

Les matériaux osseux archéologiques

Des biomatériaux nanocomposites complexes

Ina Reiche, Céline Chadeaux, Colette Vignaud et Michel Menu

Résumé

De nombreuses interprétations archéologiques sont fondées sur des analyses isotopiques et des éléments traces des vestiges osseux. En effet, l'os et la dent enregistrent en tant que biomatériaux les conditions de vie (régimes alimentaires, climat, mode d'habitat) dans leur composition chimique et leur structure. Cependant, les vestiges anciens sont souvent soumis à de nombreux phénomènes d'altération dus à l'interaction avec l'environnement sédimentaire. Le but de ce travail est de révéler les mécanismes d'altération des matériaux osseux anciens lors de leur séjour dans les sols et de mettre en évidence des modifications induites par un chauffage. La structure composite de ces matériaux nécessite le recours à une méthodologie analytique de haute résolution couplant l'observation à différentes échelles à l'analyse chimique et structurale. Les connaissances acquises sur les mécanismes physico-chimiques d'altération des matériaux osseux et les modifications induites par un chauffage ont permis d'élucider un phénomène controversé depuis longtemps : l'apparition de la couleur bleue lors du chauffage de vestiges osseux fossiles ; ces matériaux osseux nommés turquoises osseuses ou odontolites ont été utilisés comme pierres semi-précieuses pour orner des objets d'art au Moyen-Âge. La méthodologie établie peut maintenant être appliquée à d'autres problématiques archéologiques telles que l'utilisation du feu par les populations préhistoriques et la différenciation des feux naturels et volontaires. Dans le futur, ces recherches seront étendues à la mise en place des stratégies de conservation-restauration des vestiges osseux anciens.

Mots-clés

Os, biomatériau, apatite, microscopie électronique à transmission (MET), altérations physico-chimiques, chauffage.

Abstract

Ancient bone materials: complex nanocomposites biomaterials

Many archaeological interpretations are based on isotopic and trace element analyses of ancient bone materials. Indeed, bone and teeth, as biomaterials register in their chemical composition and structure the life conditions (diets, climate, life circumstances). However, ancient bone materials are exposed to many alteration phenomena due to the interactions with the burial environment. The aim of the work is to reveal alteration mechanisms of ancient bone material during burial and induced by heat treatments. The composite structure of these materials consisting of fibrous collagen stiffened by an extremely dense filling and surrounding of calcium apatite crystals at the nanometer scale requires the use of a high resolution analytical methodology combining the observation at different scales with chemical and structural analysis. The acquired knowledge on the physico-chemical alteration phenomena of bone materials and the heat-induced modifications allowed to elucidate a phenomenon which has remained the subject of controversy for a long time: the appearance of blue colour of fossil bone material while heated; this mineral called bone turquoise or odontolite was used as semi-precious stone to decorate art objects of the Middle Ages. This methodology can now be applied to other archaeological problems such as the use of fire by prehistoric populations and the differentiation of natural fires during burial from firing of the objects. In the future, this research is intended to establish a conservation-restoration strategy of ancient bone material.

Keywords

Bone, biomaterial, apatite, transmission electron microscopy (TEM), physico-chemical alterations, heat treatment.

De nombreuses interprétations archéologiques, concernant essentiellement les périodes préhistoriques, sont fondées sur les observations et les analyses des vestiges osseux anciens. En effet, les matériaux osseux (os, ivoire, bois de renne) retrouvés sur les sites archéologiques font partie avec les matériaux lithiques et les peintures pariétales des rares témoins des temps préhistoriques. En tant que biomatériaux [1-2], ils peuvent enregistrer dans leur composition chimique et isotopique des informations sur l'âge, les

régimes alimentaires, le mode d'habitat ou les migrations des populations anciennes [3-6]. Le *tableau 1* résume les éléments ou isotopes contenus dans les matériaux osseux utilisés à ces fins.

Cependant, l'enfouissement des vestiges osseux durant de longues périodes dans les sols ou les sédiments modifie plus ou moins leur structure et leur composition chimique [7-8]. Il est donc nécessaire d'identifier et d'évaluer les altérations des vestiges, qui pourraient fausser les interprétations

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous :

AFM : microscopie à force atomique.

Analyse CHN : analyse élémentaire carbone hydrogène azote.

Diagenèse : ensemble des phénomènes physico-chimiques et biologiques d'altération affectant la structure et la composition de l'os post mortem.

DRX : diffraction des rayons X.

DSC (pour « differential scanning calorimetry ») : calorimétrie différentielle à balayage.

EXAFS (pour « extended X-ray absorption fine structure ») : spectrométrie d'absorption des rayons X – analyse des structures fines (oscillations de grandes périodes et d'amplitudes décroissantes).

IR-TF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

MEB-EDX : microscopie électronique à balayage couplée à un système d'analyse X.

MET-EDX : microscopie électronique à transmission couplée à un système d'analyse X.

MO : microscopie optique.

μ-PIXE/PIGE (pour « particle induced X-ray (γ-ray) emission ») : émission de rayons X et gamma induite par un micro-faisceau de particules.

SAXS/WAXS (pour « small and wide angle X-ray scattering ») : diffusion des rayons X aux petits et grands angles.

SIMS (pour « secondary ion mass spectrometry ») : spectrométrie de masse à ionisation secondaire.

Taphonomie : toutes les transformations que subit un organisme après sa mort.

