

Les caractéristiques physico-chimiques de l'ivoire et leurs modifications par traitement thermique

Autor(en): **Baud, Charles A. / Tochon-Danguy, Henri J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de l'Association Pro Aventico**

Band (Jahr): **29 (1985)**

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-244512>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'ivoire et leurs modifications par traitement thermique

Charles A. BAUD et Henri J. TOCHON-DANGUY

Une dizaine de fragments d'un coffret sculpté provenant de la fouille de l'insula 8 à Avenches¹ nous ont été soumis pour identification des matériaux constitutifs, et recherche des causes de leurs colorations. Cette étude, qui a nécessité la mise en œuvre de nombreuses méthodes physiques, a apporté des informations précises qui font l'objet de ce bref exposé.

Identification du matériau

L'observation macroscopique n'ayant pas permis de diagnostiquer avec certitude s'il s'agissait d'os, d'ivoire, ou même de bois, il a été nécessaire de recourir à l'étude de la structure microscopique.

Des coupes minces ont été effectuées par usure et polissage, après inclusions des fragments dans le méthacrylate de méthyle et débitage en tranches au moyen d'une tronçonneuse à basse vitesse². Les coupes ont été microradiographiées sur film à haute résolution (Kodak Spectroscopic 649-0) avec un rayonnement X mou (Cu K α).

L'observation des coupes au microscope photonique met en évidence une structure canaliculaire: de fins canaux tubulaires, d'un calibre régulier, avec un diamètre d'environ 1 micron et pourvus d'expansions latérales, parallèles et séparés les uns des autres par une distance d'environ 5 microns, parcourent sans interruption une substance intercanaliculaire d'aspect stratifié et fortement réfringente (fig. 1).

Les microradiographies des coupes montrent une alternance de bandes de faible et de forte radiodensité, de largeur variable, disposées perpendiculairement aux canalicules (fig. 2).

Les aspects histologique et microradiographique sont tout à fait typiques, et suffisent pour affirmer le diagnostic d'ivoire³.

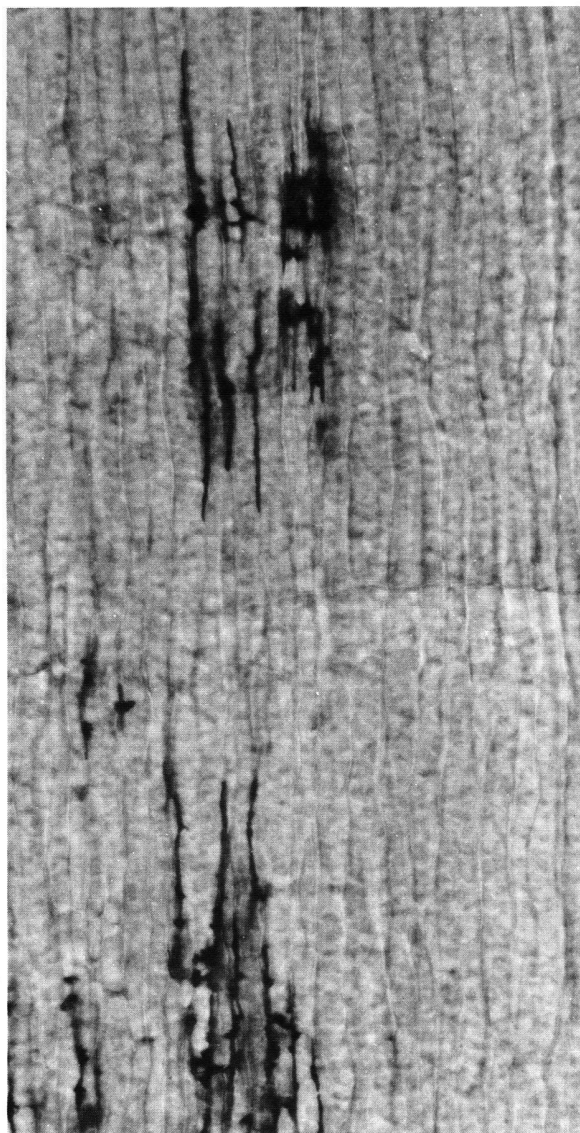


Fig. 1. — Microphotographie d'une coupe non décalcifiée. La matrice intercanaliculaire de l'ivoire, d'aspect stratifié, est traversée par de fins canalicules, parallèles les uns aux autres et pourvus de ramifications latérales: certains sont remplis d'air, ce qui les rend mieux visibles. Gr. 720 \times .

