



HAL
open science

Avancée sur l'étude des matières colorantes de la grotte aux points

C. Chanteraud, Emilie Chalmin, Ludovic Bellot-Gurlet, Céline Paris,
Jean-Jacques Delannoy, Julien Monney

► **To cite this version:**

C. Chanteraud, Emilie Chalmin, Ludovic Bellot-Gurlet, Céline Paris, Jean-Jacques Delannoy, et al..
Avancée sur l'étude des matières colorantes de la grotte aux points. DRAC Auvergne, Service Régional
de l'Archéologie. 2018. halshs-04830571

HAL Id: halshs-04830571

<https://shs.hal.science/halshs-04830571v1>

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 Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

9. Avancée sur l'étude des matières colorantes de la Grotte aux Points

Par Claire Chanteraud, Émilie Chalmin, Ludovic Bellot-Gurlet, Céline Paris, Jean-Jacques Delannoy et Julien Monney

Avec l'aide et la complicité sur le terrain d'Emmanuel Malet et Stéphane Jaillet

Pour rappel, l'étude intégrée des vestiges colorés et colorants et des matières picturales de la Grotte aux Points a débuté depuis 2015, motivée : (1) par la situation de la cavité au cœur d'un territoire concentrant des sites d'art rupestre ; (2) par la collection de vestiges colorés et colorants découverte dans les dépôts archéologiques ; (3) par l'accessibilité aux tracés en paroi. 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.

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

Les actions menées en 2018 ont été orientées sur la poursuite de l'analyse des vestiges colorés et colorants dont les principaux résultats ont déjà été présentés dans le rapport triennal du projet « Datation grottes ornées » en 2017. Il s'agit ici de présenter les avancées concernant les compléments obtenus à partir de l'observation par microscopie électronique à balayage, par analyse structurale et enfin en analyse élémentaire.

9.1.1 Méthodologie

La collection de matières colorantes de ce site a été observée selon une méthodologie générale appliquée de la même manière à tous les vestiges :

- Observation à l'échelle macroscopique en microscopie optique (MO) : description pétrographique, macro et méso-morphologique des roches (Eric Goemaere, IRSNB). Reconnaissance des contextes géologiques de formation des matières colorantes (Dreesen, Savary et Goemaere, 2016 ; Pradeau, 2015 ; Salomon, 2009, pp. 200). Les caractères observés sont

décrits et nommés selon un vocabulaire standardisé, reporté dans des fiches individuelles.

- Observation et analyse élémentaire à l'échelle microscopique en microscopie électronique à balayage couplée à une sonde d'analyse dispersive en énergie (MED-EDX), accès à la micromorphologie : confirmation/infirmité des observations en MO, association morphologie avec la chimie, apport de connaissance sur les conditions de formation et d'altération de la roche (Plateforme ASTRE USMB ; Sébastien Pairis, Institut Néel ; Thierry Leduc, IRSNB) (Chalmin et al., 2016). Les observations ont été réalisées à une énergie de 15 ou 20 keV, une intensité de 150 pA pour les images en électrons secondaires et 500 pA pour les images en électrons rétrodiffusés et pour les analyses EDX.
- Observation à l'échelle submicronique par microscopie électronique en transmission (MET-EDX) : accès à la morphologie et à la structure des cristaux composant la matière colorante : questions d'origine anthropique ou naturelle de l'hématite notamment au travers de la question du traitement thermique des matières colorantes pouvant conduire à la transformation de goethite en hématite (Chalmin et al., 2004 ; Pomies, Menu et Vignaud, 1999 ; Pomies, Morin et Vignaud, 1998)
- Analyse par diffraction des rayons X (DRX et μ DRX) : caractérisation des phases minéralogiques de la matière colorante : accès aux conditions de formation de la roche et de la roche-mère en cas d'altération (Pauline Martinetto, Institut Néel Grenoble ; diffractomètre à 4 cercles XCalibur Agilent Technologies, Liège radiation MoK α , $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$; différence de potentiel, 40 kV; courant, 40 mA, 40 minutes d'acquisition). Réalisation de prélèvements ponctuels sur les blocs colorants : inclusions caractéristiques pour analyse sur capillaire.
- Analyse par sonde nucléaire PIXE (Particule induced X ray emission, AGLAE C2RMF, Paris) : caractérisation de la géochimie jusqu'aux éléments-traces : identification d'une signature liée à la roche-mère et à l'affleurement d'origine. Deux séries d'analyses ont été réalisées jusqu'à présent (février 2015 et juillet 2018). Au-delà de la caractérisation des matières colorantes, un aspect méthodologique est adossé à ces analyses. La constitution d'une base de références géologiques permet de comparer les résultats obtenus sur les mêmes roches avec différentes méthodes d'analyses (EDX, pXRF, PIXE) et sous différentes formes (bloc, coupe poli, poudre). Cette étude méthodologique devrait permettre de tester les effets de matrice liés au fer, de tester la robustesse de la pXRF, et de développer un fichier de calibration de traitement des spectres bruts obtenus avec AGLAE. Les analyses ont été réalisées et dépouillées en

suivant le protocole détaillé par L. Pichon et L. Beck (Pichon et al., 2010). L'acquisition est réalisée avec un faisceau extrait de $10\mu\text{m}$, le signal est filtré avec un film d'Al de $50\mu\text{m}$ placé devant les détecteurs hautes énergies (HE1, HE2 et HE3), un filtre de $200\mu\text{m}$ de Cr devant HE3, et un filtre de $100\mu\text{m}$ de Be devant HE4 afin de minimiser l'influence des éléments Al, Si, Ca et Fe. Les limites de détection sont de l'ordre de quelques ppm (Mathis et al., 2014).

