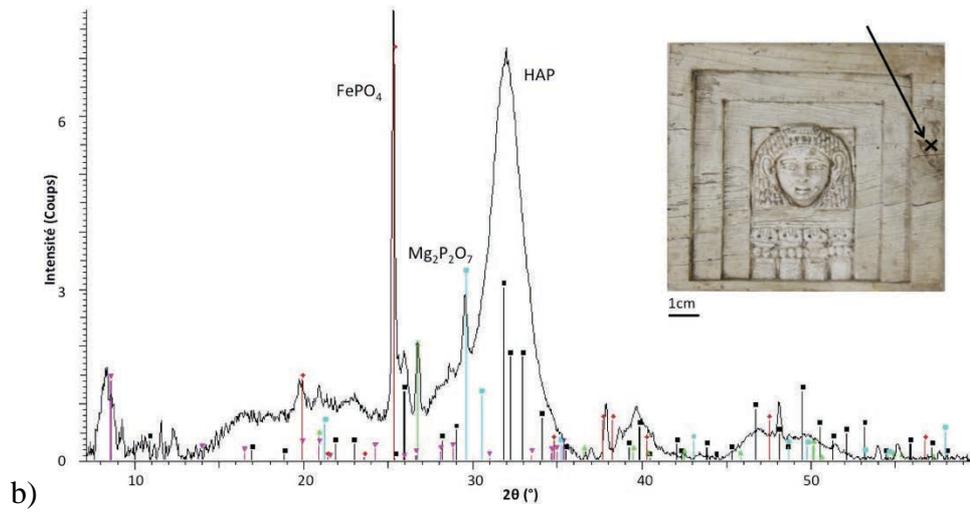
(23) Aryal, S.; Bahadur, R. K. C.; Bhattarai, S. R.; Prabu, P.; Kim, H. K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4642–4648.

Annexe 11. Diffractogrammes des ivoires du musée du Louvre

Tableau. FWHM des pics (002) des cristaux d'HAP de l'ivoire moderne et des surfaces macroscopiquement bien conservées des ivoires du musée du Louvre obtenues à partir des diffractogrammes de ces objets.

Objets	Pic (002) FWHM (2 θ)
Ivoire moderne	0,55
Dame à la fenêtre	-
Naissance d'Horus	0,35
<i>Genius</i>	0,4
Dignitaire	0,4
Cerf paissant	0,35
Sphinx ailé	0,42
Vague	0,4
<i>Papyri</i>	-





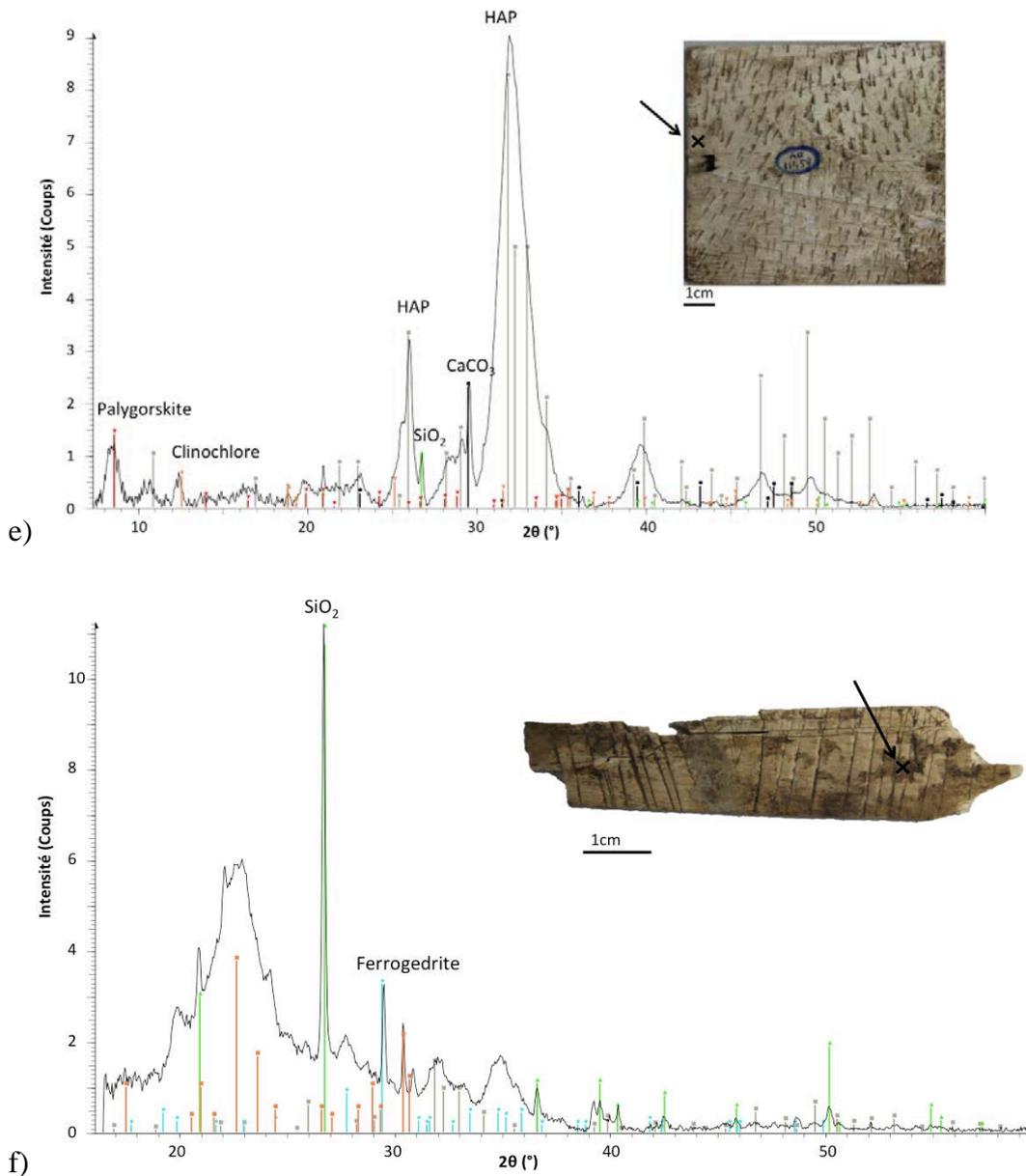


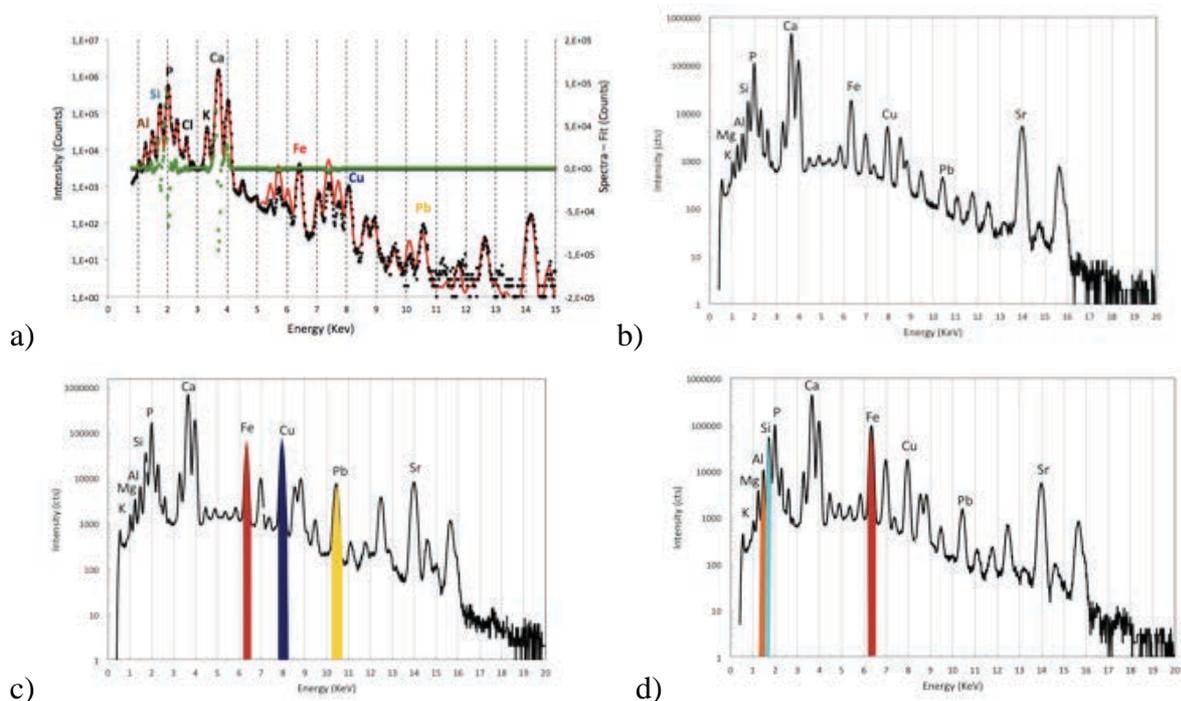
Figure. Diffractogrammes des objets du musée du Louvre. Mise en évidence des pyrophosphates de magnésium ($Mg_2P_2O_7$), des phosphates de fer ($FePO_4$), du gypse (Ca_2SO_4), de la goethite ($FeOOH$), de la calcite ($CaCO_3$), du quartz (SiO_2), de la montmorillonite ($(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$), de la palygorskite ($(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$), de la clinocllore ($(Mg,Fe^{2+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$) et de la ferrogedrite ($(Fe^{2+}_2)(Fe^{2+}_3Al_2)(Al_2Si_6O_{22})(OH)_2$). a) La naissance d'Horus, b) la dame à la fenêtre, c) dos des *papyri*, d) dos de la naissance d'Horus, e) dos de la dame à la fenêtre et f) dos de la vague. Les points d'analyses sont indiqués sur les objets.

