



HAL
open science

Trois ans de recherche en archéométrie sur les matières colorantes

C. Chanteraud, Emilie Chalmin, Jean-Jacques Delannoy, Julien Monney

► To cite this version:

C. Chanteraud, Emilie Chalmin, Jean-Jacques Delannoy, Julien Monney. Trois ans de recherche en archéométrie sur les matières colorantes. DRAC Auvergne, Service Régional de l'Archéologie. 2017. <halshs-04830546>

HAL Id: halshs-04830546

<https://shs.hal.science/halshs-04830546v1>

Submitted on 11 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

14. Trois ans de recherche en archéométrie sur les matières colorantes

Par Claire Chanteraud, Émilie Chalmin, Jean-Jacques Delannoy, Julien Monney

14.1 Introduction

Dans le cadre du PCR “datation grotte ornées” une étude intégrée des vestiges colorés et colorants et des matières picturales de la Grotte aux Points s’est imposée en raison : (1) de la situation de la cavité au cœur d’un territoire concentrant des sites d’art rupestre ; (2) de la collection de vestiges colorés et colorants découverte dans les dépôts archéologiques ; (3) de l’accessibilité aux tracés pariétaux. Les caractéristiques de la Grotte aux Points en font un terrain privilégié pour une étude intégrée de l’économie des matières colorantes au Paléolithique supérieur.

L’étude entamée en 2015 lors d’un stage de master se poursuit actuellement dans le cadre d’un contrat doctoral autour de la problématique de l’économie des matières colorantes au Paléolithique supérieur :

Provenance des matières colorantes dans le contexte des grottes ornées des Gorges de l’Ardèche. Stratégie d’approvisionnement et liens culturels au Paléolithique Supérieur : le cas de la Grotte aux Points (Aiguèze, Gard, France). Sous la direction de Jean-Jacques Delannoy et Emilie Chalmin (Laboratoire EDYTEM).

Au cours de ce travail plusieurs questions ont été formulées : *Quelle est la stratégie de la collecte des matières colorantes dans les Gorges de l’Ardèche au Paléolithique supérieur ? Comprendre la/les stratégie(s) d’approvisionnement des Hommes-Femmes en matière(s) colorante(s) à la préhistoire, pose des questions d’ordre techno-culturel : quel type(s) de matière(s) est (sont) présente(s) dans les sites étudiés ? est/sont-elle(s) a priori bien adaptée(s) à la réalisation de peintures/tracés en paroi de grotte ? ont-elle(s) subi des traitements/préparation : broyage, chauffe ?*

Pour répondre à nos questions sur l’approvisionnement, on ne peut réfléchir sur les matières colorantes et leur utilisation à la préhistoire en se concentrant seulement sur un seul aspect de la “chaîne opératoire” des roches colorantes. Il est nécessaire de caractériser les matières colorantes, d’identifier leurs propriétés sensibles (visuelles et mécaniques), les traitements qu’elles ont pu subir (réduction en poudre, chauffe, etc.) et de les comparer à un référentiel géologique (PCR Pigmentothèque). Pour se faire, nous nous appuyons sur une méthodologie multiscalaire favorisant les méthodes non invasives et non destructives, *in situ* et en laboratoire. Avec un aller-retour régulier entre les différentes échelles d’observation/analyse et de description des roches.

L'étude intégrée permet d'établir des liens techniques, culturels et éventuellement chronologiques, entre les dépôts archéologiques sous le porche, le dispositif pariétal dans le secteur médian de la grotte et les sites géologiques de matières premières.

Ce rapport présente l'apport de la physico-chimie à l'étude du matériel archéologique et de l'art pariétal de la Grotte aux Points, ainsi que les conclusions de ces trois années d'études des matières colorantes et les perspectives pour la poursuite de ce travail.

14.2 L'apport de la physique-chimie à l'étude des vestiges colorés et colorants

La Grotte aux Points est une cavité particulièrement propice, à l'étude des matières colorantes, car elle présente à la fois des matières colorantes et des fragments colorés dans les dépôts archéologiques, ainsi que des entités graphiques en paroi. Notre étude s'appuie sur des méthodes d'observation et d'analyse permettant d'identifier les marqueurs morphologiques, chimiques et structuraux des matières colorantes. Nous cherchons ainsi à établir des liens entre les différentes matières colorantes présentes à la Grotte aux Points.

14.2.1 Le matériel

Depuis 2011, 57 vestiges colorés et colorants ont été découverts en fouille à la Grotte aux Points (Figure 13.1, Tableau 1). Ce corpus comprend :

- (i) 19 objets issus des dépôts archéologiques stratifiés de l'entrée (contexte A), dont 6 blocs de matière colorante cohérente et 13 clastes calcaires présentant des taches rouges localisées de quelques millimètres de diamètre (Annexe 1 à 7). Tous proviennent de la zone de fouille G-H/20-24 (contexte A2), à l'exception de OCR-11-01 et OCR-14-213 qui ont été mis au jour respectivement : dans le talus remanié (contexte A1) et dans une coupe, dénommée "stratigraphie percée" (contexte A3), résultant des travaux d'extraction des sédiments aux périodes historiques (Figure 13.2).
- (ii) 3 écailles de parois (de 3 à 20 cm) couvertes d'aplat de couleur rouge et mises au jour au pied des parois ornées dans le secteur profond de la cavité (contexte B1, Figure 13.3).
- (iii) un micro-prélèvement de matière picturale (GP-13-02) sur le point-paume (PTS-15-02) de la Niche aux Points.

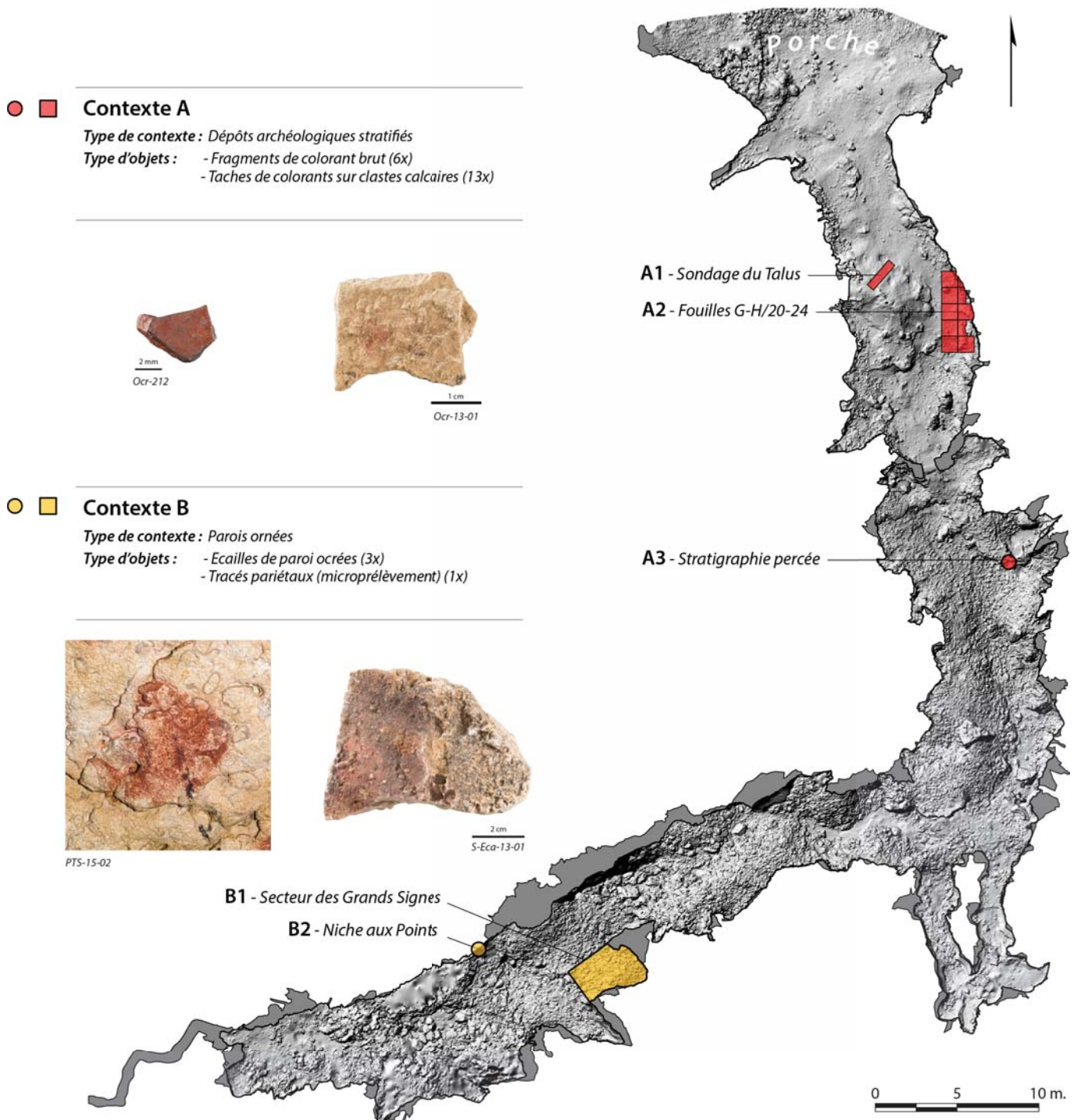


Figure 14.1 : Carte de localisation des différents contextes et types d'objets étudiés (DAO : J. Monney).

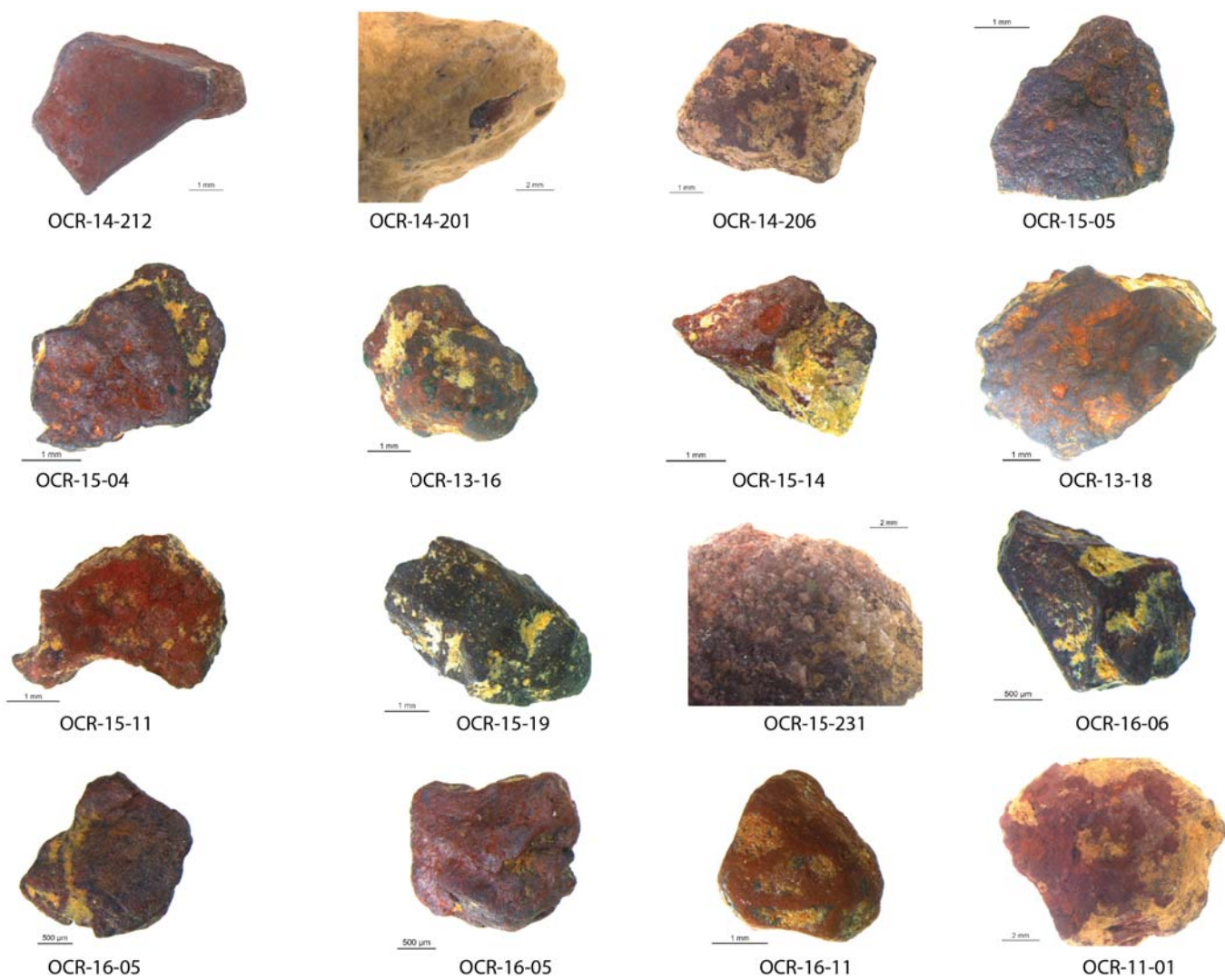


Figure 14.2 : Sélection de blocs de matières colorantes retrouvées en fouille (Photo : C. Chanteraud).

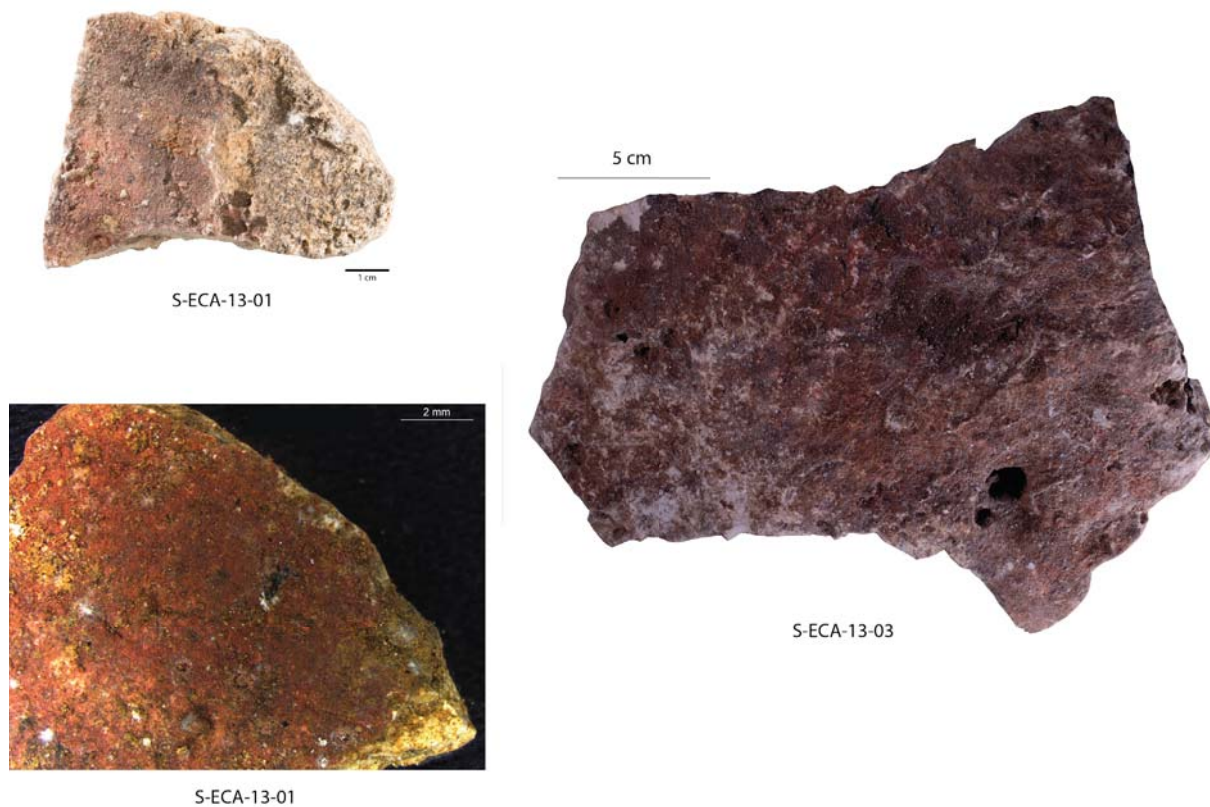


Figure 14.3 : Ecaillés colorées découvertes au pied du panneau des Grands Signes (PTS-09 et PTS-10) dans le chaos de blocs calcaire (Photo : J. Monney).



Figure 14.4 : Prélèvement de matière picturale sur le point-paume PTS-15-02 de la Niche aux Points effectué par S. Hoerlé en 2013 (Photo : J.-M. Geneste).

Projet Datation Grottes Ornées 2017

N° pièce	Type d'objet	Dimensions du support (longueur/largeur /épaisseur)	Dimensions Matière colorante (longueur/largeur /épaisseur)	Poids (g)	Carré	US	Contexte
OCR-11-01	Matière colorante cohérente recouverte de dépôt calcaire	-	1 cm x 1 cm x 0,7 cm	0,4811	Talus	R	A1
OCR-14-201	Matière colorante cohérente recouverte de dépôt calcaire	-	2 cm x 1 cm x 1,5 cm	3,962	H20	1	A2
OCR-14-203	Sédiment coloré	ø 0.5 cm	-	0,0226	H20	1	A2
OCR-14-206	Matière colorante cohérente recouverte de dépôt calcaire	-	0.5 cm x 0.5 cm x 0.2 cm	0,068	G22	1	A2
OCR-14-212	Matière colorante cohérente	-	0.5 cm x 0.5 cm x 0.2 cm	0,0638	G23	1	A2
OCR-14-213	Matière colorante en poudre	-	-	0,1631	Stratigraphie percée	1	A3
LITH-13-49	Trace rouge sur galet	7 cm x 6 cm x 5 cm	traces 5 x 4,5 cm et 5 x 4 cm	188,45	G24	1	A2
OCR-14-209a	Trace rouge sur claste calcaire	3 cm x 2.5 cm x 1.5 cm	trace ø 1,5 cm	12,5266	G20	1	A2
OCR-14-209b	Trace rouge sur claste calcaire	0.8 cm x 0.7 cm x 0.5 cm	trace ø 0,5 cm	0,1409	G23		
LITH-13-37	Trace rouge sur claste calcaire	3 cm x 1,5 cm, 0,5 cm	trace 0,7 cm x 1,5 cm	7,284	H21	R	A2
OCR-13-01	Trace rouge sur claste calcaire	3,5 cm x 2 cm x 0,5 cm	trace ø 0,5 cm	5,481	H21	R	A2
OCR-13-03a	Trace rouge sur claste calcaire	3.5 cm x 2 cm x 0.5 cm	trace ø 0.2 cm	6,929	H21	1	A2
OCR-13-04	Trace rouge sur claste calcaire	5 cm x 4 cm x 1.5 cm	trace 0.1 cm x 0.3 cm	53,82	H20	1	A2
S-ECA-13-01	Ecaille de paroi ocrée	7.5 cm x 5 cm 1.5 cm	3.5 cm x 5 cm	91,33	Secteur orné	-	B1
S-ECA-13-02	Ecaille de paroi ocrée	1.5 cm x 1.2 cm x 0.2 cm	1.5 cm x 1.2 cm	0,5991	Secteur orné	-	B1
S-ECA-13-03	Ecaille de paroi ocrée	16.5 cm x 20 cm x 7 cm	16.5 cm x 20 cm	1580,86	Secteur orné	-	B1
GP-13-02	Prélèvement de paroi (Point-paume PTS-15-02)	-	env. 200 µm (plusieurs fragments)	-	Secteur orné	-	B2
Sédiment OCR-13-04	sédiment	-	-	-	H20		
Sédiment OCR-14-210	sédiment	-	-	-	H20		
Sédiment OCR-14-211	sédiment	-	-	-	G20		
Sédiment OCR-14-208	sédiment	-	-	-	H20		
Sédiment OCR-14-204	sédiment	-	-	-	H21		
OCR-14-101	Trace rouge sur claste calcaire	2 cm x 3 cm x 2 cm	trace 0.3 cm x 0.6 cm	19,02	H20	1	A2
OCR-14-202	Trace rouge sur claste calcaire	5 cm x 4 cm x 2.5 cm	trace ø 0.5 cm	46,18	H20	1	A2
OCR-14-204	Trace rouge sur claste calcaire	8 cm x 4 cm x 3 cm	trace ø 0.2 cm	79,49	H21	1	A2
OCR-14-208	Trace rouge sur claste calcaire	12 cm x 9 cm x 4.5 cm	trace 0.5 cm x 0.4 cm	177,95	H20	1	A2
OCR-14-210	Trace rouge sur claste calcaire	17 cm x 8 cm x 9 cm	trace 1.2 cm x 0.4 cm	1302	H20	1	A2
OCR-14-211	Trace rouge sur claste calcaire	12 cm x 9 cm x 4.5 cm	trace principale 1.5 x 0.9 cm + plusieurs petites traces	225,3	G20	1	A2
OCR-14-201	Matière colorante cohérente	-	-	3,962	H20	1	A2
OCR-14-203	Sédiment coloré	-	ø 0.5 cm	0,0226	H20	1	A2
OCR-14-206	Matière colorante cohérente	-	-	0,068	G22	1	A2
OCR-14-212	Matière colorante cohérente	-	0.5 cm x 0.5 cm x 0.2 cm	0,0638	G23	1	A2
OCR-14-213	Matière colorante en poudre	-	-	0,1631	Stratigraphie percée	1	A3
OCR-14-209a	Trace rouge sur claste calcaire	Sorti du corpus car pas matière colorante					
OCR-14-209b	Trace rouge sur claste calcaire	Sorti du corpus car pas matière colorante					
OCR-14-202	Trace rouge sur claste calcaire	Sorti du corpus car pas matière colorante					
OCR-14-204	Trace rouge sur claste calcaire	Sorti du corpus car pas matière colorante					
OCR-14-208	Trace rouge sur claste calcaire	Sorti du corpus car pas matière colorante					
OCR-14-210	Trace rouge sur claste calcaire	Sorti du corpus car pas matière colorante					
OCR-14-211	Trace rouge sur claste calcaire	Sorti du corpus car pas matière colorante					
OCR-15-01	Matière colorante cohérente	-	6mm	-	K25	A	A4
OCR-15-02	Matière colorante cohérente	-	3mm	-	J24	A	A4
OCR-15-03	Matière colorante cohérente	-	5mm	-	K25	A	A4
OCR-15-04	Matière colorante cohérente	-	3,5mm	-	K25	A	A4