9.1.2 Résultats des observations et description des matières colorantes

Dans cette partie nous ne décrivons que les matières colorantes, le signal de l'environnement ne pouvant donner d'information sur la provenance des matières premières et constituant en ce sens une « pollution ». Ce signal environnemental a néanmoins été caractérisé afin de pouvoir s'en affranchir.

Echelle macro et mésoscopique

Lors des observations et descriptions en microscopie optique, on a pu décrire les blocs de matière colorante avec des variations individuelles faibles.

En effet, on décrit dans un premier cas systématiquement des roches argiloferrugineuses rouges à violacées de dureté moyenne, à grains fins de la gamme des argiles (invisible à l'œil nu ou sous la binoculaire : $< 63\mu\text{m}$) avec des cassures à habitus planaire faiblement émoussées, on note la présence variable de grains de quartz ou de phyllosilicates (muscovite), constitué d'une matrice détritique imprégnée d'oxyde de fer : hématite. On observe sur plusieurs objets des inclusions vertes nodulaires de taille allant de 100 à $200\mu\text{m}$, d'une dureté supposée plus importante que celle de la matrice, qui font penser à de la glauconite ou de la céladonite mais dont il est impossible de déterminer la nature à ce niveau d'observation.

Des variations ponctuelles portent sur l'induration en fer de la matrice, la granulométrie : présence et taille des particules et la présence d'inclusions vertes.

Dans un second cas, moins fréquent (5 vestiges) certaines roches décrites présentent un aspect concrétionné avec des grains de quartz mal classés cimentés par de la goethite, identifiées comme des éléments indurés en hydroxyde de fer par cémentation : croûte (Foucault et Raoult, 2010) (Figure 1). Il y a une rupture morphologique entre ce type de matière et celle décrite précédemment. Celles-ci constituent une morphologie à part, elles relèvent bien d'un processus de formation différent, mais il n'est pas exclu qu'elles proviennent d'un même gisement ou d'un affleurement.



Figure 9.1 : OCR-17-09 vestige colorant présentant une morphologie de croûte.

Ces variations de faible amplitude suggèrent que la présence de fragments d'un seul type de matière issue d'un gisement plus important ou d'une source (affleurement) aux variations locales (Figure 2).

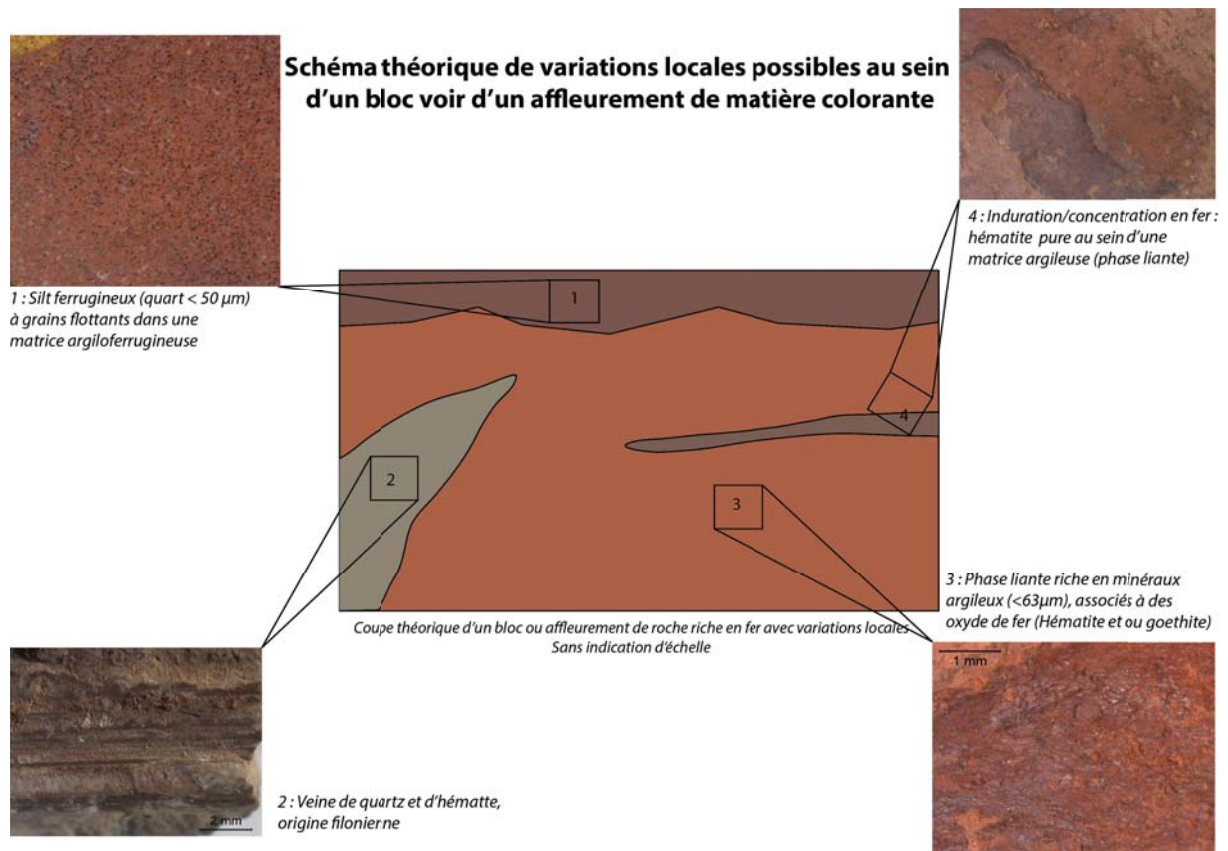


Figure 9.2 : Schéma des variations locales possibles de morphologies dans un affleurement ou un bloc de roche colorante

Au vu de la morphologie de ces blocs de matière colorante nous avons choisi de ne pas classer les vestiges par groupe. Nous proposons de représenter leur variation sous la forme d'un continuum dans un graphique bivarié en fonction de la granulométrie et de l'induration en fer supposée de la matrice, comme dans le cas de l'abri des pêcheurs (Figure 3).