Annexe 12. Information supplémentaires de l'article: "Rediscovering the lost paint palette of Arslan Tash ivories of the Louvre collection by non-invasive quantitative micro-PIXE-RBS/EBS imaging".

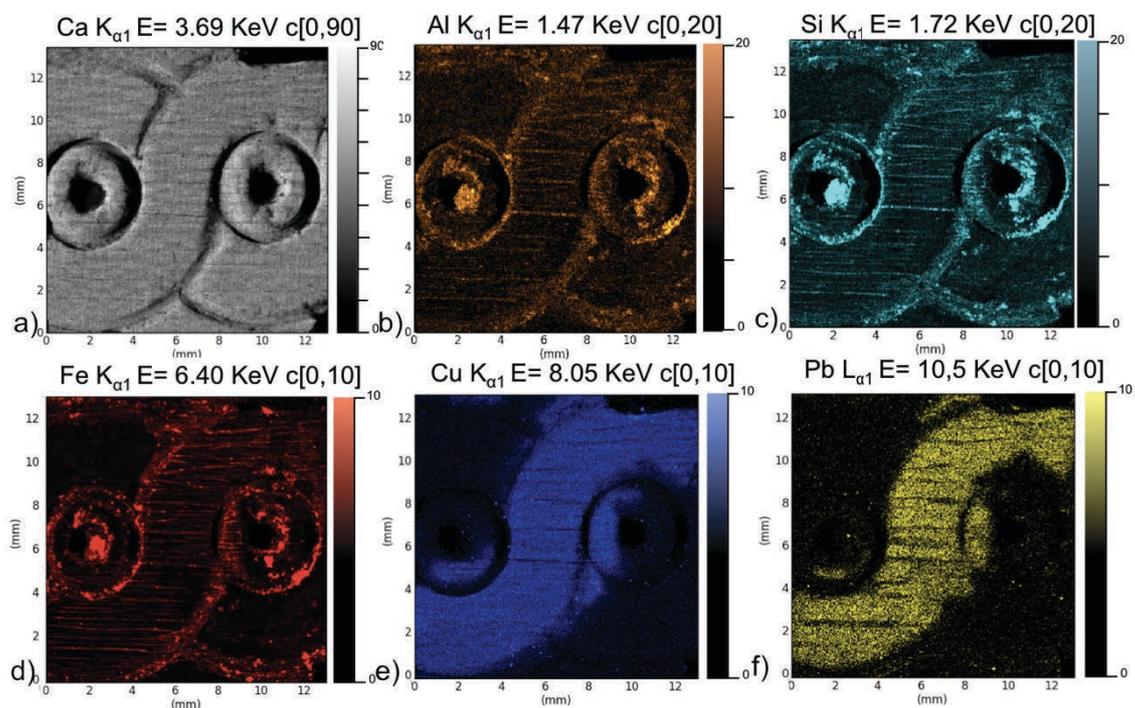
SI1. UV images of the studied ivory objects: a) *wave frieze* (Annexe 4 Figure a)), b) *papyri* (Annexe 4 Figure h)), c) *genius* (Annexe 4 Figure c)), d) *stag* (Annexe 4 Figure f)) and e) *birth of Horus* (Annexe 4 Figure b)).

SI2. 3D representation of the *stag*. See provided movie file.

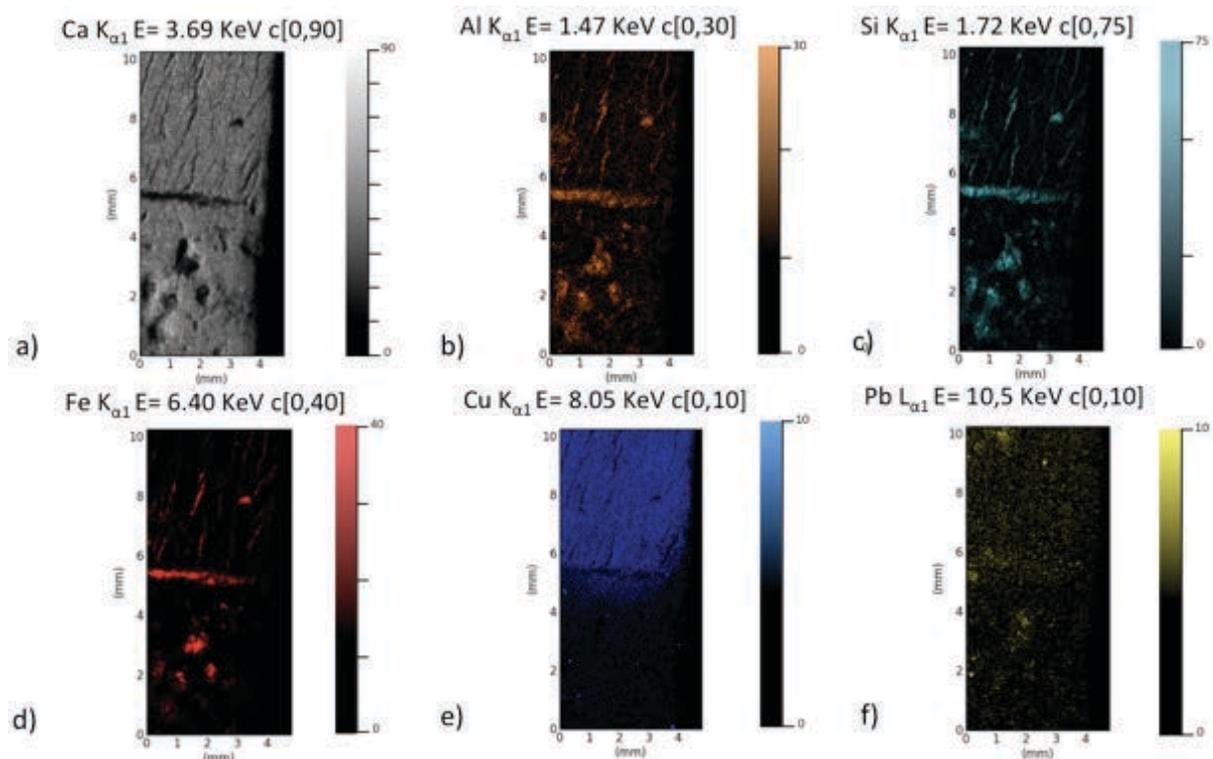
SI3. The *wave frieze* (AI_El_Louv_24): (a) Combined low and high energy PIXE sum spectra of the analyzed zone of the *wave frieze* (black dots) with the Gaussian fit obtained by PyMCA (red line) and the deviation of the simulated from the experimental spectrum (green dots). (b) sum spectrum of the visually well preserved wave (1), (c) sum spectrum of the cracked wave (2) a Fe, Cu, Pb-rich region, (d) sum spectrum of the carved lines a Al, Si and Fe-rich region.



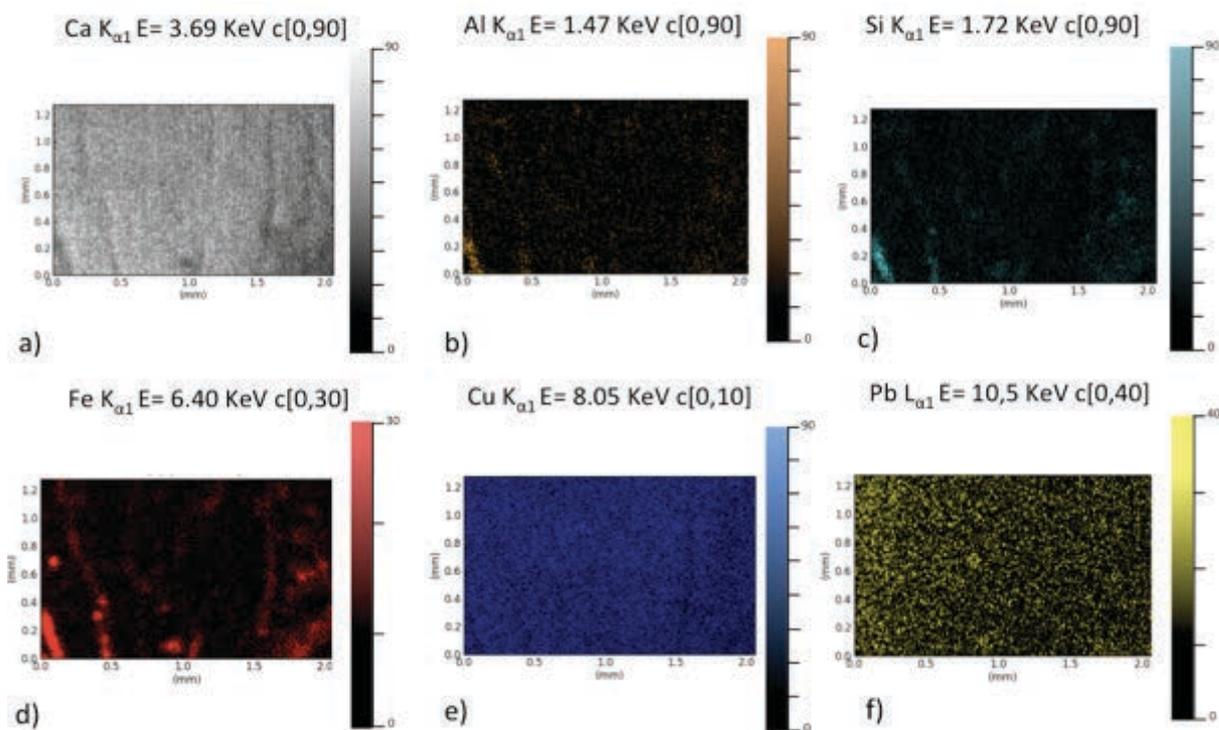
SI4. Individual 2D PIXE color maps of the elemental distributions for the analyzed area of the *wave frieze*: (a) Ca $K\alpha$ in ivory, (b) Al $K\alpha$ in brown and (c) Si $K\alpha$ in light blue, (d) Fe $K\alpha$ in red, (e) Cu $K\alpha$ in dark blue and (f) Pb $L\alpha$ in yellow.



