



**HAL**  
open science

## **Intercomparaison de matières colorantes issues des fouilles et des parois ornées**

C. Chanteraud, Emilie Chalmin, Julien Monney

### ► **To cite this version:**

C. Chanteraud, Emilie Chalmin, Julien Monney. Intercomparaison de matières colorantes issues des fouilles et des parois ornées. Ministère de la culture. 2015. <halshs-04829286>

**HAL Id: halshs-04829286**

**<https://shs.hal.science/halshs-04829286v1>**

Submitted on 10 Dec 2024

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0 - Attribution - Non-commercial use - No Derivative Works - International License

---

## 7. Intercomparaison de matières colorantes issues des fouilles et des parois ornées

---

Par Claire Chanteraud, Emilie Chalmin & Julien Monney

### 7.1 Introduction

En 2015, un stage de master 2 « Matériaux du Patrimoine et Archéométrie » portant sur les matières colorantes issues des fouilles de la Grotte aux Points d'Aiguèze a été mené au laboratoire EDYTEM (Chanteraud, 2015). Cette étude s'est inscrite dans le cadre du projet « Datation Grottes Ornées » et dans la continuité des différents travaux menés à la Grotte aux Points depuis 2011, en vue de circonscrire les phases de fréquentation et d'ornementation de ce site. Elle a eu pour objectif la caractérisation des pigments de l'art pariétal de la grotte aux Points, en mettant tout particulièrement l'accent sur une intercomparaison des matériaux colorants et des tâches de pigments recueillis dans deux secteurs distincts de la cavité – à savoir l'entrée de la grotte et le secteur orné – de sorte à vérifier si leur/s composition/s (morphologie des cristaux d'hématite et éléments traces notamment) étaient similaires ou pas. Sur la base de ces analyses, il s'agissait en effet d'établir si les représentations animales et les ponctuations rouges du secteur orné pouvaient être rapprochées au point de vue physico-chimique des fragments de colorant retrouvés en stratigraphie dans les dépôts archéologiques de l'entrée, et le cas échéant d'en discuter les éventuelles implications chronologiques (liens de contemporanéité entre la mise en place des dépôts archéologiques de l'entrée et les périodes de réalisation de l'ornementation pariétale).

Lors de ce stage, diverses techniques analytiques ont été mises en œuvre, permettant d'obtenir la composition élémentaire ainsi que la morphologie des matières picturales. L'utilisation de méthodes non destructives a été privilégiée (fluorescence des rayons X, microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X). Les matériaux colorants découverts en fouille ont ainsi été observés, décrits, analysés et comparés avec les matériaux présents sur les parois de la grotte. La morphologie à différentes échelles et la composition chimique sont ici les deux caractères des pigments qui sont déterminés afin d'estimer l'existence de possibles correspondances. L'intercomparaison vise ainsi à établir une relation entre des éléments sensiblement différents à échelle macroscopique d'un point de vue morphologique mais qui sont susceptibles d'avoir des similitudes d'un point de vue méso- et/ou microscopique. En d'autres termes, il s'agissait donc ici : 1/ d'observer et d'analyser les matériaux colorants archéologiques afin de définir leurs caractéristiques morphologiques et compositionnelles, 2/ de comparer et d'établir, ou non, des liens à partir des données obtenues d'une part sur les objets issus des fouilles et les données recueillies

d'autre part sur les matériaux colorants constituant les peintures pariétales et enfin 3/ de valider l'approche et la méthodologie afin de les développer lors des prochaines campagnes.

Pour ce faire un certain nombre de méthodes ont été mises en œuvre impliquant la collaboration avec différents partenaires institutionnels (Université Savoie Mont-Blanc, Institut Néel, C2RMF). Les contraintes et limites sont nombreuses et la stratégie pour les contourner déterminante dans l'obtention de résultats fiables.

Les investigations commencées en janvier 2015 sont loin d'être achevées mais les résultats obtenus permettent dès à présent de réorienter la méthodologie et de définir la stratégie à suivre lors de recherches ultérieures.

## 7.2 Matériel

En laboratoire, l'analyse a porté sur un corpus de 24 objets issus des recherches réalisées à la Grotte aux Points depuis 2011 et constitués par :

- dix-neuf objets : blocs de calcaires portant des taches de pigment et fragment de pigment brut ; retrouvés en stratigraphie dans un horizon archéologique attribué au Paléolithique supérieur à l'entrée de la cavité : Contexte A
- deux petits fragments de colorant bruts provenant d'une stratigraphie mise au jour lors de l'extraction probable des sédiments de la grotte à l'époque moderne.
- trois écailles de paroi ornée portant des traces de pigments rouge, provenant du secteur profond de la cavité au pied des Grand Signes : Contexte C

Une comparaison de ce matériel avec des échantillons géologiques et des sédiments provenant à la fois de la région et du site a également été initiée. Ces échantillons géologiques et de sédiment ont été utilisés comme éléments de comparaison et comme points de référence quant à l'environnement dépositionnel des différents objets archéologiques.

Au final, les objets analysés dans le cadre de ce stage de Master 2 constituent ainsi un ensemble composé de :

24 objets archéologiques provenant des fouilles en contexte et hors contexte, dont des blocs calcaires, des matières colorantes brutes et encroutées de calcite, et des écailles de paroi ocrées

1 échantillon d'ocre issu de prospection, récolté par Julien Monney dans le Vallon de Salavas

3 prélèvements de sédiment des différentes couches archéologiques présentes sur le site

Découverts essentiellement durant les campagnes de terrain de 2013 et 2014 les objets archéologiques proviennent de différents secteurs de la grotte présentant chacun un contexte dépositionnel différent (Fig. 7.1).

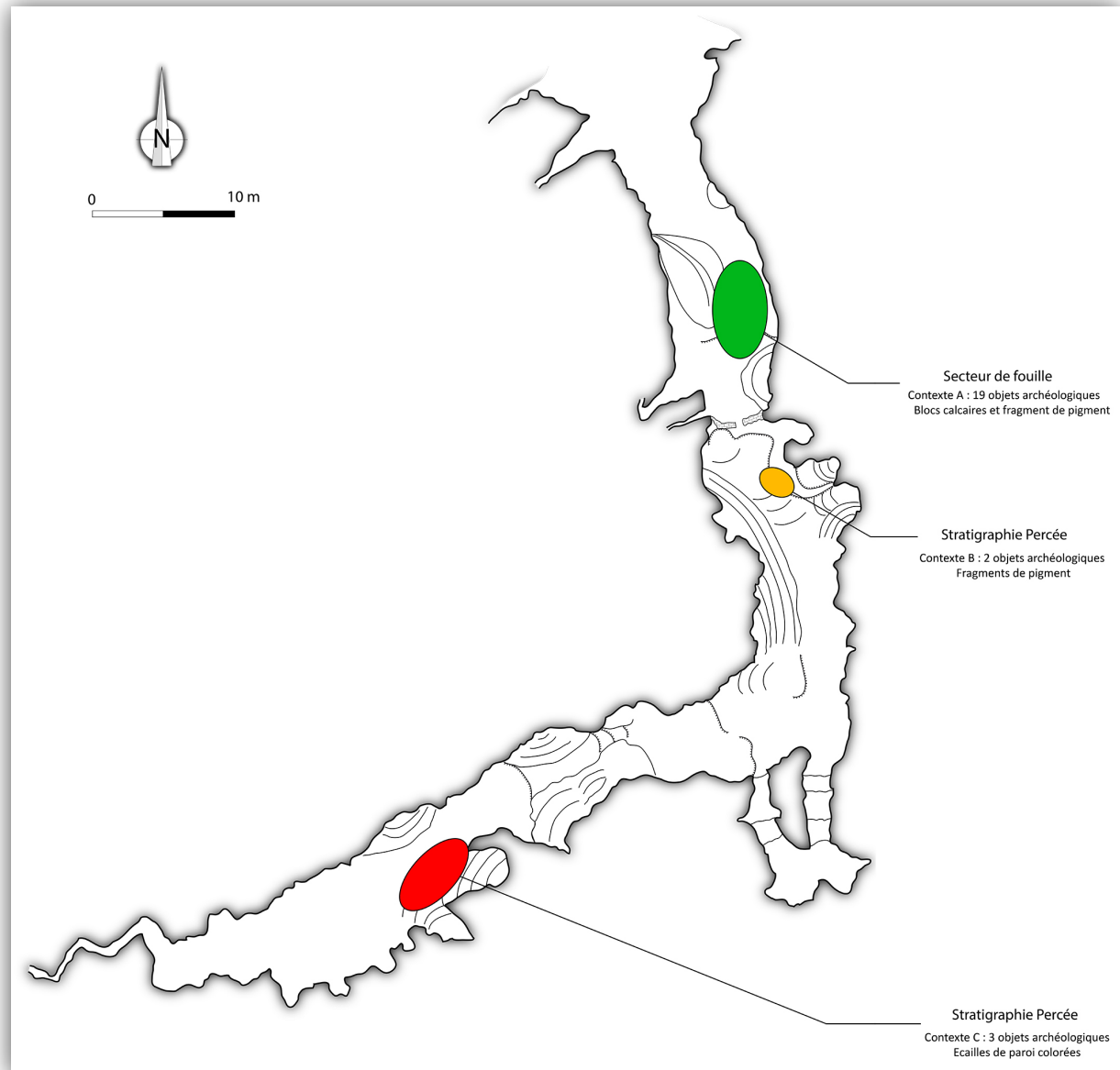


Fig. 7.1 : Carte de provenance des divers objets archéologiques analysés.

Le **contexte A** est celui qui a fourni le plus de matériel archéologique il s'agit du secteur de fouille de l'entrée comprenant les carrés de fouilles H et G 20 à 24. Les vestiges colorés de cette stratigraphie en place sont issus de la couche 1 contemporaine de la phase de réalisation des peintures rupestre. Au contexte A est également rattaché le « talus » d'entrée attribué au remaniement anthropique du sédiment à une époque récente. Il possède une stratigraphie propre constituée d'une succession de lentilles de sédiments bien distincts.

La stratigraphie « percée » constitue elle le **contexte B**. Il s'agit d'une stratigraphie mise au jour par l'activité d'extraction du sédiment, à une époque historique d'occupation de la grotte, dans le secteur situé juste après la porte d'entrée. La succession des couches de sédiment y est bien visible.

Le **contexte C** correspond à la fouille du remplissage au pied des « Grands Signes » où les écailles ocrées ont été trouvées. Le contexte archéologique de découverte ainsi que la description détaillée de chaque échantillon sont présentées dans le tableau 7.1. D'autre part des fiches d'identification réalisées pour le suivi des analyses et des objets sont présentées en annexe.

|    | N° pièce                 | Description                                         | Année | Carré                                                                                                                  | X                | Y   | Z min  | Z max | Couche                  | Contexte |
|----|--------------------------|-----------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----|--------|-------|-------------------------|----------|
| 1  | PTS13_H21_CR_OCR01       | fragment de calcaire avec traces d'ocre             | 2013  | H21                                                                                                                    | 135              | 364 | -161   |       | couche R                | A        |
| 2  | PTS 13_H21_C1_OCR03      | Petit point d'ocre sous trois fragments de calcaire | 2013  | H21                                                                                                                    | 130              | 312 | -167   |       | couche 1                | A        |
| 3  | PTS13_H20_C1_OCR04       | Petit point d'ocre rouge                            | 2013  | H20                                                                                                                    | 129              | 283 | -179   | -182  | couche 1<br>faciès brun | A        |
| 4  | PTS14_H20_C1_OCR202      | petit point d'ocre sur un caillou de calcaire       | 2014  | H20                                                                                                                    | 106              | 260 | -174,5 |       | couche 1                | A        |
| 5  | PTS14_H21_C1_CR204       |                                                     | 2014  | H21                                                                                                                    | 118              | 324 | -173,5 |       | couche 1<br>décap 11    | A        |
| 6  | PTS14_H20_C1_OCR208      | point d'ocre                                        | 2014  | H20                                                                                                                    | 119              | 238 | -172   |       | couche 1                | A        |
| 7  | PTS14_H20_C1_OCR210      | point d'ocre sur gros claste calcaire               | 2014  | H20                                                                                                                    | 106              | 245 | -175,5 |       | couche 1                | A        |
| 8  | PTS14_G20_C1_OCR211      | point d'ocre sur du calcaire                        | 2014  | G20                                                                                                                    | 82               | 280 | -176   | -180  | couche 1                | A        |
| 9  | OPTS13_G24_C1_OCR05      | Ocre ? (calcaire rubéfié ?)                         | 2013  | G24                                                                                                                    | 22               | 638 | -159   |       | couche 1                | A        |
| 10 | PTS14_H20_C1_OCR203      | petit morceau d'ocre                                | 2014  | H20                                                                                                                    | 105              | 261 | -174,5 |       | couche 1                | A        |
| 11 | PTS14_G23_C1_OCR214      | Petit fragment d'ocre ?                             | 2014  | G23                                                                                                                    | Tamisage à l'eau |     | -152   | -154  | couche 1<br>décap 2     | A        |
| 12 | PTS13_G24_S_LITH49       | Galet avec vestiges de pigment                      | 2013  | G24                                                                                                                    | 15               | 671 | -144   |       | en surface              | A        |
| 13 | PTS13_H21_CR_LITH37      | fragment de calcaire avec traces d'ocre             | 2013  | H21                                                                                                                    | 135              | 364 | 161    |       | couche R<br>(remblai)   | A        |
| 14 | PTS14_G20_C1_OCR209      | Ocre                                                | 2014  | G20                                                                                                                    | Tamisage à l'eau |     | -174   | -176  | couche 1<br>décap 13    | A        |
| 15 | PTS14_H20_C1_OCR101      |                                                     | 2014  | H20                                                                                                                    | 149              | 270 | -193,5 |       | couche 1                | A        |
| 16 | PTS14_SP_OCR213          | Tache d'ocre sur claste calcaire                    | 2014  | H20                                                                                                                    | 103              | 245 | -174,5 |       | couche 1                | A        |
| 17 | PTS14_H20_C1_OCR201      | Petit fragment d'ocre                               | 2014  | Stratigraphie percée                                                                                                   |                  |     |        |       |                         | B        |
| 18 | PTS11_HS_OCR-11-01       |                                                     | 2011  | Talus (Dans une stratigraphie très perturbé)                                                                           |                  |     |        |       |                         |          |
| 19 | PTS14_G22_C1_OCR-206     |                                                     | 2014  | G22                                                                                                                    | 45               | 480 | -168   |       | couche 1                | A        |
| 20 | PTS14_G23_C1_OCR212      | petit morceau d'ocre                                | 2014  | G23                                                                                                                    | 35               | 500 | -160   | -176  | Couche 1<br>décap 18    | A        |
| 21 | PTS14_H21_C1_HEMAT01     | Ocre                                                | 2014  | H21                                                                                                                    | Tamisage à l'eau |     | -168   | -170  | couche 1                | A        |
| 22 | PTS13_HS_S-ECA01         | Ecaille ocrée                                       | 2013  |                                                                                                                        | 343              | 279 | -122   |       |                         | C        |
| 23 | PTS13_HS_SECA02          | Petite écaille ocrée                                | 2013  |                                                                                                                        | 270              | 210 | -213   |       |                         | C        |
| 24 | PTS13_HS_SOCR04 / SECA03 | Ecaille ocrée de grandes dimensions                 | 2013  | Hors stratigraphie. Trouvé sur l'un des tas à la jonction entre le panneau des grands signes et la Galerie aux points. |                  |     |        |       |                         | C        |
| 25 | PTS13_OCR PROSP          |                                                     | 2014  | Gisement d'ocre à Vallon de Salavas. Proche Chauvet - 15 km grotte aux points                                          |                  |     |        |       |                         |          |
| 26 | PTS12_H23_C5_11 (séd C5) |                                                     | 2015  | Sédiment très rouge mais avec a priori un faible pouvoir colorant                                                      |                  |     |        |       |                         |          |
| 27 | PTS11_23_C2_8 (séd C2)   |                                                     | 2015  | Sédiment rouge mais avec a priori un faible pouvoir colorant                                                           |                  |     |        |       |                         |          |
| 28 | PTS12_H23_C4_10 (séd C4) |                                                     | 2015  | Sédiment jaune orangé avec fort pouvoir colorant (minigrip entièrement coloré)                                         |                  |     |        |       |                         |          |

Tabl. 7.1 – Résumé du corpus archéologique étudié. Contexte A = Fouilles de l'entrée ; B = Stratigraphie percée ; C = Secteur orné (écaille de paroi avec peinture).

Par ailleurs une mission de terrain, a été effectuée le 27 mars 2015, au cours de laquelle 35 points d'analyses en Fluorescence de Rayon X portable (pXRF) *in situ* ont été réalisés sans contact sur les peintures pariétales et les parois adjacentes (cf. Chalmin & al., ce rapport).

### 7.3 Morphologie, structure, composition : méthodologie analytique

Directement disponibles au sein du laboratoire EDYTEM, ou par le biais de collaborations avec les laboratoires présenter en introduction, un grand nombre d'appareils de mesure ont pu être employés pour les différentes analyses : pXFR (EDYTEM), MEB-EDS (Université Savoie Mont-Blanc), MET-EDX et DRX (Institut Néel), PIXE (AGLAE, C2RMF). Ainsi le caractère invasif, destructif, et les questionnements sur les matériaux ont conditionnés l'utilisation des différentes techniques d'analyses. Dans la mesure du possible les prélèvements sur les objets archéologiques mobiliers ont été évités et lorsque cela s'est avéré nécessaire ils ont été aussi discrets et petits que possible. Le nombre de prélèvements et les objets concernés sont recensés dans le tableau 7.2.

| N° pièce            | Stratégie échantillonnage                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PTS13_H21_CR_OCR01  | 10/02/2015 : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie.<br>11/02/2015 : quelques grains sur scotch carbone - plot MEB<br>23/03/2015 : prélèvement sous binoculaire que quelques grains pour MET                                                                                    |
| PTS 13_H21_C1_OCR03 | 11/02/2015 : Préparation du fragment OCR O3c entre ultralène et cellophane pour passage au core scanner. Echantillon rangé en A4 dans minigrip<br>18/03/2015: prélèvement sous binoculaire de quelques grains colorés                                                                               |
| PTS13_H20_C1_OCR04  | 10/02/2015 : Prélèvement dans le fond du minigrip de grain mis dans une boîte de pétrie et de sédiment dans un pilulier pour poudre (DRX et pastillage)<br>23/02/2015 : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE.<br>18/03/2015 : prélèvement sous binoculaire de quelques grains colorés. |
| PTS14_H20_C1_OCR202 | 10/02/2015 : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie.<br>11/02/2015 : quelques grains sur scotch carbone - plot MEB<br>18/03/2015 : prélèvement sous binoculaire de quelques grains colorés                                                                                      |
| PTS14_H21_C1_CR204  | 10/02/2015 : Prélèvement dans le fond du minigrip de grain mis dans une boîte de pétrie et de sédiment dans un pilulier pour poudre (DRX et pastillage)<br>23/02/2015 : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE<br>18/03/2015 : prélèvement sous binoculaire de quelques grains colorés.  |
| PTS14_H20_C1_OCR208 | 10/02/2015 : Prélèvement dans le fond du minigrip de grain mis dans une boîte de pétrie et de sédiment dans un pilulier pour poudre (DRX et pastillage)<br>23/02/2015 : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE                                                                           |
| PTS14_H20_C1_OCR210 | 10/02/2015 : Prélèvement dans le fond du minigrip de grain mis dans une boîte de pétrie et de sédiment dans un pilulier pour poudre (DRX et pastillage)<br>23/02/2015 : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE                                                                           |

|                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PTS14_G20_C1_OCR211      | <p><b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétri, et pilulier de sédiment réduit en poudre pour DRX et pastillage.</p> <p><b>11/02/2015</b> : quelques grains sur scotch carbone - plot MEB</p> <p><b>23/02/2015</b> : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE</p> <p><b>18/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire de quelques grains colorés</p> <p><b>23/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire que quelques grains pour MET</p> |
| OPTS13_G24_C1_OCR05      | <p><b>10/02/2015</b> : Prélèvement dans le fond du minigrip de grain mis dans une boîte de pétrie et de sédiment dans un pilulier pour poudre (DRX et pastillage)</p> <p><b>23/02/2015</b> : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE</p> <p><b>23/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire que quelques grains pour MET</p>                                                                                                                                              |
| PTS14_H20_C1_OCR203      | <b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| PTS14_G23_C1_OCR214      | <b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| PTS13_G24_S_LITH49       | <p><b>10/02/2015</b> : prélèvement dans fond de Minigrip pour plot MEB</p> <p><b>23/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire que quelques grains colorés pour MET</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| PTS13_H21_CR_LITH37      | <p><b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie.</p> <p><b>11/02/2015</b> : quelques grains sur scotch carbone - plot MEB</p> <p><b>18/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire de quelques grains colorés</p>                                                                                                                                                                                                                                   |
| PTS14_G20_C1_OCR209      | <p><b>11/02/2015</b> : Préparation du fragment 209b entre ultralène et cellophane pour passage au core scanner. Echantillon rangé en A4 dans minigrip</p> <p><b>23/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire que quelques grains colorés pour MET</p>                                                                                                                                                                                                                               |
| PTS14_H20_C1_OCR101      | <b>18/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire de quelques grains colorés                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| PTS14_SP_OCR213          | <b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| PTS14_H20_C1_OCR201      | <b>23/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire que quelques grains pour MET                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| PTS11_HS_OCR-11-01       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| PTS14_G22_C1_OCR-206     | <b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| PTS14_G23_C1_OCR212      | <b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| PTS14_H21_C1_HEMAT01     | <b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| PTS13_HS_S-ECA01         | <b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| PTS13_HS_SECA02          | <p><b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie.</p> <p><b>11/02/2015</b> : quelques grains sur scotch carbone - plot MEB</p> <p><b>18/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire de quelques grains colorés</p> <p><b>23/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire que quelques grains pour MET</p>                                                                                                                                              |
| PTS13_HS_SOCR04 / SECA03 | <p><b>10/02/2015</b> : prélèvement de grain dans le minigrip dans boîte de pétrie.</p> <p><b>11/02/2015</b> : quelques grains sur scotch carbone - plot MEB</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| PTS13_OCR PROSP          | <p><b>23/02/2015</b> : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE</p> <p><b>23/03/2015</b> : prélèvement sous binoculaire que quelques grains pour MET</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| PTS12_H23_C5_11 (séd C5) | <b>23/02/2015</b> : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| PTS11_23_C2_8 (séd C2)   | <b>23/02/2015</b> : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| PTS12_H23_C4_10 (séd C4) | <b>23/02/2015</b> : Préparation en pastille pure pour passage au PIXE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