XANES (pour « X-ray absorption near edge structure ») : spectrométrie d'absorption des rayons X – structure autour du seuil d'absorption.

archéologiques. Un chauffage intentionnel ou accidentel peut être considéré comme une altération. En effet, la détection d'un chauffage intentionnel est d'une importance primordiale pour les recherches en archéologie car il reflète les capacités techniques et la maîtrise des hommes préhistoriques.

Les biomatériaux – comme l'os, la dentine ou l'ivoire – sont des matériaux composites ayant une structure très hiérarchisée aux niveaux macro-, méso-, micro- et nanoscopique [9]. Toutefois, les propriétés physico-chimiques et mécaniques dépendent essentiellement de l'étroite imbrication, à l'échelle nanométrique, entre une phase minérale (à base d'hydroxylapatite carbonatée) et une phase organique (majoritairement composée de collagène) [1-2]. La compréhension de cette structure extrêmement complexe constitue donc un véritable défi analytique quant à l'importance du matériau osseux, pour la vie, en médecine, mais aussi en archéologie.

Structure et composition des matériaux osseux

Au niveau moléculaire, la phase organique des matériaux osseux est constituée à 90 % d'une matrice à base de collagène de type I (le tropocollagène), rigidifiée par un remplissage extrêmement serré de cristallites d'apatite. Le collagène est une protéine, organisée en une triple hélice dont chacun des brins est constitué d'un enchaînement d'acides aminés (la séquence la plus représentée étant un enchaînement glycine, proline, hydroxy-

proline). Les molécules de collagène sont organisées de façon hiérarchique : elles se structurent en effet sous forme de fibrilles (environ 67 nm de diamètre), qui forment elles-mêmes des fibres (environ 500 nm de diamètre). Il est généralement admis que les cristaux d'apatite constitutifs de la phase minérale du matériau osseux croissent au sein de cette trame organique. Cependant, les liaisons chimiques entre minéral et organique ainsi que la localisation exacte des cristaux, dépendante du type d'os et de sa formation, sont toujours l'objet de controverses et d'importantes recherches dont les résultats devraient apporter des éclaircissements dans les décennies à venir (figure 1) [9].

Dans la phase organique sont présentes, entre autres, des protéines non collagéniques (comme l'ostéocalcine) qui assurent l'interface entre la matrice organique collagénique et la phase minérale. Cette phase minérale est, quant à elle, composée d'hydroxylapatite carbonatée de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$. Le système cristallin apatitique est de type hexagonal-bipyramidal et appartient au groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$. Les cristaux d'apatite contiennent de nombreuses impuretés et sont tellement petits que dans une dimension, ils n'ont qu'une épaisseur d'environ dix couches atomiques [2].

Même si certains matériaux tels que la dentine, l'ivoire ou le bois de cervidés ne sont pas appelés « os », ils sont en réalité des biomatériaux osseux extrêmement similaires, composés d'une phase minérale et d'une phase organique étroitement entremêlées à l'échelle nanométrique. Cette imbrication leur procure des propriétés exceptionnelles d'élasticité (13,5 GPa pour l'os) et de dureté.

Modifications des phases minérale et organique lors de la diagenèse*

Nous avons exposé précédemment l'importance de caractériser les processus diagénétiques qui ont mené à la modification des vestiges osseux anciens. Un certain nombre de recherches ont déjà été conduites afin de révéler les processus d'altération des vestiges osseux. Grâce aux méthodes physico-chimiques de plus en plus sophistiquées, la recherche actuelle [7-8] tend vers une analyse détaillée

Tableau I - Éléments présents dans les dents et l'os et leurs utilisations à des fins archéologiques.

C et RI indiquent respectivement si la concentration de l'élément en question ou les rapports isotopiques sont utilisés pour les interprétations.

| Élément | Concentration (ppm) | Utilisations |
|--------------|-------------------------------|---|
| Ca | ~ 370 000 | Niveaux trophiques (RI) |
| Na | Quelques milliers | Régimes alimentaires (C) |
| Mg | Quelques milliers | Régimes alimentaires (C) |
| Zn | Quelques centaines - milliers | Régimes alimentaires (C) |
| Sr | Quelques centaines - mille | Régimes alimentaires (C), migration (RI) |
| Ba | Quelques dizaines - cent | Régimes alimentaires (C) |
| Terres rares | < 1 | Diagenèse* (C) |
| U/Pb | < 1 | Chronologie (RI) |
| O | ~ 450 000 | Climat (RI) |
| C | ~ 6 000 | Régimes alimentaires (C), climat (RI), chronologie (RI) |
| N | ~ 4 000 | Régimes alimentaires (C), climat (RI) |
| F | Quelques dizaines - centaines | Diagenèse* (C) |