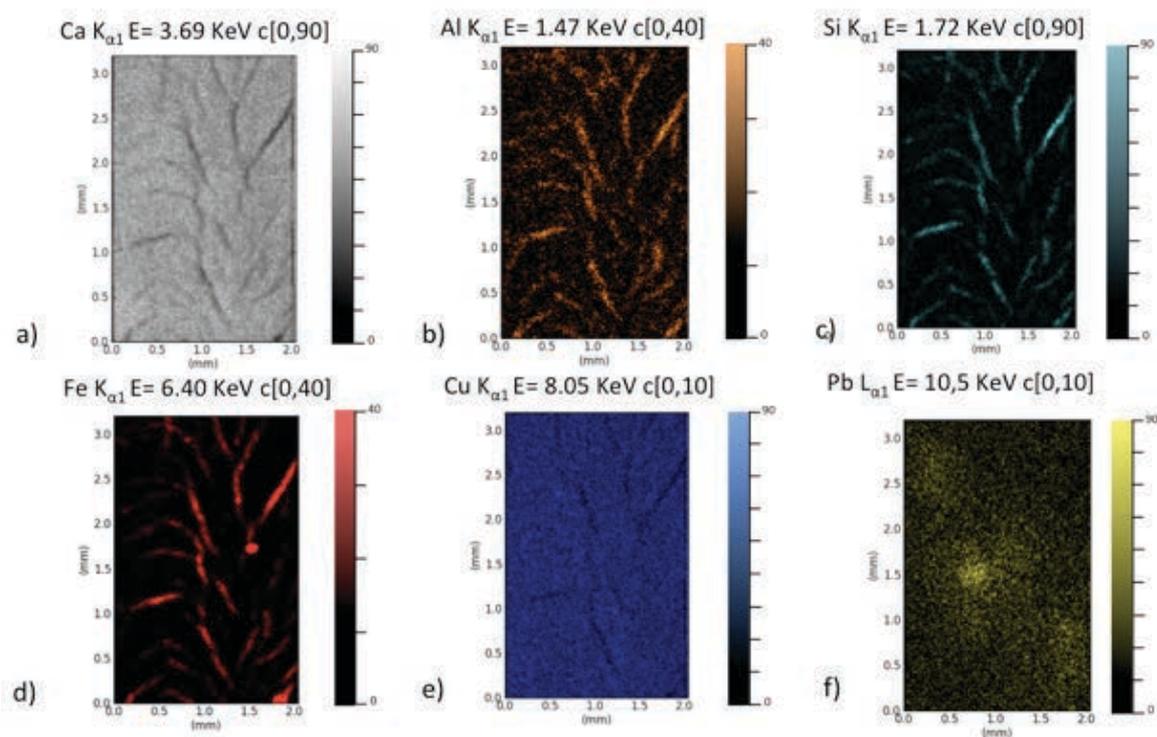
SI5. 2D false color maps of the elemental distribution in the analyzed area of the frame of the *papyri*: a) Ca $K\alpha$ in ivory, b) Al $K\alpha$ in brown, c) Si $K\alpha$ in light blue, d) Fe $K\alpha$ in red, e) Cu $K\alpha$ in blue and f) Pb $L\alpha$ in yellow.



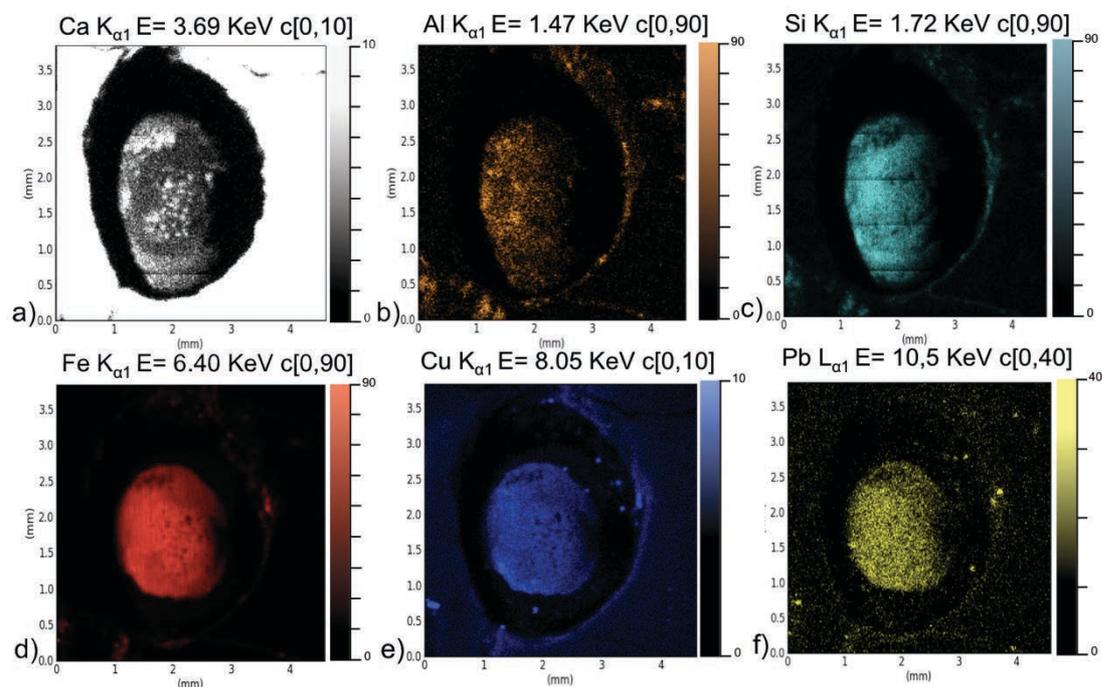
SI6. 2D false color maps of the elemental distribution in the analyzed area of the stem of bud of the *papyri*: a) Ca $K\alpha$ in ivory, b) Al $K\alpha$ in brown, c) Si $K\alpha$ in light blue, d) Fe $K\alpha$ in red, e) Cu $K\alpha$ in blue and f) Pb $L\alpha$ in yellow.



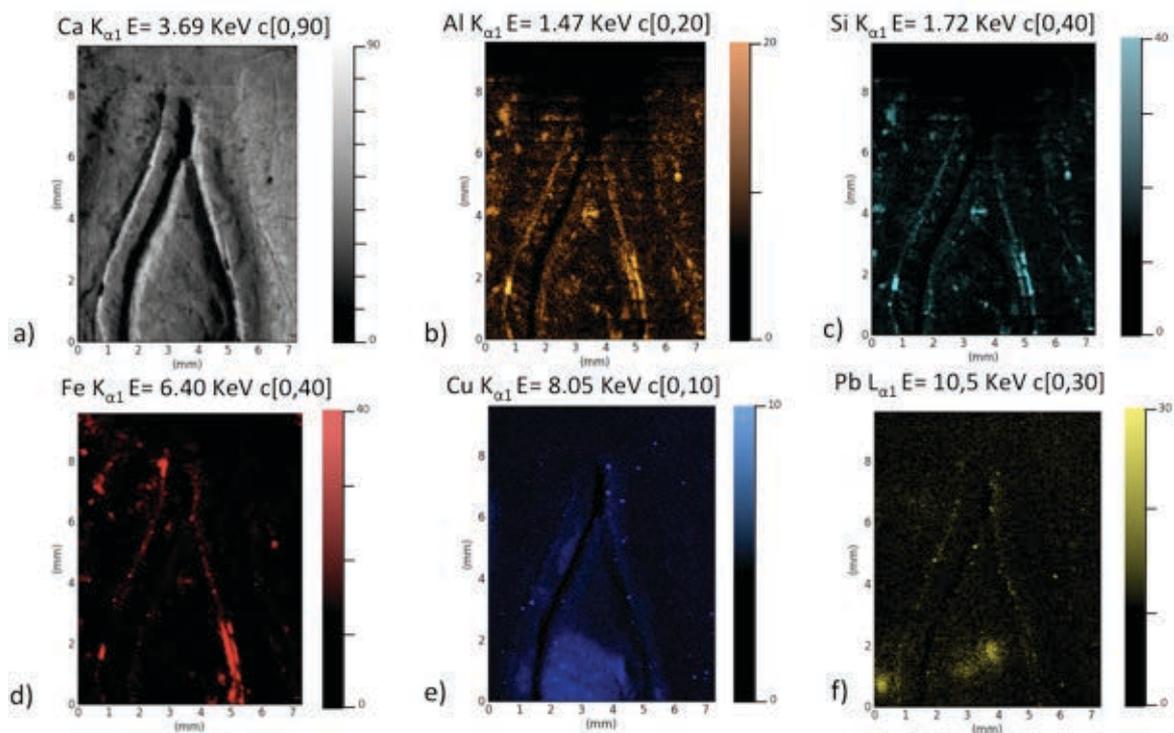
SI7. 2D false color maps of the elemental distribution in the analyzed area of the corolla of the *papyri*: a) Ca $K\alpha$ in ivory, b) Al $K\alpha$ in brown, c) Si $K\alpha$ in light blue, d) Fe $K\alpha$ in red, e) Cu $K\alpha$ in blue and f) Pb $L\alpha$ in yellow.