Tab. 7.2 : Stratégie d'échantillonnage par objets archéologique

Les exemples donnés dans la littérature ont permis d'établir une stratégie analytique (Fig. 7.2) qui se développe en trois temps :

- caractérisation de la morphologie et de la structure des matériaux
- caractérisation de la composition élémentaire
- analyses statistiques des données compositionnelles

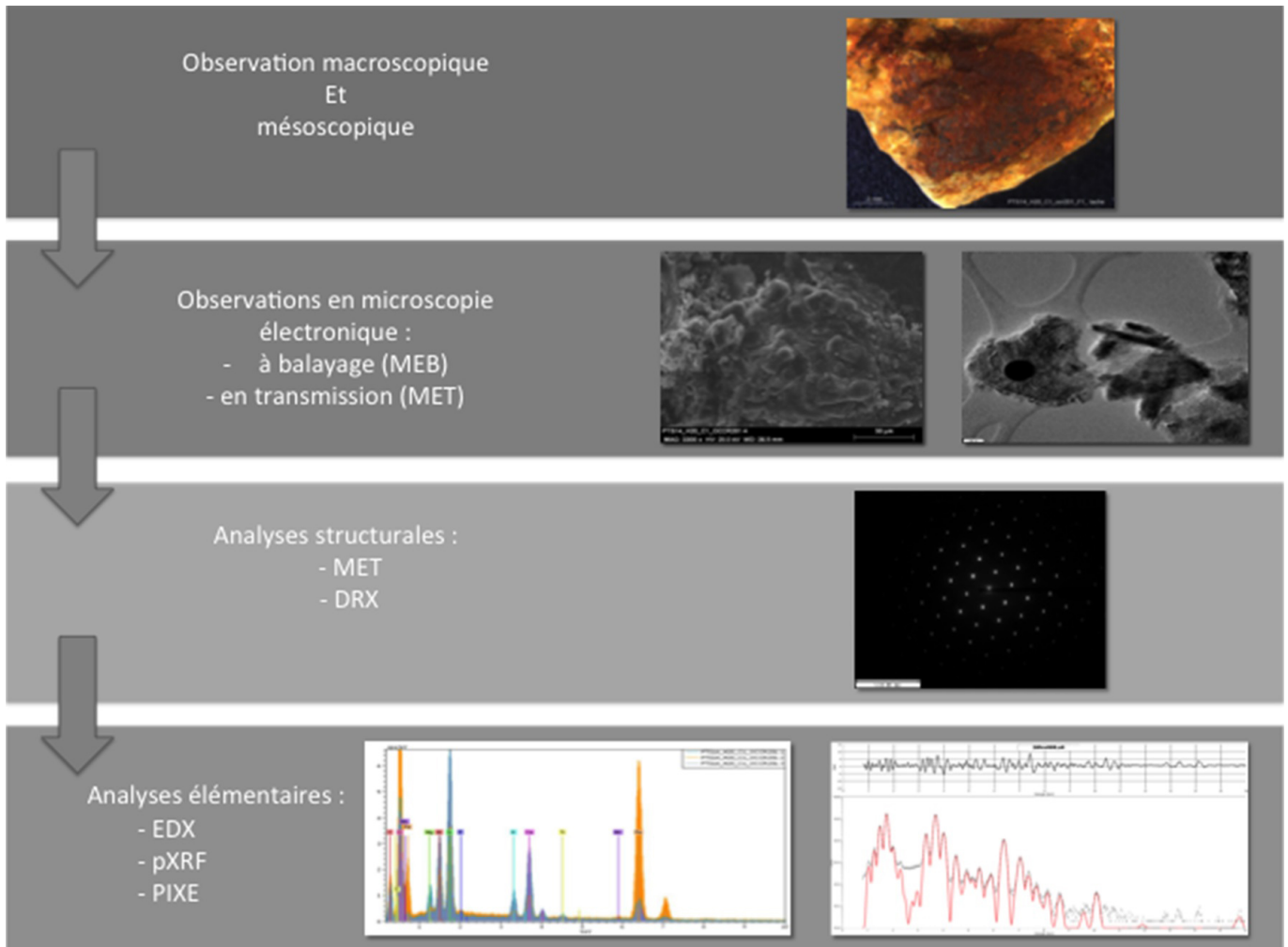


Fig. 7.2 – Stratégie d'analyse employée sur les objets archéologiques de la Grotte aux Points, l'exemple de PTS14\_H2O\_C1\_OCR201 (DAO : C. Chanteraud).

Les analyses élémentaires : PIXE, pXRF, et observations mésoscopiques ont été effectuées sur les échantillons sans préparation particulière. Les observations MEB-EDS et MET ont nécessité le prélèvement de quelques grains de matière. Pour les analyses MEB ces microprélèvements ont été fixés sur un scotch carbone et métallisé. Pour les analyse MET ces grains ont été broyés puis dispersés dans de l'éthanol avant d'être déposés sur une micro-grille de cuivre.

## 7.4 Morphologie et structure

### 7.4.1 *Les observations macroscopiques : photographie et microscopie optique*

Les premières observations ont été menées à échelles macroscopiques et mésoscopique. Un enregistrement photographique systématique des échantillons et des matières colorantes a été effectué avec un appareil photo Nikon D80 équipé d'un objectif 35 mm, 1 : 2 D. A l'échelle mésoscopique une loupe binoculaire MZ 16 Leica pourvue d'une caméra pilotée via le logiciel Leica Application Suite a été employée.

Dans un second temps le faciès a été décrit pour les sédiments, matrices et matières colorantes suivant quatre critères:

- **granulométrie** : grossière, fine, très fine à laquelle correspondent des tailles de grain allant du millimètre à en dessous de 100  $\mu\text{m}$ . Caractérisée à l'œil nu.
- **couleur** : indexée sur l'atlas Munsell
- **texture**: gras, pulvérulent, compact...
- **magnétisme** : réaction positive ou négative au test avec un aimant

Ces caractères sont explicités par le vocabulaire géologique approprié et répertorié dans la littérature (Foucault et al, 2010 ; Boulevain, 2014). Cette description des faciès permet de donner une description la plus standardisée possible des objets afin de pouvoir les comparer dès cette première étape. Cela permet également de sélectionner et de prélever des échantillons pour les étapes suivantes : telle la microscopie électronique à balayage ou en transmission.

### 7.4.2 *La microscopie électronique à balayage, MEB - EDS*

La microscopie électronique à balayage a permis l'observation plus fine des faciès des échantillons de la grotte aux points.

Le MEB employé ici est un LEO STEREOSCAN 440 couplé à un détecteur SSD Bruker (plateforme ASTRE de l'université de Savoie Mont-Blanc). Cet appareil nécessite de travailler sous vide avec métallisation des échantillons. Cet instrument dispose de deux modes d'observation et d'un mode d'analyse :

- **en électrons secondaires** : principe qui repose sur l'interaction inélastique des électrons à la surface de la matière, porteur d'une information topographique,
- **en électrons rétrodiffusés** : principe reposant sur l'interaction élastique des électrons dans la matière, qui permettent une imagerie de contraste chimique,
- **en analyse dispersive en énergie** : détection des rayons X émis lors de l'ionisation de la matière avec l'interaction des électrons. L'analyse EDS n'a fourni dans ce cas que des indications quant au rapport des éléments chimiques entre eux et dans les meilleures conditions des indications semi-quantitatives.

Les caractéristiques de l'équipement ont permis trois types d'analyses :

- Sous vide avec une énergie de 15 kV sur des prélèvements non métallisés placés sur des disques adhésifs et des conducteurs carbones.
- Sous vide avec une énergie de 20 kV sur des prélèvements placés sur des disques adhésifs et conducteurs carbones métallisés.
- Sous vide avec une énergie de 20 KV sur des échantillons massifs non métallisés placés sur une platine en inox fixée avec des conducteurs cuivre.

Comme dans le cas de l'observation à l'échelle mésoscopique le MEB a permis la sélection des échantillons à observer à l'échelle infra-micrométrique.

#### **7.4.3 La diffraction des rayons X (DRX) en réflexion**

Si le MEB permet d'observer et de déterminer des faciès et de déterminer une composition élémentaire en lien avec les observations, la DRX permet la caractérisation des phases présentes dans les matériaux.

Les analyses sont encore actuellement en cours à l'institut Néel sur un Brucker D5000 en géométrie Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$ , équipé d'une anticathode de cobalt plus performante pour l'analyse des oxydes de fer. La recherche de phase  $\gamma$  est effectuée avec le logiciel Bruker DIFFRACplus EVA.

Les paramètres d'analyse choisis sont : un pas de  $0,04^\circ$ , un temps d'acquisition de 3 secondes par pas avec un balayage commençant à de faible angles :  $5^\circ$  jusqu'à  $80^\circ$  permettant la détection d'un maximum de phases avec une résolution des pic de diffraction permettant la reconnaissance des phases mais pas l'analyse semi-quantitative par affinement de Rietvelt. Avec ces paramètres le temps d'acquisition reste relativement court : deux heures. Les acquisitions étant pour partie encore en cours les résultats ne pourront être présentés dans ce rapport.

#### 7.4.4 Microscopie électronique en transmission, MET

Les observations de microscopie en transmission ont été effectuées sur un Philips CM300 équipé d'une caméra CCD 794 Multiscan, à l'institut Néel de Grenoble (Fig. 7.3).

Quelques grains ont été prélevés sous loupe binoculaire puis broyés et mis en solution dans de l'éthanol  $C_2H_6O$ . Après dispersion des particules dans la solution par ultrason, une goutte est déposée sur une grille de cuivre pourvue d'une membrane de carbone qui permet de fixer les particules. Après séchage, la grille est déposée sur le porte échantillon.

Cette méthode permet d'obtenir des images en transmission de très haute résolution (Tableau 4). Un faisceau d'électrons est envoyé sur la grille selon un angle et une énergie connue. Les électrons traversent la matière. Lors de cette interaction les électrons perdent une partie de leur énergie. Cette différence est le marqueur de la nature de la matière traversée, ce qui permet d'identifier les éléments chimiques qui la constituent. Le faisceau transmis vient ensuite projeter une image des cristaux sur un écran phosphorescent sur lequel on peut observer la micromorphologie des différentes phases cristallines de l'échantillon.

Cette méthode permet également de réaliser des clichés de diffraction des cristaux présents dans la matière. Le principe de cette imagerie repose sur la capacité de la matière à modifier l'angle d'incidence des électrons selon les plans atomiques des cristaux suivant la loi de Bragg. Il s'agit ici de diffraction des électrons et non de rayons X mais le principe est le même que pour la DRX sur monocristaux. Les clichés obtenus sont traités avec le logiciel ImageJ, afin de déterminer les distances inter-réticulaires qui permettent de calculer les plan h, k et l et donc de déterminer le minéral observé. L'étude des clichés de diffraction est facilitée par l'analyse EDX qui permet de déterminer la composition élémentaire du cristal.

En définitive cette méthode nous permet d'observer des faciès cristallins, d'en étudier les réseaux, de mettre en évidence la chimie et de déterminer les phases.

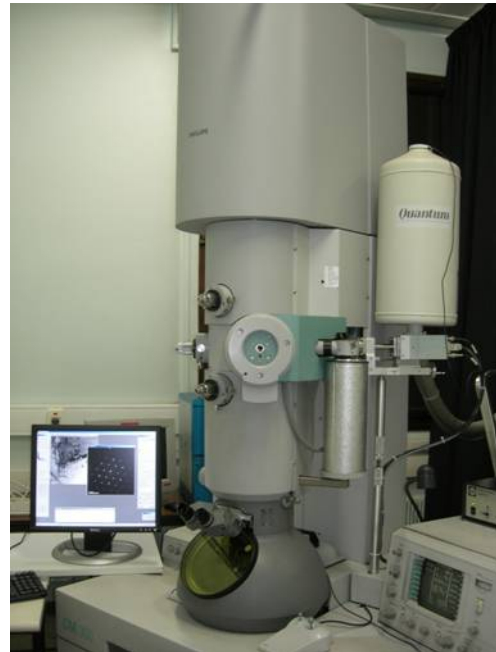


Fig. 7.3 – Philips CM300 de l'institut Néel. (Photo : neel.cnrs.fr).

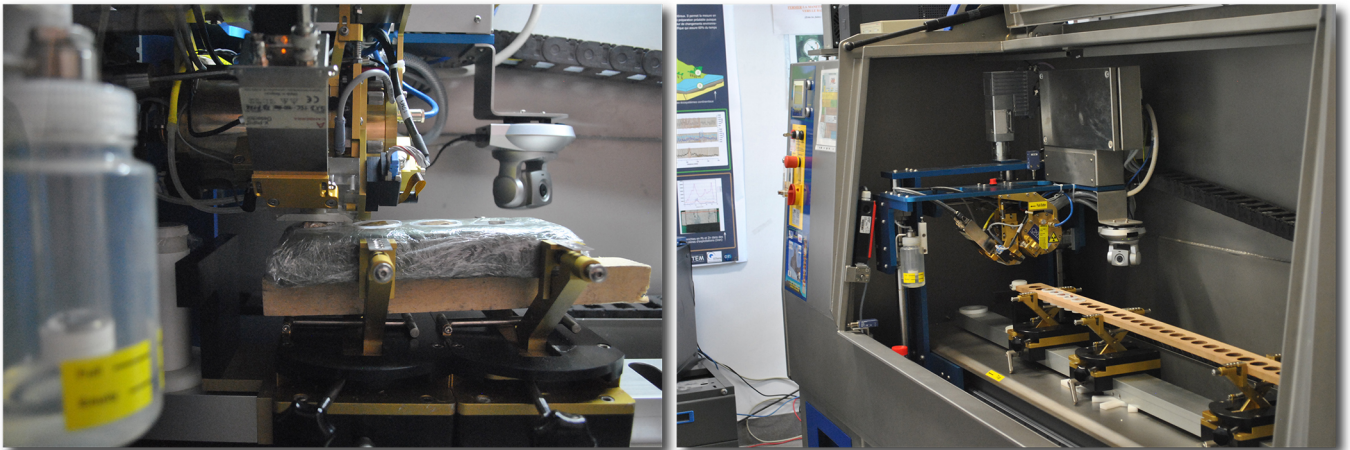
La limite de la méthode se trouve dans la représentativité statistique des grains analysés, il ne s'agit que d'une infime partie de l'échantillon. Il est d'autre part difficile de s'affranchir du biais humain lors du choix des cristaux, il existe une tendance naturelle à choisir des monocristaux facilement identifiables, et orientables pour les différentes images et analyses. Pour cette raison nous avons choisi de faire un tour d'horizon des différents faciès présents sur la grille, sans multiplier les analyses pour un même faciès. Pour l'ensemble des cristaux choisis nous avons d'abord effectué les observations en transmission et en diffraction puis l'analyse EDX qui entraîne une forte contamination de la fraction de l'échantillon sur la grille.

L'ensemble des observations et analyses réalisées sur les morphologies et structures des échantillons a été complétée par des analyses élémentaires de différentes résolutions, afin d'établir ou non des correspondances de faciès et de composition chimique élémentaire.

#### **7.4.5 La fluorescence X**

Le laboratoire EDYTEM est équipé de deux appareils XRF :

- un XRF Core Scanner Avaatech équipé d'une source au rhodium, dédié à l'analyse de carottes sédimentaires elle permet d'analyser une large gamme d'éléments du tableau périodique (Fig. 7.4) .



*Fig. 7.4 – Core Scanner Avaatech présent à EDYTEM. (Photo : C. Chanteraud)*

- une XRF portable Brucker S1 Titan à source au rhodium. Elle permet une analyse *in situ* des peintures rupestres, néanmoins ses limites de détection sont assez faibles par conséquent elle ne permet pas d'analyse semi-quantitative (Fig. 7.5).



Fig. 7.5 – S1 Titan en cours d'analyse sur les ponctuations rouges de la Niche aux Points, Grotte aux Points Ardèche. (Photo : C. Chanteraud)

Ces deux appareils reposent tous les deux sur le même principe d'émission de rayons X caractéristiques (fluorescence X) sous l'action de rayon X incidents (émis par l'appareil).

Ces deux dispositifs ont été employés en raison de leur caractère non invasif et non destructif, complémentaires ils se prêtent plus ou moins bien à l'analyse des matériaux archéologiques.

La pXRF permet une analyse globale d'un petit échantillon archéologique sans caractéristique particulière, le Core Scanner quant à lui possède une résolution allant jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  mais nécessite des échantillons très plans.

Pour les analyses Core Scanner les échantillons sont fixés dans un plot en plastique entre deux films d'ultralène.

Toutefois dans le cas du Core Scanner la tête de détection vient se plaquer sur la surface et la présence d'aspérité entraîne un risque de contamination de la détection par l'air ambiant ainsi qu'une mauvaise détection de la surface choisie. Il en va de même pour la XRF portable, pour laquelle il faut également s'assurer de la géométrie du faisceau et du détecteur afin d'être sûr d'analyser la zone souhaitée de l'échantillon. C'est pour cette raison, en plus de la sécurité qu'elle apporte, que l'on préfère travailler en configuration laboratoire. Dans cette configuration l'appareil de pXRF est fixé sur un socle métallique détecteur vers le haut, permettant ainsi de poser les échantillons. Un couvercle de plomb permet d'isoler la zone d'analyse durant l'acquisition.

Pour les deux outils chaque point de mesure a fait l'objet de deux runs :

- un premier avec une énergie de 10 kV permettant l'excitation des éléments légers allant du magnésium au manganèse.
- le second avec une énergie de 30 kV pour exciter des éléments plus lourds allant du fer au molybdène.

Les résultats sont exprimés en nombre de coups. Pour le Core Scanner la méthode peut être qualifiée de semi-quantitative et permet de faire des ratios entre les différents éléments afin d'établir des liens de covariance entre les éléments. Pour la pXRF le caractère semi-quantitatif n'est pas applicable et les résultats obtenus seront traités comme une validation ou non de la présence d'éléments majeurs.

#### 7.4.6 Analyse sous faisceau d'ions : PIXE

Grâce aux études menées sur les matières colorantes australiennes des Terres d'Arnhem par E. Chalmin et G. Castets, il a été possible de réaliser des analyses PIXE sur l'accélérateur de particule du C2RMF : AGLAE (Fig. 7.6).

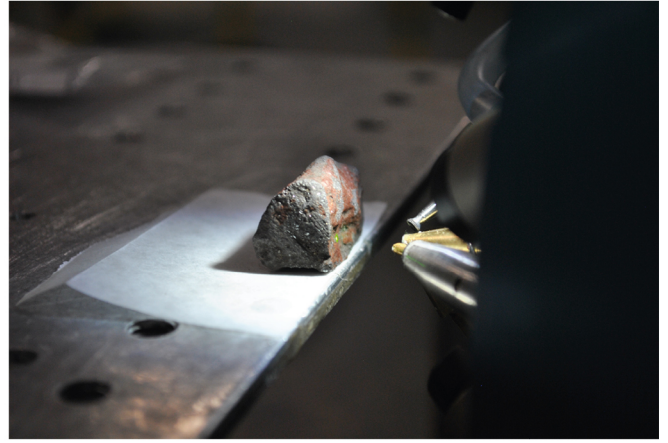
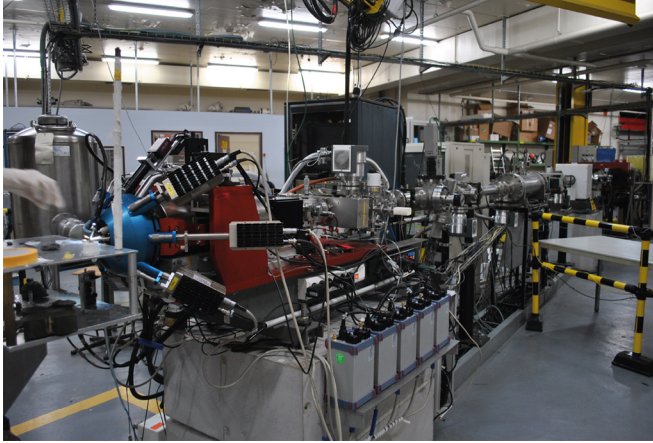


Fig. 7.6 – Analyse d'objet archéologique PIXE sur AGLAE au C2RMF (Photo : C. Chanteraud).

Cette méthode permet d'analyser sans préparation les échantillons archéologiques. Basée sur le principe de l'émission de photon X par la matière sous faisceau de protons. La limite de détection et la sensibilité de la méthode permettent de quantifier les éléments de l'ordre du ppm et par conséquent de travailler sur les éléments traces marqueurs de provenance des matériaux. Une vingtaine d'échantillons, jugés représentatifs, ont été analysés à AGLAE. Les données compositionnelles obtenues sur les échantillons sont donc relativement nombreuses et nécessitent un traitement statistique rigoureux pour comprendre les liens entre les éléments et leur signification quant à l'origine et à l'histoire géologique des échantillons.

## **7.5 Analyses statistiques des données compositionnelle**

Aux vues de notre problématique nous avons choisi de travailler sur les rapports entre les éléments présents dans les échantillons, il s'agit donc de faire des analyses bivariées et multivariées.

Nous avons cherché à mettre en évidence les liens de covariances qu'il existe entre les éléments des différentes matrices, des sédiments et des matières colorantes entre elles. Pour ce faire les logiciels R et Excel ont été utilisés.

### **7.5.1 Les données EDS**

Les données compositionnelles obtenues par MEB-EDS en raison de leurs faibles taux de comptage dus aux conditions expérimentales n'ont pas fait l'objet d'un traitement statistique approfondi. Les analyses sont restées en lien avec les observations et des ratios de type Al/Si ou Ca/Mg ont été effectués.

### **7.5.2 Les données XRF**

Les données obtenues par XRF soit avec l'appareil portable, soit avec le Core Scanner ont été traitées en fonction des conditions d'analyses et des limites présentées par les deux techniques employées.

Les données ont donc toutes été normalisées avant de réaliser des diagrammes binaires en log 10, qui permettent de mettre en évidence des variations de faible valeur.

### **7.5.3 Les données PIXE**

Les données fournies par ce type d'analyse sont fiables et bénéficient d'une bonne limite de détection. Il a été tenté de les normaliser à 100 afin de réaliser des diagrammes binaires sur les éléments traces, le log 10 est utilisé afin de faire apparaître les variations faibles. Etant donné le faible nombre d'échantillons analysés, une analyse en composante principale n'a pas été envisagée.

Cette méthodologie nous a permis de récolter un grand nombre de données à l'origine de résultats plus ou moins significatifs décrits et interprétés dans la partie suivante.