Grotte aux Points d'Aiguèze

N° pièce	Type d'objet	Dimensions du support (longueur/largeur/épaisseur)	Dimensions Matière colorante (longueur/largeur/épaisseur)	Poids (g)	Carré	US	Contexte
OCR-15-05	Matière colorante cohérente	-	3,5mm	-	G22	SRS	A2
OCR-15-06	Matière colorante cohérente	-	5,5mm	-	G22	1	A2
OCR-15-07	Matière colorante cohérente	-	13mm	-	G22	1	A2
OCR-15-08	Matière colorante cohérente	-	4mm	-	G22	1	A2
OCR-15-09	Matière colorante cohérente	-	5mm	-	G22	1	A2
OCR-15-10	Matière colorante cohérente	-		-	G22	Interface US1-2	A2
OCR-15-11	Matière colorante cohérente	-	4 mm	-	R12	P1	A5
OCR-15-12	Matière colorante cohérente	-	2 mm	-	S12	P1	A5
OCR-15-13	Matière colorante cohérente	-	9mm	-	S12	P1	A5
OCR-15-14	Matière colorante cohérente	-	4,5mm	-	S12	P1	A5
OCR-15-15	Matière cohérente	-	1,38 mm < ϕ < 3 mm	-	G22	1	
OCR-15-16	Matière cohérente	-	1 mm < ϕ < 4,42 mm	-	G22	1	
OCR-15-17	Matière cohérente	-	3,4 mm x 4,52 mm	-	G22	1	
OCR-15-18	Matière cohérente	-	ϕ 3,24 mm	-	G22	1	
OCR-15-19	Matière cohérente	-	ϕ 4,82 mm	-	G22	1	
OCR-15-220	Poudre dans sédiment	-	-	-	G22	1	A2
OCR-15-229	Matière colorante cohérente	-	-	-	G22	1	A2
OCR-15-231	Matière colorante cohérente	-	-	-	G22	1	A2
OCR-divers géol	Roches grises avec résidus rouges	-	-	-			
OCR-16-01	Matière cohérente	Sorti du corpus car pas matière colorante					
OCR-16-02	Matière colorante cohérente	-	ϕ 3,2 mm	-	S12a	P1b	
OCR-16-03	Matière colorante cohérente	-	ϕ 3,2 mm	-	S12a	P1b	
OCR-16-04	Matière colorante cohérente	-	ϕ 2,8 mm	-	S12a	-	
OCR-16-05	Matière colorante cohérente	-	ϕ 2,32 mm	-	S12b	P1b	
OCR-16-06	Matière colorante cohérente	-	ϕ 3,6 mm	-	S12a	P1b	
OCR-16-07	Matière colorante cohérente	-	3,74 mm x 7,14 mm	-	S12b	P1b	
OCR-16-08	Matière colorante cohérente	-	ϕ 3,32 mm	-	S12a	P1a	
OCR-16-09	Matière colorante cohérente	-	ϕ 2,36 mm	-	S12a	P1	
OCR-16-10	Matière colorante cohérente	-	ϕ 4,12 mm	-	S12b	P1	
OCR-16-11	Matière colorante cohérente	-	ϕ 3,34 mm	-	S12b	P1	
OCR-16-12	Matière colorante cohérente	-	4,4 mm x 5,62 mm	-	P10 ; S15 ; Seau 1 2/2 SB		
OCR-16-13	Trace rouge sur claste calcaire	3,98 mm x 47,46 mm x 18,34 mm	ϕ 1 mm	-	S12a	P1b	
OCR-16-14	Matière colorante cohérente	-	ϕ 4,32 mm	-	S12a	P1b	
OCR-16-15	Matière colorante cohérente	-	ϕ 2,9 mm	-	S12a	-	
OCR-17-01	Matière colorante cohérente	-	-	-	S12c	P1	
OCR-17-02	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12d	P1	
OCR-17-03	Matière colorante cohérente	-	-	-	S12d	P1	
OCR-17-04	Matière colorante cohérente	-	-	-	S12c	P1	
OCR-17-05	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12c	P1	
OCR-17-06	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12c	P1	
OCR-17-07	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12a	P1	
OCR-17-08	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12d	P1	
OCR-17-09	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12c	P1	
OCR-17-10	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12c	P1	
OCR-17-11	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12b	P1	
OCR-17-12	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12a	P1	
OCR-17-13	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12b	P1	
OCR-17-14	Matière colorante cohérente	-	-	-	R12c	P1	

Tableau 14.1 : Tableau d'inventaire des matières colorantes/colorées/picturales étudiées.

14.2.2 La méthodologie

Grâce aux collaborations scientifiques et aux équipements disponibles à l'université Savoie Mont Blanc, les matières colorantes de la Grotte au Points ont pu être observées et analysées *in situ* et en laboratoire. Nous avons mis en place une méthodologie multiscalaire d'observation et d'analyse élémentaire et structurale permettant de caractériser les matières colorantes ainsi que le signal provenant de l'environnement de la cavité. Nous avons favorisé les analyses non-invasives, et non-destructives ; mais au vu des limites techniques et des verrous, des prélèvements sur certains objets archéologiques ont été pratiqués, en accord avec l'archéologue responsable du mobilier archéologique. Ceux-ci ont été localisés et documentés tout en cherchant à les rendre le plus discret et petit que possible. Le nombre de prélèvements et les objets concernés sont recensés dans le tableau 2.

Observations macro- et microscopiques

Les objets ont été examinés sous loupe binoculaire (Leica MZ 16) afin d'en définir les caractéristiques macro- et mésoscopiques et d'établir une classification fondée sur les critères descriptifs communément employés en pétrographie : couleur, dureté, reflet, structure, texture, inclusions, granulométrie, nature du ciment, état de la surface (Hebert, 1998 ; Salomon et al., 2014 ; Pradeau, 2015). Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées avec l'appareil de l'USMB : LEO STEREOSCAN 440 couplé à une sonde dispersive en énergie (EDX) (détecteur SSD Bruker) en mode « high vacuum » avec un voltage de 10 à 20 KeV (Kilo-électron Volt), en mode « électrons secondaires » (SE) et « électrons rétrodiffusés » (BSE). L'étude du prélèvement de paroi GP-13-02 a été réalisée par Stéphane Hoerlé sous loupe binoculaire (Leica M125) et au microscope optique polarisant (MO, Leica DFC420C) à l'université de Bordeaux. Le MEB FEI Quanta a été utilisé en mode low vacuum. Dans les deux cas, l'utilisation de la sonde EDX sur des objets non préparés ne permet d'obtenir que des rapports d'éléments constitutifs de la matière.

Analyses élémentaires par fluorescence des rayons X portable et proton induit

La spectroscopie de fluorescence (XRF) est une méthode d'analyse élémentaire (caractérisation des éléments chimiques), basée sur l'interaction physique des rayonnements X et de la matière. En effet lorsque l'on envoie un faisceau de rayon X sur une matière celle-ci réémet de l'énergie sous forme de rayons X (fluorescence X) caractéristiques du type d'éléments chimiques la composant (Figure 14.5). Ces rayonnements captés par des détecteurs adaptés (SDD, silicium drift detector) fournissent un spectre caractérisant la composition élémentaire de la matière. Cette technique permet de détecter les éléments à partir du magnésium (Mg) jusqu'aux éléments plus lourds. Elle présente aussi une bonne sensibilité vis à vis de faible concentration en fonction de l'élément chimique considéré. Cependant elle ne permet de quantifier avec une bonne certitude la composition élémentaire qu'à partir du titane (Ti) (Shackley, 2011). Cette quantification reste informative dans le cas d'un dispositif portable (pXRF).

Malgré ce manque de précision de quantification, provenant surtout de l'intégration du substrat rocheux, on peut l'employer à titre informatif (descriptif) afin de mettre en évidence des rapports d'élément, de mieux connaître la matière picturale et les supports, d'identifier d'éventuels phénomènes taphonomiques et enfin de préparer une stratégie de prélèvements.

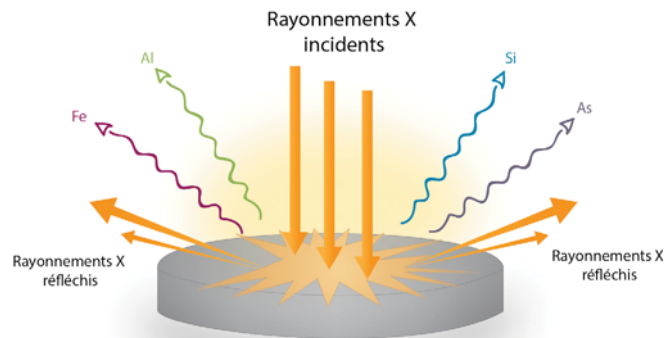


Figure 14.5 : Schéma de principe de la fluorescence X (DAO : C. Chanteraud)

En 2015 nous avons réalisé 40 points d'analyse sur les peintures, et le sédiment de la cavité avec le dispositif disponible à l'université Savoie-Blanc, un pistolet pXRF Titan S1 développé par Bruker pour une utilisation industrielle. L'ergonomie de l'appareil, ses limites de détection, sa gamme spectrale, ainsi que la taille de sa fenêtre d'analyse ne sont pas en



Figure 14.6 : Dispositif pXRF Elio du MNHN (www.XGlab.it)

mesure de répondre efficacement à nos problématiques sur des vestiges aussi petits, de surface irrégulière et aussi dépendant du signal environnemental. La nécessité d'être en contact avec la surface analysée rend ce dispositif inapproprié pour l'analyse *in situ*.

Pour ces raisons, en 2017, nous avons employé le dispositif portable du MNHN (Figure 14.6) : *in situ* sur les matières picturales en parois ; et en laboratoire sur les vestiges colorés et colorants. Ce dispositif portable est monté sur un pied photo, avec une plaque de translation sur deux axes x et y. Une rotule avec une poignée permet de l'orienter facilement afin d'être positionné dans une géométrie optimale pour l'analyse. L'analyse se fait sans contact à quelques millimètres de la paroi, et la visée est facilitée par deux lasers permettant de focaliser le faisceau de rayon X. La tête d'analyse XRF est couplée à une

Dinolyte afin de visualiser et d'enregistrer la visée depuis l'écran d'ordinateur. L'ensemble de l'appareillage pèse environ 13,5 kg ce qui en fait un appareil facilement transportable. Nous avons pu remarquer à l'utilisation la relative facilité de mise en place devant les différents panneaux ornés de la cavité, ce qui a rendu possible l'analyse de tracés que nous pensions inaccessibles (Fig. 6). Lors d'une première mission (avril 2017), nous avons ainsi effectué 30 points d'analyse de deux runs chacun. Ces runs sont des analyses consécutives à deux niveaux d'énergie différents : à 20 KeV (Kilo-électron Volt) et à 40 KeV permettant de détecter respectivement les éléments légers et lourds. Lors d'une 2e mission (Novembre 2017), 43 points d'analyse sur les parois et 20 points de références ont été acquis à 40 KeV (méthode optimisée après le traitement des premières analyses) (Cf. Annexe 9). Pour chaque point d'analyse sur la matière picturale nous avons fait une analyse du support calcaire adjacent, excepté pour les points rapprochés sur un même tracé.

Le traitement des données est effectué sur Matlab avec une fonction dédiée à l'analyses de ces données a été développée afin de calibrer et corriger le signal dans un premier temps, puis pour normaliser les spectres et les comparer entre eux. Les données et résultats présentés avec cette méthode sont uniquement des rapports d'éléments, les limites de détection et la qualité du signal ne permettent pas encore de réaliser une analyse quantitative des matières colorantes, qu'elles soient sur un support ou sous forme de bloc cohérent. L'analyse élémentaire a été complétée par des analyses PIXE (Particle Induced X-ray Emission) au laboratoire du C2RMF à Paris (Fig. 7). Ces analyses ont été réalisées et dépouillées en suivant le protocole détaillé dans la littérature (Pichon et al., 2010 ; Beck et al., 2011, 2012). Un filtre de 50 μm d'Al est placé devant les détecteurs haute-énergie (HE1, HE2 et HE3), un filtre de 20 μm de Cr est ajouté devant HE3 et un filtre de 100 μm de Be est fixé devant HE4 afin de minimiser l'influence des éléments majeurs (Al, Si, Ca et Fe). Les limites de détection sont de l'ordre de quelques ppm (Mathis et al., 2014). Pour le traitement statistique des mesures, nous nous référons aux travaux de R. Popelka-Filcoff (Popelka-Filcoff et al., 2008).

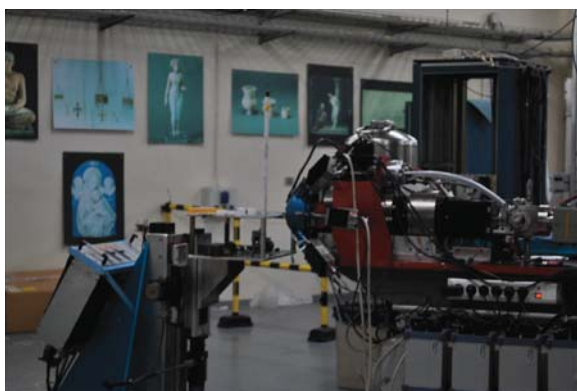


Figure 14.7 : Accélérateur Grand Louvre d'Analyses Élémentaire (AGLAE) du C2RMF, Paris (Photo: C. Chanteraud).

Observation par microscopie électronique en transmission

Les premières observations à l'échelle macro- et mésoscopique ont été complétées par des observations à l'échelle submicronique par de la microscopie électronique en transmission (MET). Nous avons utilisé l'appareil de l'institut Néel un Philips CM300 couplé à une sonde EDX et une caméra SDD. Cette méthode permet à la fois de déterminer la microstructure des monocristaux en diffraction d'électrons et d'estimer le rapport des teneurs en éléments constitutifs de la matière. Le traitement des images de diffraction et le calcul des distances réticulaires ont été réalisés au moyen du logiciel ImageJ (<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>).

Préparation des objets

Les objets de taille millimétrique ont été observés et/ou analysés sans préparation préalable. Des micro-prélèvements de matière colorante, réalisés sur les objets centimétriques, et du sédiment prélevé au contact des objets ont été déposés sur pastille carbone puis métallisés au carbone afin d'être observés et analysés au MEB-EDX. Pour chacun des deux objets OCR-14-201 et OCR-14-212, un micro-prélèvement a été effectué, broyé puis mis en suspension dans de l'éthanol et déposé sur une grille de cuivre, pour observation en MET-EDX (Salomon et al., 2012). Le prélèvement de matière picturale (GP-13-02) a été enrobé dans une résine polyester, coupé puis poli pour observer la succession stratigraphique des couches.

14.2.3 Réflexion méthodologique

La diversité des objets au sein du corpus demande de surmonter plusieurs difficultés pour leur comparaison :

- les quantités de matière disponibles sont faibles,
- dans le cas des dépôts sur supports (écailles, paroi, clastes), d'une part l'influence de l'environnement est importante,
- et d'autre part l'information macrostructurale de la roche d'origine est perdue suite à la réduction en poudre de la matière d'origine.

Aussi, des allers-retours entre matières solides, poudres déposées et vocabulaire de description sont-ils nécessaires en jouant sur plusieurs échelles d'observation et d'analyse (Pradeau, 2015). C'est pourquoi une grille de description normalisée et adaptée aux matières colorantes, issues des différents contextes et sous leurs différentes formes, a été mise en place pour permettre de dégager les particularités et les similitudes des géomatières (Cf. Annexe 8).

14.2.4 Les premiers résultats

Caractérisation / morphologie des objets et échantillons de paroi

Les matières colorantes (géomatières), solides ou sous forme de poudre, ont été décrites en les isolant de leur signal environnemental : support, encroûtement et sédiment sont ainsi décrits individuellement.

Caractéristiques morphologiques de l'environnement des objets archéologiques

Le sédiment

L'analyse de cinq échantillons de sédiment de l'US1 (contexte A2, Paléolithique supérieur, tableau 2) montre la présence d'une argile silteuse brun-rouge. Les grains de quartz émoussés de 10 à 50 µm et la muscovite de 10 à 50 µm observés en MO, sont hérités de la roche-mère (Boschin et al., 2011). La phase argileuse issue de la météorisation de la roche-mère contient des phyllosilicates qui se présentent en MEB-EDX sous forme de feuillets de 1 µm, assemblés en amas de 5 à 10 µm (Fig. 8a). Cette phase est marquée par une forte teneur en Fe₂O₃ (cristaux micrométriques) et mineurairement MgO, TiO₂, K₂O, P₂O₅ et MnO. Le sédiment peut donc être décrit comme un ensemble d'argiles silto-ferrugineuses. Enfin, le calcium, marqueur de la roche encaissante, est omniprésent (15 à 20 % de CaO) sous forme de carbonate (Fig. 8b).