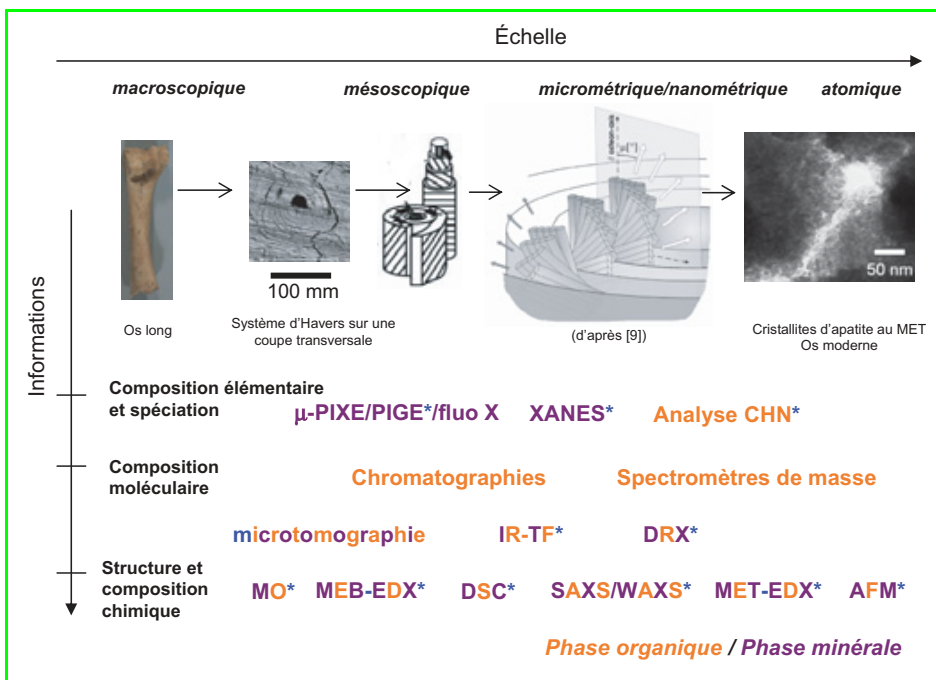


Figure 1 - Structure de l'os à différentes échelles et techniques d'analyses employées.

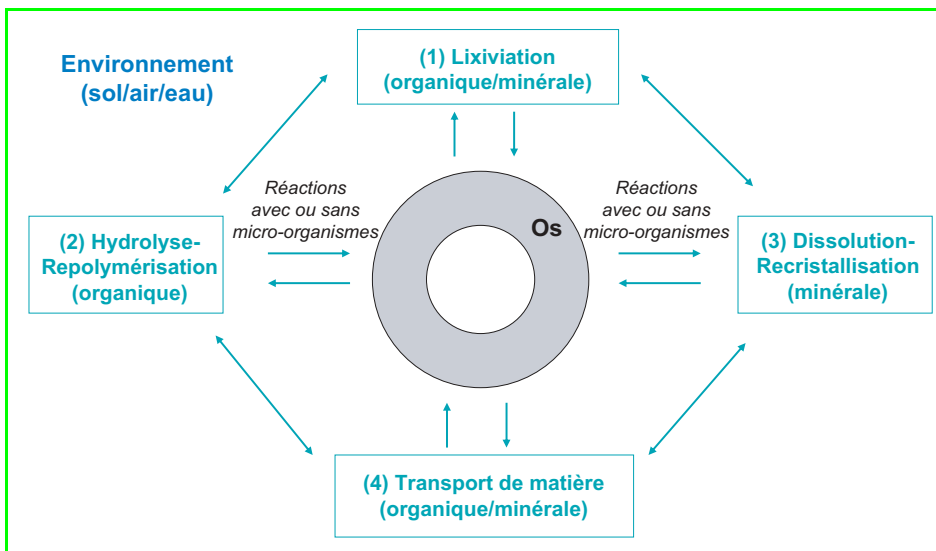


Figure 2 - Mécanismes d'altérations biogéochimiques des vestiges osseux dans l'environnement.

des mécanismes complexes d'altération. Les modifications sont en effet très étroitement corrélées au milieu d'enfouissement. D'une part, la connaissance des conditions d'enfouissement éclaire sur les phénomènes d'altération, et d'autre part, la caractérisation des vestiges osseux anciens permet de connaître les conditions réelles du contexte archéologique et géologique.

Une difficulté analytique supplémentaire est liée au fait que seul l'état de conservation ainsi que les simulations d'altération peuvent renseigner sur les processus diagénétiques. Les mécanismes sous-jacents ne peuvent être mis en évidence directement.

Les modifications *post mortem* lors de l'enfouissement des ossements ainsi que les mécanismes physico-chimiques d'altération sous-jacents font l'objet des recherches menées au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) [8].

L'os étant un nanocomposite, les altérations des phases organique et minérale sont étroitement corrélées : la présence de matière organique a un effet protecteur et peut ralentir l'altération du minéral. De même, la dissolution de la phase minérale peut entraîner une exposition plus importante de la phase organique aux processus de dégradation. La décomposition de l'os a été décrite par Linse [10] par les processus suivants :

- l'eau, l'oxygène et les micro-organismes sont à l'origine de la rupture des liaisons dans les tissus ou dans le collagène ;
- la dégradation introduit des acides organiques et carboniques dans les sédiments dans lequel l'os a été enfoui ;
- les acides réagissent avec la surface de l'os où l'hydroxylapatite est moins dense ;
- des échanges d'ions ont lieu entre le minéral et le sédiment : les modifications dépendent alors du pH et de la composition chimique du sédiment du milieu d'enfouissement.

Les processus physico-chimiques de l'altération des matériaux osseux sont résumés dans la figure 2 ; ils dépendent essentiellement des conditions du milieu (pH, potentiel d'oxydoréduction, composition chimique, activité biologique) et de l'état des vestiges avant enfouissement (brûlé ou non, taphonomie*, traces d'usure...).