## 7.6 Résultats : Observations et analyses

### 7.6.1 Observations macroscopiques

Les observations macroscopiques à l'œil nu et à l'aide d'une loupe binoculaire ont permis de décrire les différents éléments constitutifs des objets archéologiques : matrice, sédiment et matière colorée. Ainsi le corpus des 28 blocs a été classé en groupes (**faciès**) selon les caractéristiques décrites plus haut. Les descriptions de chacun se trouvent en annexe et le tableau 3 résume les caractéristiques de chaque groupe. Lors de cette étape des particularités ont été observées sur trois objets dont le faciès a été reconnu comme très caractéristique.

|                 | Sédiment                                                                                                                                                                                     | Matrice                                                                                                                                                                                 | Matière colorante                                                                                                                                                                | Echantillons                                                        |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <b>Faciès 1</b> | <b>Granulométrie</b> : fine à très fine, inférieure à 100µm, invisible à l'œil nu.<br><b>Couleur</b> : reddish yellow 5YR 6/6 en indice Munsell.                                             | Calcaire fin et blanc, recouvert de dépôt sédimentaire avec quelques grains brillants.<br><b>Granulométrie</b> : invisible à l'œil nu inférieure à 100µm.                               | Petite tache colorée rouge.<br><b>Couleur</b> : red 7.5R 5/8 indice Munsell, de 0,5 cm à 1 cm de diamètre.                                                                       | OCR 01, OCR 03, OCR 04, OCR 202, OCR 204, OCR 208, OCR 210, OCR 211 |
| <b>Faciès 2</b> | Agglomérats fragiles.<br><b>Granulométrie</b> : fine et très fine, de l'ordre de 100µm, visible à l'œil nu, grains brillants.<br><b>Couleur</b> : reddish yellow 5YR 6/6 en indice Munsell.  |                                                                                                                                                                                         | Présence d'une surface colorée rouge.<br><b>Couleur</b> : dark red 7.5YR 7/8 indice Munsell.                                                                                     | OCR 203, 214                                                        |
| <b>Faciès 3</b> | -                                                                                                                                                                                            | Blocs calcaire massifs, faciès avec cristaux de l'ordre de 100µm cimenté par une matrice de calcite fine.                                                                               | Précipitations rougeâtres réparties non uniformément sur la surface.                                                                                                             | LITH 49, OCR 101                                                    |
| <b>Faciès 4</b> | Sous forme de dépôt sédimentaire brun, partiellement réparti sur l'échantillon.<br><b>Couleur</b> : 2.5YR 3/3 = dark reddish brown<br><b>Granulométrie</b> : très fine invisible à l'œil nu. | Matrice grise sous dépôt sédimentaire. Par endroit précipitation d'une fine couche de calcite.<br><b>Granulométrie</b> : masquée par le dépôt sédimentaire.                             | Précipitation rouge (rouille).<br><b>Couleur</b> : light red 2.5YR 6/8 indice Munsell.                                                                                           | OCR 209, HEMAT 01                                                   |
| <b>Faciès 5</b> | Sous forme de dépôt sédimentaire brun, partiellement réparti sur l'échantillon.<br><b>Couleur</b> : 5YR 6/4 = light reddish brown<br><b>Granulométrie</b> : très fine invisible à l'œil nu.  | Matrice de calcite très blanche, pulvérulente avec quelques grains brillants                                                                                                            | Précipitation rouge très pulvérulente à la granulométrie fine : inférieur à 100µm, invisible à l'œil nu.<br><b>Couleur</b> : red 5YR 4/6 indice Munsell                          | LITH 37 et OCR 05                                                   |
| <b>Faciès 6</b> | -                                                                                                                                                                                            | Matrice de calcite blanc - jaune très compacte.                                                                                                                                         | Inclusion massive rouge vif très pulvérulente dans la gangue de matrice calcique.<br><b>Couleur</b> : 7.5R 3/6 = dark red<br><b>Granulométrie</b> : très fine inférieur à 100µm. | OCR 201, OCR 11-01, OCR 206                                         |
| <b>Faciès 7</b> | -                                                                                                                                                                                            | Fragment de matière colorante pureRouge foncé.<br><b>Couleur</b> : dark red 7.5R 2,5/4 indice Munsell. Aspect très compact,<br><b>Granulométrie</b> invisible à l'œil nu.<br>Magnétique |                                                                                                                                                                                  | OCR 212                                                             |
| <b>Faciès 8</b> | Sous forme de dépôt sédimentaire brun, partiellement réparti sur l'échantillon.<br><b>Couleur</b> : 5YR 6/4 = light reddish brown.<br><b>Granulométrie</b> : très fine invisible à l'œil nu. | Ecaille de parois. Matrice calcaire blanche.<br><b>Granulométrie</b> : très fine inférieure à 100µm.                                                                                    | Fine couche colorée sur une face de l'échantillon. Couleur variable allant du jaune au rouge clair.<br><b>Granulométrie</b> : très fine et invisible à l'œil nu.                 | S-ECA-01, S-ECA-02, S-ECA-03                                        |

Tab. 7.3 – Tableau résumé des faciès individualisés sur les 28 objets archéologiques du corpus.

**PTS14\_G23\_C1\_OCR212 (faciès 7)** : Petit fragment rouge foncé aux reflets métalliques en surface et présentant une stratification. Très homogène et compact, la granulométrie est invisible à l'œil nu ou sous la loupe binoculaire. Il possède de petites inclusions vertes de l'ordre d'une centaine de microns. Il est le seul à présenter ces caractéristiques et constitue donc à lui seul un faciès (Fig. 7.7).

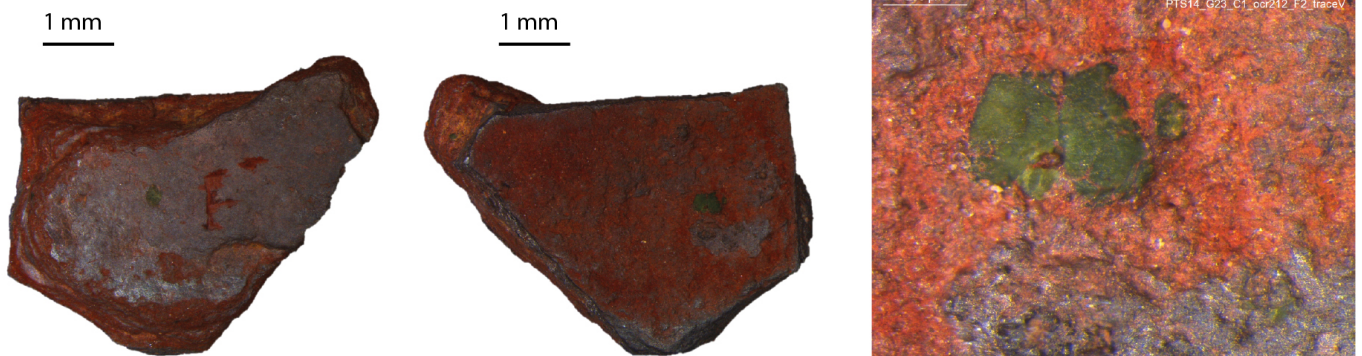


Fig. 7.7 – Macro et méso-morphologie de OCR 212 (Faciès 7) (Photo : C. Chanteraud).

**PTS14\_H20\_C1\_OCR201 (faciès 6)** : Petit bloc massif d'environ 2 cm sur 1 cm, à l'aspect compact il présente une face colorée (F1) rouge sombre au milieu d'une matrice de calcite blanc-jaune sans granulométrie visible et qui semble très homogène. La face (F2) présente un encroûtement de calcite d'un demi-millimètre d'épaisseur environ, fracturé par endroits, il laisse apparaître une matrice rouge sombre à l'aspect pulvérulent (Fig. 7.8). Ce bloc identifié à l'origine sur le terrain comme étant un bloc de calcaire présentant une tache d'ocre, s'est en fait révélé être un bloc d'ocre recouvert d'une gangue de calcite. Il a ainsi été possible d'associer deux autres objets à ce faciès **PTS14\_G22\_C1\_OCR206** et **PTS11\_HS\_OCR-11-01**.

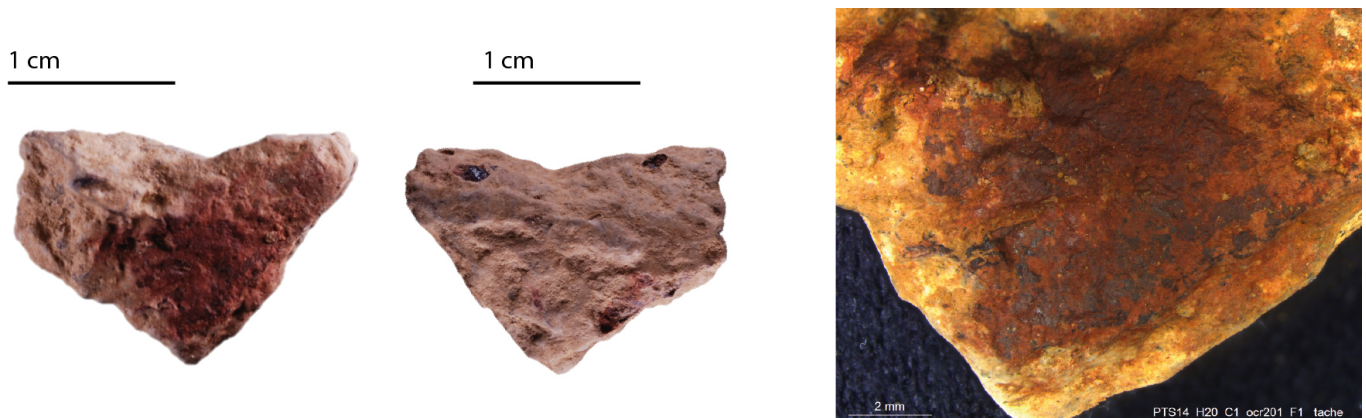


Fig. 7.8 – Macro et méso-morphologie de OCR 201 (faciès 6) (Photo : C. Chanteraud).

**PTS13\_H21\_CR\_OCR01 (faciès 1)** : Petit fragment de calcaire de forme trapézoïdale dont la surface est partiellement recouverte d'un dépôt sédimentaire brun. Il possède une tache rouge d'un demi-centimètre de diamètre environ sur la surface (F1). La phase de micro-prélèvement a mis en évidence un encroûtement de calcite très fin et translucide sur la tache colorée (Fig. 7.9).

La présence d'un voile de calcite constitue une caractéristique particulière de ce bloc. Malgré tout il est jugé en lien avec le reste des objets du faciès 1 qui ne présente pas de voile de calcite mais des caractéristiques similaires pour le reste des éléments : sédiment, matrice, matière colorante. Par précaution il ne sera pas jugé représentatif de son groupe et sera étudié à part.



Fig. 7.9 – Macro et méso-morphologie de OCR 01 (faciès 1) (Photo : C. Chanteraud).

L'échantillon **PTS13\_OCR-PROSP** issu de prospection n'est pas à proprement parler un élément archéologique. Il n'a, par conséquent, pas été intégré au tableau car il constitue un élément géologique de comparaison extérieur au contexte de la grotte. A titre comparatif, il a néanmoins été décrit et analysé comme les autres objets (Fig. 7.10).

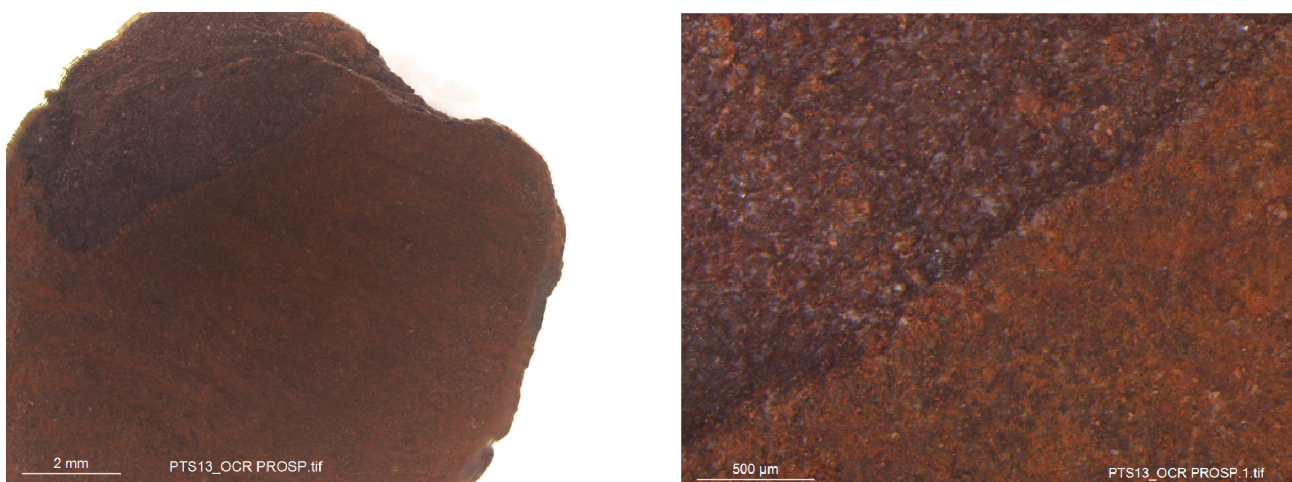


Fig. 7.10 – Méso-morphologie de OCR\_PROSP, à gauche cassure avec contraste entre la surface (poudreuse) et cœur du bloc (massif) (Photo : C. Chanteraud).

Suite à ces observations, les objets archéologiques ont été sélectionnés pour être prélevés et observés avec des techniques de haute résolution MET-EDX et PIXE. Le tableau de bord en annexe présente les analyses réalisées sur chaque objet.

Les groupes réalisés par ailleurs vont servir de base pour la suite des analyses, pour la sélection des objets représentatifs ainsi que pour la comparaison de ces objets à différentes échelles.

### **7.6.2 Observation en microscopie électronique (MEB) à balayage et première analyse élémentaires (EDS)**

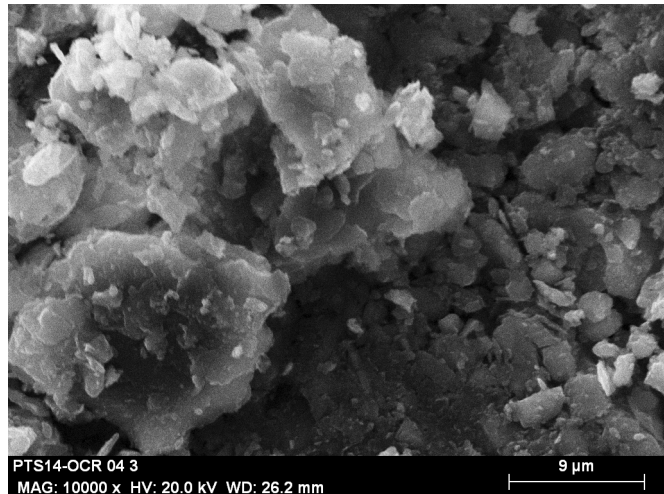
Pour cette partie les résultats sont présentés suivant le schéma de groupe établis dans la partie précédente. Les modes Electrons Secondaires (SE) et Rétrodiffusés (BSE) sont associés à chaque fois à une analyse EDS.

#### **Objets archéologiques**

##### **Le faciès 1**

L'ensemble des échantillons présente trois éléments : le sédiment, la matrice et la matière colorante. Ces constituants sont difficiles à distinguer sur les spectres EDS. En effet les objets sont recouverts d'une grande quantité de sédiments fins, qu'il est impossible d'isoler même lors du prélèvement de la matière colorante. La matrice n'a pu être étudiée séparément puisqu'il n'est pas possible de casser des blocs afin de prélever un fragment de calcaire sans sédiment. Néanmoins plusieurs observations sont possibles.

Le sédiment est relativement homogène aussi bien chimiquement que morphologiquement. Toutes les observations montrent un faciès en plaquettes avec de petits grains agglomérés de l'ordre de la dizaine de microns (Fig. 7.11).



*Fig. 7.11 – Image en mode SE de la pastille de sédiment à la surface de OCR 04. (Photo : C. Chanteraud).*

Du point de vue de la chimie les images en mode BSE ne montrent pas un fort contraste chimique. A fort grossissement en mode BSE des inclusions apparaissent plus claires. Les analyses EDS mettent en évidence un sédiment composé d'aluminosilicates avec des ratios Al/Si de type 1 : 2, de grains de quartz, et de calcium. Localement on retrouve du magnésium, du potassium, du phosphore et du manganèse. Par ailleurs l'analyse globale montre un sédiment relativement riche en fer, résultat qui n'est pas retrouvé localement.

Les inclusions observées en mode BSE ont été identifiées comme des oxydes de titane et de chrome associés à des oxydes de fer en proportion. Les oxydes de fer semblent concentrés dans des grains très fins de l'ordre du micron difficilement observables au MEB (Fig. 7.12).

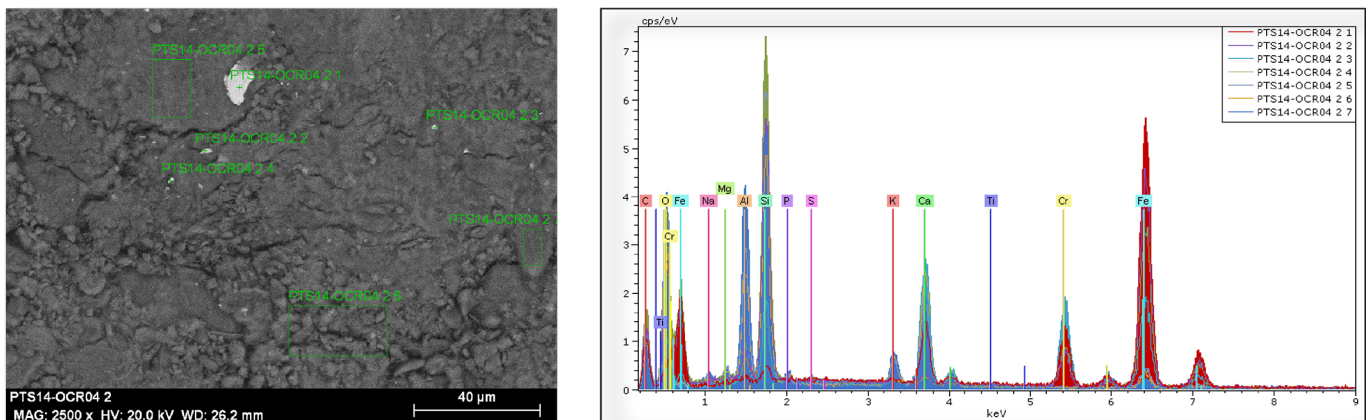


Fig. 7.12 : Images en mode BSE associée aux spectres EDS correspondants sur le sédiment de OCR 04.

La présence de calcium dans le sédiment est facilement attribuable à l'environnement karstique, le titane est par ailleurs un marqueur d'altération du calcaire. Sa présence en lien avec le calcium n'est donc pas étonnante. Les aluminosilicates sont d'origine sédimentaire : dépôt alluvial et/ou éolien, qui affecte la grotte.

Pour ce qui est de la matrice et de la matière colorante, plusieurs morphologies apparaissent. On trouve des grains de quartz aux faciès émoussés et saillants recouverts d'agrégats de fines plaquettes et des petits grains de taille réduite de l'ordre de la dizaine de microns (Fig. 7.12). Ces grains présentent également une fine concrétion de calcite qui est par ailleurs révélée par l'analyse EDS.

On observe également des grains sous forme d'agglomérats de grains et de plaquettes compactes, dont la composition élémentaire globale est faite d'aluminosilicates et de calcium principalement, avec une faible teneur en fer.

Du point de vue de la chimie, il semble difficile de distinguer ce qui relève du signal du sédiment de ce qui relève du signal de la matière colorante. La concentration en fer n'est pas plus importante sur les quelques grains prélevés directement sur la tache à l'instar de la concentration en calcium qui n'est pas moins importante. Les mêmes inclusions sont retrouvées dans les microprélèvements de pigment.

## Le faciès 2

En ce qui concerne le faciès 2, aucune mesure avec le MEB n'a pu être réalisée. Les deux objets du groupe sont des petits agglomérats extrêmement fragiles, il est donc impossible de les coller sur un scotch carbone sans les endommager. Il a donc été décidé de ne pas les observer avec cette technique.

### Le faciès 3

Il a été impossible de prélever l'objet **PTS14\_G24\_S\_LITH49** du fait de son caractère massif et extrêmement compact. Les conclusions obtenues sont donc réservées à l'objet **PTS13\_H20\_C1\_OCR101** dont la matière colorante a pu être prélevée.

On observe des faciès en plaquettes très fines avec des petits grains agglomérés de l'ordre de la dizaine de microns (Fig. 7.13). Le micro-prélèvement effectué sur la tache colorée de OCR 101 montre une forte concentration en fer et en calcium. Cette fois l'influence du sédiment semble limitée, le pic de calcium est bien plus important que les pics d'aluminosilicates. Cela semble confirmer que nous avons bien prélevé la matière colorante sur la matrice calcaire. D'autre part l'imagerie en mode BSE à fort grossissement met en évidence des inclusions. Elles sont identifiées comme des oxydes de fer associés à du titane (Fig. 7.14).

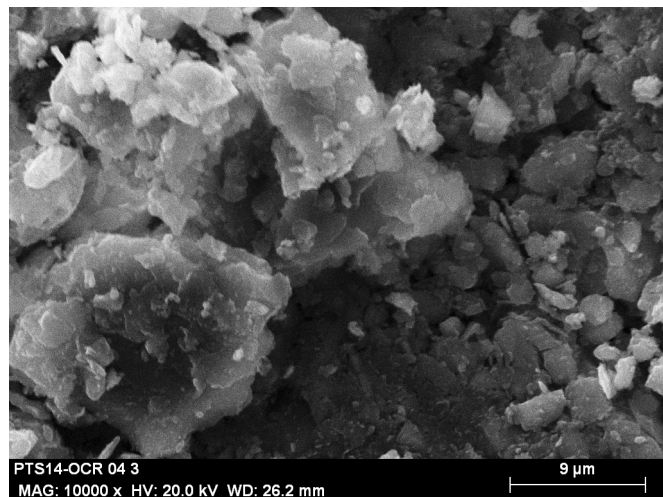


Fig. 7.13 : Faciès en plaquette de la matière colorante de OCR 101 (Photo : C. Chanteraud).