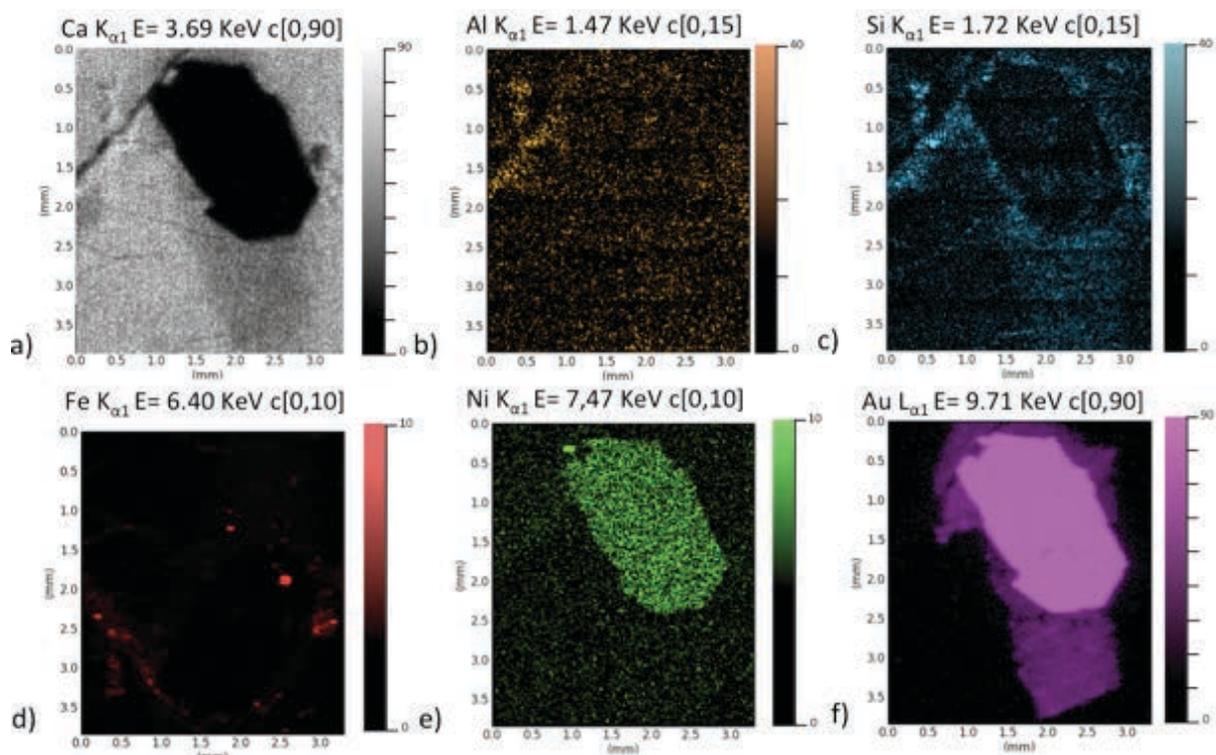
SI8. 2D false color maps of the elemental distribution in the analyzed area of the eye of the *stag*: a) Ca $K\alpha$ in ivory, b) Al $K\alpha$ in brown, c) Si $K\alpha$ in light blue, d) Fe $K\alpha$ in red, e) Cu $K\alpha$ in blue and f) Pb $L\alpha$ in yellow.



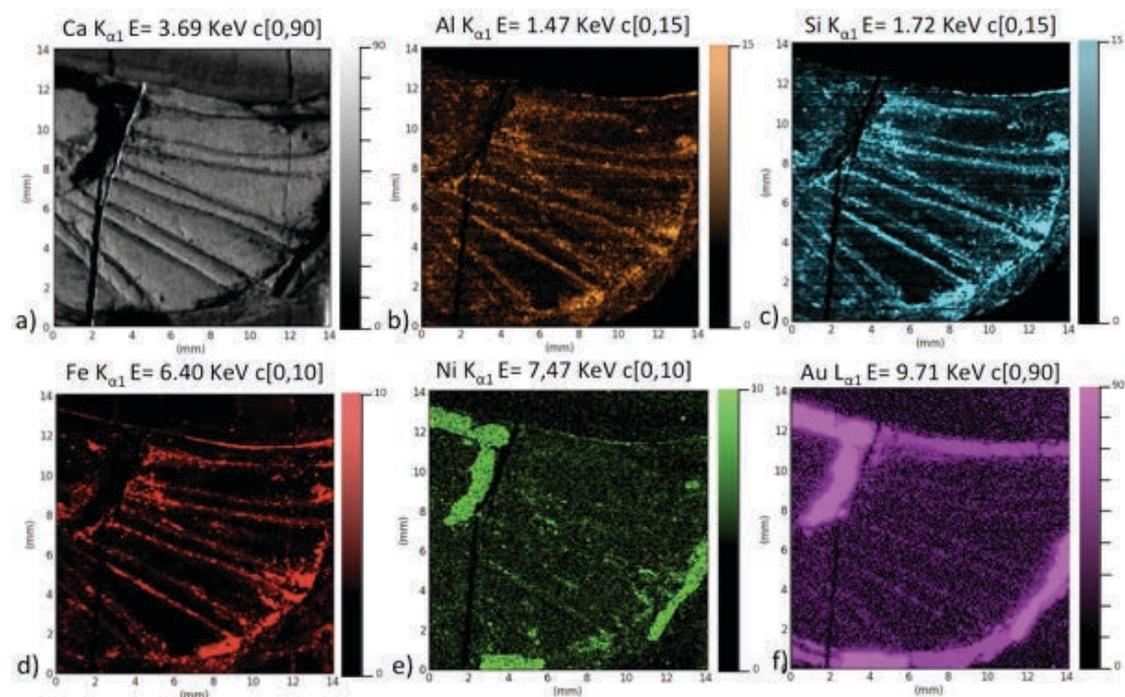
SI9. 2D false color maps of the elemental distribution in the analyzed area of the zone around the eye of the *genius*: a) Ca $K\alpha$ in ivory, b) Al $K\alpha$ in brown, c) Si $K\alpha$ in light blue, d) Fe $K\alpha$ in red, e) Cu $K\alpha$ in blue and f) Pb $L\alpha$ in yellow.



SI10. 2D false color maps of the elemental distribution in the analyzed area of the zone around the gold leaf of the *stag*: a) Ca $K\alpha$ in ivory, b) Al $K\alpha$ in brown, c) Si $K\alpha$ in light blue, d) Fe $K\alpha$ in red, e) Ni $K\alpha$ in blue and f) Au $L\alpha$ in yellow.



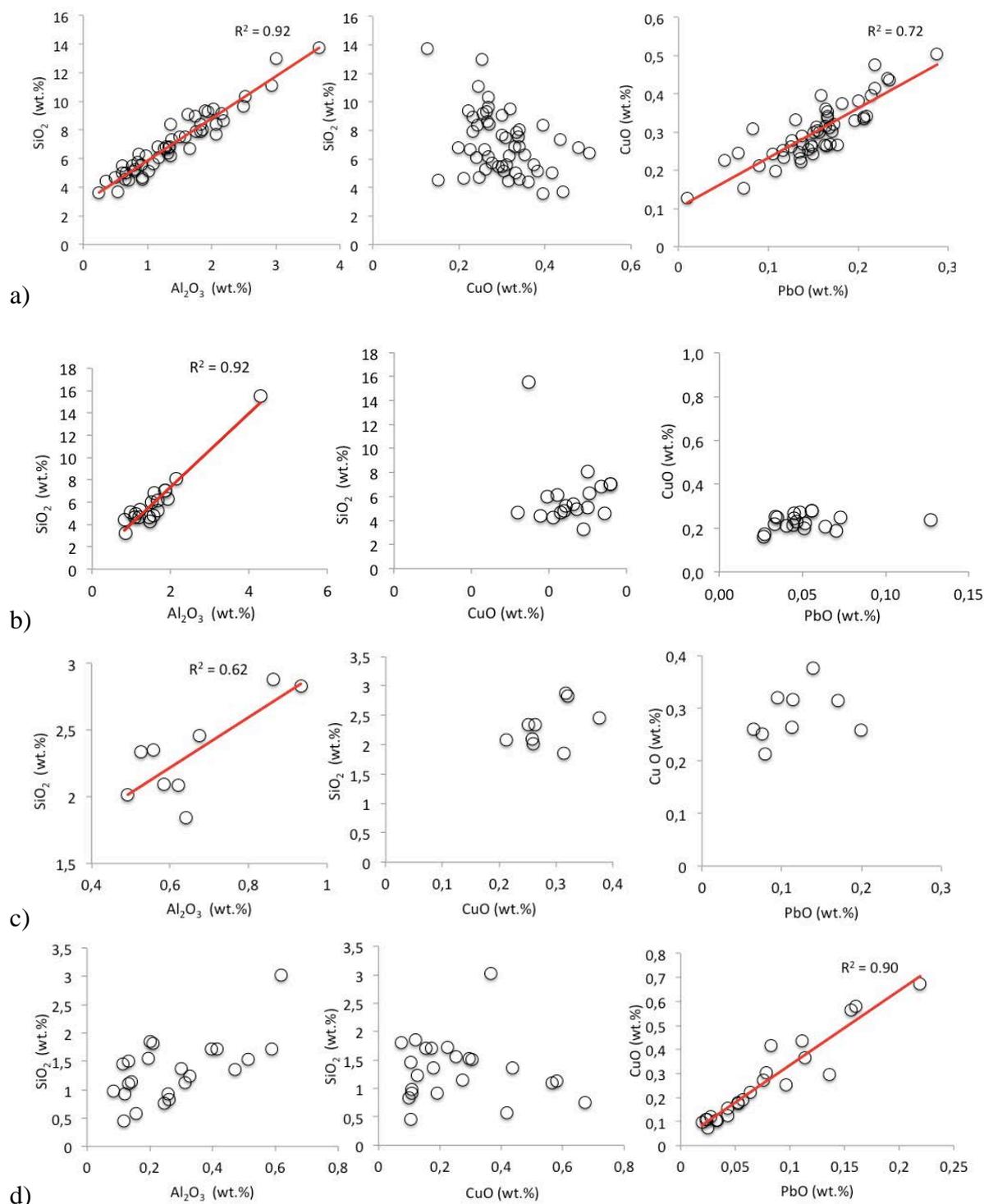
SI11. 2D false color maps of the elemental distribution in the analyzed area of the zone around the wing of the *birth of Horus*: a) Ca $K\alpha$ in ivory, b) Al $K\alpha$ in brown, c) Si $K\alpha$ in light blue, d) Fe $K\alpha$ in red, e) Ni $K\alpha$ in blue and f) Au $L\alpha$ in yellow.