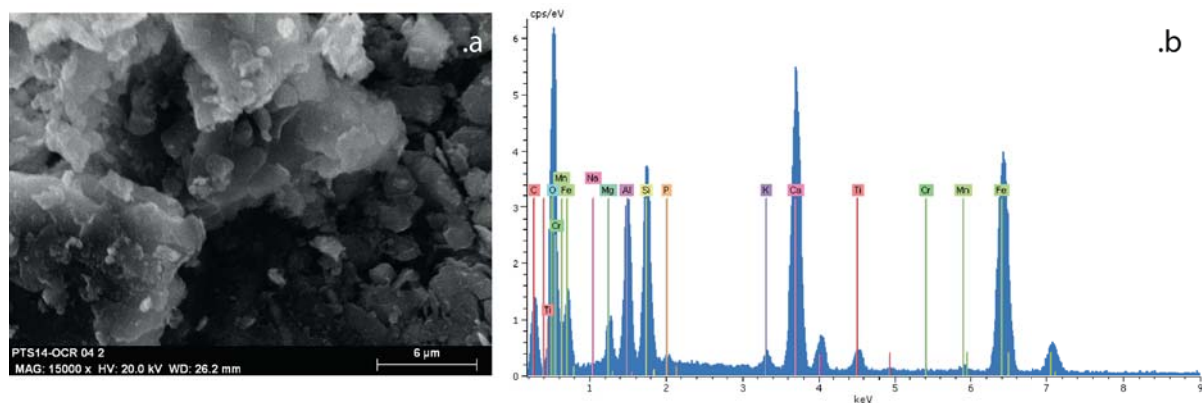


Figure 14.8 : Sédiment à la surface d'OCR-13-04, (a) Micrographie MEB en SE des plaquettes et amas de minéraux argileux et des microcristaux d'oxydes de fer dispersés, (b) Spectre EDX : matrice de minéraux argileux (Al-Si) avec contribution du support calcaire (Ca) et des oxydes de fer (Fe).

Les clastes

Les clastes, de quelques centimètres de long, sont faits de calcaire micritique impur avec des grains de quartz d'une centaine de micromètres. L'analyse EDX de la composition de la matrice de carbonate de calcium (de 31 à 36 % de CaO) met en évidence la présence de 2 à 3 % de Fe₂O₃, environ 1 % de K₂O et 0,4 % de TiO₂.

Les écailles de la paroi

Les écailles de paroi sont constituées de calcaire biogénique micritique avec des grains de quartz (inférieurs à 100 µm). Une altération est visible sur la face qui était en contact avec le sol. Enfin, la matrice de carbonate de calcium (52 % de CaO) contient environ 1 % de Fe₂O₃, associé à environ 0,4 % en K₂O et environ 0,2 % en TiO₂ (analyses EDX).

Les encroûtements

Les encroûtements répartis irrégulièrement à la surface des matières colorantes, présentent une épaisseur pouvant atteindre 500 µm. Il s'agit de calcite reprécipitée finement cristallisée (microsparite). Des cristaux de quartz de 50 à 100 µm sont par ailleurs piégés dans cet encroûtement. Cette couche de calcite s'est développée à la surface de nombreux objets archéologiques dans le sédiment de la grotte (Monney et al., 2017).

Conclusions sur le signal environnemental

Les observations et analyses en MO et en MEB-EDX ont permis d'isoler le signal environnemental : 1/ le sédiment se révèle similaire sur tous les objets et présente les mêmes caractéristiques que le sédiment de l'US1, 2/ les écailles de paroi et les clastes calcaires présentent des caractéristiques texturales et chimiques très proches, 3/ les encroûtements de calcite post-dépositionnelle se sont formés à la surface des vestiges archéologiques.

1.4.3 Caractéristiques morphologiques des différentes matières colorantes

Les matières colorantes se distribuent en quatre géomatières distinctes dont les caractéristiques ont été comparées entre elles ainsi qu'au sédiment et au prélèvement de paroi (tableau 3).

	Couleur externe	Couleur interne	Durété (Mohs)	Reffet	Etat de surface	Dépôts superficiels	Utilisation	Cassure	Etat des arêtes	Structure	Matrice	Inclusions	Minéraux reconnaissables	Type de roche	Vestiges
Geomatière 1	bordeaux à violacé	-	2-3	mat	émoussé	encroûtement de calcite par zone	-	émoussé	émoussé	homogène cohérente	argilo-ferrugineuse	-	hématite, argile	argilite hématitique	OCR-14-213, OCR-14-206, OCR-14-203, OCR-14-201, OCR-11-01, OCR-17-01 à OCR-17-14
Geomatière 2	gris violacé	rouge foncé	1	mat à lisse, vierge de métallique	lisse, vierge de calcification	-	trace pinceau et truelle de fouille	anguleuse	émoussé	stratifiée - homogène et cohérente	argilo-ferrugineuse	inclusions vertes	hématite, argile, inclusions vertes	argilite hématitique à inclusions vertes	OCR-14-212
Geomatière 3	Tache: rouge brun	-	-	mat	pulvérulent	calcification - trace de sédiment	-	-	-	pulvérulent, couche fine	argile	quartz	hématite, argile, quartz	argile hématitique à confirmer	OCR-14-211, OCR-14-210, OCR-14-208, OCR-14-204, OCR-14-202, OCR-14-101, OCR-13-04, OCR-13-03a, OCR-13-01, LITH-13-37, OCR-14-208b, OCR-14-208a, LITH-13-48
Geomatière 4	Pigment : rouge clair à jaune	-	-	mat	pulvérulent	calcification très localisée et développement bactériologique - trace de sédiment	-	-	-	pulvérulent, couche fine	argile	quartz	hématite, goéthite, argile	argile hématitique	S-ECA-13-03, S-ECA-13-02, S-ECA-13-0, GP-13-02

Tableau 14.2 : Présentation macro- et mésoscopique des géomatières.

Géomatière 1

La géomatière 1 réunit 19 blocs cohérents tendres (dureté de 1 à 3), homogènes et constitués d'argile hématitique rouge bordeaux (Fig. 9).

L'analyse MEB-EDX met en évidence une matière homogène (sans contraste chimique vue en BSE) constituée de phyllosilicates lamellaires et nodulaires de 5 et 10 μm de long associés à des oxydes de fer inférieurs à 1 μm (entre 50 % et 90 % de Fe_2O_3 sur OCR-14-206).

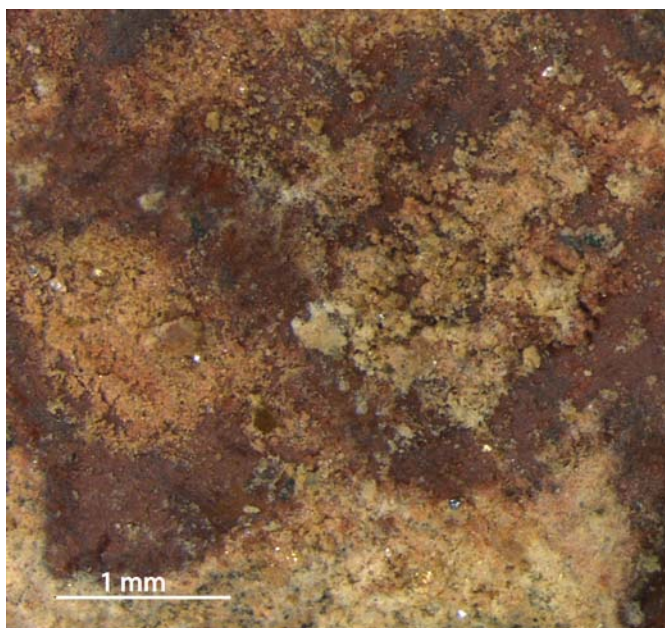


Figure 14.9 : *Macrophotographie de OCR-14-206 : matière cohérente argilo-hématitique bordeaux sous des précipitations de calcite et les grains de sédiment (quartz, muscovite) (cliché : C. Chanteraud).*

Géomatière 2

Cette deuxième géomatière est représentée par un seul objet (OCR-14-212). Il s'agit d'un bloc cohérent en forme de plaquette, à cassures anguleuses, d'aspect gras, homogène, bordeaux et tendre. Cette matière argilo-hématitique contient des inclusions minérales vertes, pouvant atteindre 400 µm, à reflet mat d'aspect vitreux et résistant à la pression du scalpel, d'une dureté plus importante que la matrice (Fig. 10).

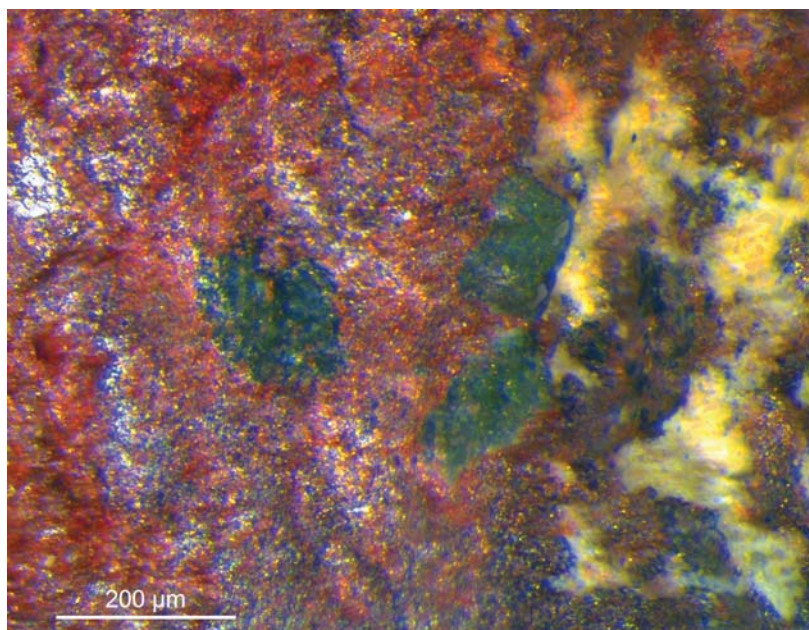


Figure 14.10 : *Macrophotographie de la surface de la matière argilo-hématitique avec l'inclusion verte (OCR-15-04) (cliché : C. Chanteraud).*

En MEB-EDX, des phyllosilicates lamellaires et nodulaires de taille micrométrique sont associés à des microcristaux d'oxydes de fer de 1 µm (Fig. 11). L'analyse élémentaire des inclusions vertes montre une composition en éléments majeurs enrichie en K et appauvrie en Fe par rapport à la matrice : 2,5 % MgO, 18,5 % Al₂O₃, 49 % SiO₂, 9,9 % K₂O et 20,1 % Fe₂O₃. Ces inclusions, dont la nature reste à déterminer, forment un minéral-trace prometteur pour identifier l'origine géologique de cette matière première.

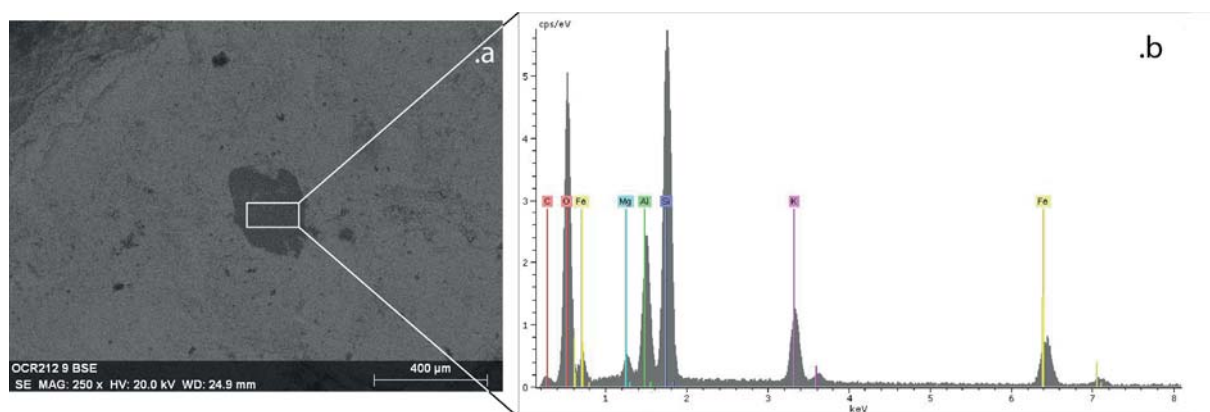


Figure 14.11 : *Analyse MEB-EDX d'OCR-14-212 : (a) Micrographie MEB en BSE de l'inclusion verte, (b) spectre EDX correspondant à l'analyse de l'inclusion.*

Géomatière 3

Des dépôts non cohérents d'aspect pulvérulent, homogènes, localisés, de quelques millimètres de diamètre et de quelques micromètres d'épaisseur colorent irrégulièrement les clastes en rouge-brun (Fig. 12).

La matière argilo-ferrugineuse analysée en MEB-EDX est constituée de feuillets de phyllosilicates parfois agglomérés contenant régulièrement les éléments Mg, Ti, K, P et Mn. Près de 20% de Fe_2O_3 et des concentrations de Ti sont aussi mesurés (Fig. 13).

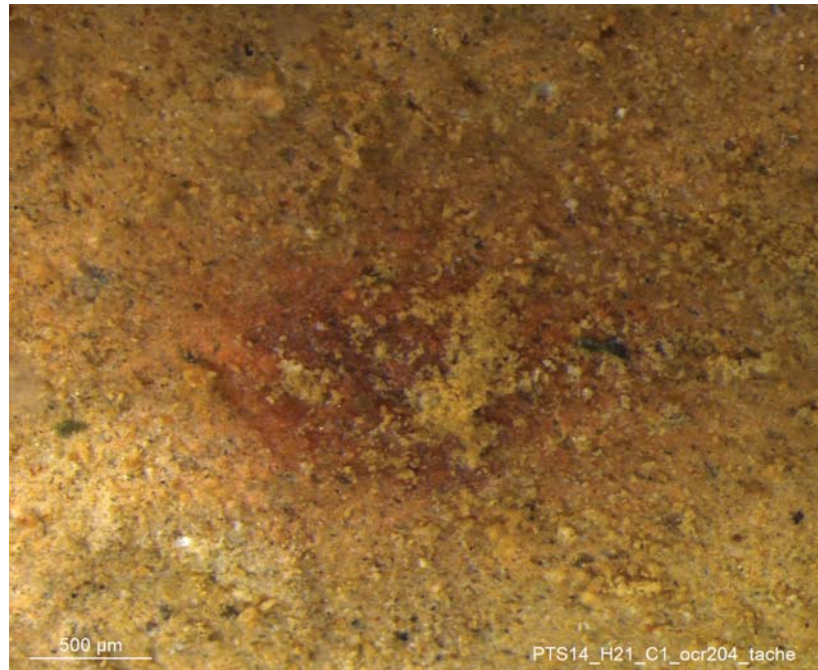


Figure 14.12 : Macrophotographie (x70) du dépôt pulvérulent recouvrant la surface de OCR-14-204 (cliché : C. Chanteraud).

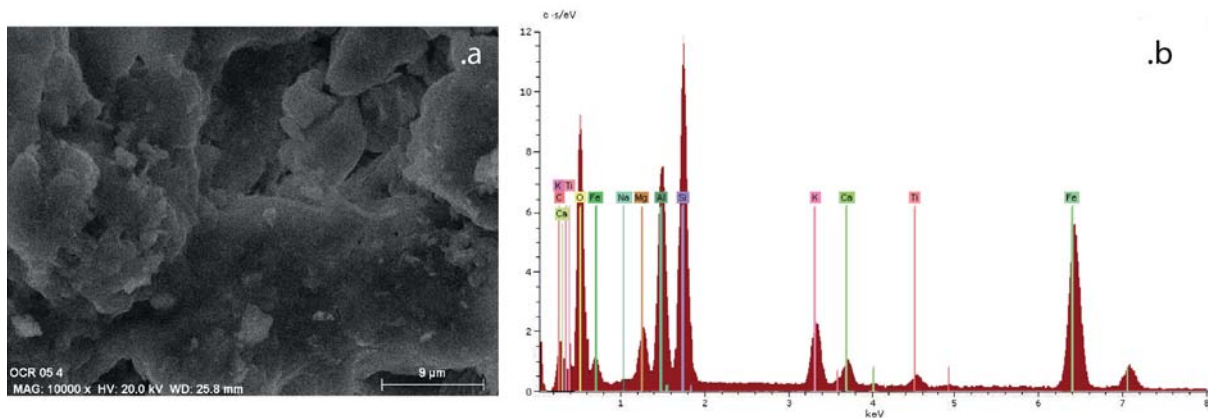


Figure 14.13 : OCR-13-05 : (a) Micrographie MEB en BSE : feuillets de phyllosilicates avec grains d'oxyde de fer de 1 µm dispersés dans la matrice ; (b) Spectre EDX correspondant à l'analyse d'une tache rouge.

Géomatière 4

Identifiées comme des écailles de paroi ornées, les colorations de ces écailles sont des dépôts superficiels, de quelques micromètres d'épaisseur, déposés en aplats et présentant chacun une teinte différente. Ces dépôts colorants semblent imprégner la surface des fragments de calcaire :

- S-ECA-13-01 : dégradé orange à rouge sombre couvrant presque toute la surface ($\pm 7 \text{ cm}^2$)
- S-ECA-13-02 : rouge sur l'ensemble de sa surface ($\pm 2 \text{ cm}^2$) (Fig. 14)
- S-ECA-13-03 : rouge à rouge-brun sur une surface de $\pm 10 \text{ cm}^2$ mais probablement affectée par le sédiment environnant.

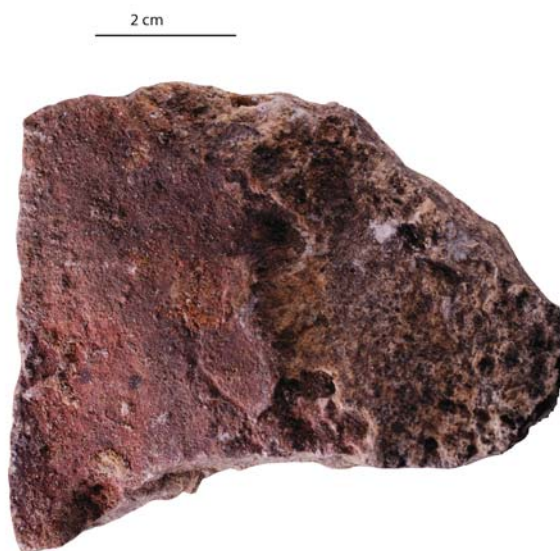


Figure 14.14 : Macrophotographie (x2) de la matière colorante à la surface de l'écaille S-ECA-13-02 (cliché : C. Chanteraud).



Figure 14.15 : Micrographie MEB en SE de la matière colorante couvrant S-ECA-03. Phyllosilicates en plaquettes hexagonales de 3 à 5 μm avec golfes de dissolution (flèches blanches).

L'analyse des prélèvements de matière colorante sur S-ECA-13-03 montre des phyllosilicates en feuillets hexagonaux inférieures à 5 μm associés à des microcristaux d'oxydes de fer de l'ordre du micron. Des golfes de dissolution sont visibles sur les feuillets de phyllosilicates (Fig. 15). Ces golfes résultent certainement de l'humidité ambiante dans la cavité postérieurement à l'application du pigment. L'analyse EDX indique qu'il y a une très forte influence du support (40 et 60 % CaO dans la matière colorante).

Prélèvement d'un tracé pariétal

Les observations du prélèvement pariétal effectué en 2013 par S. Hoerlé (GP-13-02) ont révélé notamment la présence d'une couche pigmentaire rouge d'environ 20 µm d'épaisseur qui semble se mêler et interagir avec le substrat. Elle se compose de microcristaux d'oxydes de fer de taille inférieure à 10 µm, de grains de quartz et de phyllosilicates.