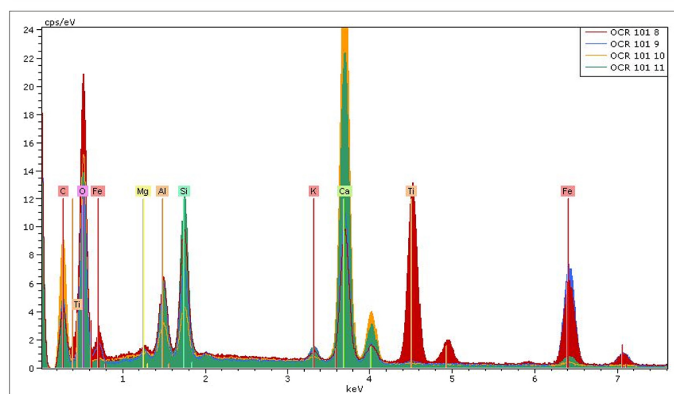
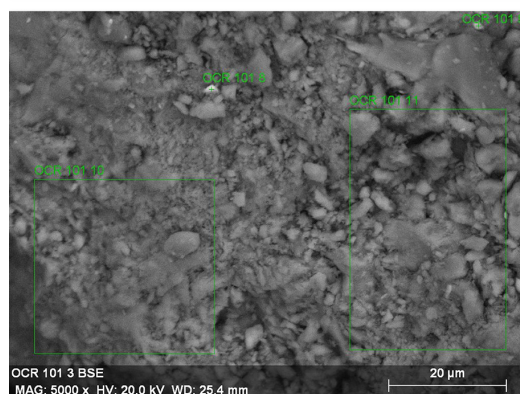
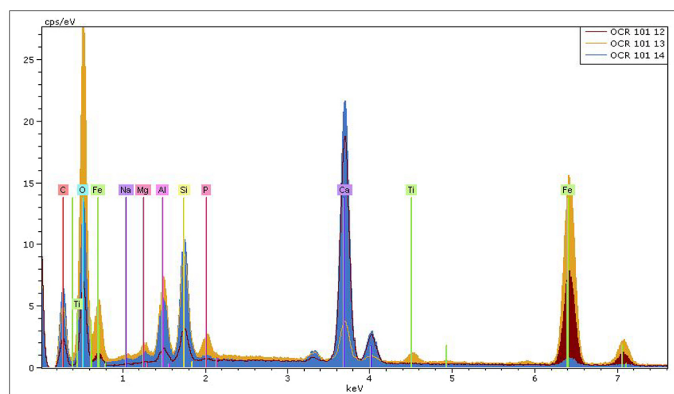
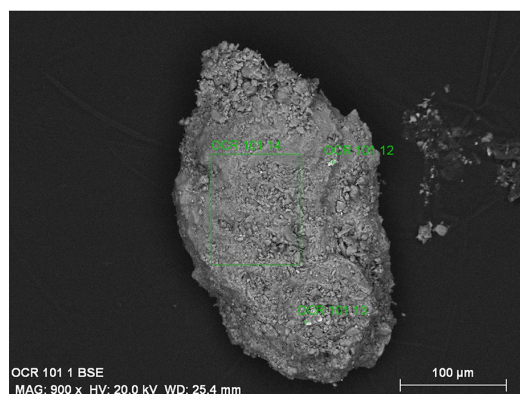


Fig. 7.14 : Image en mode BSE associée aux spectres d'analyse EDS effectués sur le micro-prélèvement de OCR 101

Encore une fois le signal des aluminosilicates est relativement important et tend à identifier la matière colorante comme une argile riche en oxydes de fer présents sous forme de grains fins répartis dans une matrice argileuse.

#### Le faciès 4

Les observations ont portées sur **PTS14\_G20\_C1\_OCR209** qu'il a été possible de prélever. Plusieurs morphologies ont pu être identifiées (Fig. 7.15) :

- Des grains de quartz de relativement grande taille (100  $\mu\text{m}$  environ) au faciès émoussé et recouvert d'agglomérats de petites plaquettes de 10  $\mu\text{m}$  environ
- D'agglomérats compacts faits de grains et de plaquettes extrêmement fins de taille inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$
- Développement de calcite en filament caractéristique d'une activité bactérienne.

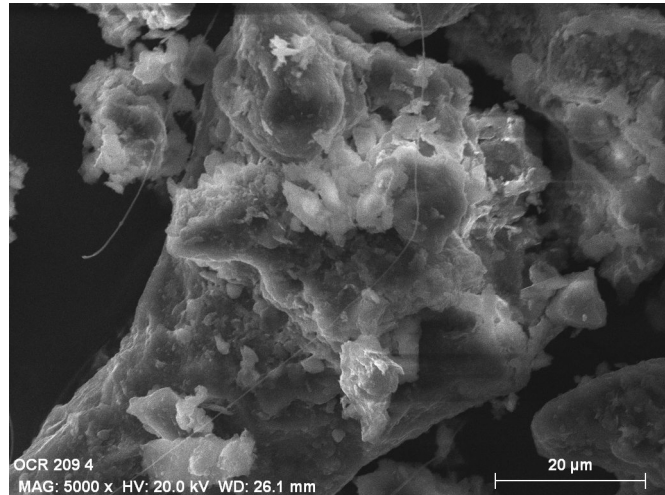


Fig. 7.15 : Image en mode SE des morphologies observées sur OCR 209 (Photo : C. Chanteraud).

La chimie montre une composition globale de la matière colorante avec peu de contraste chimique présentant toujours des aluminosilicates de type 2 : 1 avec des oxydes de fer. Des inclusions d'oxyde de fer associé à du titane sont observées localement sous forme de petits grains de l'ordre du micron. Le calcium semble associé à une calcification des gros grains de quartz.

#### Le faciès 5

**PTS13\_H21\_CR\_LITH37** et **PTS13\_G24\_C1\_OCR05** ont tous les deux été observés au MEB. Une pastille de sédiment de OCR05 a également été métallisée afin d'être étudiée. **LITH 37** présente quelques dépôts noirs en petits feuillets souples qui ont été prélevés.

Pour OCR 05 les microprélèvements de matière colorée disposés sur un plot se présentent sous la forme d'amas relativement compacts de grains et plaquettes de différentes tailles, d'une centaine de microns pour les plus grands à quelques microns pour les plus petits grains observables (Fig. 7.16).

L'analyse élémentaire met en évidence des petits grains riches en oxydes de fer associés à des oxydes de titane, sur le signal de la matrice (Fig. 7.16). Elle présente des aluminosilicates avec des rapports Al/Si de type 2 : 1, localement riche en magnésium, potassium et calcium.

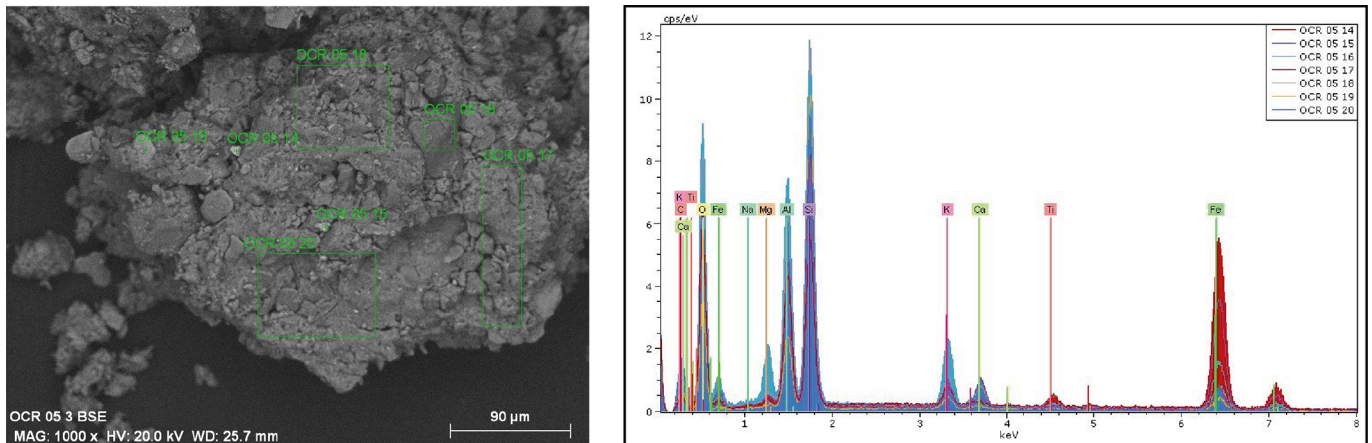


Fig. 7.16 : Image en mode BSE et spectre d'analyse EDS effectué sur le micro-prélèvement de OCR 05

La pastille de sédiment de OCR 05 présente un faciès de fines plaquettes compactées de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 7.14). Les images de contraste chimique montrent une surface sombre avec quelques inclusions plus claires (Fig. 7.15) Le sédiment est riche en calcium, aluminosilicates, et localement en phosphore. Les inclusions sont des oxydes de fer associés d'oxyde de titane ou de chrome.

### Le faciès 6

La matière colorante des objets **PTS14\_H20\_C1\_OCR201**, **PTS14\_G22\_C1\_OCR206** et **PTS11\_HS\_OCR-11-01** a été prélevée afin de déposer quelques grains sur un scotch carbone. Deux morphologies ont été observées :

- des grains de quartz à faciès émoussé (100  $\mu\text{m}$ ) recouverts de calcifications et d'amas de petites plaquettes et de grains de taille inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 7.17). Ces amas sont très riches en oxydes de fer, tandis que la matrice siliceuse et calcique est associée d'oxyde de titane (Fig. 7.17).

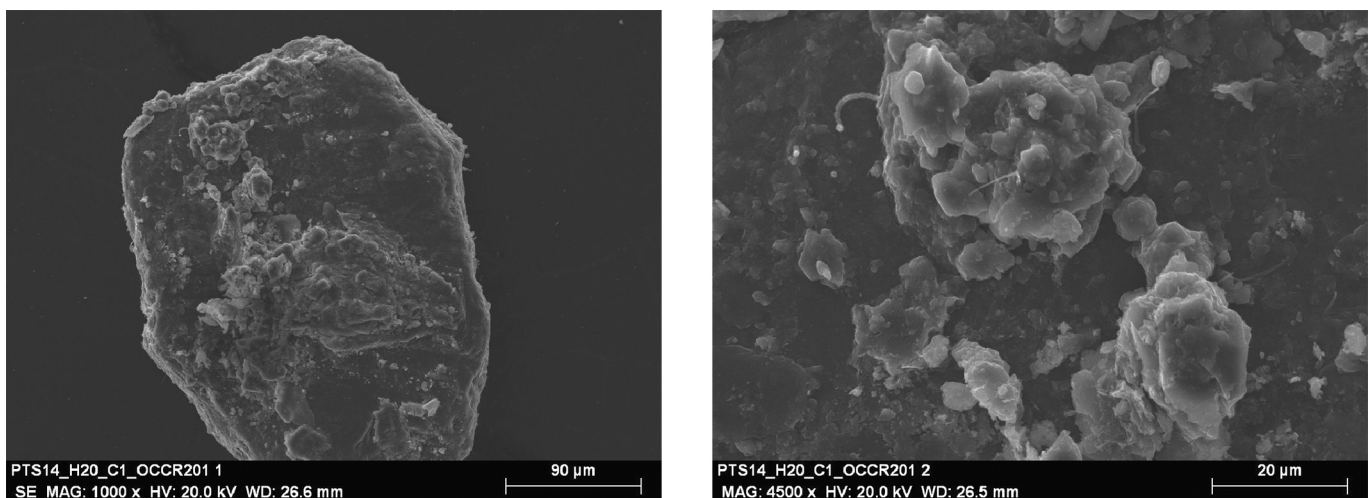


Fig. 7.17 : Images SE des faciès de grains de quartz et des dépôts qu'ils présentent

- un faciès extrêmement fin, très pulvérulent en plaquettes très fines de l'ordre du micromètre. L'imagerie en électrons rétrodiffusés ne met pas en évidence un fort contraste. L'analyse EDS globale montre des aluminosilicates et une forte concentration en fer, avec une faible quantité de calcium probablement issue de la matrice calcique (Fig. 7.18). Très localement un oxyde d'aluminium sous forme sphérique a été le seul observé sur l'échantillon de OCR 01.

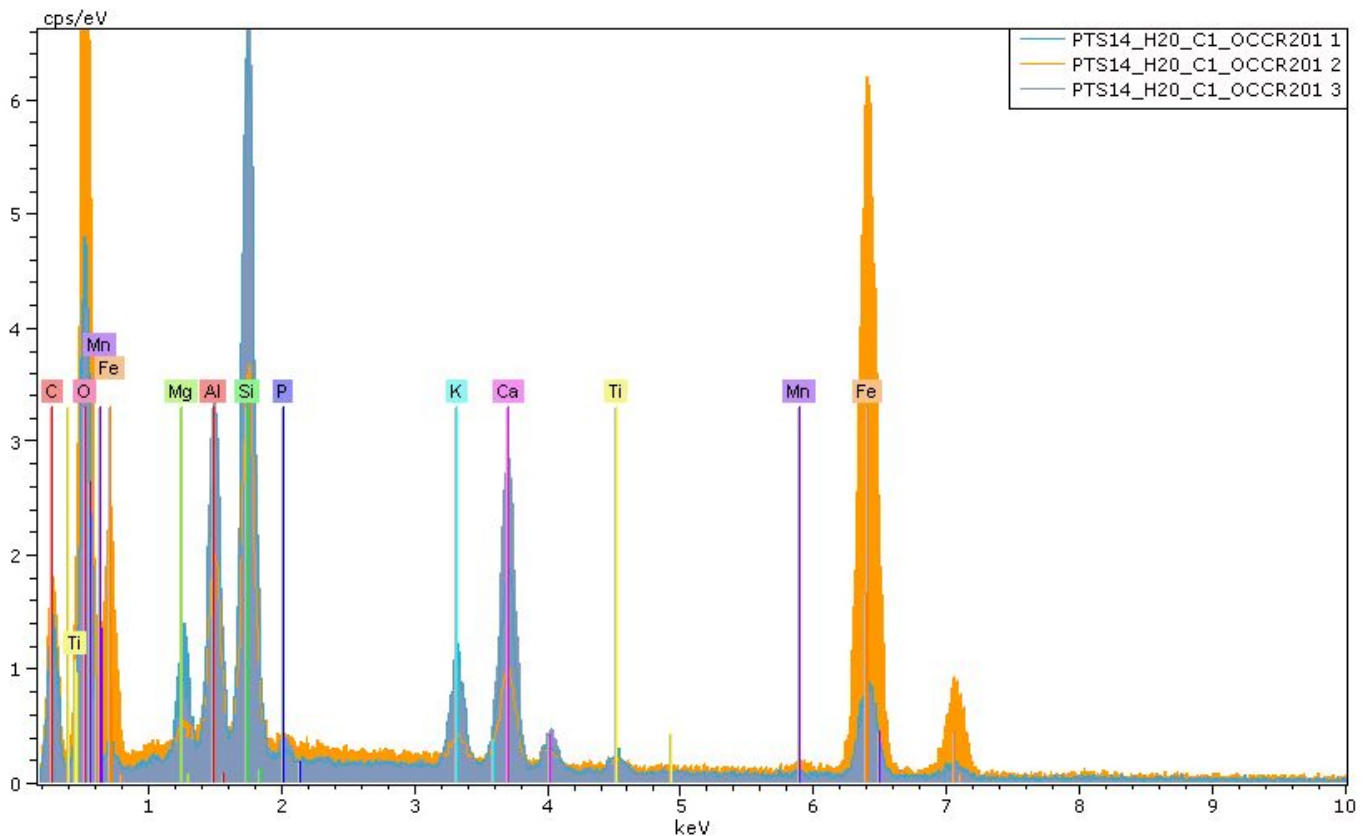


Fig. 7.18 : Spectres EDS effectués sur les grains de quartz, OCR 201

### Le faciès 7

**PTS14\_G23\_C1\_OCR212** a été prélevé de quelques grains déposés sur un scotch carbone, il a également été introduit entier posé sur un scotch cuivre sans métallisation dans le MEB afin d'observer les inclusions vertes.

Le micro-prélèvement sur scotch carbone révèle un faciès en petites plaquettes agglomérées de l'ordre du micron (Fig. 7.19). L'analyse EDS globale révèle une composition homogène faite d'aluminosilicates avec une forte teneur en fer ajouté de potassium et de calcium (Fig. 7.19).

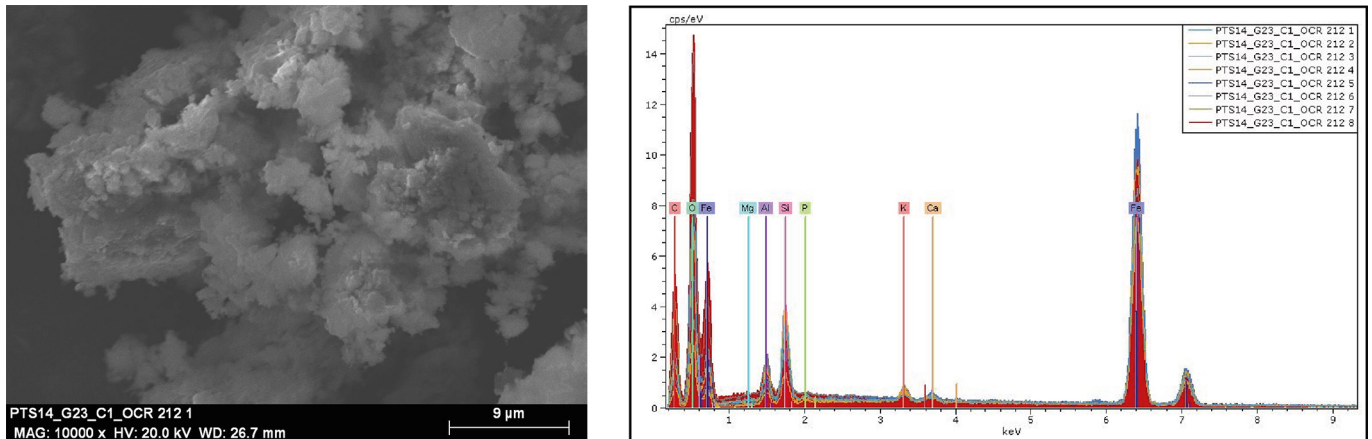


Fig. 7.19 : Images BSE des grains de OCR 212 et spectres EDS associés

L'observation de l'objet massif en mode BSE met très clairement en évidence les contrastes chimiques en surface liée à une différence de morphologie (Fig. 7.20), observée sous loupe binoculaire.

L'analyse EDS montre une composition dominée par l'oxyde de fer présent à plus de 90%. La forme noire sur le haut de l'échantillon est riche en carbone et constitue un artefact d'analyse. En effet il s'agit d'un résidu de scotch carbone employé pour une autre analyse.

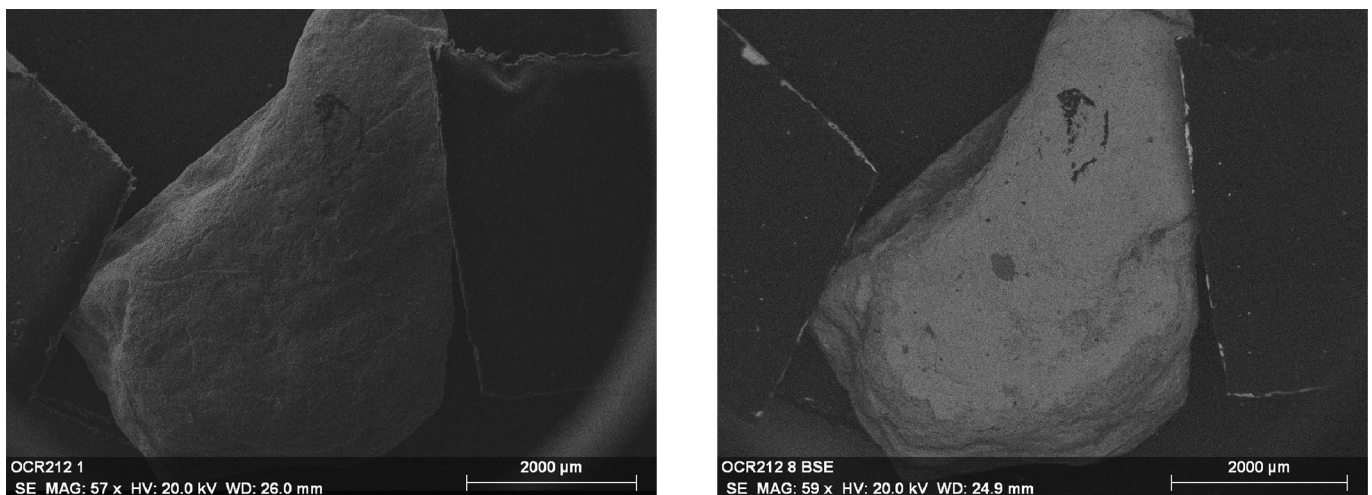


Fig. 7.20 : Image en mode SE (à gauche) et BSE (à droite) de OCR 212

L'inclusion verte observée sous loupe binoculaire apparaît plus sombre en mode BSE. En comparaison de la matrice elle est beaucoup moins riche en fer.

### Le faciès 8

Quelques grains de matière colorante ont été prélevés sur les trois écailles de parois puis disposés sur un scotch carbone avant d'être métallisés. L'observation au MEB a mis en évidence plusieurs faciès distincts :

- des agglomérats de grains et plaquettes de différentes tailles : de 10  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ , fixés sur une surface plus compacte à la granulométrie plus fine qui forme de petits amas. Des filaments de calcite se superposent à cette organisation (Fig. 7.21)

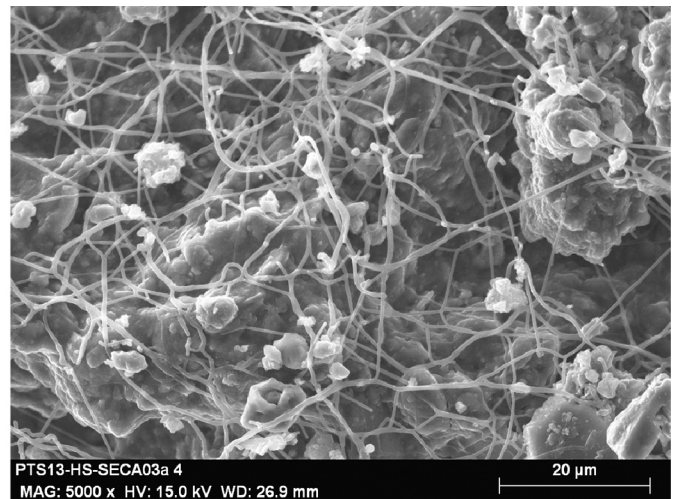
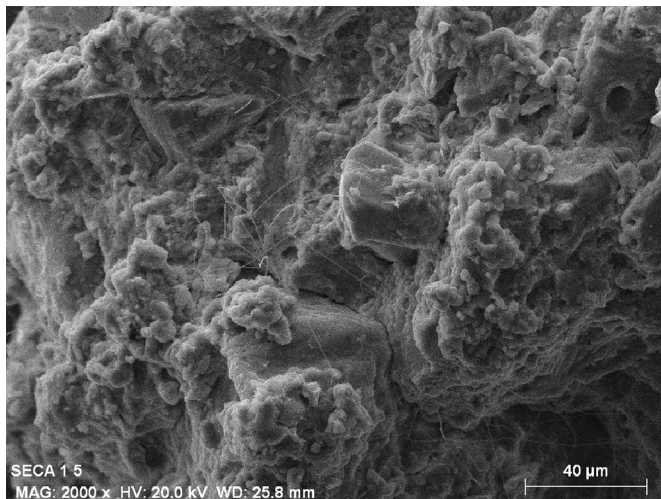


Fig. 7.21 : Images en mode SE des faciès présentés par les écailles de parois colorées

- des dépôts de grains très fins de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , dans les anfractuosités de la surface bien cristallisée sous forme de plaquettes (Fig. 7.22).