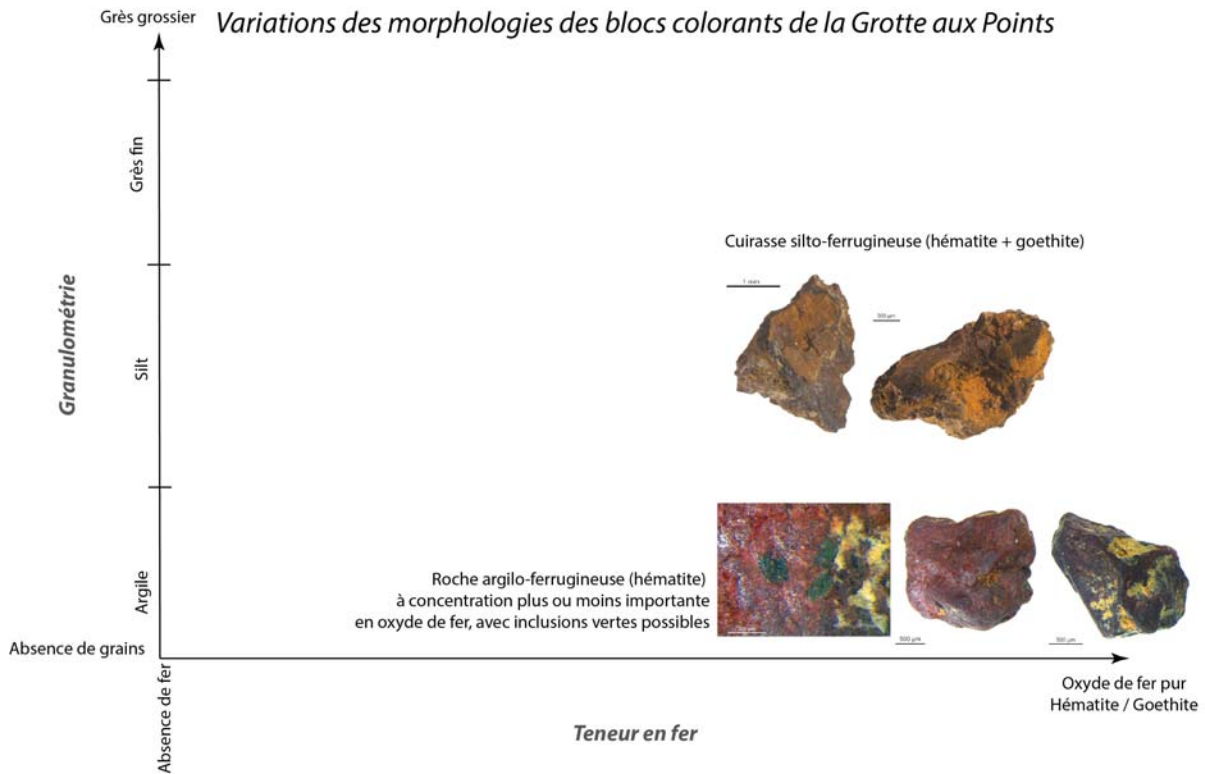


Figure 9.3 : Graphique de représentation du continuum des blocs colorants de la grotte aux Points

Le travail de positionnement des vestiges colorants dans ce graphique est en cours. Il nécessite la création d'une échelle d'amplitude pour les deux critères retenus. Dans un second temps, nous proposons d'étendre cette méthode de classification à l'ensemble des critères de description des matières colorantes afin de réaliser une analyse statistique basée sur des critères descriptifs non quantitatifs.

Il est possible de proposer que ces blocs argilo-ferrugineux proviennent d'une roche issue de la désagrégation et de l'altération chimique d'une roche-mère, ou d'une roche résiduelle produite par lessivage et/ou dissolution de la roche-mère.

La diagenèse/genèse de cette roche est difficile à déterminer, elle peut être précisée par deux moyens : (1) l'observation à une échelle plus fine des vestiges archéologiques, et (2) par la découverte et l'observation dans le

milieu naturel d'une formation géologique aux caractéristiques similaires. Dans ce second cas les inclusions vertes sont un marqueur important de provenance et de comparaison.

Pour le moment, sur un territoire qui s'étend sur l'axe Nord-Sud de Aubenas à Uzès et sur l'axe Est-Ouest de Sillon Rhodanien au Socle cristallin, nous n'avons récolté aucune roche qui corresponde morphologiquement à ce que l'on trouve à la grotte aux Points.

Observation microscopie électronique

Une première série d'observations et de mesures (MEB-EDX) avait été réalisée entre 2015 et 2017, et avait fourni un premier jeu de données quasiment exhaustif sur les blocs de matières colorantes et l'échantillon prélevé en paroi en 2013 (Hoerlé, rapport 2013).