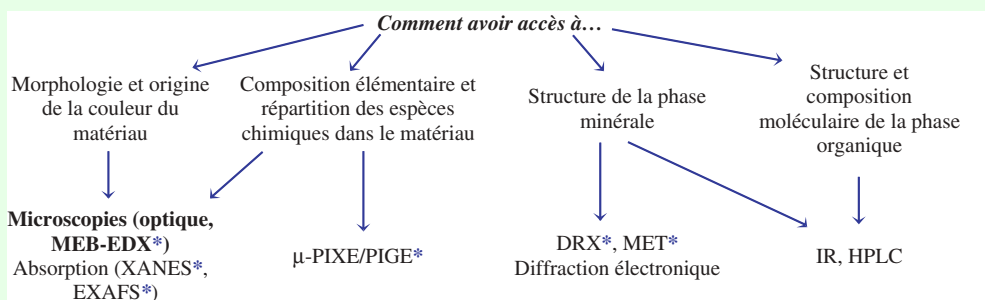
Méthodologie analytique

Une méthodologie analytique adaptée à la complexité du matériau osseux doit être mise en œuvre pour l'étude de sa structure, sa composition chimique et ses modifications. Des techniques complémentaires d'analyse morphologique, structurale et élémentaire à différentes échelles sont nécessaires du fait de la hiérarchisation du matériau osseux.

Considérons dans un premier temps les méthodes d'investigation fondées sur des méthodes d'imagerie optiques, électroniques (microscopies électroniques à balayage, MEB, et à transmission, MET), mais aussi à force atomique (AFM) [11]. Ces techniques donnent accès à des informations portant sur l'aspect global du matériau à différentes échelles. À titre d'exemple, le MET nous renseigne sur la forme et sur la taille des cristaux d'apatite à l'échelle nanométrique. Ces caractéristiques peuvent être fortement modifiées par les processus diagénétiques ou par un chauffage [12]. Notons que ces techniques d'imagerie sont le plus souvent couplées à des méthodes d'analyse des rayons X telles que la fluorescence X qui fournissent des informations sur la composition élémentaire du matériau. Cette analyse chimique élémentaire peut également être menée par la méthode μ-PIXE/PIGE* (émission de rayons X et gamma induite par un microfaisceau de protons accélérés) [13]. Cette technique permet de cartographier la répartition chimique des éléments à travers une section d'os avec une résolution spatiale de quelques dizaines de micromètres. Il

Encadré 1

Méthodologie analytique établie pour l'étude des os



Deux exemples d'interprétation d'analyses

Analyse élémentaire : mesure de profils de concentration par la méthode μ-PIXE/PIGE*

Le C2RMF dispose depuis 1987 d'un accélérateur nommé AGLAÉ (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire), ce qui lui permet de disposer des techniques par faisceaux d'ions énergétiques comme le PIXE et le PIGE.



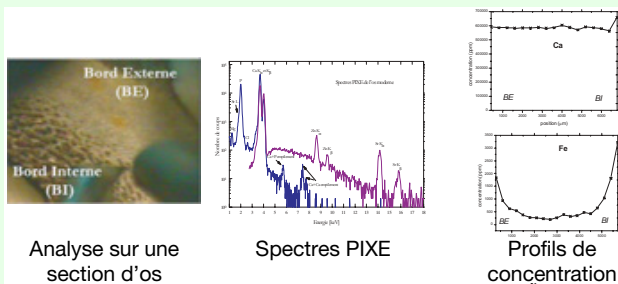
Vue d'AGLAÉ au C2RMF



Système de détection

L'émission de rayons X induite par des particules chargées (PIXE, protons d'une énergie de 3 MeV) est une méthode d'analyse élémentaire permettant de sonder un échantillon osseux sur une profondeur d'environ 20 à 30 μm. Cette méthode non destructive, ne nécessitant pas de préparation des échantillons, permet de déterminer la concentration d'éléments majeurs, mineurs et traces pour les éléments ayant un numéro atomique compris entre 11 (Na) et 92 (U).

Par la mesure le long d'une section d'os, cette technique permet d'établir la distribution spatiale en éléments majeurs, mineurs et traces dans des sections d'ossements et d'en caractériser l'origine (sédiments, éléments constitutifs de l'os, alimentation...).

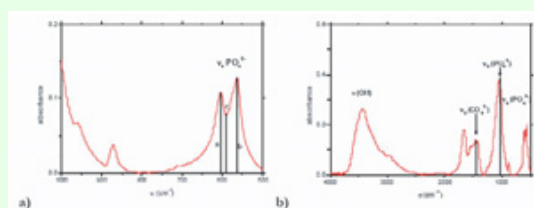


Analyse sur une section d'os

Spectres PIXE

Profils de concentration

Analyse structurale : détermination de l'indice de cristallinité en spectrométrie IR-TF*



La taille des cristaux, le nombre de défauts structuraux, les contraintes et la perfection des cristaux sont inclus dans le terme « cristallinité », largement utilisé en archéologie pour évaluer l'état de conservation des vestiges osseux anciens. En effet, les phénomènes d'altération des vestiges osseux et le chauffage modifient la morphologie et la taille des cristaux et par conséquent la cristallinité du matériau. Dans le cas de l'os, des indices ont ainsi été définis afin d'estimer la cristallinité du matériau et représentent un critère d'évaluation de son état de conservation. En IR-TF, l'indice de cristallinité est noté SF (« splitting factor »). Il peut être calculé à partir du doublet ν₄ du phosphate à 565 cm⁻¹ et 605 cm⁻¹ en mode absorbance. L'équation utilisée est la suivante :

$$SF = \frac{A(605\text{cm}^{-1}) + A(565\text{cm}^{-1})}{A(\text{base})} = \frac{a + b}{c}$$