Les analyses EDS montrent pour une forte influence de la matrice calcaire une faible teneur en fer associée avec des aluminosilicates pour SECA 3. Ainsi que la présence de sodium, magnésium, soufre, phosphore et potassium en plus faible quantité.

Localement des grains très fins sont identifiés comme des oxydes de fer associés à des oxydes de manganèse notamment sur l'échantillon de SECA 02.

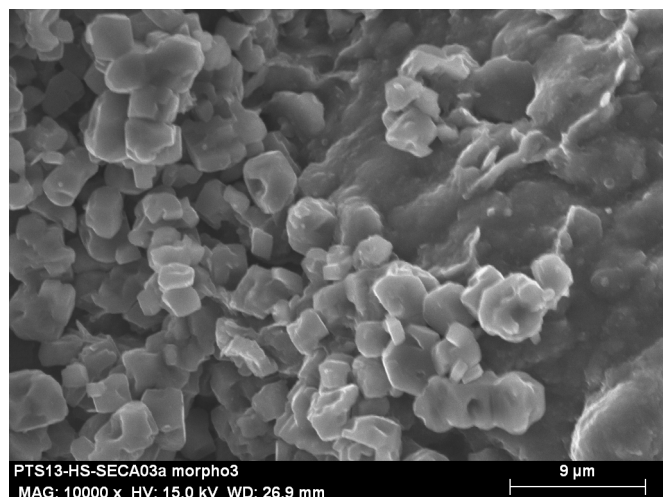


Fig. 7.22 : Image en mode SE de la morphologie très bien cristallisée observée (Photo : C. Chanteraud).

### Ocre de prospections

Les objets géologiques qui n'ont pas été pris en compte dans le tableau de faciès ont néanmoins été analysés (OCR PRSOP, et échantillons de sédiment). Une pastille a été réalisée avec un prélèvement du fragment de prospection, elle a été examinée métallisée.

Cet échantillon présente un faciès en plaquettes de l'ordre de 10 µm et avec des grains de taille inférieure ou égale à 1 µm agglomérés (Fig. 7.23).

L'analyse globale montre que l'échantillon est composé d'aluminosilicates de type 1 : 1 avec une faible teneur en oxyde de fer. Le mode BSE permet des analyses ponctuelles qui révèlent localement la présence de grains plus clairs qui sont des oxydes de baryum, des oxydes de fer, du chrome associé à l'oxyde de fer.

Encore une fois l'analyse ne permet pas d'associer les aluminosilicates et la concentration en oxydes de fer, ceux-ci se présentent sous la forme de grains assez petits pour être difficilement identifiables au MEB.

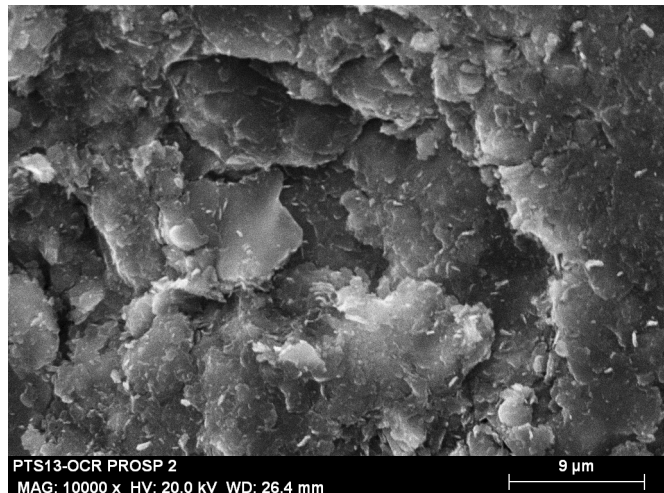


Fig. 7.23 – Image en mode SE de la morphologie observée sur OCR PROSP (Photo : C. Chanteraud).

### Les sédiments

Les échantillons de sédiments provenant des différentes couches archéologiques ont été observés de la même manière que l'échantillon de prospection c'est-à-dire sous forme de pastilles métallisées.

Un faciès de fines plaquettes compactées de taille inférieure à 10 µm a ainsi pu être observé (Fig. 7.24).

L'analyse EDS montre une composition globale faite d'aluminosilicates, de calcium, de quartz, et d'oxyde de fer. Localement on observe grâce au mode

BSE des inclusions de plus ou moins grande taille, celle-ci sont de trois types : oxydes de titane associés à des oxydes de fer et chrome pour les plus petites de l'ordre 10 µm, des aluminosilicates de type 1 : 2 associés de phosphore en forte teneur (Fig. 7.25).

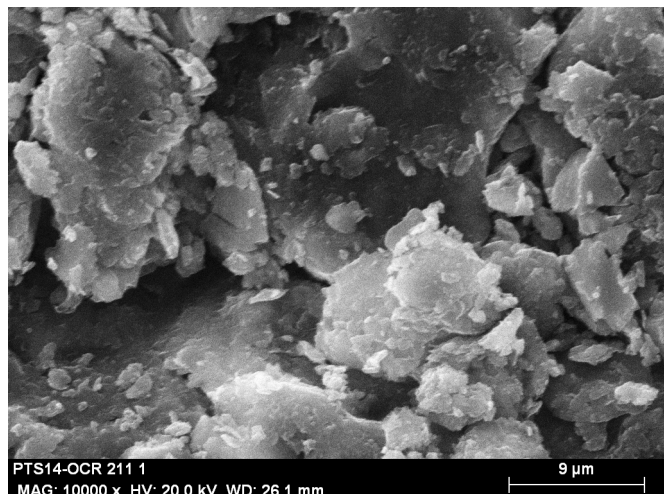


Fig. 7.24 : Image en mode SE de la morphologie du sédiment (Photo : C. Chanteraud).

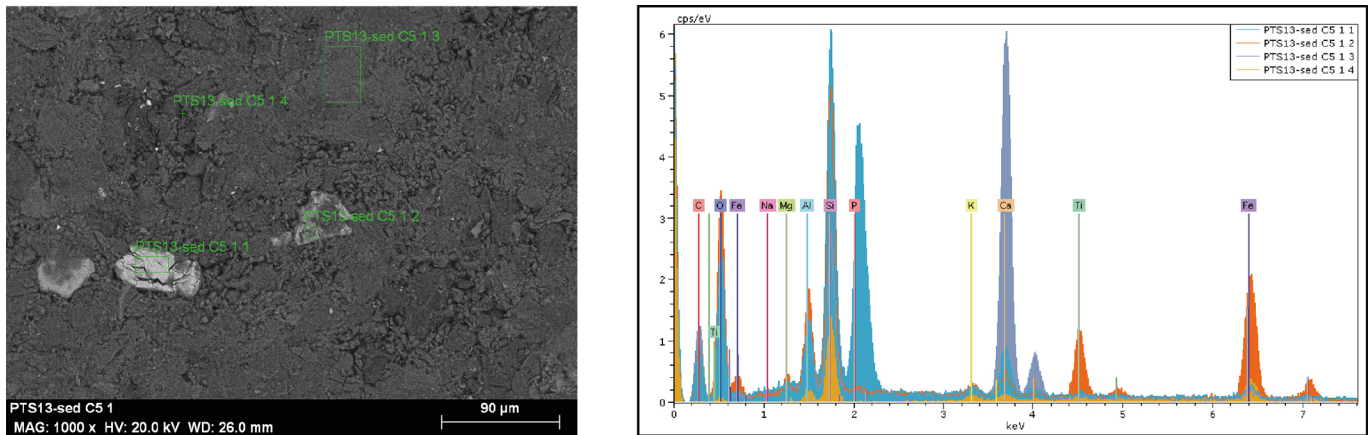


Fig. 7.25 : Image en BSE (à gauche) des pastilles de sédiments associée aux spectres EDS correspondant.

Les analyses et observations en microscopie électronique ont permis de mettre en évidence la teneur en oxyde de fer dans l'ensemble des échantillons, celle-ci semble être induite par la présence de petits grains difficilement perceptibles dans la matrice. Le MEB montre ici une de ses limites dans l'étude des matières colorantes à base d'oxydes de fer. Il semble nécessaire d'observer à plus petites échelles ces grains riches en oxydes de fer afin de mieux comprendre leur morphologie.

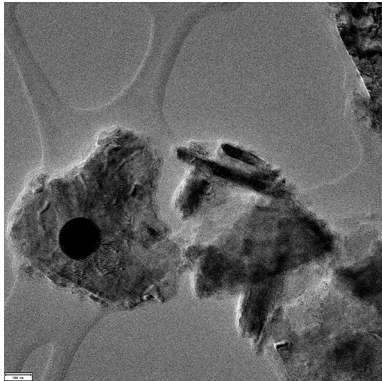
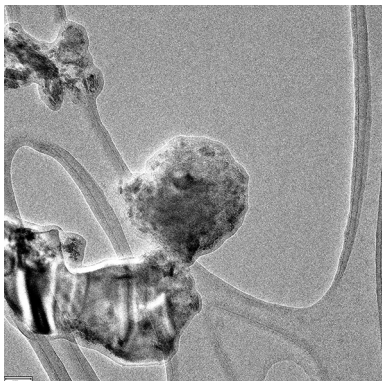
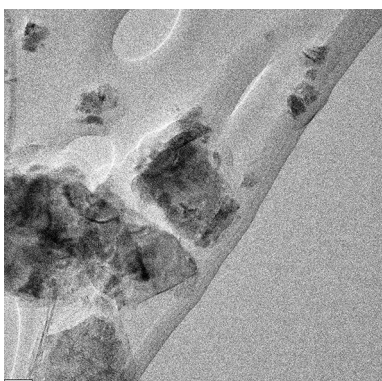
Localement et sur certains échantillons, notamment de sédiment, des éléments tel des oxydes de baryum ou de titane ont été observés.

L'influence de l'environnement et de la matrice est bien visible au travers des inclusions de grains de quartz, riche en calcium ou en aluminosilicates. Il est par ailleurs difficile de distinguer la part de la matrice, du sédiment et de la matière colorante dans le signal EDS.

### 7.6.3 Observation en microscopie électronique en transmission (MET)

Deux échantillons ont pu être observés avec cette technique, à savoir : **PTS14\_H20\_C1\_OCR201** et **PTS14\_G23\_C1\_OCR212**. Plusieurs faciès d'oxydes de fer ont pu être mis en évidence et leur structure a permis d'identifier les phases en présence.

Pour l'objet **PTS14\_H20\_C1\_OCR201** trois faciès ont été observés et identifiés, ils correspondent tous à l'hématite, oxyde de fer rouge. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

| Description                                                                 | Image en transmission                                                               | D (en Å)               | Phases identifiées                              |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|
| Structure polycristalline en baguette, très courante chez les oxydes de fer |   | 1,49 Å<br>ou<br>2,56 Å | Hématite (2, 1, 4)<br>ou<br>Hématite (1, 1, 0)  |
| Structure monocristalline de forme sphérique                                |  | 1,15 Å<br>ou<br>2,56 Å | Hématite (0, 2, 10)<br>ou<br>Hématite (1, 1, 0) |
| Structure polycristalline de particules très fines regroupées en amas       |  | 1,51 Å<br>ou<br>2,5 Å  | Hématite (2, 1, 4)<br>ou<br>Hématite (1, 1, 0)  |

Tab. 7.4 – Tableau résumé des résultats obtenus au MET sur OCR 201.

L'objet **PTS14\_G23\_C1\_OCR212** quant à lui ne présente qu'un seul type de faciès pour les oxydes de fer, deux types d'oxydes de fer sont présents : la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et/ou la maghémite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ce qui a été mis en évidence par la diffraction des électrons en MET. Le problème de ces deux phases est leur structure cristalline quasiment similaire et difficile à différencier. Du fait de l'aimantation de l'objet, et bien qu'elle n'ait pas été mise en évidence en diffraction des électrons en MET, la magnétite tout comme la maghémite peuvent être présentes. Les distances réticulaires obtenues sont comparées à la fiche JCPDS de référence de cette phase afin de vérifier si elle est présente. Dans tous les cas, les cristaux forment des amas qui produisent des clichés de diffraction correspondant à des objets polycristallins.

Un deuxième faciès est observé ; il s'agit d'amas de petits cristaux de calcite.

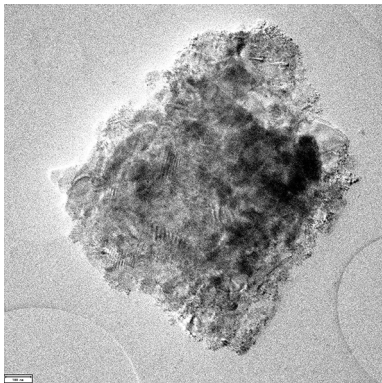
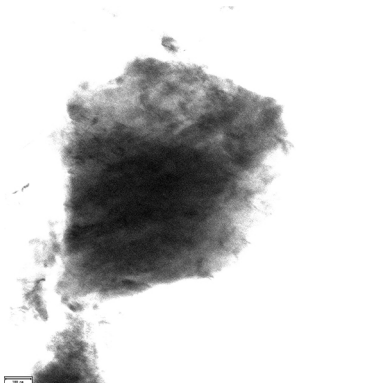
| Description                                     | Image en transmission                                                               | D (en Å) | Phases identifiées                                      |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------------|
| Amas de petits cristaux                         |   | 2,5 Å    | Hématite (1, 1, 0)<br><br>ou<br><br>Maghémite (3, 1, 1) |
| Amas mal défini de cristaux plus ou moins finis |  | 3,88 Å   | Calcite (0, 1, 2)                                       |

Tableau 7.5 – Tableau résumé des résultats obtenus au MET sur OCR 212

Les observations en microscopie électronique en transmission ont permis de mettre en évidence différentes morphologies de grains d'hématite caractéristiques d'un contexte de formation en milieu d'altération. La possible présence de maghémite et ou de magnétite a également été vérifiée qui peut être d'origine naturelle ou anthropique si elle résulte d'un traitement thermique d'une hématite. Néanmoins la présence de magnétite reste à confirmer par d'autres analyses structurales de type DRX avec recherche de phase par exemple.

### 7.6.4 Composition élémentaire

#### a) Analyse élémentaire en fluorescence X portable (en laboratoire et *in situ*)

Les résultats semi-quantitatifs de pXRF obtenus en configuration laboratoire et pistolet *in situ* sont présentés en annexe.

La pXRF présente de nombreuses contraintes. En effet les limites de détection, les conditions expérimentales, la morphologie des échantillons et la géométrie de l'appareil sont des paramètres qui limitent la maîtrise et la reproductibilité de la mesure ainsi que sa fiabilité. On le voit dans les tableaux de résultats pour lesquels la quantification est loin d'atteindre les 100%.

#### Sur les blocs en laboratoire

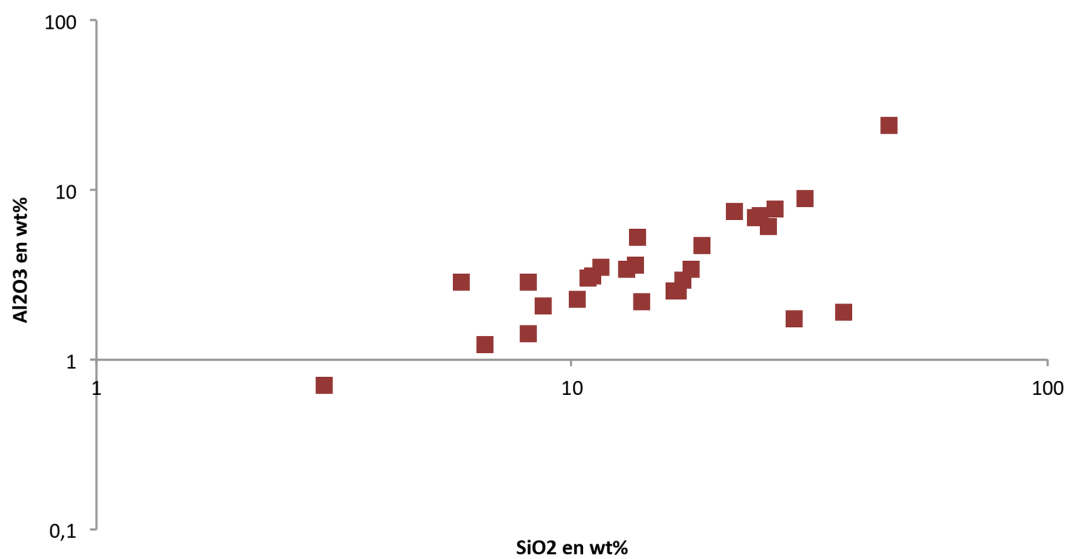


Fig. 7.26 : Graphique binaire du rapport  $Al_2O_3 / SiO_2$  non normalisé des objets analysés en pXRF, échelle log 10.

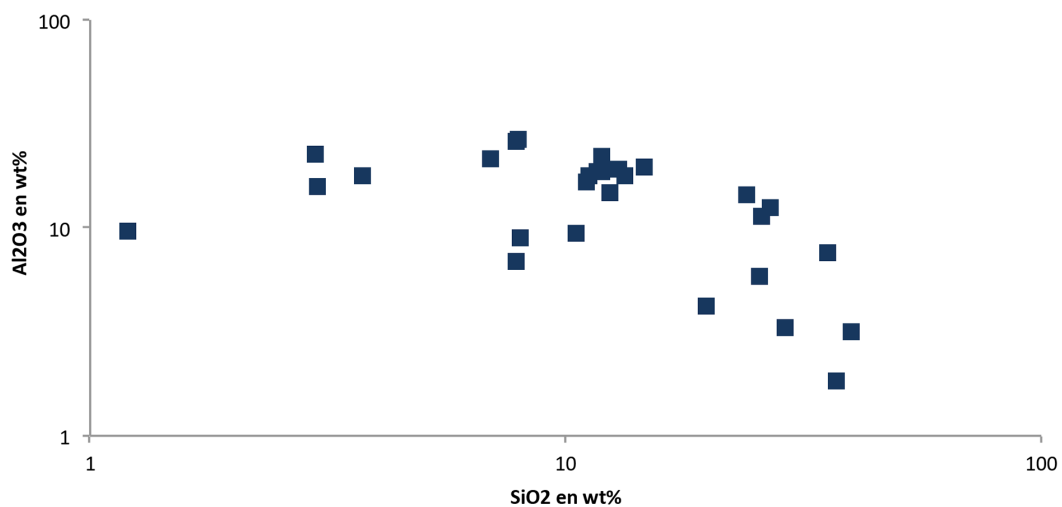


Fig. 7.27 : Graphique binaire du rapport  $Al_2O_3 / SiO_2$  normalisé des objets analysés en pXRF, échelle log 10.

On peut voir sur ces figures (Figures 26 et 27) le rapport Al/Si de l'ensemble des échantillons. Il met en évidence une corrélation entre l'aluminium et le silicium sur les données non-normalisées. Le graphique obtenu sur des données normalisées ne présente pas la même corrélation. Cette différence peut s'expliquer par la dispersion dans l'air de l'aluminium et du silicium, éléments légers, qui sont ainsi mal détectés par la XRF portable. Lors de la normalisation par la somme des éléments plus lourds et mieux détectés, le poids réel de ces deux éléments est modifié dans les compositions globales des surfaces analysées.

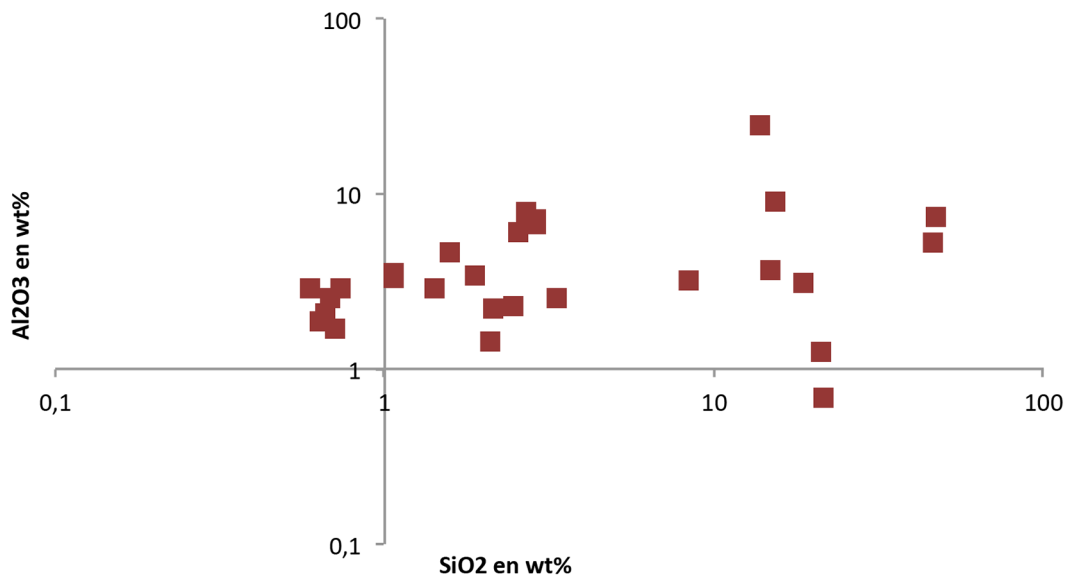


Fig. 7.28 : Graphique binaire du rapport  $Al_2O_3 / Fe_2O_3$  non normalisé des objets analysés en pXRF, échelle log 10.