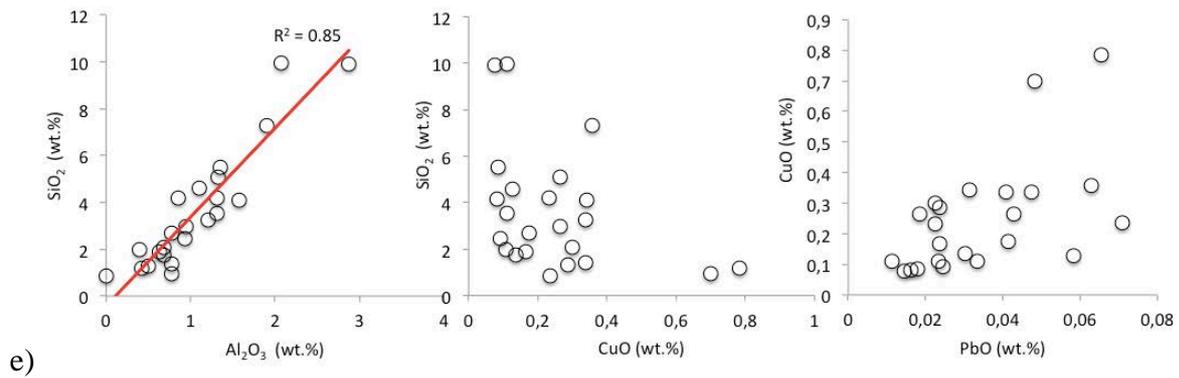


SI12. Total PIXE elemental data determined for all areas of all objects (- below detection limit).

Objects	Selected area	(wt. %)										(ppm)									
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	Au	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	Br	SrO	Hg	PbO
The wave frieze (AI_EI_ Louv24)	Preserved wave (1)	0.8	1.1	1.2	5.3	31.9	4.2	0.6	0.8	53.6	-	450	152	1776	12	354	213	29	2585	-	52
	Cracked wave (2)	0.9	1.1	1.4	6.9	30.8	4.4	0.3	1	51.9	-	689	96	3514	24	2960	329	38	2951	-	1633
	Carved lines W (3)	0.5	1.8	3.5	14.3	28	3.7	0.5	1.1	45	-	1718	241	8244	27	1141	200	29	2588	-	343
The papyri (AI_EI_ Louv21)	Preserved frame (1)	0.8	1.1	1.6	6.3	31.8	3.2	0.5	0.7	52.8	-	943	918	4215	47	398	1027	41	2267	-	169
	Cracked frame (2)	0.7	1	1.6	6.1	31.8	3.7	0.4	0.7	52.6	-	1177	373	5471	35	2758	658	45	2549	-	501
	Corolla (3)	0.8	0.7	0.7	2.5	34.7	3.9	0.2	0.8	54.6	-	551	225	2238	25	2805	532	46	2631	-	1133
	Stem of bud (4)	0.9	0.5	0.4	1.7	34.1	5.7	0.3	1	54.6	-	193	89	937	16	2523	394	30	2412	-	805
The genius (AI_EI_ Louv22)	Cheekbone (1)	0.7	1.1	1.5	4.5	33.5	3.9	0.3	0.7	53.1	-	788	389	2308	25	541	356	29	2006	-	137
	Eye G (2)	0.7	0.9	1	3.3	33.2	3.4	0.2	0.6	55.6	-	452	366	1407	14	3149	445	31	2980	-	538
	Eyelashes (3)	0.6	1.4	2	7.1	32.1	3.7	0.3	0.7	51.2	-	1306	305	3729	21	1118	634	26	2003	-	231
	Eyelid (4)	0.5	1.2	1.5	5.3	32.3	3.6	0.2	0.7	53.8	-	756	315	2434	19	1507	384	31	2449	-	242
The stag (AI_EI_ Louv17)	Ivory D (1)	0.7	0.8	0.6	3.3	33.1	3.9	0.4	0.6	55.4	-	574	337	2148	30	2231	1979	69	2734	-	117
	Eye D (2)	0.6	1.2	1.5	17.5	27.1	3.2	0.4	1.3	40.8	-	2070	348	49478	47	3756	2229	91	2717	-	156
	Purple stains (3)	1.4	0.6	0.8	4.7	19.5	4.1	0.9	1.8	62.5	23867	1058	59	1570	44	405	1552	61	2121	192	113
The birth of Horus (AI_EI_ Louv19)	Ivory (1)	0.5	1.1	1.1	3.9	32.3	3.5	0.3	0.5	56	-	499	394	2240	31	82	188	67	2884	-	70
	Purple stains (2)	0.8	1.4	3.1	14.3	15.4	4	0.8	1.9	53	27713	3022	567	11953	115	312	781	58	2692	343	197
	Carved lines BH (3)	0.3	2.1	5.1	21.3	16.3	3.1	0.5	1.3	47	-	5037	978	18505	68	379	462	93	3243	-	167

SI13. Linear regressions of Al, Si, Cu and Pb for the zones of the areas of the objects presenting a large and dense Cu distribution as well as Pb traces a) the cracked wave of the *wave frieze*, b) the cracked frame of the *papyri*, c) the corolla of the *papyri*, d) the stem of bud of the *papyri* and e) the eye of the *genius*. Linear regressions are not indicated when the R^2 coefficients are inferior to 0.5. For Linear regressions between Al and Pb are not presented as all R^2 coefficients for all objects are inferior to 0.5.

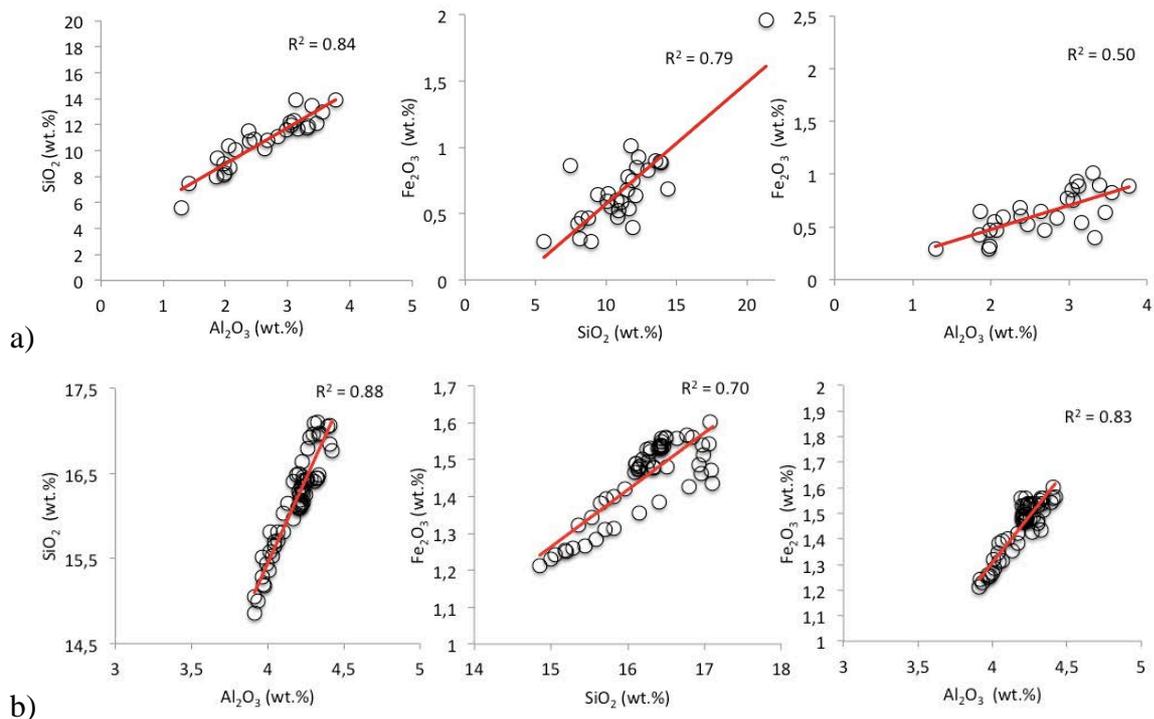


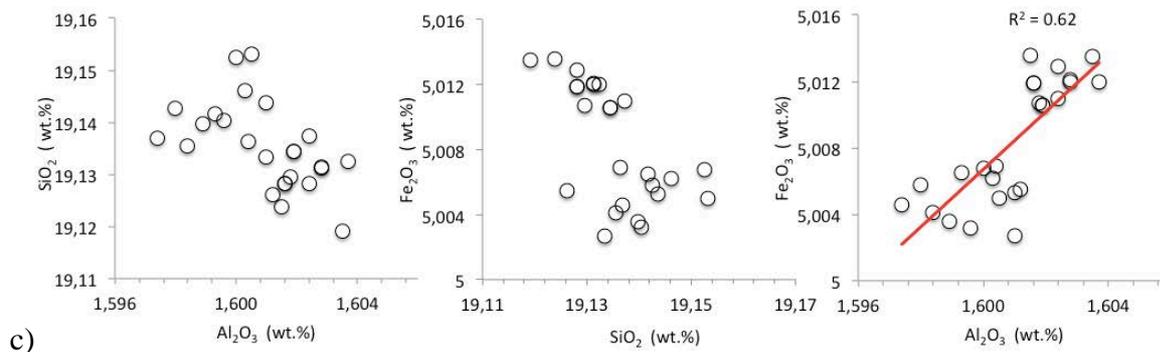


SI 14. Pb/Cu ratios and correlation coefficients R^2 for the linear regression curves of the plots of the Si/Al, Si/Cu, Al/Pb and Cu/Pb ratios.