¹ C. BRON, *Les ivoires sculptés d'Avenches* ci-dessus, p. 27 svv.

² Les techniques employées sont décrites par G. BOIVIN and C.A. BAUD, *Microradiographic methods for calcified tissues*, in: *Methods of calcified tissue preparation*, ed. by G.R. Dickson, Amsterdam, Elsevier, 391-410, 1984.

³ Les critères de diagnostic sont ceux de R.F. SOGNAES, *Dentistry at its centennial crossroads*. Science, 130, 1681-1688, 1959.

Le composant principal de l'ivoire est une substance minérale, un phosphate de calcium semblable à celui de la dentine et de l'os, sous forme de petits cristaux d'apatite. En soumettant un peu de la poudre obtenue par broyage d'un fragment de l'ivoire à la diffraction des rayons X⁴, on obtient un diagramme caractéristique de l'apatite. Les raies de ce diagramme sont larges, parce que les cristaux sont de petite taille et présentent des défauts.

Etude des colorations

La plupart des fragments n'ont pas la blancheur laiteuse caractéristique de l'ivoire, mais présentent des teintes diverses de beige, brun, bleu, ou même sont complètement noirs (pl. II). Puisqu'ils ont été longtemps enterrés, on pouvait penser que leur coloration était due au contact prolongé avec des constituants du sol. Les observations de Franchet⁵ ont montré que dans de telles conditions, une coloration brune ou noire des os pouvait être produite par les substances mélaniques et humiques, et une coloration bleue en présence de fer. Mais le radioanalyseur à microsonde électronique n'a pas détecté de fer dans nos échantillons, et les tests des pigments mélaniques ont été négatifs.

On pouvait alors supposer que les couleurs de l'ivoire résultaient d'un traitement thermique. Des travaux récents⁶ ont en effet montré que, sous l'action d'une forte élévation de température, diverses colorations apparaissent dans l'ivoire, dues essentiellement à l'altération de sa fraction organique par pyrolyse. Nous avons tout d'abord déterminé les proportions de matière organique présentes dans chaque échantillon en mesurant la perte de poids au chauffage. Celle-ci est d'environ 30% pour les échantillons de couleur beige⁷, de 15 à 20% pour ceux de couleur brune et de 10% pour ceux de couleur

⁴ Les techniques employées sont décrites par J.M. VERY and C.A. BAUD, *X-ray diffraction of calcified tissues*, in: *Methods of calcified tissue preparation*, ed. by G.R. Dickson, Amsterdam, Elsevier, 369-387, 1984.

⁵ L. FRANCHET, *La coloration des os dans le sol*. *Revue Scientifique*, 483-495, 520-532, 1933.

⁶ N.S. BAER, N. INDICTOR, J.H. FRANTZ and B. APPELBAUM, *The effect of high temperature on ivory*, *Studies in Conservation*, 16, 1-8, 1971. M.J.D. LOW, N.S. BAER and J. CHAN, *The microstructure of calcined ivories*. *Mat. Res. Bull.* 15, 363-372, 1980.

⁷ Cette teneur correspond à peu près aux valeurs normales publiées (F.G. FISCHER und H. BOHN, *Die Zusammensetzung des Elfenbeins*. *Hoppe-Seylers Zschr. Physiol. Chem.*, 302, 283-285, 1955). La constatation d'une teneur normale en matière organique dans nos échantillons de couleur beige permet d'écarter l'hypothèse d'un traitement par macération. On sait que la macération dans l'urine a été utilisée par des populations anciennes (E.W. NELSON, *Eighteenth Annual Report of the Bureau of American Ethnology to the Secretary of the Smithsonian Institution*, 1, 196-197, 1899) pour ramollir l'ivoire et permettre de redresser sa courbure naturelle. Au cours de ce traitement, l'urée attaque le collagène de la matière organique dont une partie est extraite

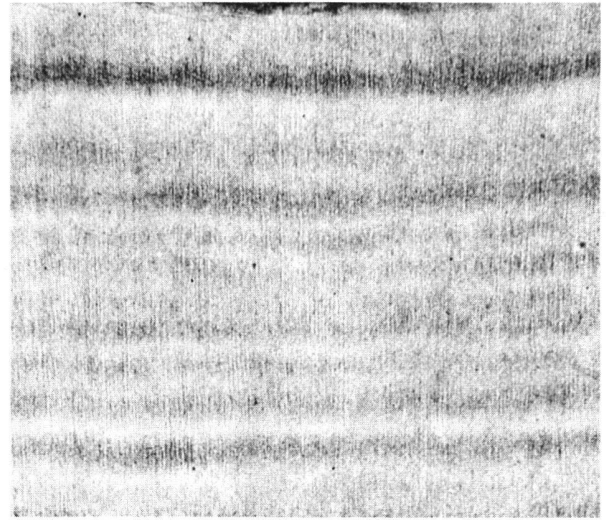


Fig. 2. — Microradiographie d'une coupe non décalcifiée. Des variations dans le degré de minéralisation de l'ivoire apparaissent sous forme de bandes plus ou moins radio-opaques, perpendiculaires à l'axe des canalicules. Gr. 100×.