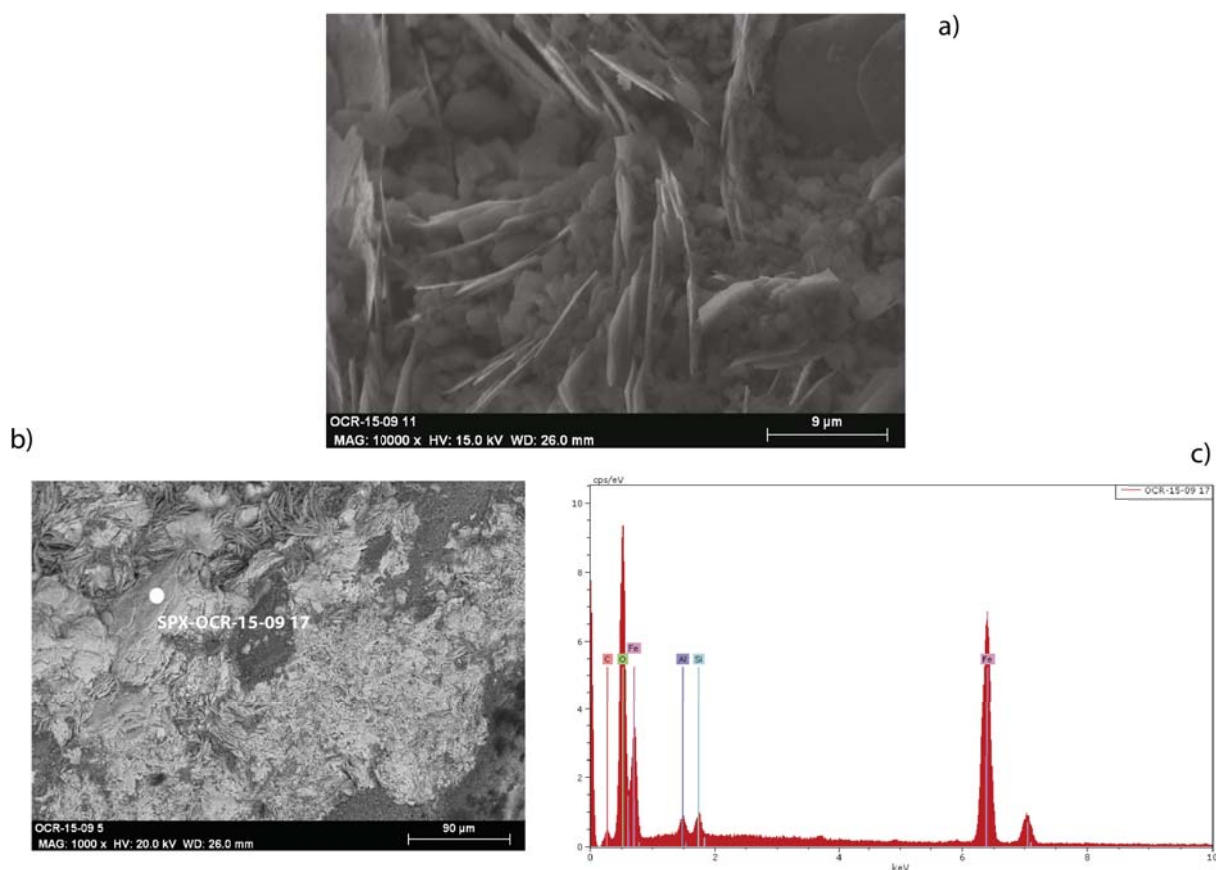


Figure 9.4 : OCR-15-09 (a) image SE des morphologies d'hématite en feuillets pseudo hexagonaux d'épaisseur inférieure à $1\ \mu\text{m}$ et de longueur de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$, associée à des minéraux argileux nodulaires de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ (b) image BSE des feuillets pseudo hexagonaux d'oxyde de fer en clair, matrice d'aluminosilicate de taille sub-micrométrique insérée entre les feuillets d'hématite; (c) spectre EDX de la matrice claire présentant une forte présence de fer associée aux aluminosilicates (Al, Si).

Les premières interprétations ont été reprises cette année et augmentées d'une nouvelle série d'observation à plus haute résolution. Suite à l'acquisition de nouvelles observations au MEB-EDX menées à l'Institut Royal de Sciences Naturelles de Bruxelles (IRSNB) ainsi que sur un MEB à effet de champ à l'Institut Néel, nous avons pu revoir nos premières hypothèses et les corriger quand cela était nécessaire. Ainsi nous avons pu identifier précisément les micromorphologies des oxy(hydroxy)des de fer présents dans les blocs colorants. Les matières colorantes cohérentes sont constituées d'oxyde de fer (hématite) en feuillets pseudo-hexagonaux, observés en plan et en coupe, présentant des épaisseurs de l'ordre du micromètre et des largeurs de 5 à 10 μm (Figure 4). Dans cette matrice riche en oxyde de fer des aluminosilicates présentent une morphologie difficilement identifiable à cette échelle, de taille micrométrique ou inférieure au micromètre en nodule ou feuillet pseudo hexagonaux. On trouve également des grains de quartz flottants et corrodés mal classés de 10 à 50 μm en quantité variable selon les objets (Figure 5).