Objects	Selected area	Pb/Cu	R^2 (Si/Al)	R^2 (Si/Cu)	R^2 (Al/Pb)	R^2 (Cu/Pb)
The wave frieze	Cracked wave	0.55	0.92	< 0.5	< 0.5	0.72
The papyri	Cracked frame	0.18	0.77	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	Corolla	0.40	0.62	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	Stem of bud	0.32	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0.90
The genius	Eye (Iris)	0.16	0.85	< 0.5	< 0.5	< 0.5

SI15. Linear regressions of Si, Al and Fe where high Fe amounts were detected a) the carved lines of the *wave frieze*, b) the carved lines *birth of Horus* and c) the eye of the *stag*. Linear regressions are not indicated when the R^2 coefficients are inferior to 0.5.

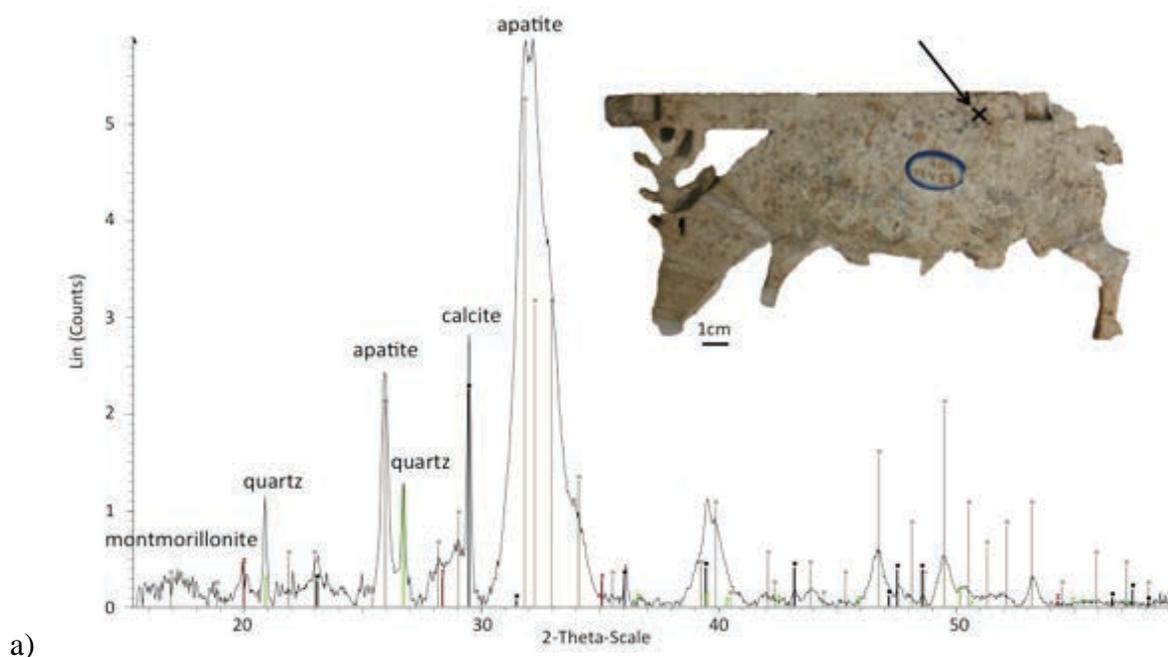




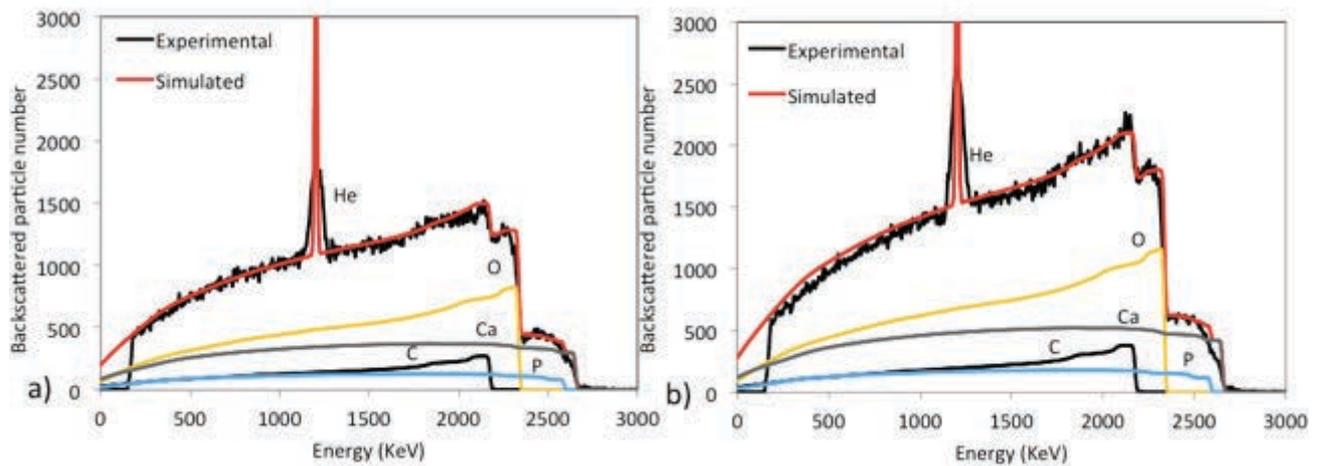
SI16. Fe/Si ratios and correlation coefficients R^2 obtained by linear regression for the Al/Si, Fe/Si and Fe/Al ratio plots.

Object	Selected area	Si/Fe	R^2 (Al/Si)	R^2 (Fe/Si)	R^2 (Fe/Al)
The wave frieze	Carved lines	17	0.84	0.79	0.5
The birth of Horus	Carved lines	12	0.88	0.70	0.83
The stag	Eye area	4	< 0.5	< 0.5	0.62

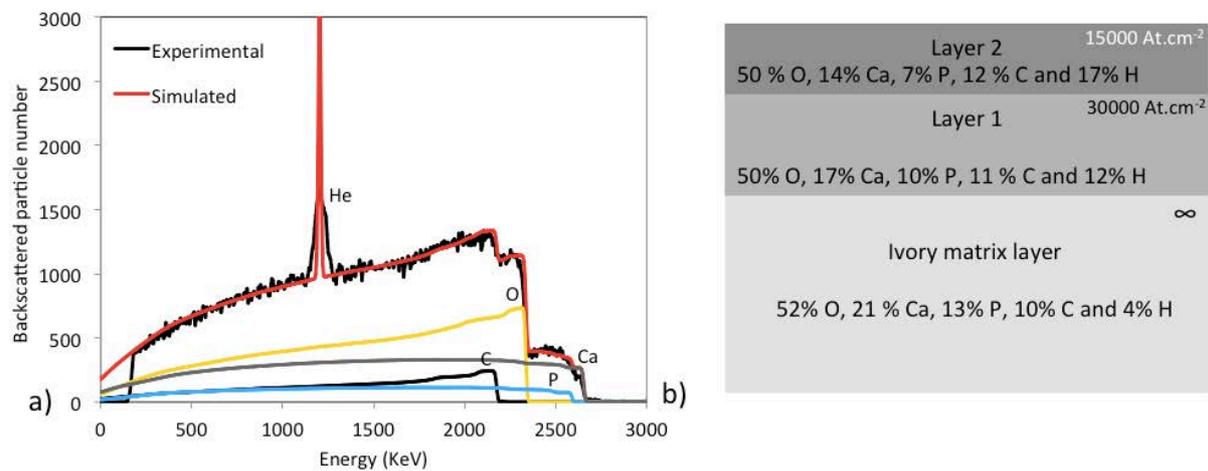
SI17.a) Micro-diffraction patterns of the sediments observed at the back of a) the *stag* showing the presence of apatite characteristic of ivory, quartz, calcite and montmorillonite characteristic of sediments and b) the *birth of Horus* showing apatite, quartz, gypsum, montmorillonite, brushite and palygorskite (Annexe 11 d)). Detailed experimental conditions are described in Fontan and Reiche (2011).



SI18. The 3 MEV proton RBS spectra for the eyelash area (a), the eyelid (b) of the *genius* and their SIMNRA simulations.



SI19. A: The 3 MEV proton RBS spectrum and SIMNRA simulation for the cheekbone area of the *genius*. **B:** The postulated three-layer-system for SIMNRA simulation: the external layer depleted in Ca and P and enriched in C compared to the ivory matrix (layer 2), followed by a second altered ivory layer possessing an intermediate composition (layer 1) and finally the ivory matrix. Atomic percentage compositions and layer thicknesses in At.cm⁻² provided from the SIMNRA simulation are indicated for each layer.



SI20. Purple stains analysis on the abdomen of the *stag*: Optical reflectance spectrum in the visible range of the purple zone showing the typical absorption edge around 525 nm of gold nanoparticles due to plasmon resonance giving rise to the purple color (Figure A. b) Annexe 14 and Micro-diffraction patterns of the purple zone showing the presence of carbonated hydroxyapatite characteristic of ivory and metallic gold (Figure B b) Annexe 14). Detailed experimental conditions are described in Fontan and Reiche (2011).

Annexe 13. Analyses RBS-EBS des éprouvettes dorées

Les éprouvettes dorées réalisées par Emilande Apchain dans le cadre de son master 2 consistent en un échantillon d'ivoire moderne ou archéologique recouvert d'une colle à base de collagène et d'une feuille d'or d'environ 1 μm d'après les fournisseurs. Ces éprouvettes ont été analysées par micro-PIXE/RBS-EBS. Les analyses RBS-EBS nous permettent d'identifier les couches des différents composés : or, colle, ivoire. Les spectres RBS-EBS obtenus peuvent alors servir de référence pour l'identification possible d'une couche de carbone en-dessous de la feuille d'or du cerf paissant.