Ici, un indice de cristallinité élevé représente une plus forte cristallinité et donc un état plus altéré de la phase minérale.

faut souligner que dans le domaine des matériaux du patrimoine, où les objets étudiés sont souvent rares et précieux, les méthodes d'analyse non destructives seront autant que possible privilégiées ; ainsi l'analyse μ-PIXE/PIGE est une méthode de choix pour ce type de recherches. Toutefois, cette technique ne permet pas d'accéder à des informations relatives à la phase organique du matériau osseux. C'est pourquoi d'autres méthodes d'investigation sont utilisées comme les analyses élémentaires CHN* ou l'analyse par microsonde électronique qui permettent de déterminer les

pourcentages d'azote, d'hydrogène et de carbone dans les ossements [5, 8]. Une autre méthode avec un fort potentiel analytique serait le nano-SIMS*.

Grâce au synchrotron, l'analyse élémentaire est certes nécessaire, mais n'est pas suffisante pour comprendre les phénomènes d'altération qui ont touché les matériaux osseux durant leur enfouissement ; c'est pourquoi des méthodes d'analyse de la phase organique telles que les techniques de séparation moléculaire par chromatographie (chromatographie liquide haute performance), couplées à



Figure 3 - Objet de musée avec turquoise osseuse : anneau de Saint-Denis (MS 85), France (?), début du XIII^e siècle. Département des Objets d'Art, Musée du Louvre, Paris.

des méthodes d'analyse comme la spectrométrie de masse, s'avèrent importantes pour caractériser d'éventuels produits de dégradation. De plus, les méthodes d'analyse structurale globales telles que la diffraction des rayons X, la spectrométrie IR-TF* ou l'enthalpie différentielle à balayage (DSC*) peuvent également être mises en œuvre pour accéder aux modifications structurales des phases minérale et/ou organique. Des indices ont été définis à partir des mesures réalisées en DRX* et en spectrométrie IR-TF afin de caractériser l'état de cristallinité du matériau osseux.

À ces méthodes d'analyse structurale, on peut également ajouter l'analyse par diffusion des rayons X (SAXS/WAXS*), de plus en plus fréquemment couplée à des rayonnements de type synchrotron [14]. L'utilisation de la lumière synchrotron permet d'améliorer la résolution spatiale par rapport à celle d'une source classique. Dans le cas des matériaux osseux, cette résolution a une très grande importance puisque l'on recherche des informations structurales à faibles échelles. L'analyse élémentaire peut en outre être complétée par une détermination de l'état d'oxydation et de l'environnement des éléments chimiques. La spéciation chimique est obtenue par des techniques d'absorption des rayons X, comme par exemple la technique XANES* (structure autour du seuil d'absorption X). Enfin, les microtomographies synchrotron et électronique sont également très intéressantes pour l'étude des vestiges osseux car elles permettent d'acquérir des images à trois dimensions des structures osseuses. Un nouvel outil développé pour l'analyse de la répartition des éléments chimiques en 3D, la microfluorescence X en mode confocal, a également un fort potentiel analytique des modifications de la composition chimique des vestiges osseux (voir encadré 1) [15].

Un exemple de recherche : les modifications des vestiges osseux induites par chauffage

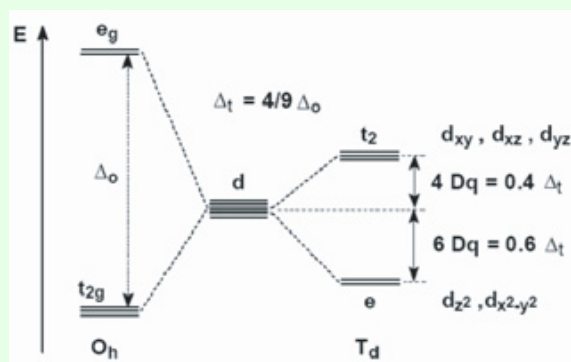
Des recherches récentes menées par notre équipe ont porté sur l'élucidation du processus de formation et l'origine de la couleur de la turquoise osseuse. Cette imitation de

Encadré 2

Théorie du champ cristallin

L'une des origines les plus connues de la couleur des matériaux est celle due aux métaux de transition. Les métaux de transition ont des électrons d ou f non appariés. La théorie du champ cristallin permet d'expliquer la couleur des matériaux contenant des métaux de transition par des transitions électroniques entre les niveaux électroniques des électrons d ou f dont la dégénérescence est levée par l'effet des ligands ou des ions environnants.

Le schéma présente la levée de dégénérescence dans le cas d'un environnement octaédrique et tétraédrique.



Pierre précieuse à base d'os ou d'ivoire fossilisé a été utilisée pour orner de nombreux objets d'art médiévaux (figure 3). Pour obtenir de la turquoise osseuse, les fragments d'os ou d'ivoire fossilisés sont intentionnellement chauffés au Moyen-Âge à des températures supérieures à 500 °C dans des fours spécialement conçus à cet effet. La turquoise osseuse doit alors sa couleur bleu turquoise à des ions Mn^{5+} insérés sur le site tétraédrique du phosphore dans la maille apatitique. Les ions Mn^{5+} ont un fort pouvoir colorant dans un environnement tétraédrique oxygéné grâce à l'effet du champ cristallin (encadré 2). Ces ions ont été mis en évidence par spectroscopie XANES [15-16].