Première comparaison des différents types de vestiges

Toutes les matières colorantes du corpus sont des mélanges en proportions variables de minéraux argileux (phyllosilicates) avec des oxydes de fer. Les deux types de matières cohérentes (géomatères 1 et 2) sont proches par leurs caractéristiques macroscopiques et physico-chimiques : matières rouge sombre, tendres et riches en minéraux argilo-ferrugineux. Les inclusions vertes pourraient être un marqueur de l'origine géologique d'OCR-14-212 et de la géomatère 2. Cela dit, l'absence de telles inclusions de la géomatère 1 n'est peut-être liée qu'à la taille très réduite des blocs de matières colorantes (quelques mm), et il n'est pas possible d'affirmer que les géomatères 1 et 2 soient strictement différentes.

1.4.4. Apport de l'analyse élémentaire

En fluorescence X portable (pXRF)

Les mesures pXRF conduites en 2015 sur les matières non cohérentes (écaillés et clastes) montrent une forte influence de l'environnement qui masque significativement le signal des fines couches ferrugineuses. Les blocs cohérents inférieurs à 5 mm n'ont pu être analysés correctement cette année-là étant donnée la fenêtre d'analyse de l'appareil utilisé (environ 1 cm). En l'absence de filtre devant le détecteur du Titan S1 les teneurs en fer peuvent être surestimées. De plus, sans standard enrichi en Fe, il n'est pas possible de corriger correctement les spectres acquis avec cette machine. Par conséquent, les mesures en pXRF avec le Titan S1 ne permettent pas de dégager de données fiables concernant la composition des matières colorantes.

En 2017 l'analyse par XRF portable *in situ* et en laboratoire avec le dispositif Elio ont fourni des résultats exploitables sur les blancs de parois, les matières picturales *in situ* et sur les blocs cohérents en laboratoire (Cf. Annexe 9 : rapport de mission avril 2017).

Pour les analyse *in situ* les résultats ont été traité en deux temps : 1/ les blancs et 2/ les matières picturales sur la paroi. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 3.

Les blancs de paroi

La comparaison des points d'analyses met en évidence l'homogénéité du support calcaire. Il est composé majoritairement de Si et Ca. On retrouve dans ces « blancs » un grand nombre d'éléments mineurs : Cl, Ti, Fe sont systématiquement présents avec des intensités et résolutions de pics significatives. Les éléments : V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr sont régulièrement présents, toutefois la limite de détection de l'appareil ne permet pas de les détecter systématiquement.

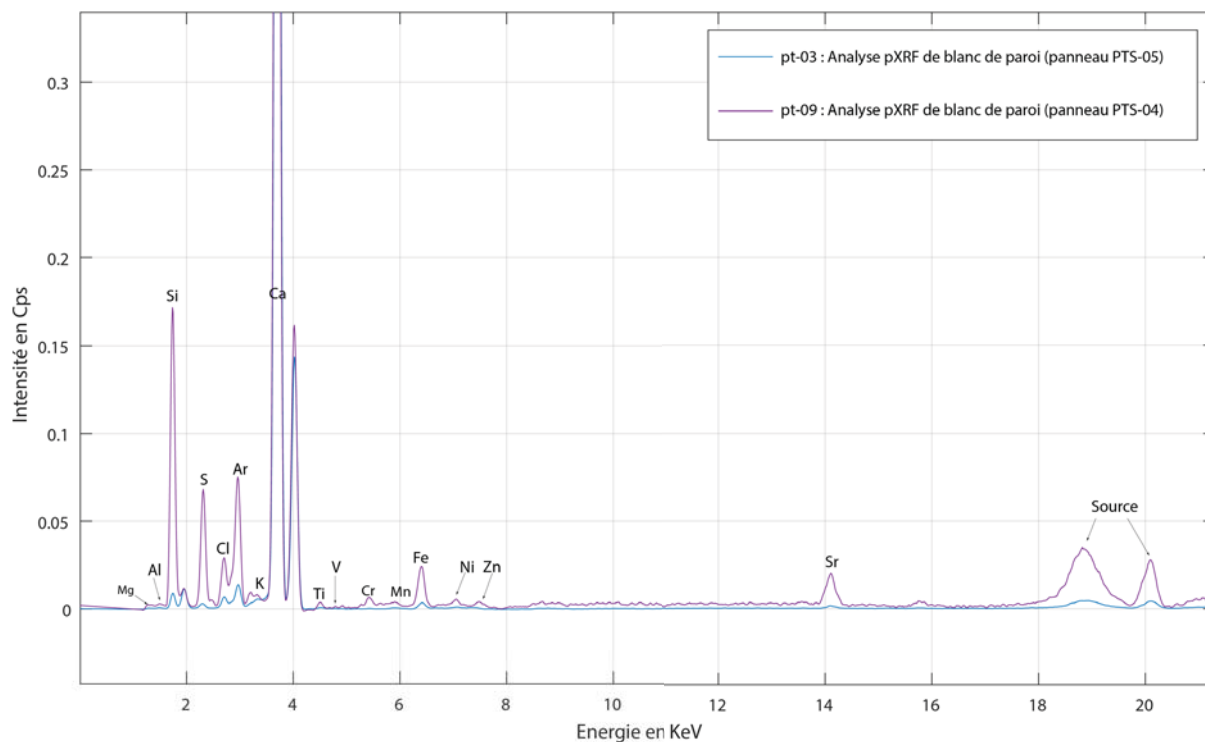


Figure 14.16 : Spectre pXRF avec identification des éléments présents dans les blancs de paroi. Variabilité dans la présence/absence des éléments et dans les intensités de pics.

La différence la plus significative entre les blancs se situe au niveau du soufre, parfois représenté par de forte intensité de pics parfois quasiment absent des spectres. Ce soufre peut être lié à la formation locale de gypse sur les parois ou encore à la présence intrinsèque de soufre dans le calcaire de manière inhomogène.

Ces formations ne sont pas homogènes dans leurs répartitions spatiales, leurs épaisseurs, voir leur composition élémentaire. Ici ces formations riches en soufre sont localisées sur le panneau des Bouquetins. On retrouve du soufre sur les autres panneaux mais en quantité plus faible. Il est intéressant d'identifier ce phénomène taphonomique, qui peut se superposer au signal des matières picturales en paroi.

Panneau	Localisation		N° point	Nature	Description macro		Analyse XRF
	Figure	zone			dépôt	inclusions	
Bouquetins	PTS 05	bas du tracé droit	1	matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires	
			2	matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires	
			3	Blanc	-	-	Si, S(-), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
			4	matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires	
			5	Blanc	-	dépôt noir localisé	Si, S(++), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
	PTS 04	Chanfrin	6	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires	
			7	Blanc	-	dépôt noir localisé	Si, S(-), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
			8	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	-	
			9	Blanc	-	-	Si, S(++), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
			10	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires	
			11	Blanc	-	-	Si, S(++), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
			12	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	dépôt noir localisé	
			13	Blanc	-	dépôt noir localisé	Si, S(++), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
			14		Tracé noir		Annulé
Galerie aux Points	PTS 14	Point paume 3 au centre	15	Matière colorante	Paume de main rouge	-	
			16	Blanc	-	-	Si, S(-), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
			17	Matière colorante	Paume de main rouge	-	
	PTS 13	Bas droit	18	Matière colorante	Paume de main rouge	-	
			19	Blanc	-	-	Al, Si, S(-), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
			20	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	-	
des Animaux	Cheval PTS-07	Menton	21	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	-	
			22	Blanc	-	-	Al, Si, S(-), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
	Bison PTS-08	Dos	23	Matière colorante	Rouge brun appliqué au crayon?	-	
			24	Blanc	-	-	Si, S(-), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
Grands Signes	PTS 09	Partie sommitale	25	Matière colorante	Apposition de point paume	-	
			26	Matière colorante	-	-	
	PTS 10	Partie sommitale	27	Blanc	-	-	Si, S(-), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh
			28	Matière colorante	Apposition de point paume	-	
29	Matière colorante	-	-				
30	Blanc	-	-	Si, S(-), Cl, Ar, K?, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Zr?, Rh			

Tableau 14.3 : Identification des éléments présents dans les blancs de paroi à proximité des différentes entités pariétales analysées.

L'analyse en composante principale (ACP) sur les spectres pXRF des blancs de paroi (Fig. 17) montre une dispersion des points d'analyse dont on ne peut extraire des groupes. Le peu d'écart de variance entre les composantes 1 et 2 respectivement à 44,5% et 31,2%, montre que la présence de sulfate de calcium, **composante 2**, sur les parois n'est pas déterminante dans la discrimination des blancs dans l'analyse statistique des données élémentaires obtenues par pXRF. Du point de vue de l'analyse élémentaire par pXRF il semble que la présence de soufre est une influence limitée sur la dispersion des points dans l'ACP, il fait partie du signal global et a le même poids (statistique) que le support.

La présence de soufre sous forme de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reste à confirmer par une observation morphologique et/ou micromorphologique, voire cristallographique.

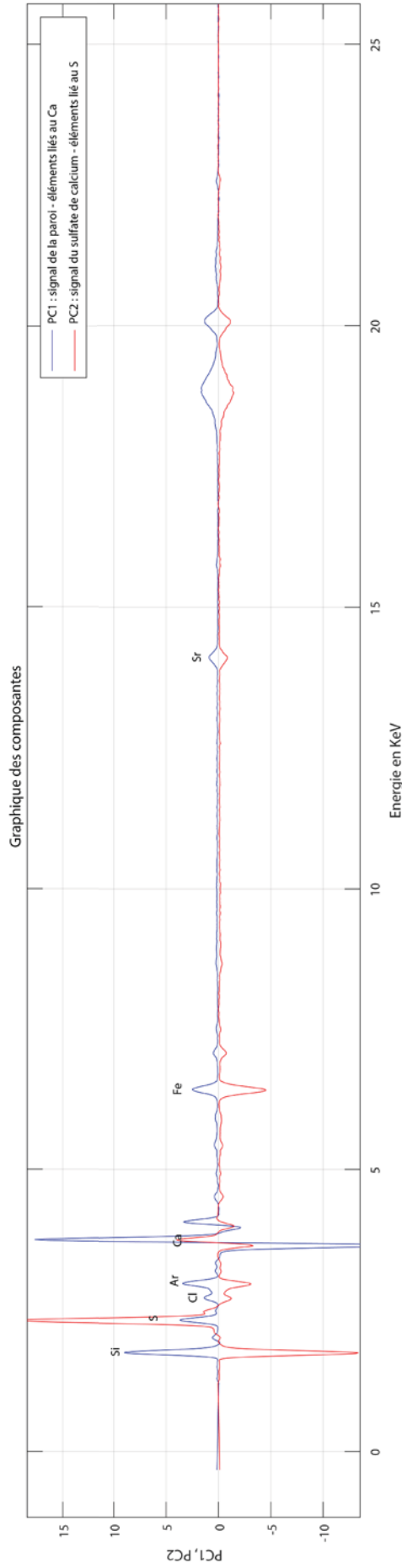
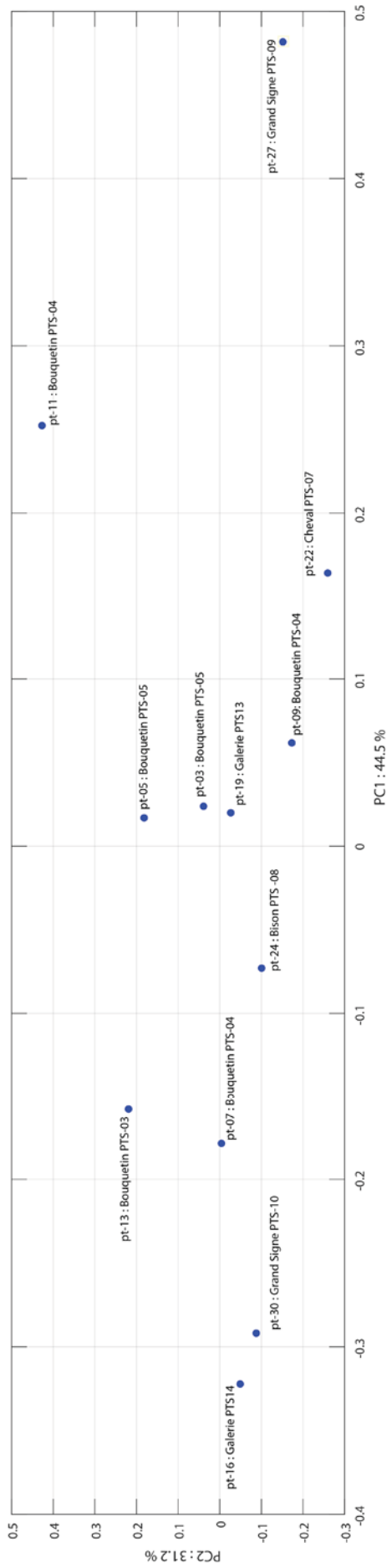


Figure 14.17 : Analyse en composante principale des points d'analyses pXRF à 40 KeV à partir des spectres des blancs normalisés au Ca. Composante 1 : signal de la paroi éléments liés au Ca (Si, S, Cl, Ar, Fe) explique 44,5% de la variance, composante 2 : signal du sulfate de calcium représenté par le S explique 31,2% de la variance.

Les matières picturales

L'analyse pXRF des matières picturales des entités pariétales met en évidence une composition d'un large panel d'éléments. Le signal est fortement marqué par l'environnement décrit précédemment dont il est difficile de s'affranchir dans l'interprétation des résultats de pXRF. La composition retrouvée systématiquement est composée de : Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Sr et Zr, avec des variations d'intensité locales de : S, K, et Ti. On retrouve très spécifiquement sur certaines entités graphiques : Mn, As, et l'absence de Ti (Fig. 18). L'Ar retrouvé systématiquement est lié à la lame d'air entre le détecteur et la paroi.

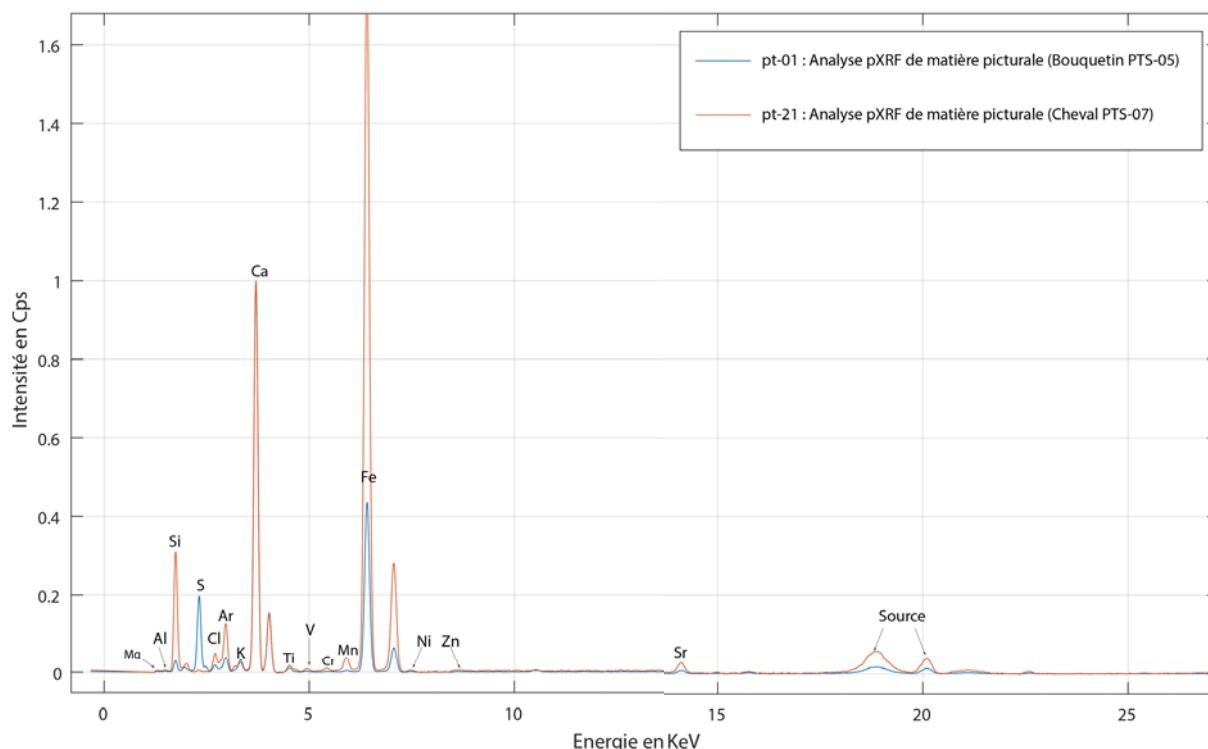


Figure 14.18 : Spectre pXRF normalisé au Ca avec identification des éléments présents dans les analyses de matières picturales. Variabilité dans la présence/absence des éléments et dans les intensités de pics.

La comparaison des spectres met en évidence une homogénéité des panneaux sur le plan de la composition élémentaire des points d'analyses (Tableau 4). Sur le panneau des Bouquetins, le motif PTS-05, les trois points d'analyse sont homogènes et montrent la présence spécifique d'As. Les points d'analyses réalisés sur les deux autres tracés de ce panneau PTS-04 et PTS-03 sont exempts d'As, mais leur composition est homogène entre eux et reste très proche de PTS-05. Pour les deux point-paumes PTS-13 et 14 analysés dans la Galerie aux Points les points d'analyses montrent des compositions exemptes de Ti et allégé en K et S par rapport aux mesures des Bouquetins. Les analyses des "Grands Signes" PTS-09 et PTS-10 sont similaires entre elles. On constate une forte ressemblance des spectres de cet ensemble avec ceux du Cheval, avec toutefois l'absence de Mn.

Panneau	Localisation		N° point	Nature	Description macro		Analyse XRF	
	Figure	zone			dépôt	inclusions		
Bouquetins	PTS 05	bas du tracé droit	1	matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires	Mg, Al (-), Si, S(+), Cl, Ar, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Sr, Zr - On retrouve ces éléments dans les trois points d'analyse sur ce tracé, bonne homogénéité de la matière colorante?	
			2	matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires		
			3	Blanc	-	-		-
			4	matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires		-
			5	Blanc	-	dépôt noir localisé		-
	PTS 04	Chanfrin	6	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires	Pour les matières picturales de ce tracé on retrouve les mêmes éléments que pour le tracé précédent avec absence de As - La tendance générale et la même, les rapport d'intensité sont conservés, homogénéité des point d'analyses	
			7	Blanc	-	dépôt noir localisé		-
			8	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	-		-
			9	Blanc	-	-		-
			10	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	noires		-
	PTS 03	Antérieur droit	11	Blanc	-	-	Même remarque que pour les points 6, 8 et 10 : absence d'arsenic mais tendance général des point 1, 2 et 4 conservée	
			12	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	dépôt noir localisé		-
			13	Blanc	-	dépôt noir localisé		-
			14	Annulé	-	-		-
Galerie aux Points	PTS 14	Point paume 3 au centre	15	Matière colorante	Paume de main rouge	-	On retrouve les mêmes élément que pour les 12 avec absence de Ti et plus faible teneur en K et S	
			16	Blanc	-	-		-
			17	Matière colorante	Paume de main rouge	-		-
	PTS 13	Bas droit	18	Matière colorante	Paume de main rouge	-	Ce point est similaire aux analyses 15 et 17	
			19	Blanc	-	-		-
des Animaux	Cheval PTS-07	Menton	20	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	-	Mg, Al, Si, S (-), Cl, Ar, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As (-), Sr, Zr	
			21	Matière colorante	Rouge appliqué au crayon?	-		-
	22	Blanc	-	-	-			
	23	Matière colorante	Rouge brun appliqué au crayon?	-	-	Très similaire au points 20 et 21 avec présence de S qui peut être lié à la présence de gypse sur la paroi		
	24	Blanc	-	-	-			
Grands Signes	PTS 09	Partie sommitale	25	Matière colorante	Apposition de point paume	-	très similaire au point 20 avec absence de Mn - homogénéité des analyse sur ce tracé.	
			26	Matière colorante	-	-		-
			27	Blanc	-	-		-
PTS 10	Partie sommitale	28	Matière colorante	Apposition de point paume	-			
		29	Matière colorante	-	-		-	
		30	Blanc	-	-		-	

Tableau 14.4 : Résumé des éléments présents dans les analyses de matières picturales des entités pariétales analysées.