Nous présentons la simulation avec SIMNRA d'un spectre RBS-EBS d'une éprouvette dorée d'ivoire moderne présentant une feuille d'or plate (Figure A. a)). Cette simulation a été réalisée par l'introduction de plusieurs couches, la première est une couche d'or de 150 nm dont l'épaisseur est inférieure au 1 μm attestée par les fournisseurs. Le carbone de la colle de collagène est identifiable. Afin de simuler au mieux le signal du carbone, six couches ont été créées et traduisent le gradient de carbone de la colle de collagène pénétrant dans l'ivoire moderne. La dernière couche représente l'ivoire moderne brut (Figure A. b)).

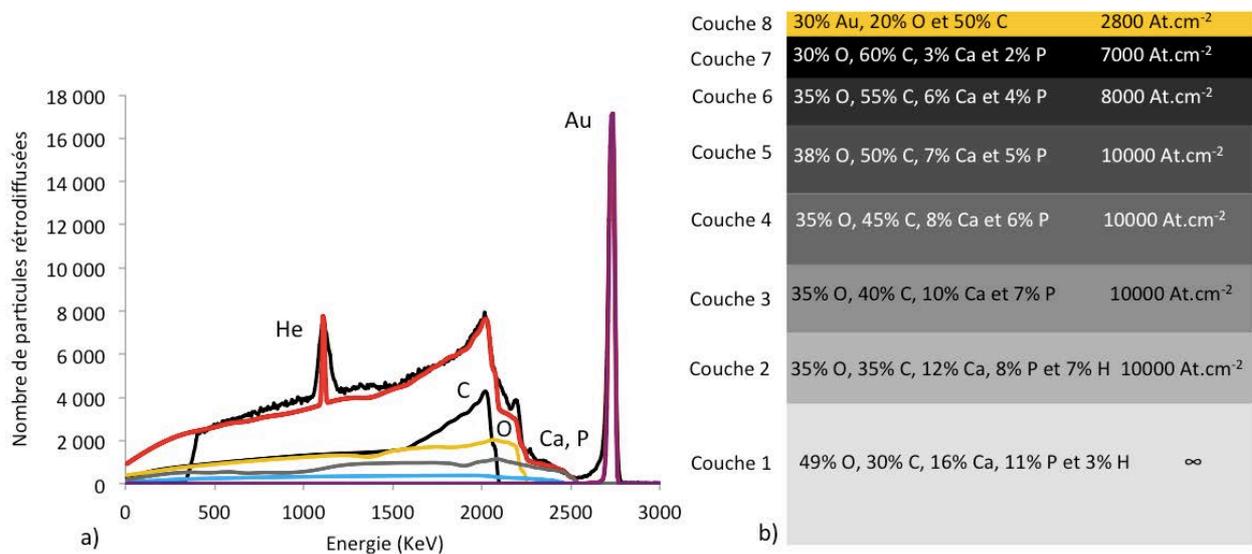


Figure A. a) Simulation du spectre RBS-EBS d'une des éprouvettes dorées d'ivoire moderne et b) couches de la simulation.

Le spectre RBS-EBS de l'éprouvette d'ivoire moderne de la feuille plate ressemble peu au spectre RBS-EBS de la feuille d'or du cerf paissant. Le gradient de carbone identifié grâce à la simulation de référence n'est pas observé pour la feuille d'or du cerf. La feuille d'or considérée plate sur le cerf est toute fois bien plus rugueuse que celle de l'éprouvette et surtout plus épaisse. Ceci se traduit par la différence plus importante entre le front arrière et

avant de l'or pour la feuille d'or du cerf que pour l'éprouvette. De plus, l'ivoire de l'éprouvette considérée est moderne est bien conservé alors que celui des objets est altéré.

Afin de se rapprocher du spectre RBS-EBS de la feuille d'or du cerf paissant, nous cherchons donc tout d'abord à comparer la pénétration du carbone (C) issu de la colle dans l'ivoire moderne et dans celui archéologique puis à évaluer l'influence de la rugosité de la feuille d'or sur les spectres RBS-EBS, en particulier sur les fronts avant et arrière de l'Au et du C. La rugosité a été évaluée visuellement sur des feuilles d'or mal apposées et donc repliées sur elles-mêmes entraînant des épaisseurs et des rugosités plus importantes que pour une feuille d'or bien apposée.

Pour cela les spectres EBS des ivoires moderne et archéologique sans et avec une couche de colle sont comparés (Figure B. a)). Les spectres EBS de l'ivoire moderne et archéologique brut sont très similaires. L'échantillon d'ivoire archéologique est ici bien conservé et ne présente pas de carbonatation particulière. Les spectres EBS de l'ivoire moderne et archéologique avec la colle présentent des gradients de C différents, c'est-à-dire des pentes différentes du front arrière de carbone. Ce gradient de carbone est plus progressif pour l'ivoire archéologique (spectre marron) indiquant que cet échantillon contient plus de C en profondeur que l'ivoire moderne ce qui est cohérent avec la porosité plus importante de l'ivoire archéologique que celle de l'ivoire moderne.

Les spectres RBS-EBS des feuilles d'or de rugosités variables sur l'ivoire moderne sont ensuite comparés (Figure B. b)). Ces spectres RBS-EBS montrent que l'augmentation de la rugosité de la feuille d'or modifie les fronts de l'Au et du C. Plus la rugosité augmente, plus le front arrière de l'Au s'éloigne du front avant induisant ainsi des épaisseurs calculées plus importantes. Le signal du C diminue et s'arrondit fortement quand la rugosité augmente.

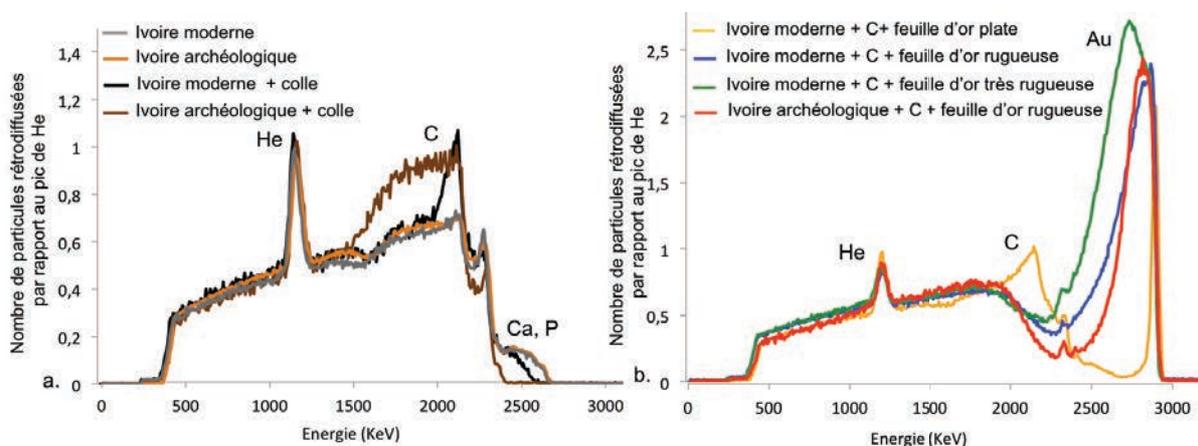


Figure B. Comparaison des spectres RBS/EBS a) de l'ivoire moderne (MI_EL_2) brut (gris), de l'ivoire moderne (MI_EL_2) recouvert de colle (noir), de l'ivoire archéologique

(AI_EL_POU2) brut (orange) et de l'ivoire archéologique (AI_EL_POU2) recouvert de la colle et d'une feuille d'or (marron) et b) des éprouvettes d'ivoire moderne doré avec des rugosités de feuilles d'or différentes.

Les effets cumulés de la pénétration plus progressive et plus en profondeur du C pour l'ivoire archéologique et de l'importante rugosité et de l'épaisseur plus élevée de la feuille d'or sont à l'origine d'un spectre RBS-EBS (Fig. B. b) spectre rouge) se rapprochant de celui de la feuille d'or du cerf paissant.

L'épaisseur et la rugosité de la feuille d'or du cerf plus importantes encore que celles de l'éprouvette archéologique, ainsi que les natures différentes des ivoires en-dessous sont responsables des différences encore observées d'un spectre RBS-EBS à l'autre. La minimisation de ces différences entre l'objet et l'analogue nécessite la création d'autres éprouvettes avec des feuilles d'or plus épaisses que 150 nm, plus rugueuses et ayant certainement subi un vieillissement artificiel.

Annexe 14. Spectroscopie visible et DRX des traces violettes des ivoires du Louvre

Tableau. Tailles des nanoparticules d'or des traces violettes.

Objets	Emplacement des traces violettes	Photo	Taille (nm)
Cerf paissant	Ventre		261
Diginitaire	Bandeau		51
Naissance d'Horus 1	Cadre du bas à gauche		111
	Cadre du bas à droite		105
	Nervure de l'aile du haut du génie de gauche		178
	Tête du génie de gauche		163

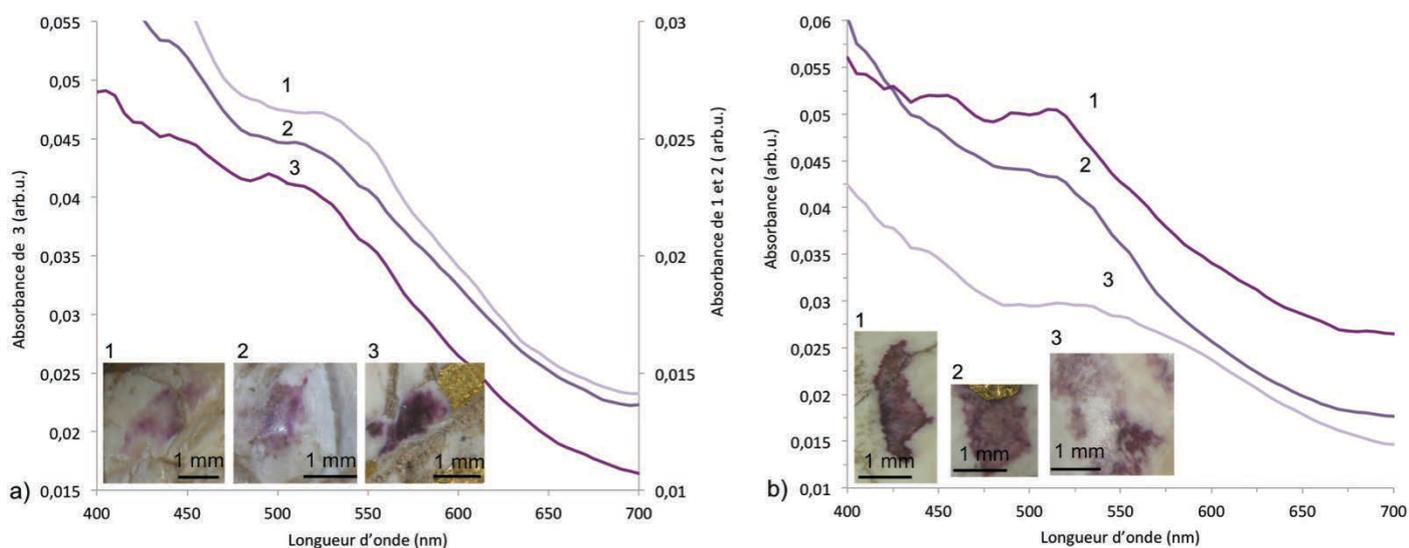


Figure A. Spectres visibles des taches violettes à la surface de a) la naissance d'Horus et b) le cerf paissant.