Afin de pouvoir mettre en évidence un processus de chauffage menant à la coloration bleu turquoise des vestiges osseux fossilisés, il a tout d'abord été nécessaire de révéler les modifications physico-chimiques des os induites par chauffage. La mise en évidence d'un marqueur des modifications à haute température est par ailleurs extrêmement importante du point de vue archéologique pour caractériser sans ambiguïté l'utilisation du feu par les hommes aux temps préhistoriques. Un référentiel basé sur l'analyse physico-chimique d'un os moderne, chauffé à différentes températures, par spectrométrie IR-TF*, DRX*, ainsi que par des méthodes d'imageries comme MEB* et MET*, a donc été établi.

L'ensemble des résultats apportés par ces analyses permet de suivre l'évolution des phases osseuses avec la température de chauffage. L'élévation de température provoque un changement de la couleur à l'échelle macroscopique, accompagné d'une dénaturation du collagène ainsi que d'un dégagement de CO_2 et d'eau. À partir de 300 °C, température en dessous de laquelle les modifications ne sont pas détectables avec la méthodologie analytique utilisée, la destruction du collagène se manifeste par une diminution de l'intensité de la bande liée à la vibration d'élongation de la liaison C=O sur le spectre IR-TF (figure 4). La fraction minérale reste stable jusqu'à 500 °C. À partir de cette température, l'apatite carbonatée recristallise et se décompose en formant de la calcite

(CaCO_3) et de l'apatite pure. À plus haute température, vers $600\text{ }^\circ\text{C}$, la withlockite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) commence à apparaître. L'apatite est détectée jusqu'à $940\text{ }^\circ\text{C}$ (figure 4).

L'analyse des mêmes échantillons au MET a ensuite permis de corrélérer l'état cristallin de l'os (augmentation de la taille et de la régularité des cristaux polygonaux d'apatite) à la température de chauffage. L'évolution de la taille des cristaux, déterminée par MET, de la couleur des échantillons d'os et de l'indice de cristallinité, SF(IR), avec la température de chauffage est présentée figure 5. Ce référentiel montre la bonne corrélation entre la taille des cristaux et l'indice de cristallinité pour le cas d'un os moderne. Cet indice peut donc, dans le cas d'un traitement thermique, être utilisé afin d'estimer la température de chauffage et la taille des cristaux atteinte par les os avant d'être enfouis. Néanmoins, une analyse de la taille des cristaux par MET donne une détermination plus précise de la température de chauffage (figure 6) [12].

Il est à noter que les processus de dissolution-précipitation dans les sols peuvent aussi mener à la modification de la cristallinité des os anciens. Cependant, les cristaux formés par les processus diagénétiques se déroulant généralement à basse température sont aciculaires (sous forme d'aiguilles), comme en témoigne l'exemple d'un os archéologique provenant d'une couche néolithique immergée du site de Bercy à Paris (figure 7) [9]. Par conséquent, l'observation au MET permet de distinguer très précisément la recristallisation de l'apatite par chauffage formant des cristaux polygonaux de celle obtenue par les processus géochimiques menant à des cristaux allongés.

Ce critère a permis de mettre en évidence le chauffage des vestiges archéologiques dans de nombreux cas, même sans évidence visuelle. Citons le cas des turquoise osseuses provenant des collections minéralogiques du Muséum national d'Histoire naturelle [16] et des fragments bleus issus de la fouille de la grotte San Josecito (47 000-13 000 ans), Mexique. La question sur le caractère intentionnel ou accidentel doit être résolue au cas par cas en tenant compte des contextes archéologiques ou historiques. Cependant, nos connaissances des phénomènes de transformation de la structure cristalline osseuse selon les mécanismes d'altération pourraient être appliquées à d'autres problématiques archéologiques telles que l'utilisation du feu par les populations préhistoriques et la différenciation des feux naturels lors de l'enfouissement de ceux volontaires ou apparus avant le dépôt des vestiges par une mesure directe et exacte sur des vestiges osseux retrouvés dans des foyers. Des chercheurs ont mentionné par exemple une étude sur les restes osseux d'un des sites les plus anciens du monde présentant les empreintes d'un foyer préhistorique (la grotte de Zhoukoudian en Chine, datant de 400 000 à 500 000 ans). Cette méthode pourrait de même être appliquée à l'étude des pratiques funéraires faisant appel à l'incinération, entre l'Âge du bronze et le haut Moyen-Âge en Europe, et apporter des éléments permettant de différencier ces pratiques, en fonction des époques et des régions.