L'ACP (Fig. 19) sur les analyses pXRF des matières picturales sans normalisation présente le signal du support (Ca), **composante 1**, comme le principale facteur de variabilité avec 71,4% de la variance. Le signal de la matière picturale (Fe), **composante 2**, à une importance moindre dans la différenciation des points d'analyse avec 25,9% de la variance. Les composantes ne mettent pas en évidence d'éléments mineurs ou traces liés spécifiquement au fer ou au calcium. Il y a une dispersion des points d'analyse sur les deux axes. On peut toutefois identifier une certaine logique dans la répartition des points : le rapport spatial des panneaux semble conservé dans cette ACP. En effet les points des bouquetins PTS-04, PTS-05 et PTS-03 forment un ensemble dispersé au milieu du graphique ; les points des animaux : le cheval PTS-07 et le bison PTS-08 sont également proches ; les points d'analyse sur les points paumes du panneau des "Grands Signes" et de la "Galerie aux Points" sont quant à eux plus dispersés. Cette répartition peut être expliquée par le mode d'application des matières colorantes clairement différent entre les tracés des différents animaux (bouquetins, cheval et bison) et les point-paumes des Grands Signes et de la Galerie aux Points. Avec ce traitement statistique on peut expliquer la différence des points par leur localisation dans la cavité et la différence de morphologie des dépôts colorés.

A l'heure actuelle, il n'est possible de séparer mathématiquement la couche riche en fer du support (Gay, 2015). De ce fait, il n'est pas possible de quantifier la composition élémentaire de la matière picturale qui permettrait de mieux les comparer entre les différents panneaux.

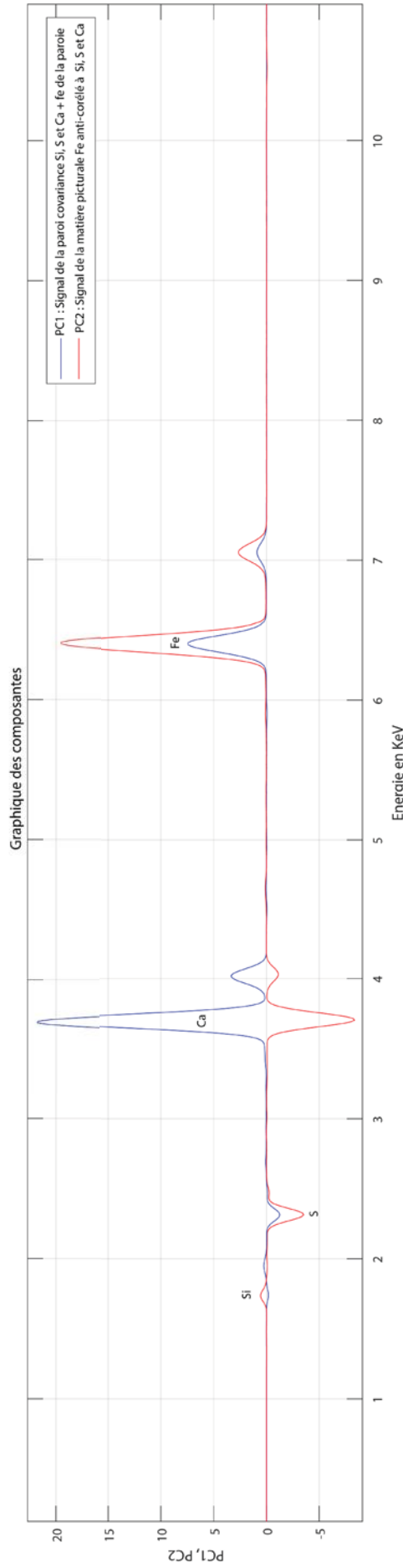
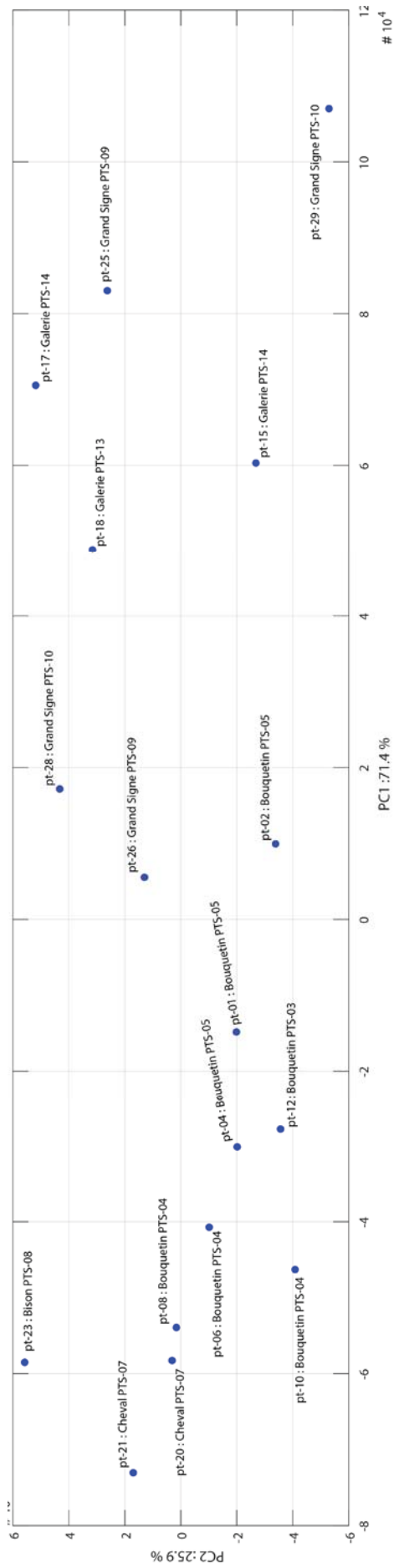


Figure 14.19 : Analyse en composante principale des points d'analyses sur les matières picturales sans normalisation. Composante 1 : signal de la paroi (Ca, Si, S, Cl, Ar, Fe) explique 71,4% de la variance, composante 2 : signal de la couche picturale représenté par le Fe explique 25,9% de la variance.

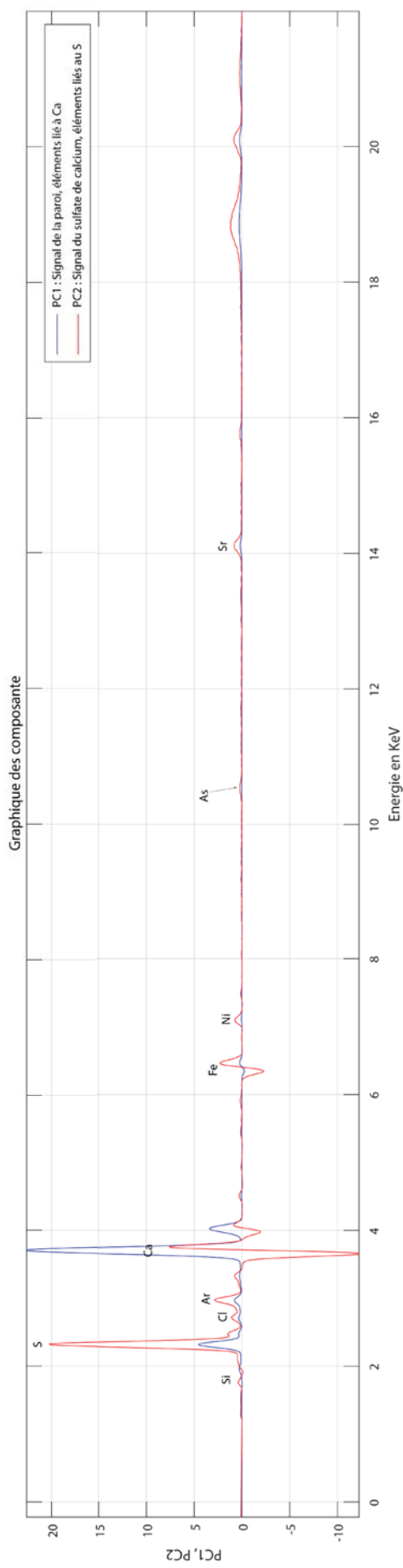


Figure 14.20 : Analyse en composante principale des points d'analyses sur les matières picturales avec normalisation des spectres par le fer. Composante 1 : signal de la paroi éléments liés au Ca (Si, Cl) explique 95,6% de la variance, composante 2 : signal du sulfate de calcium représenté par le S explique 2,94% de la variance.

Avec une ACP (Fig. 20) où les spectres sont normalisés par le pic du fer, on peut voir l'importance de l'environnement de dépôt de la matière colorante : support + développement de sulfate de calcium (CaSO_4) de surface. On constate que le signal de la paroi, **composante 1**, est un facteur de la variabilité beaucoup plus important (95,6% de la variance) que le sulfate de calcium, **composante 2**, détecté en surface (2,95% de la variance). Les développements locaux de sulfate de calcium ont donc peu d'influence sur la distinction des points d'analyse des matières colorantes vis à vis du support. On constate que la dispersion des points d'analyse est plus importante sur l'axe représentant le support calcaire (Ca, Si) que sur l'axe représentant le sulfate de calcium. Contrairement à précédemment les liens spatiaux des points d'analyse ne sont pas conservés, ce qui semble indiquer que la paroi est relativement homogène entre les différents panneaux avec des variations très localisées (échelle sub-centimétrique).

L'ACP réalisée sur les spectres normalisés par le pic de Ca (Fig. 21) permet de regarder spécifiquement le signal de la matière picturale (Fe) par rapport au développement de sulfate de calcium de surface. Dans ce cas c'est la matière picturale, **composante 1**, qui explique la plus grande part de la variabilité avec 97,4% de la variance. Le développement de sulfate de calcium, **composante 2**, explique quant à lui 1,24% de la variabilité.

Dans ce cas on retrouve une organisation des points liée à leur situation spatiale. Les points d'analyse sur le panneau des "Bouquetins" se retrouvent regrouper par une plus forte influence du sulfate de calcium et un poids statistique moindre du fer, c'est à dire une variabilité moins importante de cet élément dans les tracés des bouquetins. Cette variabilité est probablement liée à la morphologie épaisse de la couche de matière picturale. Les points sur le bison et le cheval présentent une variabilité plus importante de la matière colorante. On peut y voir la marque de matière colorante différente de celle des bouquetins : l'observation ayant déjà proposée une morphologie différente du bison avec un mode d'application similaire. Les point-paumes se distinguent par une importance moindre de sulfate de calcium dans les analyses pXRF.

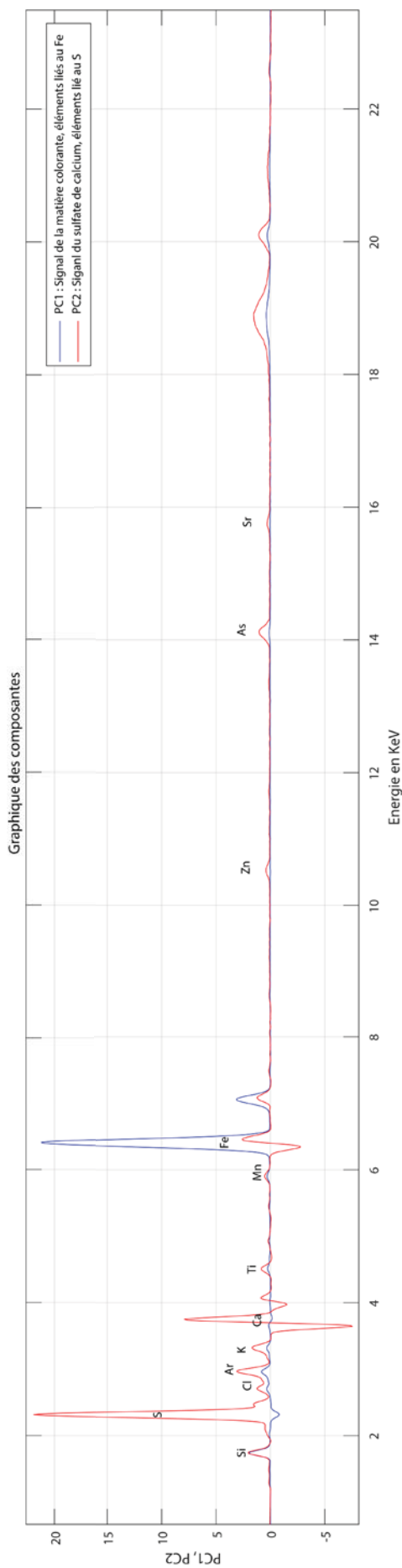
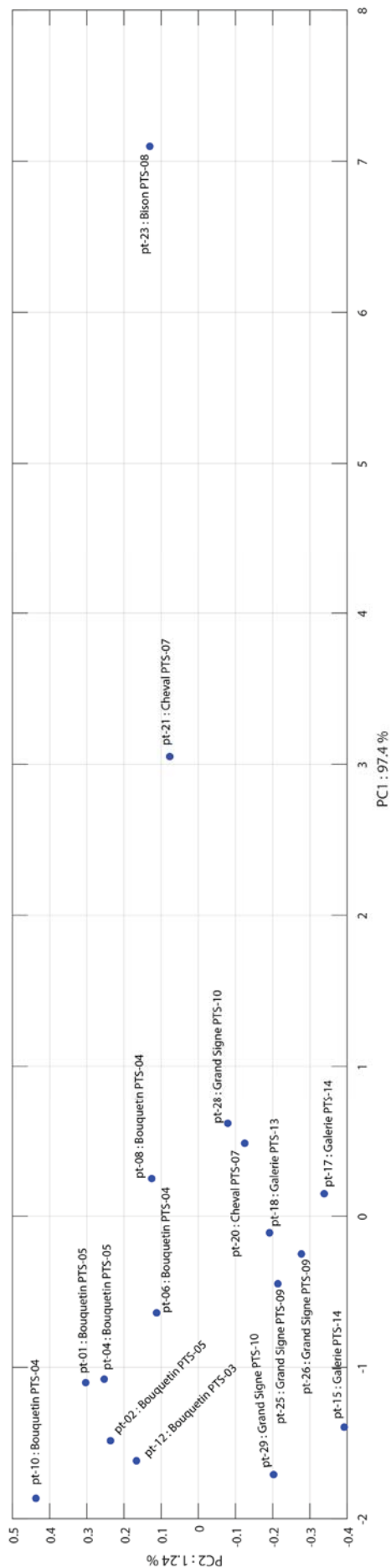


Figure 14.21 : ACP des points d'analyses pXRF sur les matières picturales avec normalisation des spectres par Ca. Composante 1 : signal de la matière picturale (Fe) explique 97,4% de la variance, composante 2 : signal du sulfate de calcium représenté par le S explique 1,24% de la variance.

L'analyse par pXRF *in situ* est limitée par les conditions d'analyse : accessibilité (cf. rapport mission en annexe 9), et la présence d'un support calcaire avec des phénomènes taphonomiques difficilement quantifiables. Le traitement statistique des spectres d'analyse ne permet pas d'identifier avec certitude des éléments liés au fer, et encore moins des ressemblances/différences robustes entre les entités pariétales et les panneaux ornés. On a toutefois pu identifier un élément significatif des matières picturales non lié à la paroi : l'arsenic.

Les blocs de matières colorantes cohérentes

Le traitement des spectres pXRF en configuration laboratoire des blocs colorants montre des matières riches en fer avec la présence d'un grand nombre d'éléments légers et lourds : Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr (Fig. 22). En l'absence de quantification précise possible, il est difficile d'établir des liens de ressemblance ou de dissemblance des solides. On peut toutefois noter deux groupes de spectres (i) ceux avec la présence quasi-exclusive de Fe (ii) ceux avec la présence d'autres éléments probablement issus de l'environnement de dépôt archéologique (couches stratigraphiques).

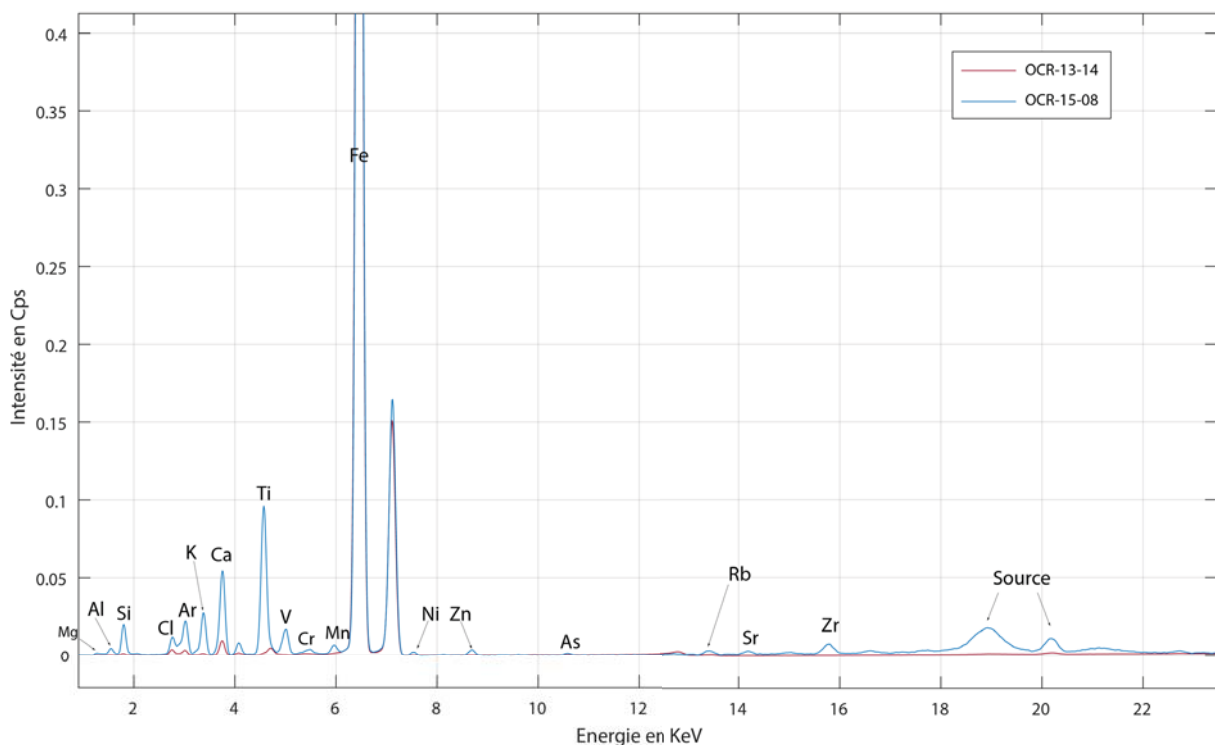


Figure 14.22 : Spectre d'analyse pXRF à 40 KeV normalisé au fer des blocs de matières colorantes (OCR-13-14 et OCR- 15-08) présence de : Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr.

L'ACP sur les spectres pXRF normalisés au Fe (Fig. 23) réalisés sur les blocs de matières colorantes montre une grande dispersion des points sur les deux composantes. Le signal environnemental lié au Ca, **composante 1**, explique 61,1% de la variance. On observe une faible intervention de ce signal environnemental pour un groupe de point entre -0,2 et 0. On peut faire le même constat sur la **composante 2** qui représente quasiment les mêmes éléments mais qui cette fois sont anti-corrélés au calcium, ces éléments sont liés au fer. Dans ce cas on peut observer une concentration des points entre -0,1 et 0,2.