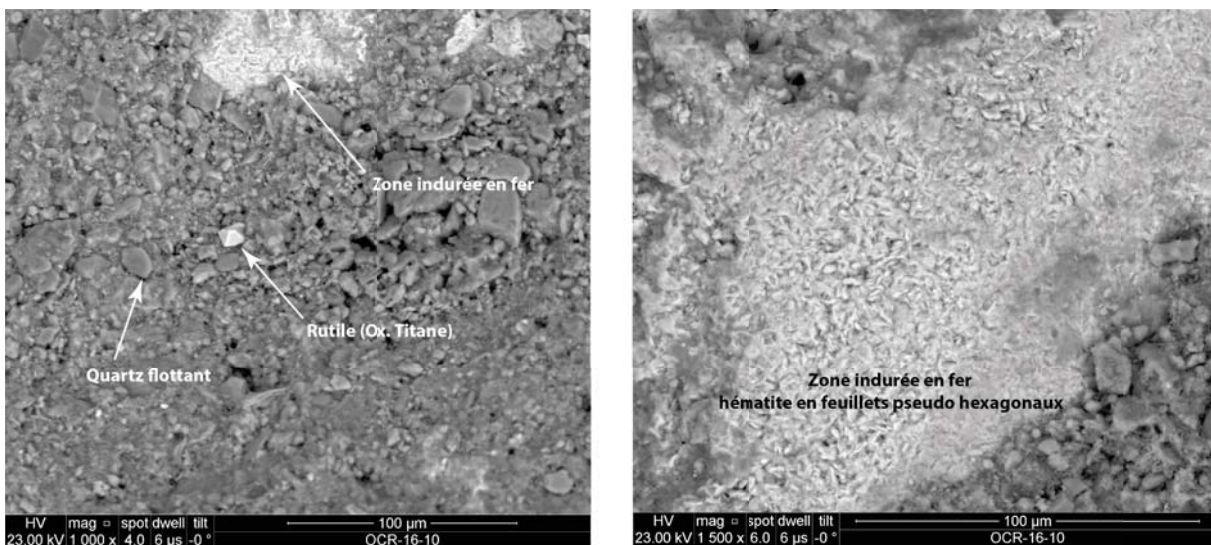


Figure 9.5 : (a) OCR-16-10 image BSE de la matrice aluminosilicate, des oxydes de fer, et de quartz corrodés et mal classés de 10 à 50 μm ; (b) image BSE (OCR-16-10) de zone à matrice fortement indurée en oxyde de fer, absence de quartz et faible teneur en aluminosilicate

A cette échelle, il existe des variations dans le rapport oxyde de fer / minéraux argileux et des variations de quantité de grains de quartz. Les mêmes morphologies sont systématiquement observées pour ces espèces minérales mais la matrice est parfois plus ou moins indurée en fer selon l'objet. Notre classification des objets dans un continuum a ici encore tout son sens.

Les morphologies des oxydes de fer (hématite) et des minéraux argileux sont caractéristiques d'une origine altéritique. Le démantèlement et l'altération de la roche-mère ont transformé la morphologie originelle des cristaux d'oxyde de fer et des feuillets d'aluminosilicates pour leur donner cette taille micrométrique. Cette matrice confirme pour l'instant le cas d'une diagenèse pour la roche dont sont originaires les blocs colorants.

La microscopie électronique a permis de préciser la nature des inclusions vertes précédemment identifiées. L'imagerie couplée à l'analyse EDX met en évidence un minéral cohérent de composition élémentaire Al, Si, K et Fe (Figure 6). La précision de l'analyse ne permet pas de fournir le rapport stœchiométrique précis. Mais la présence importante de potassium associé au fer tend vers une nature minéralogique proche de la céladonite bien que la glauconite ne puisse être totalement écartée, puisqu'il s'agit de deux phyllosilicates de la famille des micas. Encore une fois l'apport d'une méthode complémentaire comme l'analyse structurale est essentiel pour identifier ce minéral vert avec précision.

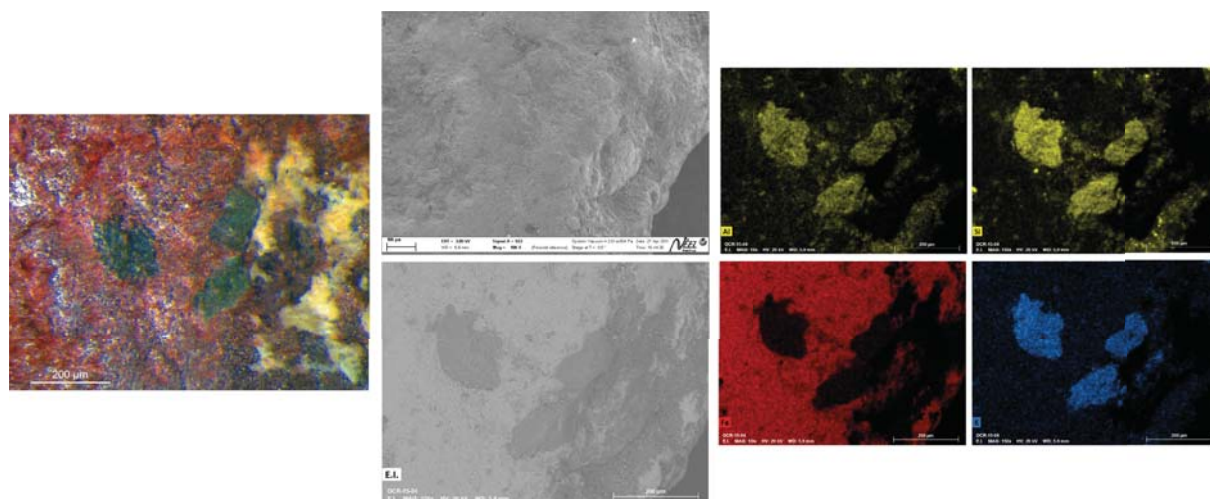


Figure 9.6 : OCR-15-04 cartographie chimique des inclusions vertes dans une matrice argiloferrugineuse, association aluminium, silicium, potassium et fer en moindre quantité.