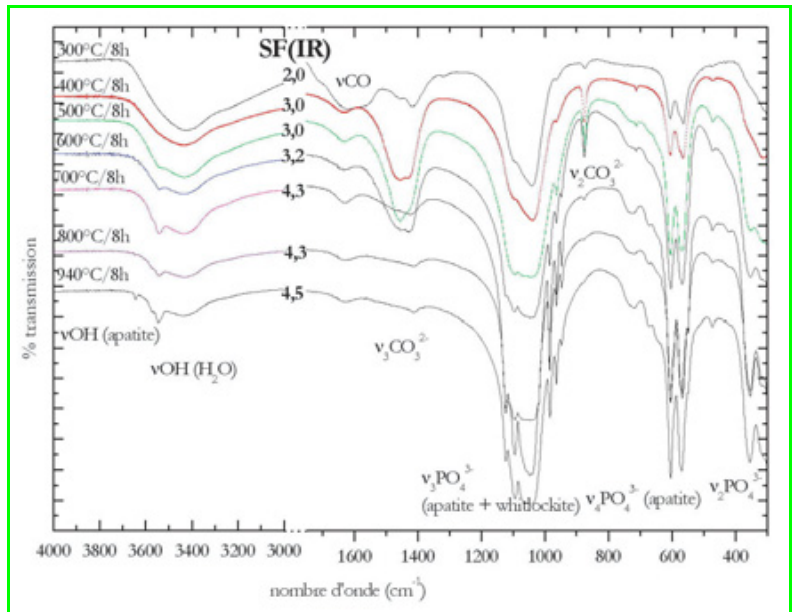


Figure 4 - Spectres IR de l'os moderne chauffé à $300/400/500/600/700/800$ et $940\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8 h, préparés sous forme de pastille KBr, enregistrés en mode de transmission.

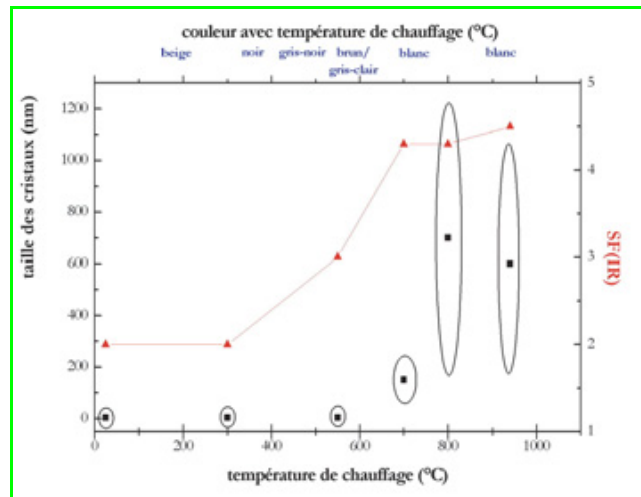


Figure 5 - Corrélation entre la température d'un traitement thermique, la taille des cristaux d'apatite osseuse ainsi que l'indice de cristallinité SF(IR). Les ellipses autour des points représentent la dispersion des tailles de cristaux déterminées par MET.

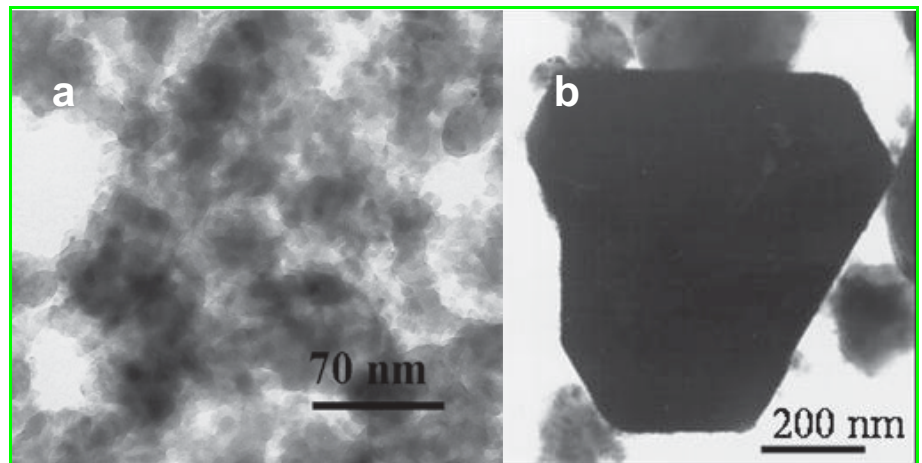


Figure 6 - Micrographies électroniques des cristaux d'apatite, après chauffage à $550\text{ }^\circ\text{C}$ (a) et à $940\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

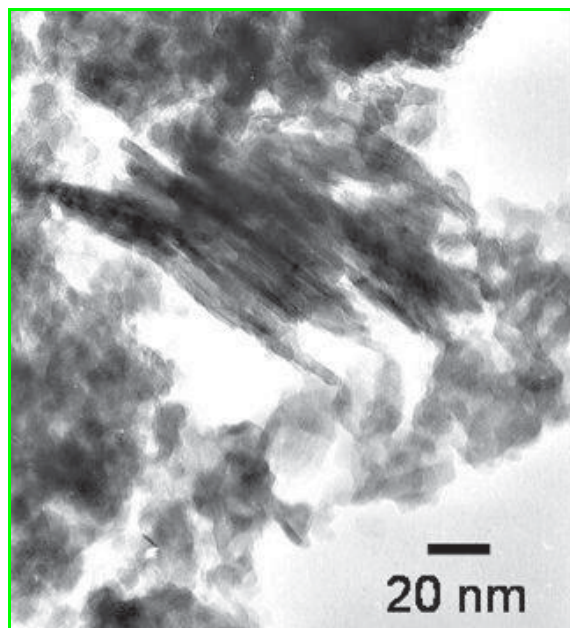


Figure 7 - Micrographie électronique d'un os archéologique du site de Bercy (zone immergée, couche Néolithique).