Au regard des observations macroscopiques des vestiges colorants, on constate que les points se regroupant correspondent aux objets les moins marqués morphologiquement par l'environnement sous forme d'encroûtement et possédant une morphologie similaire (argilo-ferrugineux, cohérent de bordeaux à violacé). Le reste des points, les plus dispersés sur le graphique, montrent, quant à eux, des encroûtements partiels à totaux (OCR-14-201).

L'ACP sur les spectres fournit des résultats cohérents permettant d'expliquer la composition élémentaire des matières colorantes. Ces interprétations sont possibles à la condition d'avoir décrit la morphologie des vestiges et de connaître les caractéristiques des roches ferrugineuses. La précision de la pXRF, les conditions d'analyse notamment *in situ* et la nature des matières colorantes/picturales ne permettent pas de distinguer avec précision les différentes phases minérales et leur composition élémentaire. L'ACP sur les spectres pXRF nous donne un aperçu de ces différentes phases possibles sans pouvoir les nommer et les décrire précisément d'un point de vue élémentaire.

Pour conclure sur l'analyse par pXRF *in situ* et en laboratoire il est important de souligné la difficulté de mise en œuvre du dispositif à la Grotte aux Points et *a fortiori* à proximité des parois ornées. Le risque de chute et de dégradation pour les entités pariétales et pour l'appareil lui-même est non négligeable. Les informations (*in situ*, laboratoire) ainsi collectées permettent d'avoir un aperçu de la composition élémentaire des matières colorantes/picturales qui ne peuvent être expliquées et comprises qu'au regard de la description morphologique des vestiges et des dépôts colorés sur les parois. Il est impossible de s'affranchir du signal du support dans le cas des matières picturales, de ce fait on ne peut obtenir une quantification et une signature géochimique des matières colorantes utilisées.

L'analyse des blocs de matières colorantes reste marquée par le signal environnemental dans le cas des vestiges présentant des encroûtements. L'analyse pXRF et le traitement statistique ne permettent pas d'identifier les éléments covariants au fer et donc une signature géochimique de la matière ferrugineuse. Dans le cas des blocs colorants la matière riche en fer induit des phénomènes physiques de réabsorption des rayonnements de fluorescence difficiles à prendre en compte dans l'estimation de la quantification des éléments. Pour ces raisons, il est impossible de proposer une comparaison des résultats entre matières picturales et blocs de matières colorantes. L'analyse par faisceau d'ions (PIXE) permet la quantification précise des éléments en focalisant l'acquisition de données sur des zones restreintes (minimum 10 μm) pour mesurer séparément l'empreinte chimique des matières colorantes, du sédiment et des supports calcaires (tableau 5).

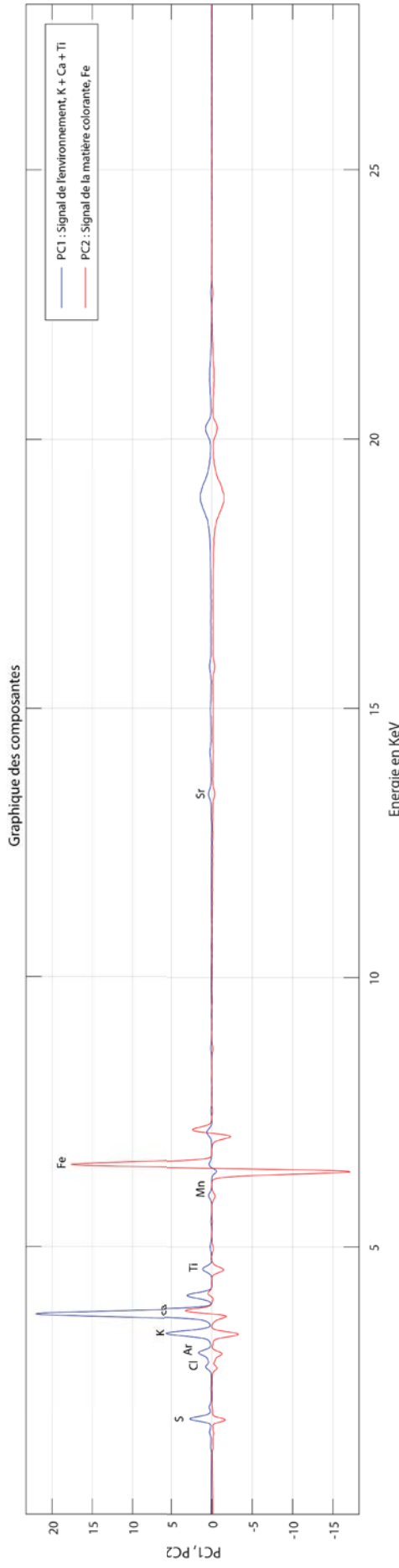
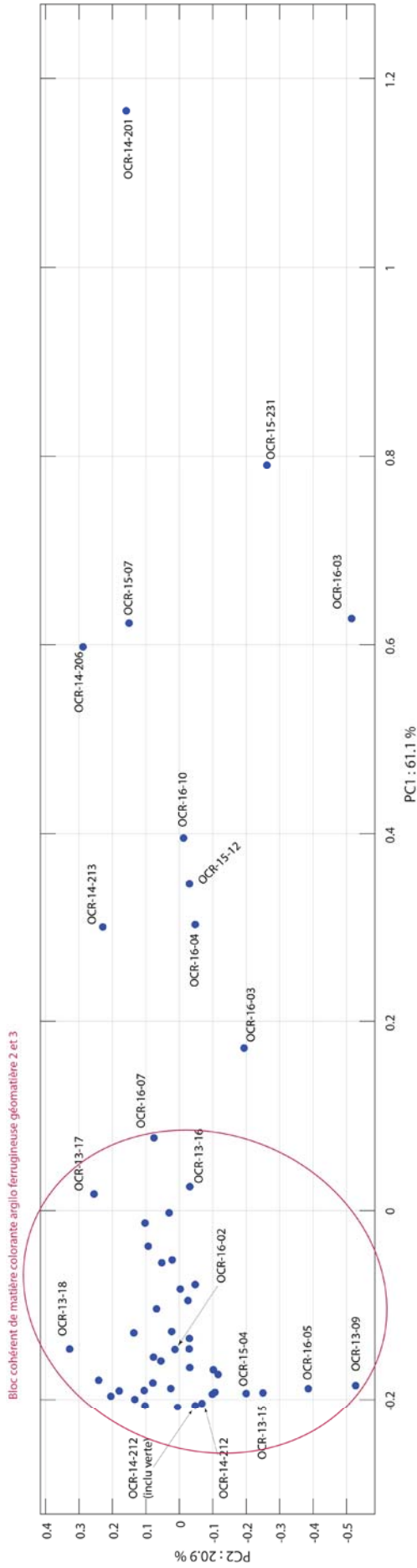


Figure 14.23 : ACP des points d'analyses pXRF en laboratoire sur les blocs de matière colorante avec normalisation des spectres par Fe. Composante 1 : signal de l'environnement S, K, Ca, Ti explique 61,1% de la variance, composante 2 : signal S, K, Ti anti-corrélé au Ca explique 1,24% de la variance.

L'analyse élémentaire couplée à la cartographie permet de discriminer et de séparer sur la base de leurs phases argileuses d'une part les sédiments et les dépôts sur clastes (géomatière 3) et, d'autre part, les blocs cohérents et les aplats sur écailles (géomatières 1, 2 et 4). En effet, ici les teneurs des éléments marqueurs des phases détritiques (V, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Y, Zr) sont dépendantes de la teneur en minéraux argileux et en quartz (Fig. 24).

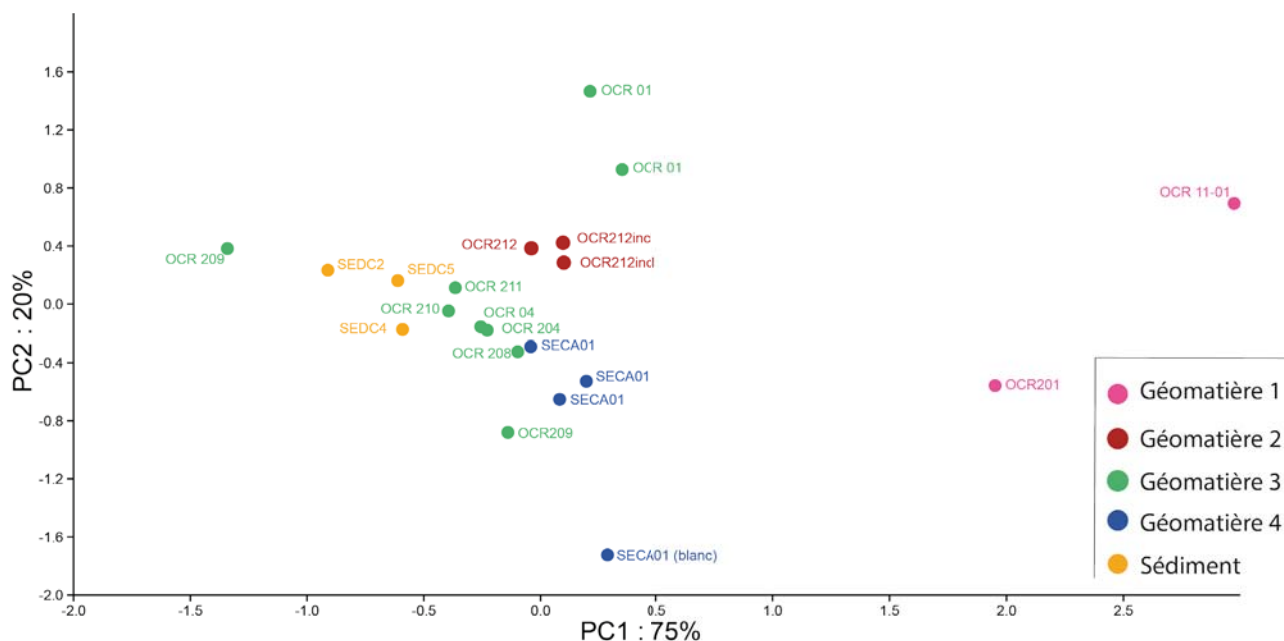


Figure 14.24 : Analyse en composante principale (représentation en log centré sur l'Al) des mesures PIXE. Les éléments les plus discriminants orientent la tendance (75% de la variance totale représentée, composante 1 : Ni et Rb, composante 2 : V et Zr).

L'analyse en composantes principales permet : (i) de rapprocher les phyllosilicates ferrugineux présents dans le sédiment de l'US1 et dans les traces rouges sur les clastes dont la signature est marquée par de fortes teneurs en Rb, des traces de Pb et des teneurs en Sb en dessous des limites de détection. Il est ainsi possible de conclure que ces taches rouges sont d'origine post-positionnelle, résultat de précipitations au sein du sédiment. (ii) Les matières cohérentes et les aplats rouges sur les écailles sont comparables. La plupart des matières colorantes solides sont pauvres en Rb et riches en Sb tout comme la matière picturale sur les écailles. L'étude plus détaillée de l'empreinte chimique traduite par la teneur relative en Sb et V des matières colorantes montre qu'il existe une forte parenté chimique entre l'aplat rouge qui couvre l'écaille de paroi S-ECA-13-01 et la matière colorante à inclusions vertes OCR-14-212 (Fig. 25). Cette dernière se distingue par des teneurs en V, As, Sb et Pb corrélées à la teneur en oxyde de fer. De plus, les rapports d'éléments traces contenus dans la géomatière 2 (OCR-14-212) sont conservés dans les inclusions vertes ainsi que dans la phase hématitique, ce qui suggère que cette dernière dérive de l'altération d'une roche riche en minéraux verts. La géomatière 1, représentée par les objets OCR-11-01 et OCR14-201, se subdivise en 2 matières premières distinctes remarquables (Fig. 25) : OCR-11-01 est riche en oxyde de fer (environ 70 %) qui révèle de hautes teneurs en éléments

trace métalliques (V, As, Rb, Sb), alors que OCR-14-201 est peu chargé en fer (40 %) avec de fortes teneurs en éléments traces lourds (Ga, Ge, Sb, W, Pt, Au) et sans élément trace courant.

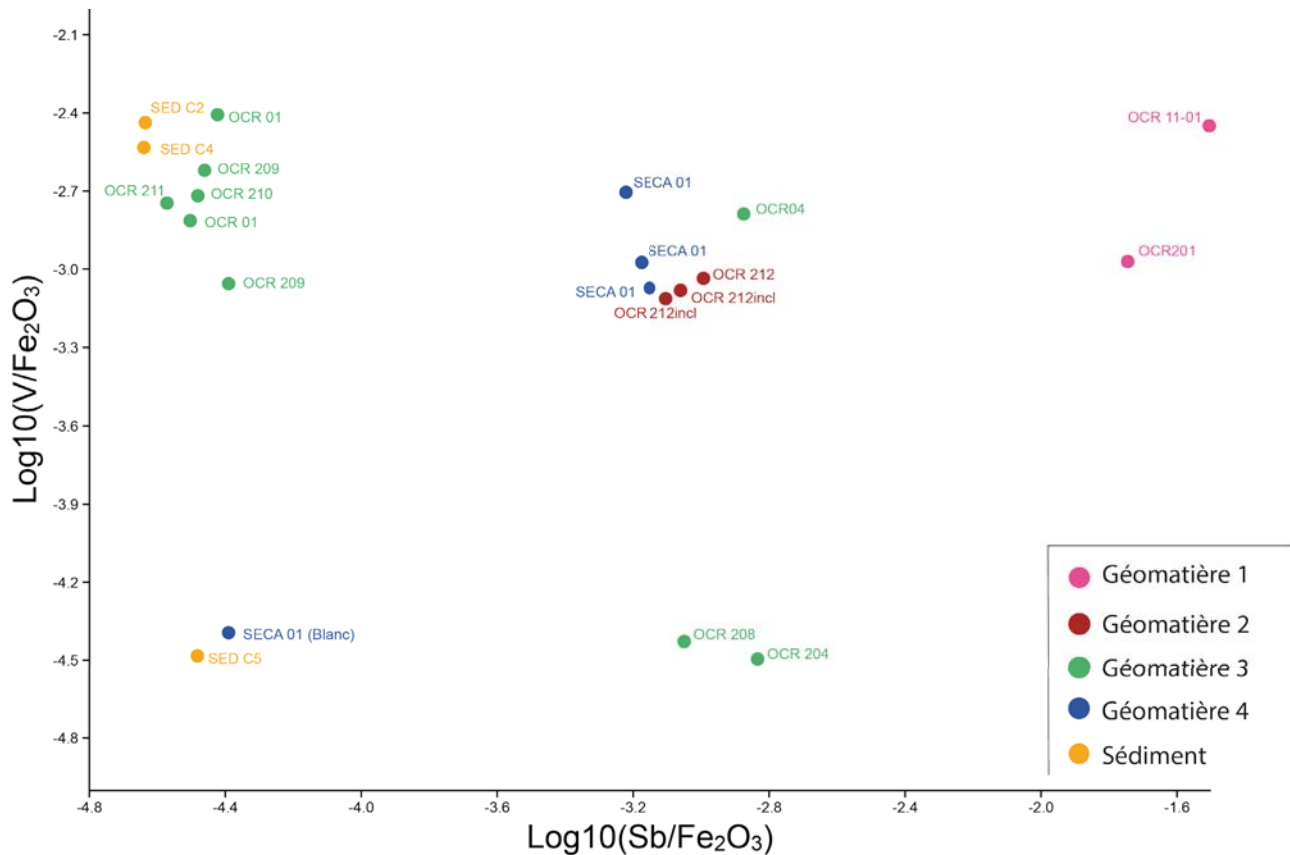


Figure 14.25 : Diagramme binaire des logs 10 du V et de Sb centrés sur le fer (données PIXE).

Pour conclure sur l'analyse élémentaire, la difficulté à analyser les objets en pXRF tient à deux causes : (i) l'environnement des matières colorantes (support calcaire, sédiment), leur hétérogénéité et leurs dimensions qui induisent des biais impossibles à quantifier ; (ii) les limites de détection de la méthode pXRF y compris en laboratoire ne permettent pas l'identification et la quantification des éléments trace qui font l'emprunte géochimique des matières colorantes/picturales de la Grotte aux Points. L'utilisation du Elio XG-lab a permis de faire une analyse étendue des matières picturales des panneaux ornés et mis en évidence un élément chimique significatif de la matière colorante : l'arsenic. Il est pourtant toujours impossible de comparer les résultats obtenus sur les blocs, les écailles et les matières picturales.

En PIXE, la composition en éléments majeurs, mineurs et traces est mesurée avec une précision satisfaisante pour déterminer une signature chimique des minéraux argileux et des oxydes de fer contenus dans les matières colorantes. Il révèle ainsi des différences de composition chimique entre plusieurs objets de macromorphologie similaire.

Apport de méthodes complémentaires

Afin de chercher des stigmates de transformation thermique et d'identifier les caractéristiques cristallographiques des monocristaux d'oxydes de fer à l'échelle submicronique, la microscopie électronique en transmission (MET) associée à la diffraction des électrons a été réalisée sur les micro-prélèvements de OCR-14-201 et OCR-14-212. Des morphologies polycristallines en baguettes, monocristallines sphériques, et en amas de très fins microcristaux (<100 nm) d'hématite ont pu être reconnues dans les deux échantillons (Fig. 26).

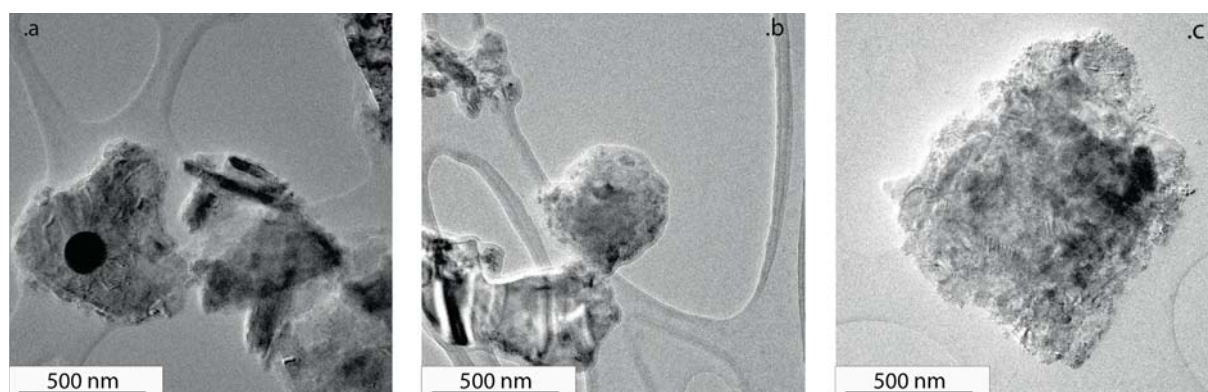


Figure 14.26 : Micrographies MET sur les prélèvements des objets OCR-14-212 et OCR-14-201 : hématite a) en baguettes, b) sphériques, c) en amas.

L'analyse structurale à partir des clichés de diffraction des électrons met en évidence l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dans les deux échantillons. Bien que les matières colorantes OCR-14-212 et OCR-14-201 (géomatères 1 et 2) présentent des signatures géochimiques différentes, la morphologie des monocristaux d'oxydes de fer qu'elles contiennent est similaire. Plus rarement, la magnétite (Fe_3O_4) dans OCR-14-212 a été identifiée, avec une possible phase de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dont la structure est trop proche de celle de l'hématite pour trancher. Or, magnétite et maghémite sont des phases d'oxydes de fer qui peuvent se former par chauffage de goéthite – FeOOH jaune à brune (Pomiès et al., 1999). C'est pourquoi, la poursuite de ces analyses par MET sur un plus vaste corpus d'échantillons semble nécessaire pour confirmer ou infirmer ces subdivisions à l'échelle macroscopique et chimique et rechercher d'éventuels stigmates de chauffage.