Il est difficile d'étendre ce niveau d'interprétation aux matières différentes identifiées à l'échelle macroscopique, comme les croûtes, en l'absence de préparation la surface à laquelle nous avons eu accès est altérée et présente des morphologies similaires, probablement due à la présence de sédiment. Une préparation des objets, avec micro-dégagement d'une zone saine de dimensions infra-millimétriques, a été réalisée afin de s'affranchir des signaux environnementaux.

Analyse structurale par DRX et μ DRX

Afin de répondre à la question de la nature minéralogique des inclusions vertes dans les matières colorantes argiloferreuses nous avons mené une série d'analyses structurales croisées par micro-diffraction des rayons X, et par diffraction des rayons X sur monocristal (4 cercles Liège).

La première a été menée à Liège, le résultat a donné un spectre de diffraction caractéristique d'une structure polycristalline en feuillets d'un phyllosilicate. L'indexation des pics (manuelle) montre une correspondance forte avec un phyllosilicate potassique de la famille des micas plus probablement de la **céladonite** plutôt que de la **glaucosite**. Toutefois la méthode est peu adaptée à ce type de minéraux polycristallins.

L'analyse par μ DRX à l'Institut Néel de Grenoble a permis de confirmer la céladonite comme minéral constituant l'inclusion verte (Figure 7).

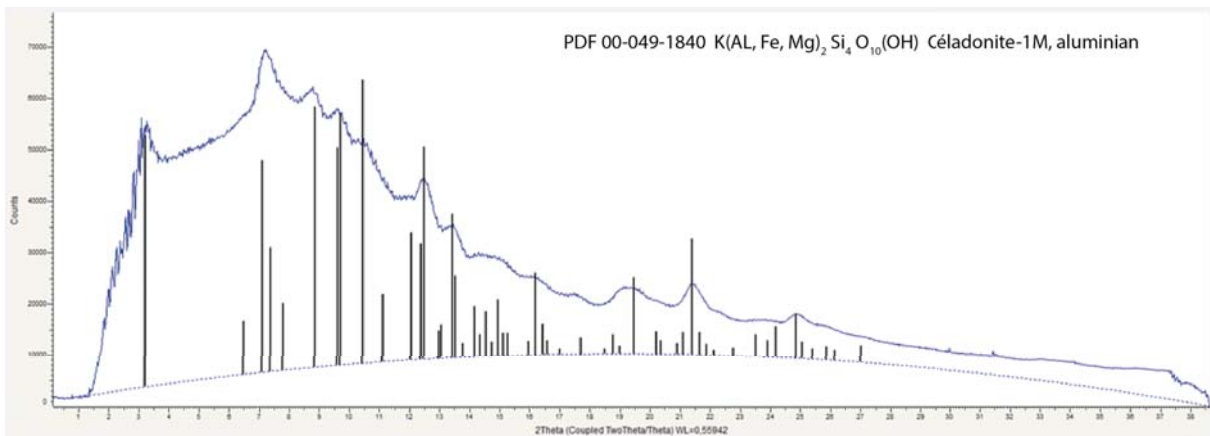


Figure 9.7 : Spectre de micro-diffraction X (Institut Néel) sur une inclusion verte, indexation des pics sur logiciel EVA avec fiche de référence internationale de la céladonite

Ce minéral est un phyllosilicate potassique contenant du fer dans deux états d'oxydation : Fe^{2+} et Fe^{3+} de formule $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, avec une dureté de 2 sur l'échelle de Mohs. Il est le produit d'altération des basaltes en contexte marin ou continental dans le cas d'un hydrothermalisme de faible température (Duplay et al., 1989).

La présence d'inclusions de céladonite est difficile à expliquer. S'agissait-il à l'origine de cristaux beaucoup plus grands dont il ne subsiste que des inclusions de taille micrométrique ? L'altération de la roche-mère (basalte) a-t-elle produit une roche résiduelle conservant la céladonite originellement présente ? A ce stade l'hypothèse de la diagenèse en position primaire d'une

roche riche en fer produite par l'altération d'un basalte à céladonite est probable. Toutefois il n'est pas impossible que cette matière colorante rouge à inclusion verte soit le produit d'altération d'une ou plusieurs roches-mères. Le remaniement des différents minéraux dans le bassin versant et leur accumulation dans un piège naturel telle une diaclase ou une fracture, ont pu former cette roche colorante durant le processus de formation diagénétique.

Analyse élémentaire PIXE

L'identification de la composition élémentaire jusqu'aux éléments traces permet de discuter des relations entre les vestiges colorants, leurs signatures chimiques sont la marque de leur origine et leur processus de formation. Lors de cette campagne nous avons réussi à lever quelques contraintes comme la contribution du milieu post-dépositionnel dans le signal analysé. Toutefois un certain nombre de verrous scientifiques persistent : le faible nombre de points par échantillon.