Perspectives de ces recherches : stratégie de consolidation en contexte muséal

La conservation-restauration des matériaux osseux archéologiques est particulièrement importante si l'on souhaite préserver leur aspect, leur intégrité matérielle ainsi que leur composition chimique et leur structure. Or, il n'existe actuellement aucune véritable stratégie de conservation appropriée aux vestiges osseux anciens. Les recherches poursuivies au C2RMF visent à mettre au point une méthode de conservation adaptée au matériau et à son état de conservation. Il est ainsi nécessaire de caractériser la physico-chimie des matériaux osseux et la structure aux différentes échelles. De plus, l'effet de traitements de consolidation appliqués suivant différents procédés sur la structure des vestiges osseux devrait être testé. Dans ce but, la méthodologie analytique établie pour estimer l'état de conservation doit être élargie afin de vérifier l'efficacité des traitements de consolidation.

Ces recherches, d'une importance majeure pour la conservation des objets en contexte muséal, seront étendues à des matériaux osseux issus des fouilles archéologiques nécessitant un traitement immédiat, efficace et facile à réaliser pour un grand nombre d'objets.

Remerciements

Nous remercions vivement Yves Adda, ingénieur CEA retraité, actuellement conseiller scientifique au C2RMF, pour ses conseils tout au long de nos travaux de recherche.

Références

- [1] Lowenstam H.A., Weiner S., *On Biomineralization*, 1st ed., Oxford University Press, **1989**, p. 308.
- [2] Currey J.D., *Bones*, P.U. Press, **2002**.
- [3] Budd P. et al., Differential diagenesis of strontium in archaeological human dental tissues, *Applied Geochemistry*, **2000**, 15, p. 687.

- [4] Valentin F., Bocherens H., Gratuze B., Sand C., Dietary patterns during the late prehistoric/historic period in Cikobia Island (Fiji): insights from stable isotopes and dental pathologies, *Journal of Archaeological Science*, **2006**, 33, p. 1396.
- [5] Bocherens H., Drucker D., Billiou D., Moussa I., Une nouvelle approche pour évaluer l'état de conservation de l'os et du collagène pour les mesures isotopiques (datation au radiocarbone, isotopes stables du carbone et de l'azote), *L'Anthropologie*, **2005**, 109, p. 557.
- [6] Price T.D., Tiesler V., Burton J.H., Early African diaspora in colonial Campeche, Mexico: Strontium isotopic evidence, *American Journal of Physical Anthropology*, **2007**, 130(4), p. 485.
- [7] Hedges R.E.M., Bone diagenesis: an overview of processes, *Archaeometry*, **2002**, 44(3), p. 319.
- [8] Reiche I., Favre-Quattropani L., Vignaud C., Bocherens H., Charlet L., Menu M., A multi-analytical study of bone diagenesis: the Neolithic site of Bercy (Paris, France), *Measurement Science and Technology*, **2003**, 14, p. 1608.
- [9] Wagermaier W., Gupta H.S., Gourrier A., Burghammer M., Roschger P., Fratzl P., Spiral twisting of fiber orientation inside bone lamellae, *Biointerphases*, **2006**, 1(1), p. 1.
- [10] Linse R.A., Is bone safe in a shell midden?, *In Deciphering a shell midden*, J.K. Stein Academic Press, California, **1992**.
- [11] Thalhammer S., Heckl W.M., Zink A., Nerlich A.G., Atomic force microscopy for high resolution imaging of collagen fibrils - A new technique to investigate collagen structure in historic bone tissue, *Journal of Archaeological Science*, **2001**, 28(10), p. 1061.
- [12] Reiche I., Vignaud C., Menu M., The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy, *Archaeometry*, **2002**, 44(3), p. 447.
- [13] Calligaro T., Dran J.C., Salomon J., Walter P., Review of accelerator gadgets for art and archaeology, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **2004**, 226(1-2), p. 29.
- [14] Hiller J.C.C., Wess T.J., Review: the use of small-angle X-ray scattering to study archaeological and experimentally altered bone, *Journal of Archaeological Science*, **2006**, 33, p. 560.
- [15] Reiche I., Les méthodes physiques et le patrimoine culturel, *Bulletin de la Société Française de Physique*, **2006**, 153, p. 11.
- [16] Reiche I., Vignaud C., Champagnon B., Panczer G., Brouder C., Morin G., Solé V.C., Charlet L., Menu M., From mastodon ivory to gemstone: the origin of turquoise color in odontolite, *American Mineralogist*, **2001**, 86, p. 1519.



I. Reiche



C. Vignaud

Ina Reiche

(auteur correspondant)

est docteur en science des matériaux et chargée de recherche CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) (UMR 171 CNRS, GdR 2114 et 2762)¹.

Céline Chadefaux

est agrégée de chimie et doctorante au Laboratoire du C2RMF (UMR 171 CNRS) depuis 2006¹.

Colette Vignaud

est ingénieure de recherche CNRS, retraitée depuis 2006².



C. Chadefaux



M. Menu

Michel Menu

est ingénieur de recherche au Ministère de la Culture et de la Communication³, HdR en physique.

¹ C2RMF, UMR 171 CNRS, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriels : ina.reiche@culture.gouv.fr

celine.chadefaux@culture.gouv.fr

² Courriel : Colette.vignaud@noos.fr

³ Courriel : michel.menu@culture.gouv.fr