bleue. Cette diminution de la fraction organique ne peut toutefois pas être retenue comme un critère d'un traitement thermique de l'échantillon. En effet, une destruction de la matrice organique peut être d'origine pédologique, due par exemple à un lessivage ou à une attaque par des microorganismes.

Nous avons donc tenté de prouver qu'il y avait eu une attaque thermique de nos échantillons, en recherchant les altérations de la matière organique et de la matière minérale au moyen de la spectrophotométrie infrarouge⁸.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre IR Perkin-Elmer 683 en utilisant la technique des disques de bromure de potassium (2 mg de poudre de l'échantillon à analyser dans 250 mg de KBr). Sur la figure 4, nous avons représenté trois spectres caractéristiques des échantillons de coloration beige, brune et bleue. Nous pouvons observer la disparition progressive des vibrations de valence C—H et N—H dans la région 2900cm⁻¹ du spectre, ce qui traduit l'appauvrissement en matrice organique lorsque l'on passe du beige au brun puis au bleu. Toutefois, comme nous l'avons dit précédemment, d'autres facteurs que la pyrolyse peuvent également conduire à la destruction de cette trame organique.

Vers les plus basses fréquences des spectres (1200-500 cm⁻¹), l'observation des bandes d'absorption des groupements phosphates permet une identification précise de la nature du

(M.J. GLIMCHER and E.P. KATZ, *The organization of collagen in bone: the role of noncovalent bonds in the relative insolubility of bone collagen*. *J. Ultrastruct. Res.*, 12, 705-729, 1965.

⁸ G.V. ROBINS, C. del RE, N.J. SEELEY, A.G. DAVIS and J.A.A. HAWARI, *A spectroscopic study of the Nimrud ivories*. *J. Archaeol. Sc.*, 10, 385-395, 1983.

minéral analysé. L'ensemble des vibrations observées sur les spectres a et b de la figure 4 correspond à un phosphate de calcium à structure d'apatite. On constate une amélioration de la résolution des spectres (affinement des bandes d'absorption) lorsqu'on passe de la coloration beige à la coloration brune. Cela traduit une augmentation de la perfection cristalline du phosphate de calcium. Une telle évolution des spectres IR est observée pour une température de chauffage supérieure à 400° C avec une échantillon d'apatite synthétique ou biologique. Il faut cependant noter qu'une évolution similaire du spectre peut être obtenue lors d'une action chimique sur l'échantillon, telle qu'une dissolution-recristallisation. L'examen des échantillons de coloration bleue (spectre c de la fig. 4) montre des changements plus marqués sur leur spectre infrarouge. L'apparition de fréquences d'absorption supplémentaires à 1120, 980 et 945 cm^{-1} permet d'identifier un mélange d'apatite et de phosphate tricalcique β (de type whitlockite). Une telle structure cristalline est observée lors du traitement thermique d'un échantillon d'os à une température $\geq 600^\circ \text{C}$ ⁹.

La présence d'une proportion non négligeable de phosphate tricalcique β dans l'échantillon bleu est confirmée par l'apparition des raies de la whitlockite dans le diagramme de diffraction des rayons X.

Afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle les différentes colorations de l'ivoire résulteraient d'un traitement thermique, nous avons cherché à l'aide de la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE) à mettre en évidence la présence de centres radicalaires dans nos échantillons. Il est en effet connu que la pyrolyse des substances organiques biologiques donne lieu à la formation de centres radicalaires carbonés d'une stabilité remarquable. Ces radicaux carbonés peuvent être facilement détectés par RPE sous forme d'un singulet centré à $g = 2.003$ et présentant une largeur de raie d'environ 3,5 gauss¹⁰.

Pour notre étude, les analyses RPE¹¹ ont été effectuées directement à partir de fragments solides d'échantillons, pesant chacun 10 mg.