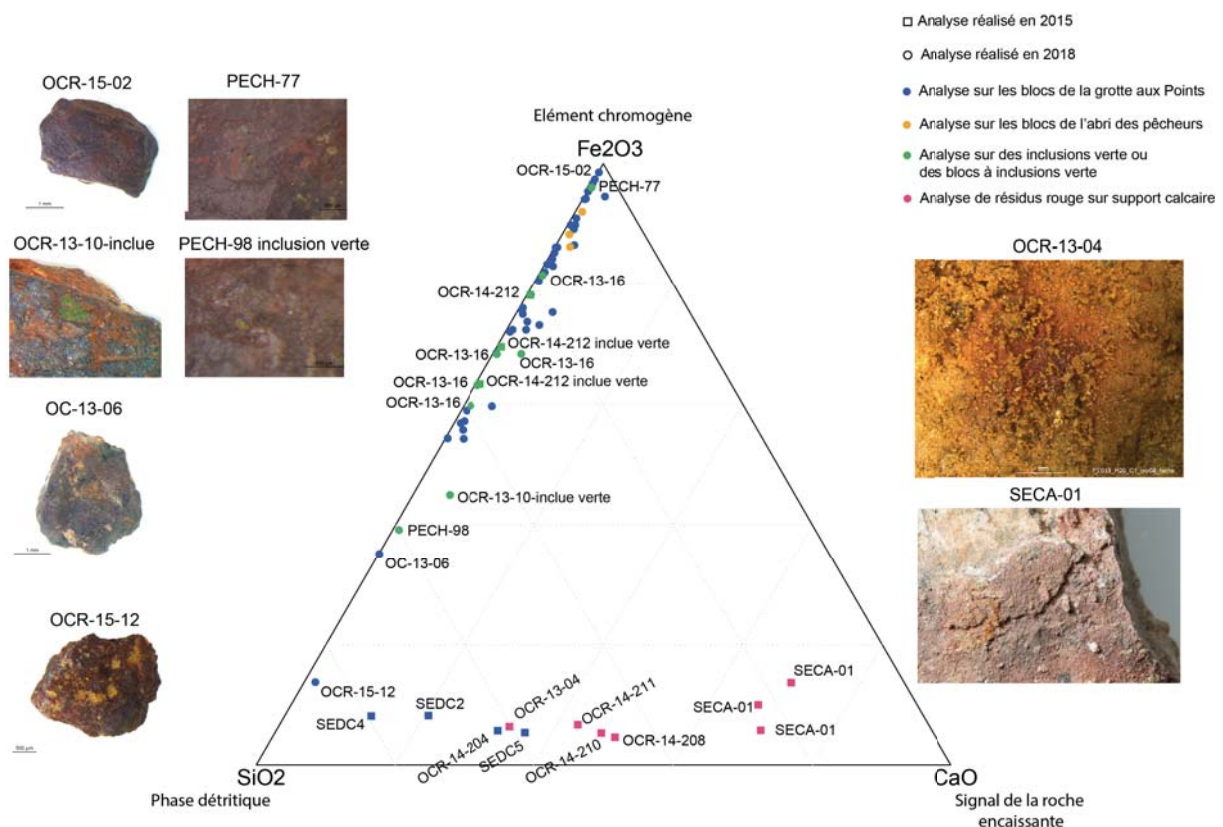


Figure 9.8 : Répartition des points d'analyse PIXE sur les vestiges et le sédiment de la Grotte aux Points et de l'abri des Pêcheurs. Diagramme ternaire entre trois pôles majoritaires : SiO_2 signal du détritisme et de la phase argileuse, CaO : carbonate de calcium lié à l'environnement d'enfouissement, à la roche encaissante et aux blocs de calcaire portant des colorations, Fe_2O_3 : élément porté par la phase colorante rouge (hématite) ou jaune (goéthite) des blocs ou des résidus colorants.

Cette année avec la préparation des échantillons nous avons pu nous affranchir avec certitude du signal du sédiment et/ou de celui de la roche encaissante. Dans la figure 8, les points d'analyses acquis sur les blocs de matière colorante se regroupent sur l'axe porté par le silicium et le fer sans aucune contribution du calcium. Les analyses réalisées en 2015 se retrouvent sur cet axe permettant la comparaison avec les vestiges analysés lors de la dernière campagne. Lors de la campagne 2018, il a été possible d'examiner également une sélection d'objets issus de la collection des matières colorantes de l'Abri des Pêcheurs (Musée d'Ornac). Les objets sélectionnés ont été choisis principalement en raison de leur ressemblance à l'échelle méso et macroscopique avec les objets de la grotte aux points. Certains d'entre eux présentent en particulier des inclusions vertes très similaires. Afin de confronter les analyses chimiques aux observations macroscopiques, nous présenterons les résultats obtenus en PIXE sur ces 2 collections.

Cette absence de calcium comme élément majeur nous permet également d'écarter définitivement un calcaire ferruginisé comme origine possible les blocs de matières colorantes.

Les résidus rouges, sur les blocs de calcaire, ainsi que les aplats de couleurs sur les écailles de paroi sont fortement marqués par le signal du support (CaO) et s'organisent sur un axe porté par le calcium et le silicium marqueurs de la phase détritique liée au sédiment.

Cette analyse montre ici l'impossibilité, dans le cas des poudres sur paroi, d'avoir une analyse indépendante de la composition de la matière colorante tant qu'elle reste sur son support.

Les points réalisés sur les objets de l'abri des pêcheurs se répartissent également sur l'axe porté par le fer et le silicium, avec des écarts importants entre ces deux éléments majeurs, ce qui reste cohérent avec la morphologie des objets qui avait été choisi car ils représentent la diversité des vestiges colorants de l'abri des pêcheurs.