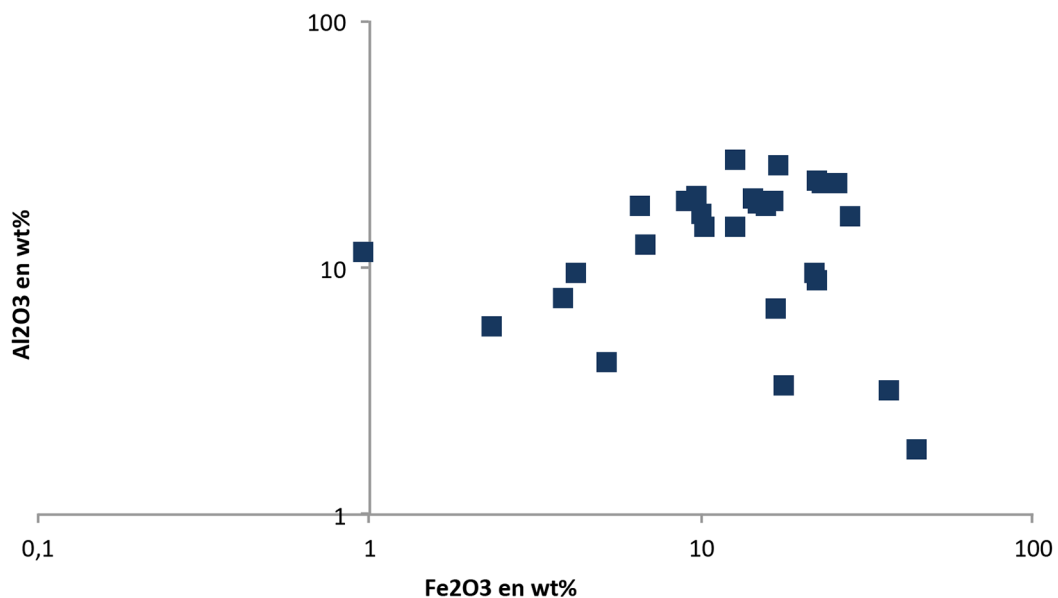


Fig. 7.29 : Graphique binaire du rapport  $Al_2O_3 / Fe_2O_3$  normalisé des objets analysés en pXRF, échelle log 10.

Au vu de cette difficulté, il semble important dans le cas d'éléments légers de ne pas normaliser la composition afin de ne pas biaiser l'importance des autres éléments. Cela est démontré par les figures 28 et 29, où la normalisation donne une importance factice à l'oxyde de fer. Les résultats en l'état ne sont donc pas exploitables ni sur des données normalisées ni sur des données brutes.

En laboratoire la pXRF ne présente pas d'intérêt du fait des autres méthodes disponibles. Son aspect portatif le destine donc plus à de l'analyse *in situ* et peut permettre éventuellement d'apporter une première analyse des parois ornées.

### Sur les analyses *in situ*

Bien consciente des limites de la méthode, des analyses pXRF ont donc été effectuées sur les parois de la grotte aux Points. Il s'est alors agi de pointer les peintures pariétales mais également la paroi nue à proximité des peintures.

Pour des raisons de conservation l'acquisition des mesures *in situ* a été faite sans contact avec les parois à une distance d'environ 5 mm de la surface à analyser, alors que les acquisitions de blancs de parois ont été réalisées en contact.

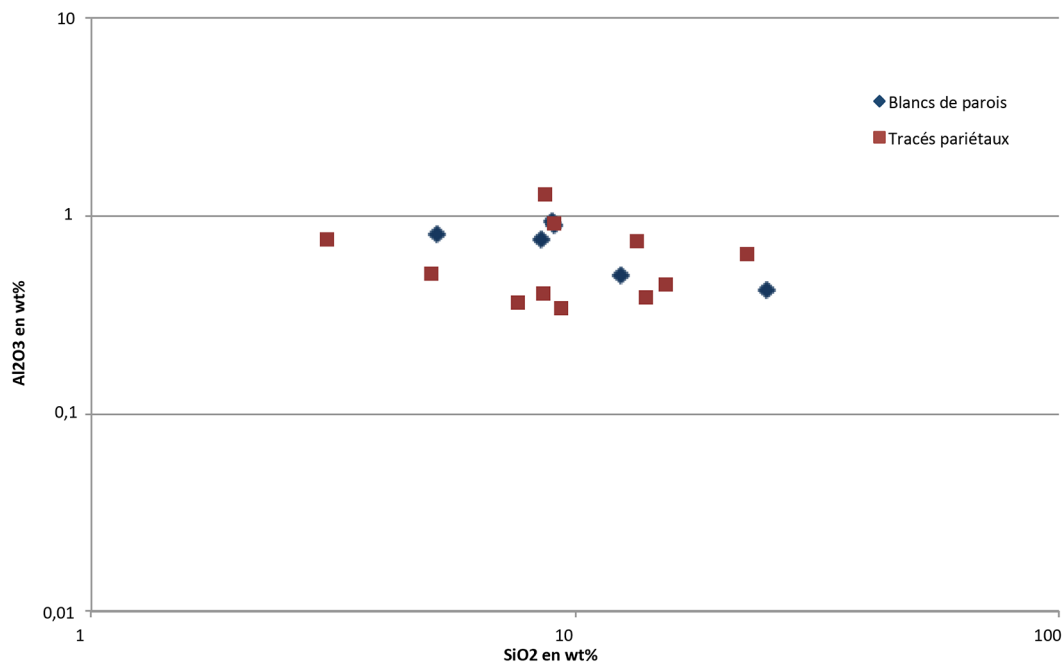


Fig. 7.30 : Graphique binaire du rapport  $Al_2O_3/SiO_2$  normalisé, échelle log 10.

La Fig. 7.30 met en évidence le rapport Al/Si des blancs de parois et des peintures pariétales. Ces deux éléments ne semblent pas discriminant dans la composition élémentaire des matières colorantes, que ce soit avec une transformation des données ou non.

Au vu de la nature supposée des matières colorantes et des limites de la pXRF, exposées plus haut, une normalisation par le fer du rapport Al/Si a été effectuée (Fig. 7.31).

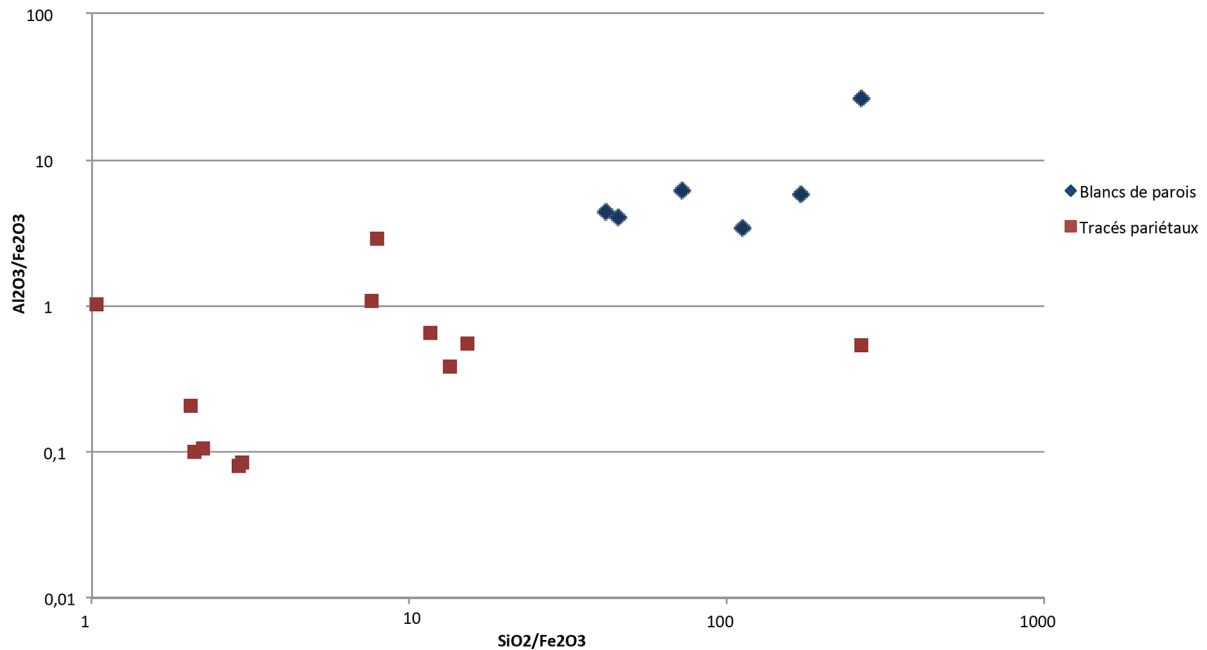


Fig. 7.31 : Graphique binaire du rapport  $Al_2O_3/SiO_2$  normalisé par  $Fe_2O_3$ , échelle log 10.

Il en ressort la mise en évidence de la contribution plus importante des aluminosilicates dans le substrat rocheux. Ce résultat semble cohérent car les deux séries de données : blancs de parois et peintures pariétales, se distinguent bien.

Au vu des limites rencontrées, l'analyse des données de pXRF ne permettra cependant pas d'aller plus loin. En effet, dans les conditions particulières dans lesquelles l'expérience a été menée (sans contact avec la paroi) un biais statistique est introduit par le mauvais taux de comptage du détecteur. Les rayonnements issus de l'excitation de la matière sont partiellement absorbés par la lame d'air présente entre la paroi et le détecteur. Malgré tout la pXRF apporte quelques éléments de réponse dans le cas d'analyse *in situ*, notamment sur la présence ou l'absence des éléments tels les oxydes de fer. Néanmoins aucune donnée quantitative ne peut être exploitée.

Les résultats obtenus avec la XRF portable ne semblent pas justifier le temps, l'énergie et les démarches de traitement qu'elle nécessite pour le moment. Ainsi malgré les quelques études couplant les méthodes pXRF et DRX pour l'analyse des pigments pariétaux noirs à base d'oxyde de manganèse, tels que ceux de Rouffignac (Beck et al, MADAPCA 2014) un manque méthodologique important persiste (M. S. Shackley, 2012). Il semble que les analyses morphologique et structurale soient les meilleures méthodes afin de caractériser les pigments rouges à base d'oxyde de fer. L'étude d'un micro-prélèvement de paroi montre bien l'interpénétration du substrat et du pigment (Hoerlé, 2014 pp 163-169) ne permettant pas l'isolement du signal de la paroi ce qui complique considérablement le travail de caractérisation du pigment. Pour intercomparaison l'aspect structural et morphologique semble apporter plus d'éléments discriminants que l'analyse de la composition élémentaire.

La composition chimique si elle n'est associée à une valeur quantitative fiable ne semble pas avoir de valeur dans la comparaison d'oxyde de fer.

En l'état le recours aux prélèvements reste la meilleure solution pour avoir des résultats fiables quant à la caractérisation chimique des matières colorantes employées dans l'art pariétal de la Grotte aux Points.

*c) Analyse XRF Core Scanner*

Cette méthode d'analyse a permis d'obtenir des données élémentaires globales sur les surfaces des échantillons, les tableaux de résultats sont donnés en annexes. Elle a surtout permis de faire des profils avec un pas de 2 mm sur les surfaces colorées de deux échantillons. Il s'agit d'analyser la surface des blocs présentant une tache point par point afin d'obtenir des données compositionnelles en fonction de la position sur la surface. Ainsi on peut restituer le signal de la tache sur le substrat à la surface du bloc. La XRF Core Scanner a également permis d'obtenir des mesures moyennes de surface d'autres échantillons.

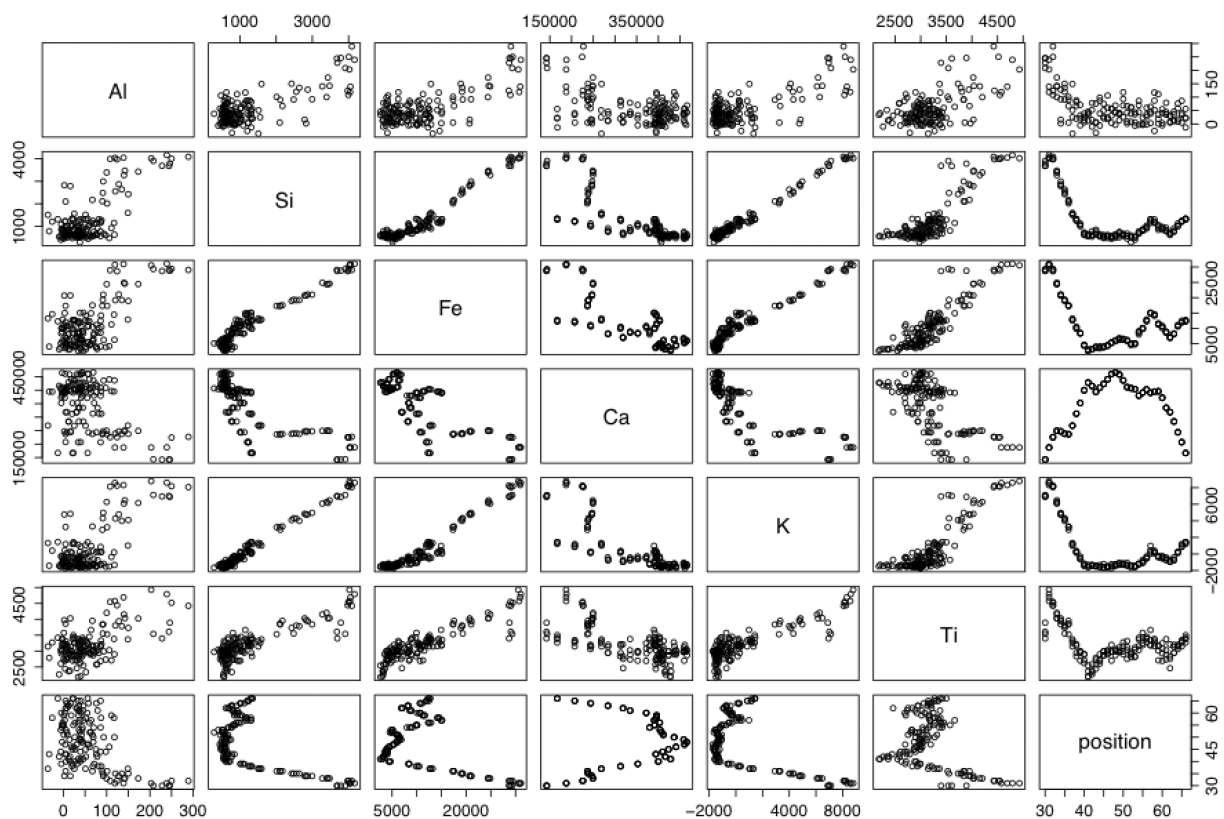


Fig. 7.32 : Ensemble des graphiques binaires traduisant les relations entre les éléments dans le profil de surface de OCR 01. Dernière colonne : variation de l'élément en fonction de la position du détecteur à la surface de l'objet.

Les conditions de détection sont bien mieux maîtrisées avec un Core Scanner (destiné à l'origine à scanner des carottes de sédiment) que sur la pXRF. Pourtant l'aluminium présente une mauvaise reproductibilité de mesure sur un même point. On le voit notamment sur la Fig. 7.32 où les données relatives à l'aluminium sont relativement dispersées et mal corrélées au silicium. Cette dérive peut être issue de la morphologie des échantillons. En effet le Core Scanner est un outil adapté pour la mesure sur surface plane et souple sur laquelle le détecteur se positionne parfaitement. Les échantillons qui ont été analysés bien que plans présentent des irrégularités de surface qui peuvent fausser la détection.

### c) Analyse sous faisceau d'ions : PIXE

L'analyse par faisceau d'ion a été employée ici dans le but de caractériser plus précisément la composition élémentaire des objets archéologiques. Elle a permis d'obtenir des données de composition chimique de haute résolution sur 18 échantillons (Tableau 2).

La question méthodologique essentielle est la représentativité des points d'analyses effectués. En effet les matières colorantes peuvent présenter une variation locale de composition chimique. Un seul point d'analyse jugé représentatif de l'ensemble de la matière colorante a été mesuré par blocs.

L'analyse PIXE fournit des spectres (Fig. 7.33) d'émission dont sont extraites les données élémentaires par extraction des aires sous les pics grâce au logiciel Goupix.

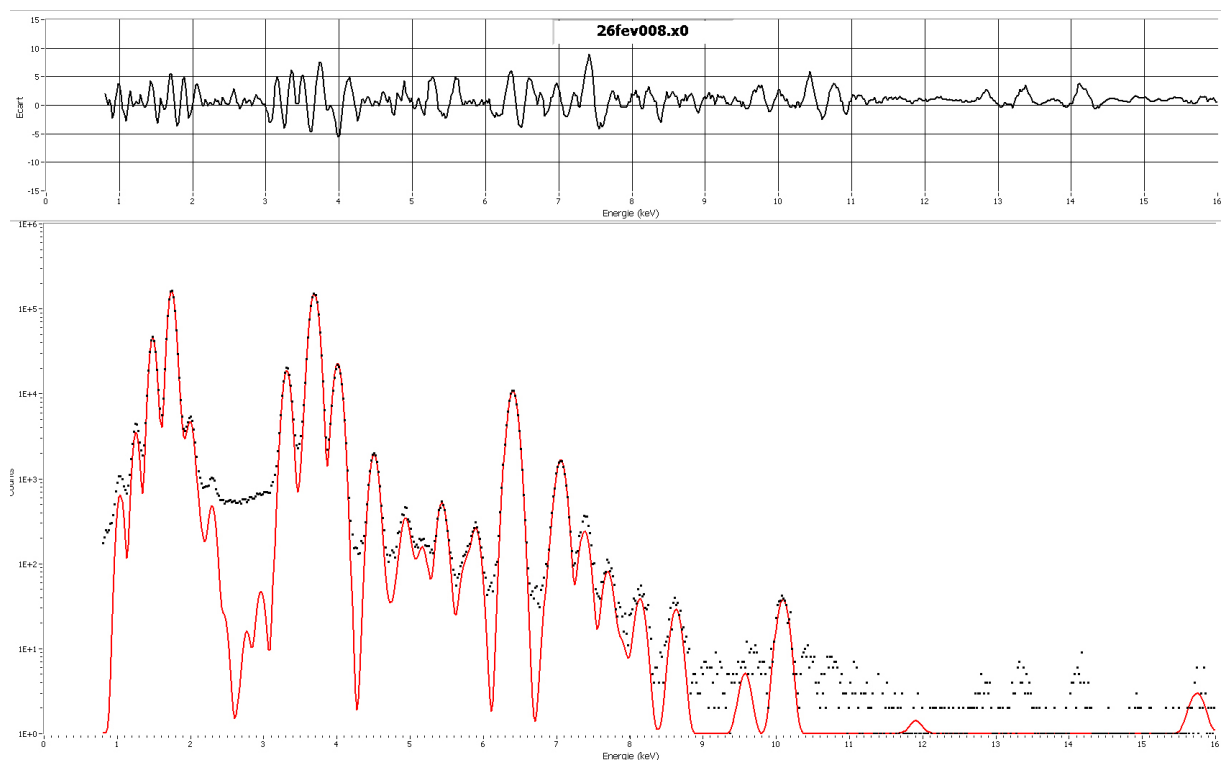


Fig. 7.33 : Spectre PIXE basse énergie obtenu sur l'échantillon OCR PROSP

Les données ont donc été traitées avec normalisation par la somme, et les objets ont tous été analysés dans les mêmes conditions. Les éléments chimiques présents en dessous des limites de détection n'ont pas été intégrés dans le traitement statistique.

Ainsi dans le but de caractériser les conditions de formation et les sources géologiques des matières colorantes de la Grotte aux Points deux types de graphiques ont été réalisés : d'une part un diagramme ternaire sur les éléments majeurs caractéristiques des cuirasses latéritiques Al – Si – Fe (Fig. 7.34) et d'autre part un second diagramme sur les éléments majeurs lié à l'environnement Al – Si – Ca (Fig. 7.34). De plus les données sur les éléments-traces ont été intégrées dans des diagrammes binaires de rapport d'éléments-traces sur le fer (Figures 35 et 36) afin de faire ressortir les éléments-traces susceptibles d'être les marqueurs d'une provenance géographique et/ou gîtologique.

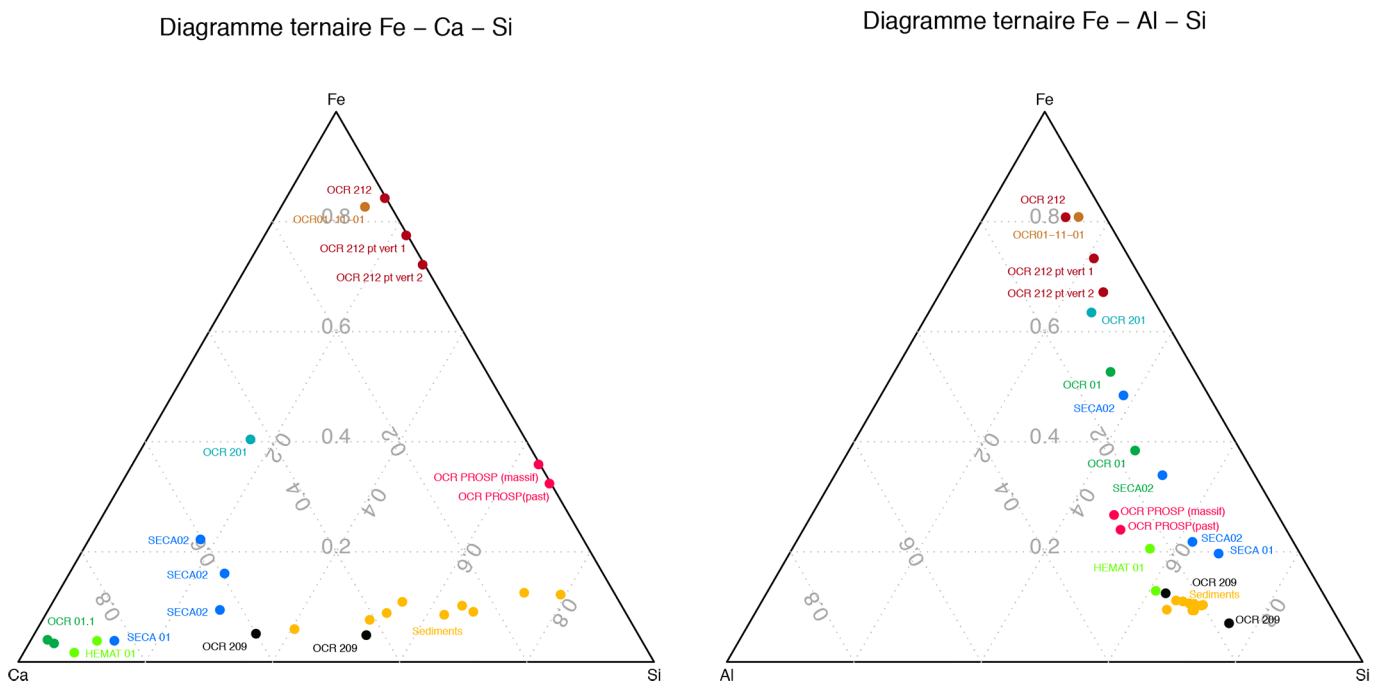


Fig. 7.34 : Diagrammes ternaires réalisés avec les données PIXE de Al-Si-Fe (à gauche) et Fe-Si-Ca (à droite).