La figure 5 représente les spectres RPE obtenus pour l'ensemble de nos échantillons colorés; nous avons également fait figurer en indice les intensités relatives correspondant à chaque signal. Nous pouvons ainsi suivre l'évo-

⁹ R. LEGROS, G. BONEL, N. BALMAIN et M. JUSTER, *Identification précise du constituant minéral des os par étude de son comportement thermique*. Journal de Chimie Physique, 75, 761-766, 1978.

¹⁰ G.V. ROBINS, N.J. SEELEY, D.A.C. McNEIL and M.R.C. SYMONS, *Identification of ancient heat treatment in flint artefacts by ESR spectroscopy*. Nature, 276, 703-704, 1978.

¹¹ Les enregistrements ont été obtenus sur un appareil Varian E-9, dans le laboratoire du professeur M. Geoffroy (Département de Chimie-Physique, Faculté des sciences de Genève).

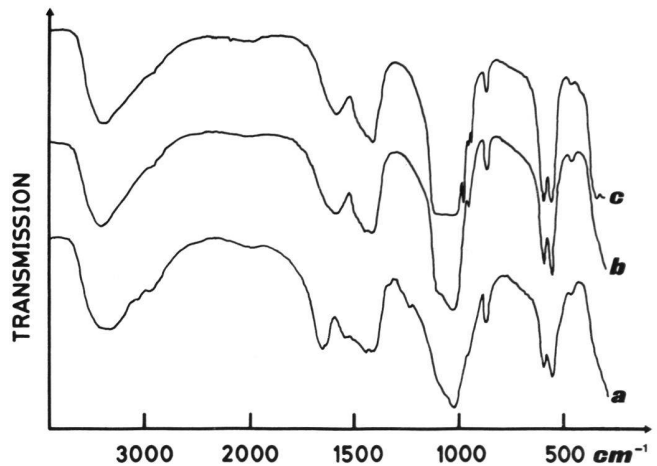


Fig. 4. — Spectres IR des échantillons d'ivoire: (a) beige, (b) brun, (c) bleu.

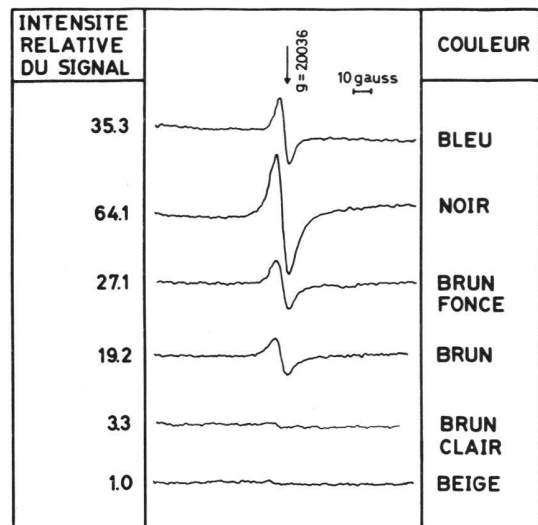


Fig. 5. — Spectres RPE du radical carboné. Intensité relative du signal dans des échantillons d'ivoire différemment colorés.

lution de l'intensité du signal RPE, qui est directement proportionnelle au nombre de radicaux piégés dans la matrice organique.

La quantité de radicaux carbonés croît lorsqu'on passe de l'échantillon coloré en beige à celui coloré en noir, puis décroît lorsque l'échantillon est bleu. Ces résultats traduisent une pyrolyse progressive de la trame organique des échantillons en fonction de la température de calcination¹². Une étude antérieure⁸ nous permet de faire correspondre une température à certaines couleurs caractéristiques: $< 200^\circ \text{C}$ = beige; $\sim 500^\circ \text{C}$ = brun-noir; et $> 600^\circ \text{C}$ = bleu.

¹² Il faut noter que des radicaux carbonés similaires pourraient être obtenus par exposition des échantillons à des radiations ionisantes. Cette hypothèse peut cependant être écartée pour nos échantillons, car une telle irradiation engendrerait la stabilisation d'autres espèces radicalaires caractéristiques, qui ne sont pas détectées sur nos spectres.

Conclusions

Les fragments examinés sont constitués d'ivoire: leur structure microscopique canaliculaire et leur aspect microradiographique stratifié sont caractéristiques.

Les colorations des fragments résultent d'une exposition à la chaleur: elles sont dues aux composés carbonés que libère la pyrolyse de la matière organique et que détecte la résonance paramagnétique électronique. Certains fragments, de couleur bleu-gris, ont été exposés à une température supérieure à 600° C, ce qui a provoqué l'apparition dans la matière minérale d'une phase whitlockite qui est mise en évidence par la spectrophotométrie infrarouge et la diffraction des rayons X.