14.3 Perspectives

Les questions sémantiques et méthodologiques soulevées ont permis d'établir une grille de description ainsi qu'un premier lexique précis adapté aux matières colorantes, qui soit commun aux différents champs disciplinaires mobilisés (géologie – archéologie – physico-chimie). Les premières observations et analyses sur les vestiges archéologiques ont mis en évidence des morphologies particulières des matières colorantes qui sont caractéristiques de certains contextes de formation. Les observations et analyses *in situ*, en partie en cours de traitement, montrent des morphologies particulières à une échelle macroscopique associée à une composition élémentaire riche en fer fortement influencée par le support. Nous poursuivons ce travail en documentant les ressources en matières colorantes dans la région des Gorges de l'Ardèche (PCR Pigmentothèque) et en documentant plus finement la texture et la composition des matières colorantes/picturales dans la Grotte aux Points.

14.3.1 Objectifs

Au vu des résultats déjà obtenus nous souhaitons pousser notre méthodologie à des échelles d'observation et d'analyse plus fines. Grâce aux collaborations déjà établies avec le Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris), l'institut Néel (CNRS, Grenoble) ainsi qu'avec le support de la plateforme ASTRE (USMB – Chambéry), et du Centre de Recherche et de Restauration des musées de France (C2RMF), mais aussi à venir (Université Pierre et Marie Curie, l'Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique et le CEA Saclay - LMC14), nous espérons atteindre un niveau de précision dans la caractérisation de matières colorantes *in situ* et en laboratoire amenant à répondre à nos problématiques sur la stratégie d'approvisionnement et de mise en œuvre des matières colorantes au Paléolithique supérieur. Après les premières campagnes d'observation macroscopique et d'analyse *in situ*, nous pouvons apprécier tout le potentiel qu'il y a à analyser finement ces applications : diversité de natures et de textures, forte épaisseur de certaines applications sur les parois. Nous avons pu aussi confirmer les limites des appareillages portables, aussi sophistiqués soient-ils. L'influence du support et de l'histoire des parois masque le signal qui permet d'enregistrer la signature des matières premières, autrement dit, il n'est pas possible de réaliser un lien entre les matières solides (références géologiques, objets archéologiques mis au jour dans les sédiments) avec les appareillages portables. Ainsi, l'ensemble de ces observations et analyses (+ colorimétrie qui sera réalisée par Dominique Lafon et Stéphane Konik), vise-t-il à préparer au mieux la sélection des micro-prélèvements de matière colorante sur les parois ornées pour lesquels nous solliciterons l'autorisation. Ces prélèvements pourront alors être étudiés avec des appareillages de laboratoire dont la résolution et la précision sera satisfaisante pour extraire des informations pertinentes. Les résidus colorés mis en évidence sur les vestiges lithiques taillés (G. Boccaccio) et les sédiments de la grotte (L. Bruxelles) seront aussi analysés durant cette nouvelle triennale. Une étude transversale entre la sédimentologie, la technologie lithique et les matières colorantes est prévue. En effet, les premiers résultats montrent l'influence du sédiment dans la formation de précipitations riches en oxydes de fer sur des fragments de clastes.

14.3.2 Interventions envisagées en 2018 – 2019 – 2020 et résultats attendus

Observation macromorphologie in situ : observation des morphologies de matières colorantes sur parois et enregistrement photographique avec adaptateur lentille microscope, sur l'ensemble des entités pariétales. Observation des sédiments et de tous les vestiges archéologiques avec résidus colorants.

Fluorescence des rayons X portable (pXRF) : traitement des données acquises en 2017 lors de la première année de triennale. Analyse μ Raman *in situ* : caractérisation structurale des matières colorantes sur parois et des résidus colorants sur divers vestiges, liens entre morphologie et structure minérale des matières colorantes. Collaboration avec Université Pierre et Marie Curie (Pr. Ludovic Bellot-Gurlet), analyse *in situ* sur des entités sélectionnées pour leur morphologie particulière.

Microscopie Électronique à Balayage (MEB-EDX) plateforme ASTRE (USMB) : poursuite des observations/analyses entamées sur les blocs colorants archéologiques et les matières naturelles, observations de micro-prélèvements de matière colorante appliquée sur paroi, résidus colorants, sédiment. Accès à la micromorphologie des phases chromogènes (oxy(hydroxy)des de fer), permettant la comparaison entre vestiges archéologiques, matières appliquées sur les parois et références géologiques (Atlas des matières colorantes – PCR Pigmentothèque).

Analyse par faisceau de protons induits (PIXE), AGLAE (C2RMF) : analyse systématique des différentes matières colorantes (+ 2 prélèvements de sédiment), avec multiplication des points (3 à 4 points par matières) et cartographie chimique, quantification très précise et sensible des éléments traces, accès aux signatures géochimiques des matières colorantes et des références géologiques. Emploi de standards dédiés à l'analyse des matières ferrugineuses (PCR Pigmentothèque). Suite à une demande de temps d'analyse au printemps 2017, qui nous a été accordé, une première série d'analyses aura lieu en premier trimestre 2018.

Diffraction et micro-diffraction des rayons X (DRX - μ DRX), institut Néel : caractérisation structurale ciblée et très sensible de phases minérales qui peuvent constituer l'empreinte d'un mode de préparation ou d'une origine géologique.

Micro-prélèvement de matière colorante sur les parois : après observation et analyse exhaustive *in situ* des entités pariétales, nous solliciterons l'autorisation de réaliser des micro-prélèvements de matières appliquées sur les parois afin d'obtenir une caractérisation fine texturale et géochimique. Au vue des différentes morphologies de matières picturales, du nombre d'entité graphique et de la nature du support nous demandons l'autorisation de pratiquer 11 micro-prélèvements sur les parois de la grotte :

- 7 micro-prélèvements de matière picturale : un sur le panneau des bouquetins où la matière picturale est présente en couche épaisse avec des microcristaux noirs ; un sur la matière brune constituant le Bison ; un sur la matière constituant le Cheval ; deux sur le panneau des Grands Signes (un par signe) où la matière constitue un grand aplat

coloré en couche fine ; deux sur point-paume : un dans la Galerie aux Points et un dans la Niche aux Point.

- 3 micro-prélèvements de calcaire (blanc de paroi) : un par morphologie de calcaire observé (roche de surface altérée, roche récemment mise au jour par écaillage, surface recouverte de calcite efflorescence et/ou voile). Ils permettront de vérifier l'homogénéité supposée du support calcaire des entités pariétales, afin d'interpréter (i) les résultats *in situ* précédemment obtenus et (ii) les observations et données obtenues sur les prélèvements de matières picturales accordées.
- 1 prélèvement de calcaire de la Grotte aux Points dans une zone « peu sensible » afin de faire une étude pétrographique de la roche encaissante.

14.3.3 Valorisation - Communication scientifique

Les résultats obtenus sur les matières colorantes de la Grotte aux points en 2015 ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Karstologia* (Chanteraud et al., 2017) à l'occasion d'un numéro spécial dédié à la Grotte aux Points.

La réflexion épistémologique et sémantique autour des matières colorantes menée dans le cadre de la thèse et du PCR Pigmentothèque feront l'objet d'un poster au colloque de l'UISPP 2018 (Union International des Scientifiques Préhistorique et Protohistorique), sous réserve de la validation du résumé soumis en novembre 2017 (Annexe 10).

Le colloque de l'ISA 2018 (International Symposium of Archaeometry) sera l'occasion de discuter les apports et limites de la fluorescence X portable dans l'analyse *in situ* des matières picturales en contexte e grotte ornées et plus particulièrement à la Grotte aux Points. Sous réserve de l'acceptation du résumé qui sera soumis en janvier 2018. Cette discussion ouvrira la rédaction d'un article sur la méthodologie des analyses *in situ* et particulièrement de la pXRF avec la présentation des premiers résultats dans la revue à comité de lecture *Archaeometry*. Enfin le GMPCA 2019 (Groupe des Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie) sera l'occasion de présenter les résultats généraux de la thèse sur la provenance des matières colorantes de la Grotte aux Points.

Remerciements

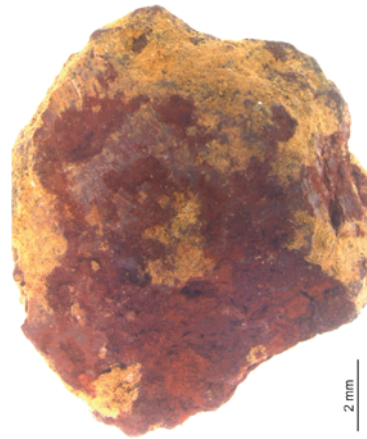
Les analyses ont pu être réalisées grâce aux collaborations scientifiques établies avec les laboratoires : du C2RMF (Paris), de l'institut Néel (UGA, Grenoble), Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN, Paris), et le la plateforme ASTRE de l'université Savoie Mont Blanc (USMB, le Bourget du Lac). Merci à : Stéphane Hoerlé (PACEA), Stéphanie Kodjikian et Pauline Martinetto (Institut Néel), Quantin Lemasson et Claire Patcheko (C2RMF), Matthieu Lebon (MNHN), Kevin Jacq (EDYTEM).

Bibliographie

- Beck, L., M. Lebon, L. Pichon, M. Menu, L. Chiotti, R. Nespoulet, and P. Paillet (2011). Pixe characterisation of prehistoric pigments from Abri Pataud (dordogne, france). *X-Ray Spectrometry* 40(3), 219–223.
- Beck, L., H. Salomon, S. Lahlil, M. Lebon, G. P. Odin, Y. Coquinot, and L. Pichon (2012). 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, 173-177.
- Boschin, M. T., M. S. Maier, and G. I. Massaferro (2011). Une lecture pluridisciplinaire des analyses chimiques et minéralogiques de peintures rupestres de la Patagonie, Argentine. *L'anthropologie* 115(3), 360–383.
- Gay, M. (2015). *Développement de nouvelles procédures quantitatives pour une meilleure compréhension des pigments et des parois des grottes ornées préhistoriques*. Ph. D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Hebert, R. (1998). Guide de pétrologie descriptive. *Collection Cahiers* 128.
- Mathis, F., P. Bodu, O. Dubreuil, and H. Salomon (2014). Pixe identification of the provenance of ferruginous rocks used by neanderthals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 331, 275–279.
- Pichon, L., L. Beck, P. Walter, B. Moignard, and T. Guillou (2010). A new mapping acquisition and processing system for simultaneous Pixe-rbs analysis with external beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268(11), 2028–2033.
- Pomies, M., M. Menu, and C. Vignaud (1999). Tem observations of goethite dehydration : application to archaeological samples. *Journal of the European Ceramic Society* 19(8), 1605–1614.
- Popelka-Filco_, R. S., E. J. Miksa, J. D. Robertson, M. D. Glascock, and H. Wallace (2008). Elemental analysis and characterization of ochre sources from Southern Arizona. *Journal of Archaeological Science* 35(3), 752–762.
- Pradeau, J.-V. (2015). *Les matières colorantes au sein des systèmes techniques et symboliques au Néolithique (VIe et Ve millénaires BCE) dans l'arc liguro-provençal*. Ph. D. thesis, Université Nice Sophia Antipolis.
- Salomon, H., Y. Coquinot, L. Beck, C. Vignaud, M. Lebon, G. P. Odin, F. Mathis, and M. Julien (2014). Stratégies spécialisées d'acquisition de pigments rouges durant le châtelperronien de la Grotte du Renne à Arcy-sur-Cure (Yonne, France). *Paléo*, 125–133.
- Salomon, H., C. Vignaud, Y. Coquinot, L. Beck, C. Stringer, D. Strivay, and F. D'ERRICO (2012). Selection and heating of colouring materials in the mousterian level of Esskhul (c. 100 000 years BP, Mount Carmel, Israel). *Archaeometry* 54(4), 698–722.
- Shackley, M. S. (2011). An introduction to x-ray Fluorescence (XRF) analysis in archaeology. In *X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology*, pp. 7–44. Springer.

Annexes 1 à 7 – Vestiges colorants recueillis en stratigraphie entre 2011 et 2017

Vestige colorant retrouvé en 2011



2 mm



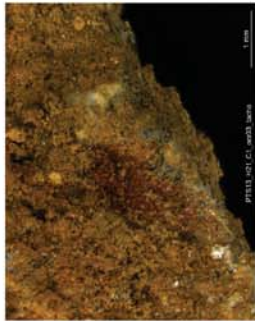
2 mm

OCR-11-01

Vestiges colorants retrouvés en 2013



OCR-13-01



OCR-13-03



OCR-13-04



OCR-13-06



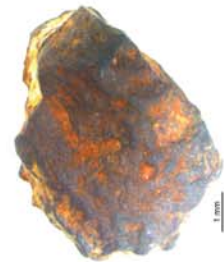
OCR-13-07



OCR-13-08



OCR-13-13



OCR-13-18



OCR-13-09



OCR-13-14



OCR-13-LITH-37



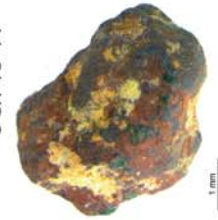
OCR-13-10



OCR-13-14



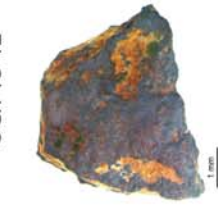
OCR-13-11



OCR-13-15



OCR-13-12

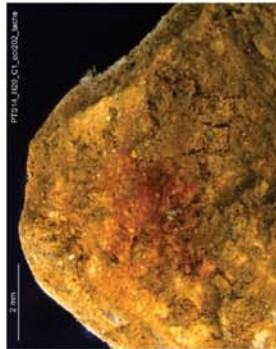


OCR-13-17

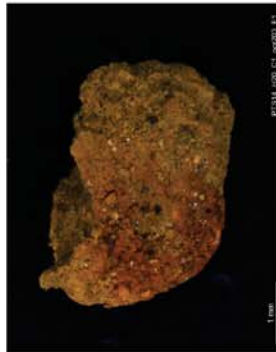
Vestiges colorants retrouvés en 2014



OCR-14-201



OCR-14-202



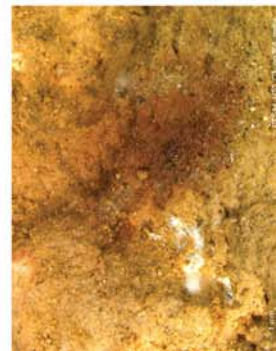
OCR-14-203



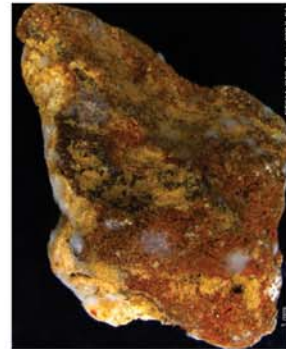
OCR-14-204



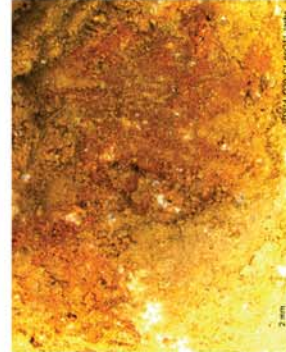
OCR-14-206



OCR-14-208



OCR-14-209



OCR-14-211

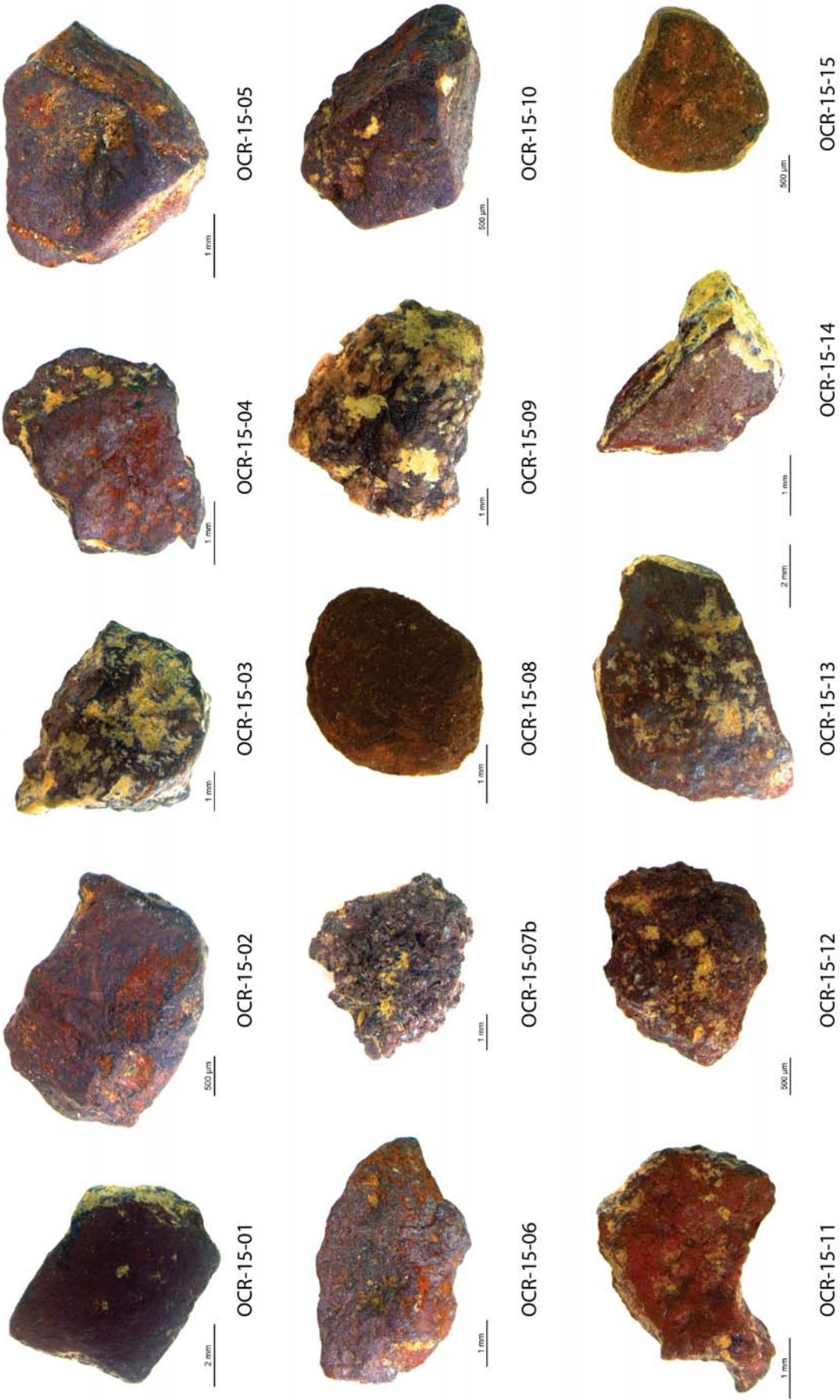


OCR-14-212



OCR-14-213

Vestiges colorants retrouvés en 2015



Vestiges colorants retrouvés en 2015



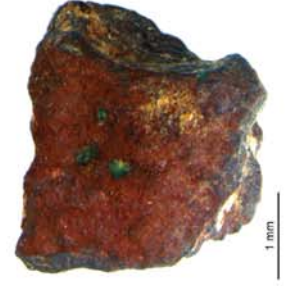
OCR-15-16



OCR-15-16



OCR-15-17



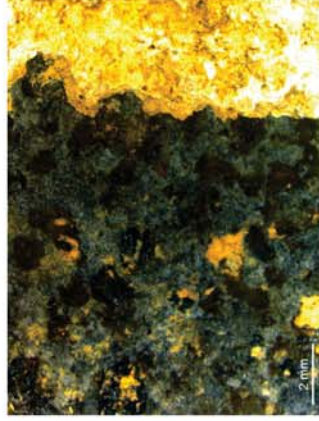
OCR-15-18



OCR-15-229



OCR-15-231

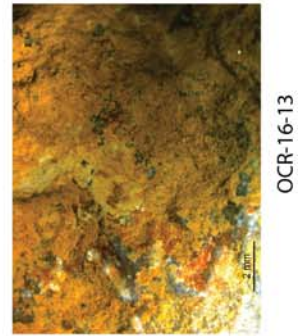


OCR-15-Divers_géol



OCR-15-19

Vestiges colorants retrouvés en 2016



Vestiges colorants retrouvés en 2017



OCR-17-01



OCR-17-02



OCR-17-03



OCR-17-04



OCR-17-05



OCR-17-06



OCR-17-07



OCR-17-08



OCR-17-09



OCR-17-10



OCR-17-11



OCR-17-12



OCR-17-13

15. Prospection d'ocre dans la vallée de l'Ardèche

Par Emilie Chalmin, Claire Chanteraud, Laura Guenoden & Hélène Salomon

15.1 Introduction

En lien avec la présence de grottes ornées dans la vallée de l'Ardèche, la prospection d'ocre entre le département du Gard et de l'Ardèche a été initiée entre 2006 et 2009 par Julien Monney dans l'objectif d'identifier différentes sources potentielles de matières premières colorantes ayant pu servir aux Hommes du Paléolithique.