Le premier diagramme ternaire met en évidence une composition chimique dominée par le fer et le silicium en majeur avec l'aluminium en élément mineur. Le profil de diagramme est caractéristique des cuirasses latéritiques (Fig. 7.36). Le second diagramme ternaire ne montre pas de corrélation des échantillons par rapport au calcium, celui-ci relève de l'influence du substrat et de l'environnement sédimentaire puisque l'on retrouve les blocs calcaires bien isolés sur l'axe du calcium comme OCR 01 et les fragments supposés purs très chargés en fer avec peu de calcium (exemple de OCR 212).

Les rapports éléments traces / fer viennent corroborer l'hypothèse d'une origine de cuirasse latéritique pour ces échantillons. En effet, le chrome (Fig. 7.35), le vanadium (Fig. 7.36),

titane et le zirconium sont les éléments-traces spécifiques de ces cuirasses latéritiques. Le diagramme du chrome montre une bonne corrélation avec le fer pour le groupe d'objets archéologiques présentant du Cr, l'autre groupe identifiable sur le graphique n'en possède pas du tout.

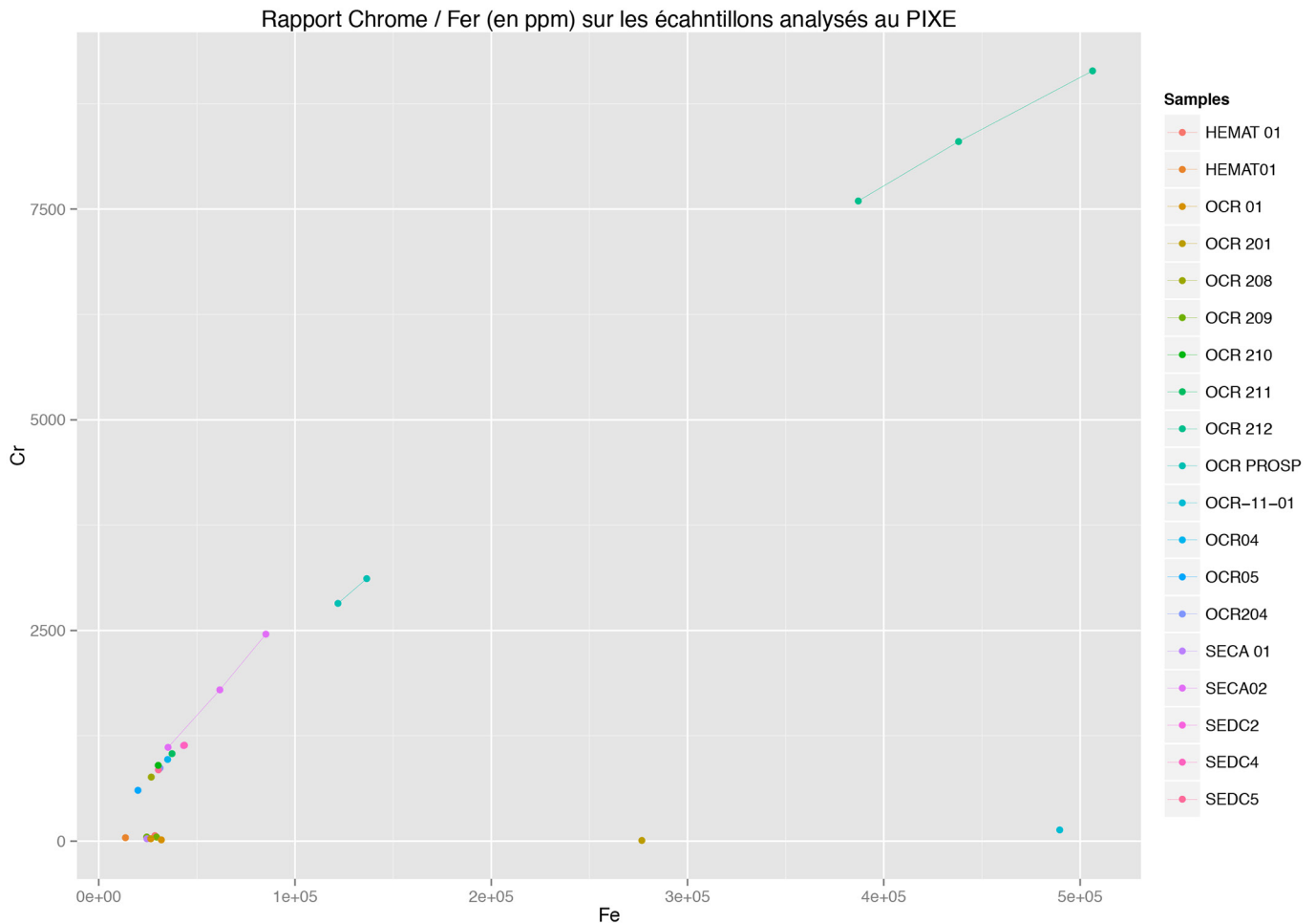


Fig. 7.35 : Diagramme binaire du rapport Chrome sur Fer, les lignes relient les différentes analyses PIXE d'un même objet. Les données sont en ppm et les axes en log 10

Le vanadium montre également une bonne corrélation avec le fer avec néanmoins deux tendances pour le corpus d'échantillons. Cela est moins évident pour les autres éléments Ti et Zr où des échantillons semblent former des groupes pour lesquels les éléments-traces se corrélaient bien avec le fer, alors que d'autres semblent s'isoler : il s'agit toujours de OCR 212, SECA 2, OCR 11-01 et OCR PROSP. Cela pourrait être le signe d'une origine différente de ces échantillons.

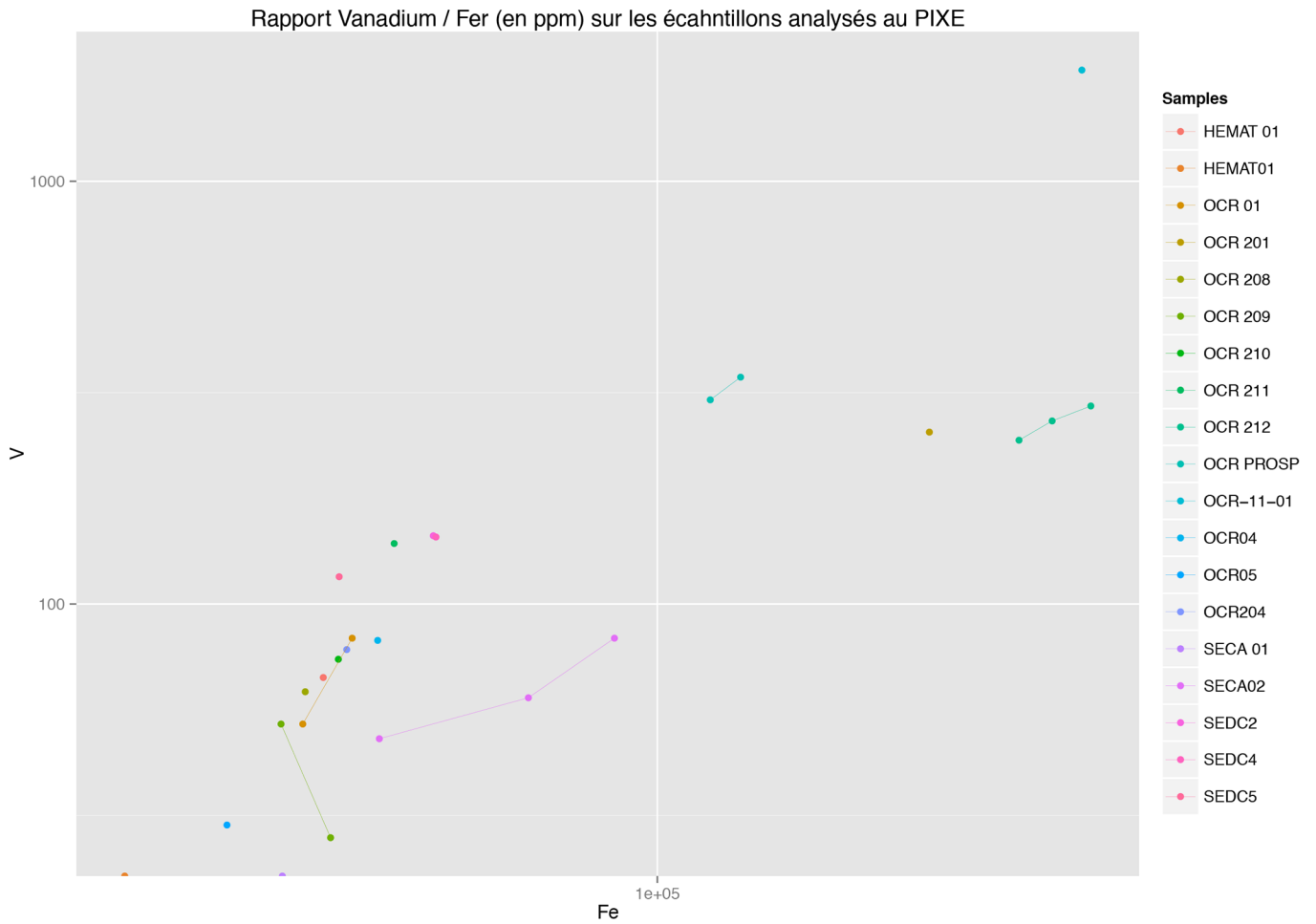


Fig. 7.36 : Digramme binaire du rapport Vanadium sur Fer, les lignes relient les différentes analyses PIXE d'un même objet. Les données sont en ppm et les axes en log 10

Le rubidium semble lui aussi présenter une corrélation linéaire avec le fer pour plusieurs objets ce qui va à l'encontre de la composition en éléments-traces des cuirasses latéritiques. En effet celles-ci sont caractérisées par les éléments-traces Cr, Zr, V, et Ti, tandis que tous les autres éléments sont marqueurs d'autres types de formations géologiques.

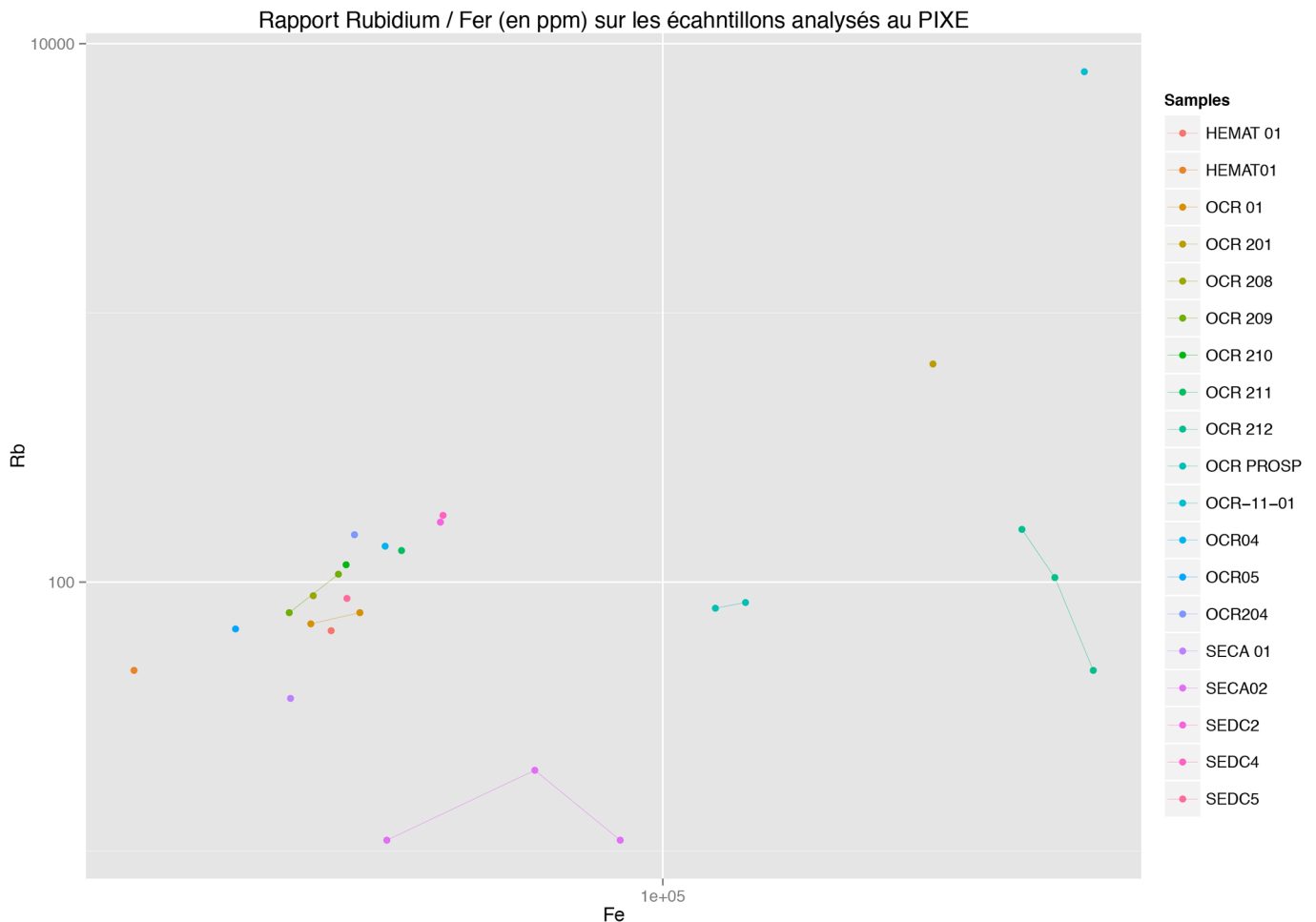


Fig. 7.37 : Digramme binaire du rapport Rubidium sur Fer, les lignes relient les différentes analyses PIXE d'un même objet. Les données sont en ppm et les axes en log 10.

Les données élémentaires mettent en évidence une composition à plus de 95% en Fe, Al et Si qui sont une des caractéristiques des cuirasses latéritiques. On peut ainsi proposer ces cuirasses comme sources probable de provenance des matériaux colorants, d'autant plus que l'Ardèche présentait ces couches de surface riche en fer que large partie de son territoire. Néanmoins il est difficile d'écarter d'autre provenance en raison de l'influence du sédiment sur les analyses PIXE. En effet il s'agit ici d'une analyse de surface de haute résolution qui parvient plus que probablement à détecter les traces de sédiment à la surface de l'objet. L'étude des processus post dépositionnel permettrait d'expliquer la présence de fer dans le sédiment et donc de définir si le fer détecté à la surface des échantillons est issu du sédiment de la grotte où bien propre à l'objet archéologique. D'autre part des analyses sur des microprélèvements sur les objets permettraient de mieux isolé le signal du fer contenu dans les ocres et ainsi de mieux identifier l'origine géologique des blocs colorants.

## 7.7 Discussion

Quelles sont les caractéristiques physico-chimiques, morphologiques, minéralogiques, etc. des objets archéologiques recueillis au cours des recherches ? Peut-on dégager des similarités entre les différentes entités étudiées en comparant leurs caractéristiques ? La stratégie d'observation et d'analyse mise en œuvre s'est-elle révélée pertinente, et sinon comment la développer ? Et enfin, au terme de ces analyses, dispose-t-on de nouveaux éléments de discussion entrant en ligne de compte lors de l'attribution chronologique des figures rupestres de la Grotte aux Points, et si oui lesquels ? C'est l'ensemble de ces questions qui a dirigé l'interprétation, la discussion et la critique des résultats obtenus tout au long des quatre mois d'étude et dont il est fait un bilan ci-dessous.

Cela dit, si les recherches menées au cours de ces quatre mois de Master 2 auront permis d'initier l'étude des matières colorantes présentes à la Grotte aux Points, il serait de trop de les croire suffisantes à dégager des conclusions définitives en ce qui concerne l'étude des matières colorantes de la Grotte aux Points. Même si les différentes données acquises permettent d'ores et déjà de discuter tant de la méthodologie, de ses limites, de ses avantages, et des axes à développer afin de l'optimiser ; que de certains résultats eux-mêmes.

### 7.7.1 *Les caractéristiques des objets archéologiques*

#### *a) Les blocs « colorés »*

Ces blocs présentent quatre faciès macroscopiques différents, qui se distinguent essentiellement par leur matrice (blanche ou grise), par la présence de calcification (encroûtement de surface et/ou calcification nodulaire) et par leur couleur : de jaune rouge à rouge sombre.

La morphologie microscopique présente, pour tous les échantillons, des tâches colorées, des plaquettes et des grains très fins de l'ordre de 10 $\mu$ m. L'analyse élémentaire (EDS) en microscopie électronique a permis de mettre en évidence une matrice d'aluminosilicates à laquelle les oxydes de fer sont associés. Elle met également en évidence la présence de grains émoussés de SiO<sub>2</sub> (quartz). L'analyse chimique n'a pas permis de distinguer les deux phases en raison de la taille très fine des grains d'oxyde de fer. Seule l'observation morphologique permet de distinguer les argiles en plaquettes des oxydes de fer en grain.

Au vu de ces résultats on peut définir cette coloration rouge comme une ocre. D'un point de vue archéologique l'ocre est souvent défini comme un composé à base d'oxydes de fer : l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la goethite FeOOH, mélangés à des aluminosilicates. Sa couleur la plus commune est le rouge vif, mais elle peut prendre des tons allant du violet sombre au jaune clair. (Popelka-Filcoff et al, 2007, pp 1).

Elle peut également être définie d'un point de vue géologique ; dans ce cas français et anglo-saxons donnent deux définitions possibles. En Français l'ocre est une roche particulière résultant de l'altération en milieu continental d'un grès glauconieux d'origine marine sous

l'action d'un climat chaud et humide qui se traduit par l'association d'oxyde de fer et d'argiles (Foucault et Raoult, 2010). Pour les anglophones, l'ocre est une altérite continentale, donc une roche formée suite à l'altération d'une roche mère, en milieu continental durant une phase climatique chaude et humide (H. Salomon, 2009, pp 52)

Dans notre cas l'association d'oxydes de fer avec des aluminosilicates correspond bien à la description géologique de l'ocre. D'autre part la présence de grains de quartz pourrait être le fruit d'une préparation des matériaux colorants difficile à mettre en évidence à ce stade. Il reste également à faire la différence entre ce qui relève des matières colorantes et ce qui appartient au sédiment qui recouvre l'ensemble des objets archéologiques.

Un autre point qu'il semble important de discuter est la présence de calcite qui se présente tant sous la forme d'un encroûtement (OCR 101) que d'un voile marqueur d'une ligne d'immersion sur LITH 49 et qui vient piéger une coloration rouge. Ces types de dépôts calciques sont caractéristiques d'une activité hydrologique (ici visiblement postérieure au dépôt des objets archéologiques dans la grotte (J. Monney, comm. pers.)) dans laquelle la calcite précipite dans le milieu environnant, à la faveur d'un pH basique.

#### *b) Blocs colorants purs*

Ces petits blocs, présentent deux faciès différents : un massif sans encroûtement avec des reflets métalliques et une propriété magnétique (OCR 212) et un massif avec un encroûtement de calcite en surface relativement important (OCR 201). Dans leur cas aucune trace de sédiment ne subsistait à leur surface, ce qui peut dans une certaine mesure permettre de s'affranchir un peu mieux de l'influence du sédiment.

Les observations en microscopie électronique ont montré, pour ces objets, des morphologies microscopiques extrêmement fines de l'ordre de 5µm faites de plaquettes et de grains compactés. L'analyse EDS a mis en évidence une teneur en fer très élevée en association avec des aluminosilicates, des grains de SiO<sub>2</sub> (quartz) et du calcium (calcite) pour tous les échantillons. Les aluminosilicates et la calcite peuvent provenir du milieu environnant : sédiment et karst, ainsi que de l'encroûtement de calcite pour les objets qui en présentent. L'association avec le quartz peut également relever de l'influence de l'environnement dépositionnel, mais elle peut également relever d'une origine géologique. En effet certains grains de quartz peuvent résister à la météorisation de la roche-mère et se retrouver dans les produits de cette altération (Boschin et al, 2011).

Dans le cas de ces blocs, les oxydes de fer se présentent sous la forme de grains très fins difficilement observables au MEB. Le MET a alors permis d'observer les morphologies des cristaux et de caractériser les phases auxquels ils appartiennent. La présence de magnétite et/ou de maghémite à la structure cristalline très proche est mise en évidence pour OCR 212. Dans ce cas une analyse structurale en DRX ou en Raman serait nécessaire afin de confirmer et, le cas échéant, de distinguer ces deux phases. Pour OCR 201 la diffraction des électrons a permis d'identifier l'hématite comme étant l'oxyde de fer principal.

Les morphologies identifiées pour ces différents cristaux : baguettes, sphères et amas peuvent être caractéristiques d'un milieu de formation latéritique, provenance qui sera commentée plus largement dans la partie 3 de ce chapitre.

Le MET apporte des informations : structurales, morphologiques et élémentaires sur les cristaux présents dans les matériaux, néanmoins, en raison de la petite taille des surfaces analysées, la représentativité des cristaux observés par rapport à l'objet est discutable. Il est donc nécessaire de poursuivre les analyses MET sur un plus large corpus d'objets et de compléter ces informations par des analyses structurales complémentaires DRX ou Raman.

### *c) Ecailles ocrées*

Elles ont montré un faciès commun aux trois, il s'agit de blocs de calcaire détachés de la paroi présentant des surfaces ocrées pulvérulentes. Les descriptions macroscopiques de ces trois échantillons correspondent au faciès du calcaire de la grotte, à savoir un calcaire de type Urgonien présentant des inclusions de rudistes sous formes d'aspérités circulaires que l'on peut notamment voir sur l'écaille S-ECA 3.

Sur le plan de la morphologie microscopique des matériaux colorants on observe des agglomérats de grains allant de 10  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$  sur une surface plus compacte, ainsi que des grains de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$  déposés sur des surface bien cristallisées.