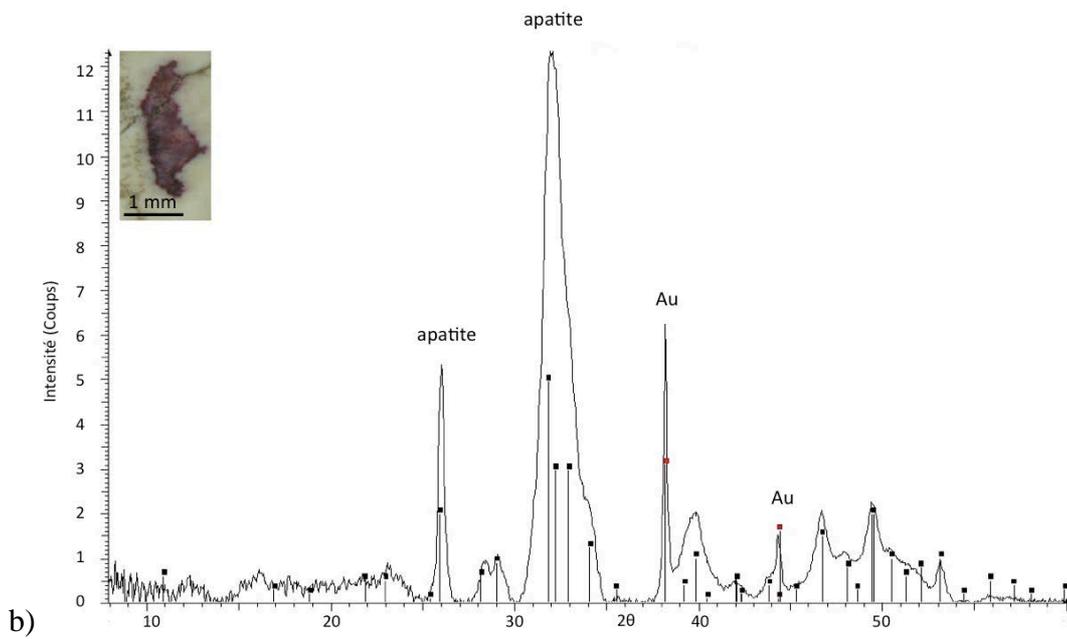
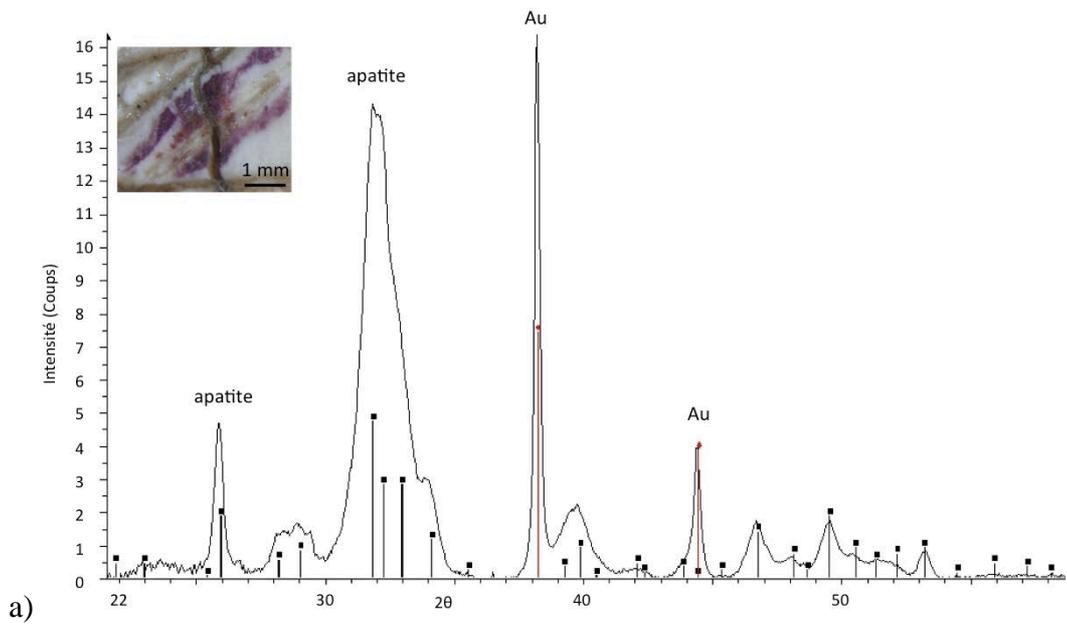


Figure B. Diffractogrammes d'une des taches violettes de a) la naissance d'Horus et b) le cerf paissant.

Résumé. L'ivoire d'éléphant est un matériau biologique composé de fibres de collagène (CF) à 30 % massique et de particules d'hydroxyapatite carbonatées et enrichies en Mg à 70 % massique (Mg-carb-HAP). Il présente une structure hiérarchique complexe de la macro à la nano-échelle. La relation entre le motif macroscopique de Schreger observé à la surface des sections transverses des défenses et la micro-morphologie de l'ivoire en 3D (réseau tubulaire et orientations secondaires des CF) a été établie. Les marqueurs chimiques (Ca, P, Mg, Sr) et structuraux (épaisseurs et organisation des particules de Mg-carb-HAP) témoins des processus de formation de l'ivoire ont été déterminés. La diagenèse précoce en milieu marin a ensuite été étudiée par une approche physico-chimique combinant les analyses MEB, PIXE/RBS-EBS et SAXS. Les mécanismes d'altération identifiés sont les adsorptions des ions du milieu extérieur (Cl, Sr, Fe, Cu) à la surface des défenses, les échanges entre les ions exogènes et endogènes de l'ivoire et l'augmentation de la cristallinité des Mg-carb-HAP. Bien qu'immergées dans le même environnement diagénétique, les trois défenses du site des Poulins présentent différents états d'altération. Un bon état de préservation macroscopique ne reflète pas forcément un bon état de conservation de la dentine à l'échelle moléculaire. Finalement, l'ancienne polychromie et la dorure d'origine des ivoires d'Arslan Tash (Syrie, 800 av. J.C.) ont été restituées par des analyses non-invasives par FX en plein champ et PIXE/RBS-EBS. Les couleurs identifiées sont: le bleu et le vert égyptiens (Cu), avec des teintes plus ou moins claires (Pb), le rouge et l'orange (Fe). Des dorures ont été appliquées sur certaines œuvres par apposition de fines feuilles d'or. Au cours du temps, ces décorations ont altéré la surface de l'ivoire en induisant entre autre la formation de nanoparticules d'Or issues de l'altération des feuilles d'or.

Mots clés. Ivoire d'éléphant, micro-morphologie, composition chimique, diagenèse précoce marine, anciennes polychromie et dorure, PIXE/RBS-EBS, SAXS, FX plein champ.

Abstract. Elephant ivory is a biological material composed of collagen fibers (CF) at 30 wt. % and Mg-enriched carbonated hydroxyapatite particles at 70 wt. % (Mg-carb-HAP). It has a complex hierarchical structure from macro- down to nano-scale. The relationship between the macroscopic Schreger patterns observed on the surface of transverse sections of tusks and the 3D micro-morphology of ivory (tubular network and CF secondary orientations) has been established. Chemical (Ca, P, Mg, Sr) and structural markers (thickness and organization of particles Mg-carb-HAP) which control the formation of ivory have been determined. Early diagenesis in the marine environment was then studied by means of SEM, PIXE/RBS-EBS and SAXS analyses. Diagenetic mechanisms were identified, as ionic adsorptions from marine environment to the tusk surfaces, ionic substitutions between exogenous and endogenous ivory ions and increased crystallinity of Mg-carb-HAP. Different states of preservation were observed among three tusks coming from the same submarine archaeological site. Good macroscopic preservation states of the surface does not necessarily reflect good preservation states of the dentin at the molecular level. Finally, the former polychromy and gilding of ivories from Arslan Tash (Syria, 800 BC.) have been reconstructed by non-invasive FF-FX and PIXE/RBS-EBS analyses. Egyptian blue and green (Cu) with different shades (Pb), as well as red and orange (Fe) have been identified. The gilding technique consisted of applying a 2 μm thick gold leaf. Over time, these decorations altered ivory surfaces inducing, among others, the formation of Au nanoparticles derived from the weathering of the gold leaves.

Keywords. Elephant ivory, micro-morphology, chemical composition, early diagenesis in marine environment, ancient polychromy and gilding, PIXE / RBS-EBS, SAXS, FF-FX.