Une vingtaine de points de prospection ont été identifiés et échantillonnés jusqu'à présent. Cette vingtaine de zones a fourni du matériel colorant rouge à jaune de type ocre ou ferrugineux.

15.2 Prospections 2015 et Méthodologie

En juin 2015, 4 jours de prospection ont été menés par Hélène Salomon, Claire Chanteraud (stage M2 archéométrie, Université de Bordeaux) et Laura Guenoden (stage M1 spectroscopie, Université de Lille). L'objectif de cette prospection était de retrouver les lieux déjà identifiés précédemment par Julien Monney et de procéder à une description systématique de chacune de ces sources. Un total de 57 prélèvements a été récolté lors de ces prospections.

Cette première campagne exploratoire a constitué une première étape qui a ensuite permis de lancer le projet de pigmentothèque, lequel est dirigé, depuis 2016, par Emilie Chalmin et Hélène Salomon. Bien que des liens étroits unissent, bien entendu, les deux projets (DGO et Pigmentothèque), il va de soi que le projet de pigmentothèque possède un intérêt plus large dépassant la seule recherche des gites d'approvisionnement de matières colorantes pour la grotte aux Points. Pour cette raison, il paraissait souhaitable de lui offrir l'autonomie nécessaire à la création des référentiels de comparaison pouvant être utiles aux recherches dans d'autres sites archéologiques et de ne pas inféoder exclusivement la constitution de la pigmentothèque à l'étude de la seule Grotte aux Points.

Pour les apports de la pigmentothèque à partir de 2016, on se reportera aux rapports d'activité de cette dernière.

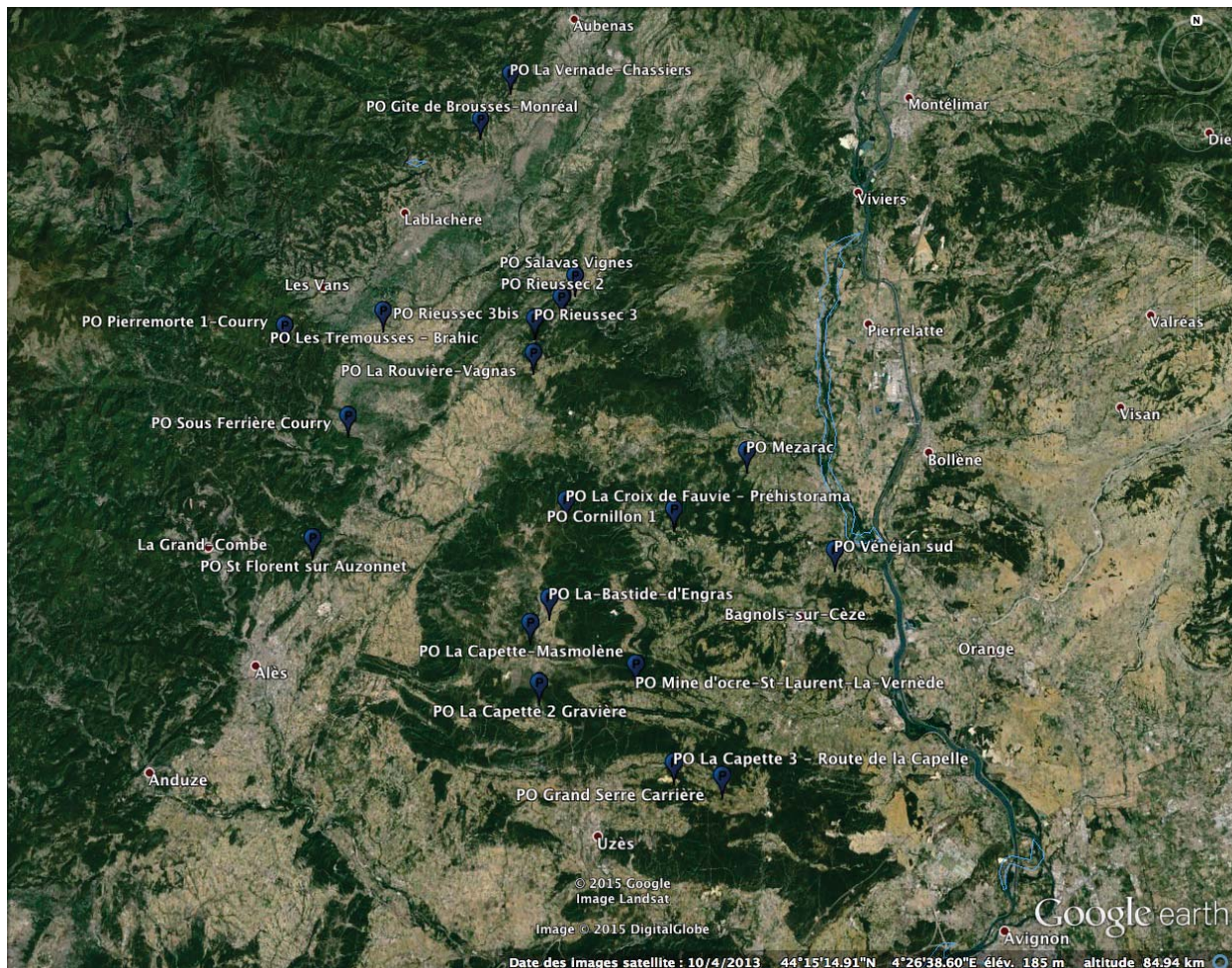


Figure 15.1 – Localisation des zones prospectées en 2015 à l'ouest de la vallée de l'Ardèche (PO : prospection ocre)

1. Description des sources identifiées

- Localisation commune et point GPS
- Type de formation géologique
- Description

Le tableau 8.1 donne la liste exhaustive des prélèvements réalisés lors de cette prospection systématique.

2. Description et caractérisation des matériaux colorants prélevés

L'ensemble des prélèvements réalisés sur le terrain a été inventorié et ramené au laboratoire EDYTEM afin de les caractériser de façon systématique.

Les analyses ont été encadrées par Emilie Chalmin et réalisées par Laura Guenoden dans le cadre de son stage de master 1 (Spectroscopie, Université de Lille).

Chaque prélèvement (numéroté PROS_RhA_OCR_2015_XXX) a fait l'objet d'une première description générale sur la morphologie et la texture. Cette première observation a parfois conduit à sous-échantillonner en cas de grosse hétérogénéité du matériau. La réalisation d'une trace sur faïence permet d'évaluer le pouvoir colorant du matériau. Le test de l'aimantation est également réalisé. Une partie de ce prélèvement a été broyée finement afin de procéder à la mesure de la colorimétrie par spectroscopie et indice de la charte Munsell.

La poudre obtenue permet également de réaliser des pastilles pour les mesures de fluorescence X par méthode portable (pXRF, S1 Titan, Bruker, méthode geochem, 60 s à 15 kV et 60 s à 45 kV) permettant d'obtenir une information quantitative sur les éléments majeurs et mineurs. Des mesures par core-scanner (méthode XRF permettant de réaliser des profils) ont été réalisées avec une résolution de 2 x 2mm à 10 kV (1500 μ A, 30 s) et à 30 kV (1200 μ m, 30s). Cette méthode plus qualitative est très complémentaire avec l'XRF portable et permet de détecter les éléments traces.

Enfin, des pastilles de poudre mélangée avec du KBr (2mg d'échantillon dans 300mg de KBr) sont ensuite préparées et séchées à l'étude à 100°C pendant une heure pour permettre les mesures en spectroscopie infrarouge en mode transmission (Nicolet 380, 128 scans, 4 cm^{-1} de résolution) (Figure 8.1).

N° éch. (Rha = Rhône Alpes)	Date de prélèvement	Site	Coordonnées GPS	Position	Prélevé par	Carte géologique	Formation géologique
PROS_Rha_OCR_2015_001	16/06/2015	Mézérac ou les mines	N 44° 16' 2'' - E 4° 34' 7''	Primaire	H. Salomon	carte Pont- Saint-Esprit	c2a et b
PROS_Rha_OCR_2015_002	15/06/2015	Sous Ferrière	N 44° 17' 32'' - E 4° 9' 54''	Primaire	H. Salomon	carte Besseges	
PROS_Rha_OCR_2015_003	16/06/2015	La Bastide-d'Engras	N 44° 9' 40'' - E 4° 22' 16''	Primaire	H. Salomon	carte Uzès	c2a
PROS_Rha_OCR_2015_004	16/06/2015	Vigne	N 44° 23' 58'' - E 4° 23' 37''	Secondaire	H. Salomon	carte Bourg St Andéol	
PROS_Rha_OCR_2015_005	16/06/2015	Vignes - tout venant	N 44° 23' 58'' - E 4° 23' 37''	Secondaire	H. Salomon	carte Bourg St Andéol	
PROS_Rha_OCR_2015_006	16/06/2015	Grand Serre carrière	N 44° 2' 19'' - E 4° 32' 22''	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès/St Andéol	
PROS-Rha_OCR_2015_006a							
PROS_Rha_OCR_2015_007	16/06/2015	Grand Serre carrière	N 44° 2' 19'' - E 4° 32' 22''	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_008	16/06/2015	Grand Serre carrière	N 44° 2' 19'' - E 4° 32' 22''	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_009	16/06/2015	Grand Serre carrière	N 44° 2' 19'' - E 4° 32' 22''	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_010	16/06/2015	Grand Serre carrière	N 44° 2' 19'' - E 4° 32' 22''	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_011	18/06/2015	La Rouvière	N 44° 20' 24'' - E 4° 21' 6''	Secondaire	H. Salomon	carte Bourg St Andéol	c3 b et c
PROS_Rha_OCR_2015_011a							
PROS_Rha_OCR_2015_011b							
PROS_Rha_OCR_2015_012	15/06/2015	Cornillon	N 44° 13' 29'' - E 4° 29' 41''	Secondaire	H. Salomon	carte Pont- Saint-Esprit	e7 g1
PROS_Rha_OCR_2015_013	15/06/2015	Cornillon 1a	N 44° 13' 29'' - E 4° 29' 41''	Primaire	H. Salomon	carte Pont- Saint-Esprit	e7 g1
PROS_Rha_OCR_2015_014	15/06/2015	Cornillon 1b	N 44° 13' 29'' - E 4° 29' 41''	Secondaire	H. Salomon	carte Pont- Saint-Esprit	Post e7 g1. Dépôt de pente
PROS_Rha_OCR_2015_015	15/06/2015	St Florent sur Auzonnet couche 2	N 44° 12' 11'' - E 4° 8' 5''	Primaire	H. Salomon	carte Alès	Calcaire dolomitique. Marne Fe du Trias.
PROS_Rha_OCR_2015_016	15/06/2015	St Florent sur Auzonnet couche 3	N 44° 12' 11'' - E 4° 8' 5''	Primaire	H. Salomon	carte Alès	Calcaire dolomitique. Marne Fe du Trias.
PROS_Rha_OCR_2015_017	15/06/2015	St Florent sur Auzonnet couche 1 route vers Molière	N 44° 12' 11'' - E 4° 8' 5''	Primaire	H. Salomon	carte Alès	Calcaire dolomitique. Marne Fe du Trias.
PROS_Rha_OCR_2015_018	15/06/2015	St Florent sur Auzonnet couche 4	N 44° 12' 11'' - E 4° 8' 5''	Primaire	H. Salomon	carte Alès	Calcaire dolomitique. Marne Fe du Trias.

N° éch. (Rha = Rhône Alpes)	Date de prélèvement	Site	Coordonnées GPS	Position	Prélevé par	Carte géologique	Formation géologique
PROS_Rha_OCR_2015_019 NON ATTRIBUÉ -> correspond au PROS_Rha_OCR_2015_017	15/06/2015	St-Florent-sur-Auzonnet coteau à l'ouest de Melière	N 44° 12' 11" - E 4° 8' 5"	Primaire	H. Salomon	carte Aïès	Calcaire dolomitique - Marnes Fe-du Tria.
PROS_Rha_OCR_2015_020	15/06/2015	Pierremorte 1	N 44° 21' 36" - E 4° 5' 44"	Primaire	H. Salomon	carte Bessèges	j3
PROS_Rha_OCR_2015_021	15/06/2015	Pierremorte 1 - Mine à l'ouest du hameau	N 44° 21' 36" - E 4° 5' 44"		H. Salomon	carte Bessèges	
PROS_Rha_OCR_2015_022	15/06/2015	Pierremorte 1 (2 selon J. Monney)	N 44° 21' 36" - E 4° 5' 44"	Secondaire (chemin)	H. Salomon	carte Bessèges	
PROS_Rha_OCR_2015_023	16/06/2015	Mine d'ocre - Nord de St-Laurent-la-Vernède	N 44° 6' 54" - E 4° 27' 23"	Primaire	H. Salomon	carte Pont- Saint-Esprit	c2 ou c3 ?
PROS_Rha_OCR_2015_024	15/06/2015	Les Trémousses - sud de Brahic	N 44° 22' 19" - E 4° 11' 45"	Primaire	H. Salomon	carte Bessèges	
PROS_Rha_OCR_2015_025	15/06/2015	Croix de Fauvie (Préhistorama)	N 44° 13' 52" - E 4° 23' 13"	Secondaire (terril)	H. Salomon	carte Aïès	e7 g1
PROS_Rha_OCR_2015_026	16/06/2015	La Capette - Sud de Masmolène	N 44° 8' 37" - E 4° 21' 10"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_027	16/06/2015	La Capette - Sud de Masmolène	N 44° 8' 37" - E 4° 21' 10"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_028	16/06/2015	La Capette	N 44° 8' 37" - E 4° 21' 10"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_029	16/06/2015	La Capette 2 gravière	N 44° 6' 7" - E 4° 21' 44"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_030	16/06/2015	La Capette 2 gravière	N 44° 6' 7" - E 4° 21' 44"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_031	16/06/2015	La Capette 2 gravière	N 44° 6' 7" - E 4° 21' 44"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_032	16/06/2015	La Capette 2 gravière	N 44° 6' 7" - E 4° 21' 44"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_033	16/06/2015	La Capette 2 gravière	N 44° 6' 7" - E 4° 21' 44"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_034	16/06/2015	La Capette 2 gravière	N 44° 6' 7" - E 4° 21' 44"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_035	16/06/2015	La Capette 2 gravière	N 44° 6' 7" - E 4° 21' 44"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_036	16/06/2015	La Capette 2 gravière	N 44° 6' 7" - E 4° 21' 44"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_037 PROS_Rha_OCR_2015_037a	16/06/2015	La Capette 2 gravière	N 44° 6' 7" - E 4° 21' 44"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	
PROS_Rha_OCR_2015_038	16/06/2015	La Capette pt3 - Route de la Capelle	N 44° 2' 51" - E 4° 29' 35"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	

N° éch. (Rha = Rhône Alpes)	Date de prélèvement	Site	Coordonnées GPS	Position	Prélevé par	Carte géologique	Formation géologique
PROS_Rha_OCR_2015_039	16/06/2015	Vénéjan sud	N 44° 11' 43" - E 4° 39' 16"	Secondaire	H. Salomon	carte Pont-Saint-Esprit	c5a
PROS_Rha_OCR_2015_040 NON ATTRIBUÉ → correspond au PROS_Rha_OCR_2015_025	15/06/2015	La Croix-de-Fauvie (Préhistorama)	N 44° 13' 52" - E 4° 23' 13"	Secondaire (tertil)	H. Salomon	carte Aïès	e7-g4
PROS_Rha_OCR_2015_041 NON ATTRIBUÉ → correspond au PROS_Rha_OCR_2015_007	16/06/2015	Grand Serre-carrière	N 44° 2' 19" - E 4° 32' 22"	Secondaire	H. Salomon	carte Uzès	-
PROS_Rha_OCR_2015_042	15/06/2015	Pierremorte 1	N 44° 21' 36" - E 4° 5' 44"	Primaire	H. Salomon	carte Bessèges	j3
PROS_Rha_OCR_2015_043	15/06/2015	Pierremorte 1	N 44° 21' 36" - E 4° 5' 44"	Primaire	H. Salomon	carte Bessèges	j3
PROS_Rha_OCR_2015_044	15/06/2015	Pierremorte 1	N 44° 21' 36" - E 4° 5' 44"	Primaire	H. Salomon	carte Bessèges	j3
PROS_Rha_OCR_2015_045 NON ATTRIBUÉ → correspond au PROS_Rha_OCR_2015_024	15/06/2015	Les Trémousses-sud de-Brachie	N 44° 22' 19" - E 4° 11' 45"	Primaire	H. Salomon	carte Bessèges	-
PROS_Rha_OCR_2015_046 NON ATTRIBUÉ → correspond au PROS_Rha_OCR_2015_001	16/06/2015	Mézarac-ou-les-mines	N 44° 16' 2" - E 4° 34' 7"	Primaire	H. Salomon	carte Bourg St Andéol	e2a-etb
PROS_Rha_OCR_2015_047	20/06/2015	Entre St-Cirgue-de-Prades et Jaujac	X	Primaire	H. Salomon	carte Largentière	
PROS_Rha_OCR_2015_048	20/06/2015	Rieussec 1	N 44° 22' 60" - E 4° 22' 52"	Secondaire (alluvions)	H. Salomon	carte Bourg St Andéol	
PROS_Rha_OCR_2015_049 PROS_Rha_OCR_2015_049a PROS_Rha_OCR_2015_049b PROS_Rha_OCR_2015_049c PROS_Rha_OCR_2015_049d	20/06/2015	Rieussec 2	N 44° 22' 57" - E 4° 22' 45"	Secondaire (alluvions)	H. Salomon	carte Bourg St Andéol	
PROS_Rha_OCR_2015_050	20/06/2015	Rieussec 3	N 44° 21' 58" - E 4° 21' 9"	Secondaire (alluvions)	H. Salomon	carte Bourg St Andéol	
PROS_Rha_OCR_2015_051	20/06/2015	Rieussec 3 bis	N 44° 22' 3" - E 4° 21' 15"	Secondaire (alluvions)	H. Salomon	carte Bourg St Andéol	
PROS_Rha_OCR_2015_052	20/06/2015	Gîte de Brousse	N 44° 31' 21" - E 4° 17' 30"	Secondaire	H. Salomon	carte Largentière	
PROS_Rha_OCR_2015_053 PROS_Rha_OCR_2015_053a	20/06/2015	La Vernade	N 44° 33' 35" - E 4° 19' 21"	Secondaire	H. Salomon	carte Aubenas	

Tab. 8.1 – Liste exhaustive des prélèvements réalisés lors de la prospection de juin 2015.