Sur le plan de la chimie, les écailles de paroi montrent une forte influence du support, avec des matières colorantes à base d'oxydes de fer à grain très fin, associés localement à des oxydes de manganèse. Les interprétations des résultats sur la composition des matières colorantes picturales sont probablement plus intéressantes du point de vue de la méthodologie que de leurs données proprement dites. En effet les analyses en pXRF ont ici largement démontrés leurs limites, à savoir :

- des conditions d'analyse difficilement reproductibles dans le milieu de la grotte, et particulièrement sur les peintures pariétales.
- une détection très limitée sur les éléments légers : calcium, aluminium, silicium ; en raison de la lame d'air entre la paroi et le détecteur qui vient absorber les rayonnements émis.
- la pondération de la contribution des éléments mineurs dans le pigment (fer) par la forte teneur en calcium du support.

La caractérisation chimique des pigments directement sur leur support est donc limitée en grande partie par la présence du support, la pratique de prélèvements et/ou l'emploi de techniques mieux adaptées (DRX, MET, PIXE) sont indispensables pour fournir une caractérisation plus précise de ce type de matières colorantes.

*d) Les parois ornées*

La mission de terrain effectuée en mars 2015 a permis une observation plus fine des parois ornées. Les peintures présentent une couleur rouge sombre et une texture fine et poudreuse dans la majorité des cas, mais localement des variations de couleurs et de textures sont visibles. Ainsi les matières employées pour peindre les bouquetins sont rouge sombre avec une texture qui semble grasse et la couche appliquée relativement épaisse. Pour les points-paumes et les grands signes bilobés, les rouges sont plus clairs les couches plus fines et plus pulvérulentes. Mais peut-être que ce constat n'est dû qu'au support rocheux lequel semble également présenter des morphologies en surface très différentes d'un endroit à un autre. On observe également des efflorescences de calcite sur certains ornements (Fig. 7.37) qui restent cependant très ponctuelles et localisées.



*Fig. 7.38 – Point-paume de la galerie aux points couleur rouge clair à texture pulvérulente (Photo : Claire Chanteraud)*

### **7.7.2 Intercomparaison**

#### *a) Entre les différents blocs*

A l'échelle macroscopique l'encroûtement de calcite est retrouvé sur plusieurs échantillons appartenant à différents faciès. Ces gangues de calcite observées sur deux blocs, OCR-11-01 et OCR-201 provenant respectivement du « talus » d'entrée et de la « stratigraphie percée », posent donc la question d'une activité hydrologique dans les couches archéologiques dans différents secteurs de la grotte postérieurement à leur mise en place. Il semble que sur ce point seul l'étude des processus post-dépositionnels puissent apporter des réponses qui permettraient de valider ou non la formation d'un encroûtement de calcite et comprendre l'état actuel des objets retrouvés en fouille. Si cet encroûtement s'est effectivement formé dans les couches archéologiques, il pourrait être porteurs d'informations chronologiques et sa datation constituer un *terminus ante quem* quant à l'apport de ces matériaux dans la grotte au Paléolithique supérieur.

L'observation des morphologies microscopiques met en évidence des similarités entre les différentes matières colorantes, en effet dans la totalité des cas on retrouve des morphologies en plaquettes et grains fins de taille inférieure ou égale à 10 µm, que l'analyse EDS attribue à des aluminosilicates associés à des oxydes de fer. D'autre part des grains de quartz sont retrouvés dans tous les échantillons. La possibilité de la préparation d'un mélange colorant par broyage (faible taille des grains) et par ajout d'une charge (grains de quartz) n'est pas exclue, néanmoins il est très difficile d'isoler le signal du sédiment que ce soit aussi bien sur le plan morphologique qu'élémentaire.

#### *b) Entre les parois et les écailles ocrées*

D'un point de vue général, les couleurs que présentent les écailles ainsi que les textures des faces colorées concordent avec celles observées sur les parois. Par ailleurs, les développements de calcite en filament observés localement sur les écailles permettent de supposer le début d'une efflorescence sur la paroi laquelle a probablement été stoppée ou ralentie, après desquamation. En effet, ces filaments et ces efflorescences de calcite n'ont été observés que sur les écailles de paroi et jamais sur les morceaux de colorant bruts retrouvés par ailleurs en stratigraphie.

Les écailles de parois ont été découvertes parmi d'autres blocs au pied des « Grands Signes ». De plus l'un des grands signes a été diminué par desquamation tant dans sa partie latéral droite que gauche. Même si l'on ne peut exclure formellement qu'elles proviennent de figures totalement disparues depuis, il y a donc de fortes chances pour que l'une ou toutes les écailles retrouvées en pied de paroi proviennent de la partie manquante identifiée sur le grand signe. Une modélisation en 3D de la plus grosse écaille a été entreprise afin de tenter de la recoller virtuellement sur la paroi et de tester ainsi cette hypothèse.

*c) Entre tous les éléments colorés*

A l'échelle macroscopique tous les objets ne se ressemblent pas, malgré tout grâce aux différentes analyses et observations effectuées il est possible d'identifier des liens. Le premier se trouve au niveau de la morphologie microscopique. L'ensemble des matières colorantes présente des petites plaquettes et des grains, que la chimie a permis d'identifier comme des argiles en mélange plus ou moins homogène avec des oxydes de fer. Malheureusement les points de comparaison pour la paroi ornée sont très limités. Les observations menées sur des échantillons de paroi ont montrés un support très poreux dans lequel le pigment fin est très dispersé (S. Hœrlé in Monney et al 2014 : pp 163-169). Cette observation semble correspondre à la conclusion tirée de l'étude des blocs colorés où l'on distingue mal le signal du support de celui du pigment.

D'autre part pour deux des échantillons les oxydes de fer ont été caractérisés comme comprenant de l'hématite, de la magnétite et/ou de la maghémite. La caractérisation des phases dans les matières colorantes sur le reste des échantillons permettrait de vérifier si la magnétite et la maghémite, oxyde de fer spécifique, sont également présentes dans les tâches colorées retrouvées en fouilles. Ce qui, le cas échéant, permettrait de

A la lumière de ces éléments il semble que la réalisation de prélèvements de pigments pariétaux soit indispensable afin de comparer plus largement la composition des matières colorantes présentes sur les parois avec celle des vestiges archéologiques. Ces prélèvements permettraient d'obtenir une composition chimique plus précise autorisant ainsi une comparaison des pigments en s'affranchissant des signaux du support et des sédiments. Des techniques telles que le Raman présenteraient alors l'avantage de mettre en évidence des matériaux organiques pouvant entrer en jeu dans la recette du mélange colorant.

D'autre part l'étude morphologique des cristaux notamment par microscopie électronique en transmission permet d'observer des caractéristiques en lien avec l'origine géologique des minéraux, les traitements anthropiques qu'ils ont subi : broyage, chauffe (M-P. Pomiès et al, 1999 ; C. Chalmin et al, 2006 ; H. Salomon et al, 2010). La mise en évidence des caractéristiques cristallines des pigments employés dans les différents tracés pariétaux constitue un autre élément permettant d'établir des liens de correspondance.

### **7.7.3 Origine des matériaux**

L'ensemble des analyses a également permis d'émettre des interprétations quant à l'origine géologique des oxydes de fer de la Grotte aux Points.

En effet, l'observation macroscopique des faciès des matériaux permet de déterminer rapidement la texture, la granulométrie ainsi que la couleur des matériaux. Ces caractères sont des indicateurs qui renseignent sur les contextes de formations géologiques dont ils proviennent, comme dans le cas des altérites. Les objets archéologiques étudiés peuvent être classés dans cette catégorie du fait de leur granulométrie fine, de leur texture pulvérulente et de leur couleur rouge traduisant la présence d'oxydes de fer. Par ailleurs, l'échantillon OCR 212 semble très particulier en raison de ses inclusions vert olive qui selon toute évidence pourrait constituer le marqueur d'une source géologique encore non identifiée à l'heure actuelle.

Ces premières conclusions sur la morphologie des vestiges ont amené l'observation plus détaillée en MEB-EDS et MET. La nature altéritique des matières colorantes a été confirmée notamment par des faciès émoussés de grains de quartz et l'association de plaquettes d'aluminosilicates – grains très fins d'oxydes de fer en MEB-EDS. Cette nature a également pu être confirmée en MET pour les oxydes de fer de deux objets archéologiques (OCR 212, OCR 201). Les cristaux d'hématite, magnétique et maghémite se présentent sous forme de baguettes, d'amas et de sphères.

La caractérisation de la géochimie des objets par analyse PIXE permet de compléter les observations morphologiques faites en MEB-EDS et MET. On peut avancer un peu plus sûrement l'hypothèse de cuirasses latéritiques comme origine des matières colorantes de la Grotte aux Points. Cela est tout de même à nuancer car des objets se distinguent par leur teneur en éléments-traces et notamment le rubidium qui n'est pas un marqueur de la cuirasse latéritique. D'autre part les pastilles de sédiment se retrouvent pour tous les rapports d'éléments-traces sur le fer au milieu du nuage de points. Il semble qu'ici l'influence du milieu post-dépositionnel soit bien visible. Cette observation pose la question de la mobilité du fer des roches encaissantes vers le sédiment. Cette problématique est encore peu abordée et semble un véritable enjeu dans la caractérisation de la géochimie des matières colorantes.

Ainsi des études visant la compréhension et la modélisation des processus post-dépositionnels tendent à devenir indispensables pour discriminer ce qui est anthropique de ce qui résulte d'une évolution naturelle du milieu.

Dans le cadre de cette recherche d'origine l'échantillonnage des sources est important. OCR PROSP issu du gisement d'ocre de Vallon de Salavas représente en ce sens un exemple de source possible dans la région de l'Ardèche. Sa morphologie à toutes les échelles correspond à celle d'une altérite, sa géochimie tant sur les éléments majeurs que sur les éléments-traces montre une origine probable de cuirasse latéritique. Pourtant il fait partie de ces objets qui se détachent du reste du nuage de points.

L'hypothèse de la cuirasse latéritique comme origine géologique des oxydes de fer de la Grotte aux Points nécessite donc d'être confirmée par l'augmentation du nombre de points de mesure afin de vérifier 1/ que les vestiges qui se détachent dans les diagrammes binaires ont bien une composition en éléments-traces différentes, et voir dans quelle mesure celle-ci est le témoin d'une provenance. 2/ Mieux comprendre les précipitations de fer dans le sédiment, qui produisent un signal géochimique du milieu dépositionnel se superposant au signal géochimique de la source.

Les fouilles de 2015 ont d'ores et déjà fourni, et celles en cours fourniront, probablement plus de matériel colorant qui permettra d'agrandir le corpus d'objets afin d'avoir une meilleure représentativité statistique.

#### **7.7.4 Bilan méthodologique**

La validité des résultats repose sur la méthodologie appliquée à l'étude des matériaux colorants ainsi plusieurs points à développer ont été relevés :

- En termes de **stratégie** : la pertinence et la validité du classement en faciès est discutable, dans le cas du présent corpus le classement en faciès semble se vérifier durant l'avancement des investigations. Malgré tout la comparaison deux à deux de tous les objets serait un moyen plus robuste d'établir des correspondances, mais avec un corpus de 28 échantillons il s'agit d'un grand nombre de comparaison qui suppose un travail long et fastidieux avec les erreurs que cela suppose. L'emploi de cette stratégie suppose l'emploi d'un outil performant pour réaliser la mise en correspondance des différents résultats d'analyses en un temps réduit avec un certain automatisme.
- En ce qui concerne **l'intercomparaison des différents types d'objets qu'ils soient archéologiques ou non** : la faisabilité n'est pas encore vérifiée et le croisement des données montre pour le moment une grande similitude entre l'ensemble des éléments (objets archéologiques, paroi, sédiment) avec des variations et des différences significatives très locales tant sur le plan morphologique que compositionnel.

Sur le plan de l'analyse compositionnelle, on peut mettre en avant la forte influence du support dans le cas des tracés pariétaux et du sédiment dans le cas des blocs colorés, d'autant que les techniques d'analyse employées à EDYTEM ne disposent pas d'une limite de détection et d'une résolution spatiale et énergétique suffisante pour mettre en évidence des variations plus ténues (pXRF, XRF core scanner). Les analyses PIXE réalisées au C2RMF ont permis de faire des distinctions de la composition en élément majeur sur les objets analysés.

D'autre part la morphologie microscopique n'a pour l'instant pas permis de mettre en évidence des différences fondamentales entre les différents objets archéologiques validant par ailleurs que, du point de vue de la définition sémantique, les matières

colorantes rouges sont bien des ocre. Ainsi, les différences morphologiques relevées sont de l'ordre du micron et l'emploi seul du MEB ne permet pas de mettre ces différences en évidence en raison de sa limite de résolution spatiale.

En l'absence de prélèvements de pigment le long des tracés pariétaux, il est impossible de déterminer la morphologie microscopique des matières colorantes présentes sur les parois et donc de réaliser la comparaison avec les pigments en stratigraphie.

Il y aurait donc une double nécessité à pratiquer dans un avenir proche des prélèvements afin de pouvoir procéder à : 1/ une observation en laboratoire beaucoup plus fine puisque ces prélèvements permettraient une observation MEB et/ou MET, 2/ une caractérisation bien meilleure de la composition chimique avec la possibilité de placer ces prélèvements dans des appareils d'analyse bénéficiant de bonnes limites de détection et résolutions, de type XRF, PIXE ou encore DRX.

Pour autant les analyses *in situ* ne doivent pas être délaissées. Les technologies portables plus avancées, mieux adaptées aux milieux de grotte et aux peintures pariétales est un domaine qui doit être exploré plus avant.

De la qualité des résultats obtenus dépend directement le traitement de ces données et leur interprétation.

- Enfin en ce qui concerne le **traitement statistique** : celui-ci est directement lié au système et aux conditions d'acquisition des données quelles qu'elles soient. La représentativité du corpus, non seulement d'objets, mais aussi de mesures est également essentielle dans le calcul statistique. Ainsi il semble important d'augmenter le nombre d'objets du corpus et particulièrement en ce qui concerne les tracés pariétaux ainsi que les blancs de paroi et de quantifier l'erreur de mesure statistiquement et physiquement en réalisant des analyses d'étalonnage du protocole. Les analyses *in situ* ne permettant pas encore une précision aussi grande que les analyses en laboratoire, les prélèvements de matières colorantes seraient, encore une fois, indispensables pour tenter une corrélation robuste entre objets archéologiques et tracés pariétaux.

Sur ce traitement statistique deux autres points peuvent encore être approfondis. Dans un premier temps il s'agirait de s'affranchir mathématiquement de l'influence du support et/ou du sédiment, afin de mieux caractériser la nature des pigments. Et pour compléter cette démarche, l'étude des mécanismes post-dépositionnels est un axe de recherche à étendre afin de comprendre leur influence d'une part sur les objets archéologiques enfouis, et d'autre part sur les tracés pariétaux et de déterminer un protocole de traitement des données.

## 7.8 Conclusions

Si à la Grotte aux Points la question de la mise en lien des matières colorantes issues des fouilles avec celle des tracés pariétaux dans une perspective chronologique reste encore un défi à relever, l'étude de ces matières colorantes a d'ores et déjà livré des résultats aussi bien en termes de nature des objets archéologiques découverts et de composition des pigments que de la méthodologie.

Ainsi les caractéristiques de l'ensemble des objets et des matières colorantes ont pu être déterminées et un référentiel de faciès a pu être établi, autorisant la comparaison de tous ces éléments. Celle-ci reste délicate en raison des limites méthodologiques dues aux méthodes d'analyse et au nombre réduit de données relatives aux pigments encore sur les parois.

Des liens ont tout de même pu être trouvés par le biais de la morphologie entre des blocs ocrés ainsi qu'entre les écailles et la paroi. Il faut néanmoins rester très prudent dans l'établissement de ces liens en raison de l'influence du sédiment et du support, pour l'instant indissociable, dans l'observation et l'analyse des pigments.

Les réponses les plus significatives concernent la méthodologie. En effet si la stratégie de comparaison des différents éléments au sein de la Grotte semble réalisable, il reste indéniable que la méthode doit être adaptée et optimisée. Cela nécessitera à l'avenir de passer par l'emploi de nouvelles techniques comme la pXRF avec une calibration et stabilisée par un pied afin d'obtenir des données exploitables, mais également par la pratique de microprélèvements sur les parois ornées afin de discriminer notamment le signal du pigment de celui du support et d'accéder à des informations d'ordre morphologique, souvent cruciales lors de la caractérisation des matières colorantes employées.

L'emploi de méthodes exploratoires pour comprendre les processus post-dépositionnels peut être envisagé. La modélisation 3D et la cartographie sont notamment susceptibles d'apporter des solutions dans la comparaison des éléments et permettre d'affiner les liens de correspondance.

## Bibliographie

### Outils

Boulevain F. 2014. *Elément de sédimentologie et de pétrologie sédimentaire. Université de Liège, Faculté des Sciences, Département de Géologie.*

Foucault A, Raoult J-F. 2010. *Dictionnaire de géologie. 7<sup>e</sup> (ed). Dunod Paris*

Gilli É. 2011. *Karstologie: karsts, grottes et sources.* Paris: Dunod

Gilli É, Mangan C, Mudry J. 2012. *Hydrogéologie: objets, méthodes, applications.* Paris: Dunod

Perego F. 2005. *Dictionnaire des matériaux du peintre.* Paris: Belin

## Articles

- Beauvais A. 1989. Etude pétrographique et géochimique de profils d'altération latéritique cuirassés dans le sud-est de la République centrafricaine. *Géodynamique*. 4(2) :71-91
- Beck L, Lebon M, Pichon L, Menu M, Chiotti L, et al. 2011. PIXE characterisation of prehistoric pigments from Abri Pataud (Dordogne, France). *X-Ray Spectrometry*. 40(3):219–23
- Beck L, Rousselière H, Castaing J, Duran A, Lebon M, et al. 2012a. Analyse in situ des dessins préhistoriques de la grotte de Rouffignac par fluorescence X et diffraction X portable. *ArcheoSciences. Revue d'archéométrie*. (36):139–52
- Beck L, Salomon H, Lahlil S, Lebon M, Odin GP, et al. 2012b. Non-destructive provenance differentiation of prehistoric pigments by external PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 273:173–77
- Beck L, Rousselière H, Castaing J, Duran A, Lebon M, et al. 2014. First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art. *Talanta*. 129:459–64
- Blot A. 2002. Méthodologie de la prospection minière en milieu latéritique et diversification des ressources – Programme 1998-2002. *ORSTOM (IRD) – Université de Ouagadougou – BUMIGEB*
- Blot A. 2004. Caractérisation des chapeaux de fer en milieu latéritique cuirassé. *Comptes Rendus Geoscience*. 336(16):1473–80
- Boschin M. T, Maier M. S, Massaferrero G. I. 2011. Chemical and mineralogical analysis of argentine Patagonian rock paintings : A multidisciplinary reading. *L'Anthropologie*. 155(2011):360-383
- Chalmin E, Menu M, Altuna J. 2002. Les matières picturales de la grotte d'Ekain (Pays Basque). *Antropologia – Arkeologia*. 54(2002):35–51
- Chalmin E, Vignaud C, Menu M. 2003. Analysis of rock art painting and technology of Paleolithic painters. *Measurement Science and Technology*. 14(2003):1590–1597
- Chalmin E, Menu M, Pomiès M-P, Vignaud C, Aujoulat N, Geneste J-M. 2004. Les blasons de Lascaux. *L'Anthropologie*. 108(2004) : 571-592
- Chalmin E, Vignaud C, Salomon H, Farges F, Susini, F Menu M. 2006. Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure. *Applied Physics A* 83(2004) : 213 – 218
- Foucault A, Raoult J-F. 2010. *Dictionnaire de géologie géophysique, préhistoire, paléontologie, pétrographie, minéralogie*. Paris: Dunod
- Garate D, Laval É, Menu M. 2004. Étude de la matière colorante de la grotte d'Arenaza (Galdames, Pays Basque, Espagne). *L'Anthropologie*. 108(2):251–89
- Huntley J. 2012. Taphonomy or paint recipe : In situ portable x-ray fluorescence analysis of two anthropomorphic motifs from the Woronora Plateau, New South Wales. *Australian Archeology*. 75(2012):78–94

- Monney J, Combièr J, Kaltnecker E. 2011. Nouveaux éléments de discussion chronologique dans le paysage des grottes ornées de l'Ardèche : Oulen, Chabot et Tête-du-Lion. *Acte du colloque MADAPCA*. Paris novembre
- Pomiès M-P. 1998. XRD study of the goëthite-hematite transformation : application to the identification of heated prehistoric pigments. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 35(1998):9–25
- Pomiès M-P, Menu M. 1999a. Red palaeolithic pigments : natural hematite or heated goëthite ? *Archaeometry* 41,2(1999):275–285
- Pomiès M-P, Menu M, Vignaud C. 1999b. TEM Observations of Goëthite Dehydration : Application to Archeological Samples. *Journal of European Ceramic Society.* 19(1999):1605–1614
- Popelka-Filcoff RS, Miksa EJ, Robertson JD, Glascock MD, Wallace H. 2008. Elemental analysis and characterization of ochre sources from Southern Arizona. *Journal of Archaeological Science.* 35(3):752–62
- Popelka-Filcoff RS, Robertson JD, Glascock MD, Descantes C. 2007. Trace element characterization of ochre from geological sources. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 272(1):17–27
- Salomon H, Vignaud C. 2010. Chauffage de minéraux au Paléolithique pour en changer la couleur. Apport de la microscopie électronique en transmission. *Acte du colloque Matériaux Nantes octobre 2010.*
- Vignaud C, Salomon H, Chalmin E, Geneste J-M, Menu M. 2006. Le groupe des « bisons adossés » de Lascaux. Étude de la technique de l'artiste par analyse des pigments. *L'Anthropologie.* 110(4):482–99

### **Thèses**

- Chalmin E. 2003. Caractérisation des oxyde de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique Supérieur. *Université de Marne-La-Vallée Paris*
- Dayet L. 2012. Matériaux, transformations et fonctions de l'ocre au Middle Stone Age. Le cas de Diepkloof Rock Shelter dans le contexte de l'Afrique australe. Université Michel de Montaigne Bordeaux 3
- Salomon H. 2009. Les matières colorantes au début du Paléolithique Supérieur. Sources, transformations et fonctions. Université Bordeaux 1

### **Rapports de fouilles**

- Monney J. (dir) 2012. Projet Datation Grottes Ornées. Rapport d'activité 2012 (5<sup>ème</sup> volet). Grotte aux Points (Aiguèze). Opération n° 2012-528. *DRAC Languedoc-Roussillon*
- Monney J. (dir) 2013. Projet Datation Grottes Ornées. Rapport d'activité 2013 (6<sup>ème</sup> volet). Grotte aux Points (Aiguèze). *DRAC Languedoc-Roussillon*
- Monney J. (dir) 2014. Projet Datation Grottes Ornées. Rapport d'activité 2014 (7<sup>ème</sup> volet). Grotte aux Points (Aiguèze). *DRAC Languedoc-Roussillon*