Les vestiges présentant des inclusions vertes se retrouvent également sur l'axe $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Ils ne présentent pas de différence dans leurs teneurs en éléments majeurs par rapport aux autres blocs de matières colorantes. Les analyses ciblées des inclusions vertes se retrouvent également dans le groupe de points sur l'axe silicium-fer. Toutefois, dans leur cas, la méthode de dépouillement demande un deuxième traitement pour extraire les pixels correspondant uniquement aux inclusions et non à la matrice environnante sur les cartographies réalisées.

Afin d'identifier des différences de signature chimique nous avons utilisé une analyse en composante principale (ACP). Celle-ci permet d'analyser les éléments chimiques qui ont le plus de poids statistique dans les différences entre les vestiges colorants. Dans ce cas l'analyse ACP n'a porté que sur les blocs colorants et les analyses d'inclusions vertes, les résidus sur calcaire et les aplats de couleur sur les écailles n'ont pas été intégrés. Le traitement statistique a été réalisé sur les éléments-traces bien dosés, ceux en-dessous des limites de détection ont été écartés, ainsi 17 variables sont représentées dans l'ACP : Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, Ba, Ce, W, Pb (Figure 9).

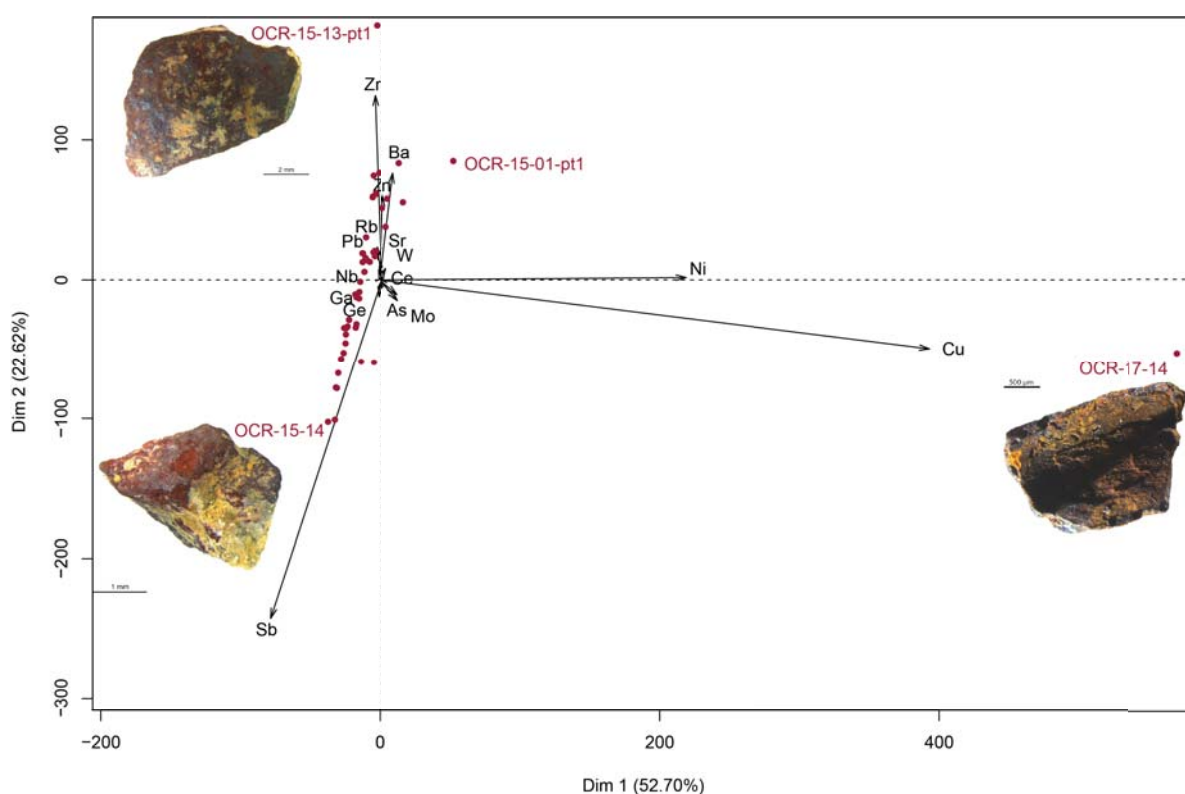


Figure 9.9 : Analyse en composante principale, analyse des éléments chimiques traces porteurs de la variabilité entre les vestiges de la grotte aux Points et de l'abri des pêcheurs. Seuls les éléments bien dosés (au-dessus ou au voisinage des limites de détection) ont été retenus. Les vestiges portant un fort signal environnemental ont également été écartés. On peut distinguer des vestiges morphologiquement différents : les croûtes ferrugineuses (OCR-17-14) portés par un signal riche en nickel (Ni) et cuivre (Cu), tandis que l'ensemble de la variance des autres vestiges semble porté majoritairement par la teneur en antimoine (Sb). Le zirconium (Zr), le baryum (Ba) et le zinc (Zn) pourraient expliquer une autre tendance mais dans des proportions moins importantes

On distingue ainsi trois groupes de points et au moins trois tendances portées par des éléments différents.

Un premier point est nettement marqué par sa teneur en cuivre et en nickel : OCR-17-14. Cette différence chimique est cohérente avec sa morphologie, identifiée comme une croûte lors des observations macroscopiques.

Un deuxième point est porté par sa teneur en zirconium : OCR-15-13-pt1. Il s'agit ici d'un point particulier qui se distingue du groupe alors que le second point réalisé sur le même objet se retrouve dans le groupe principal. On peut discuter ici d'un « effet de grain », qui est visible sur la cartographie du fer de ce point (Figure 10).

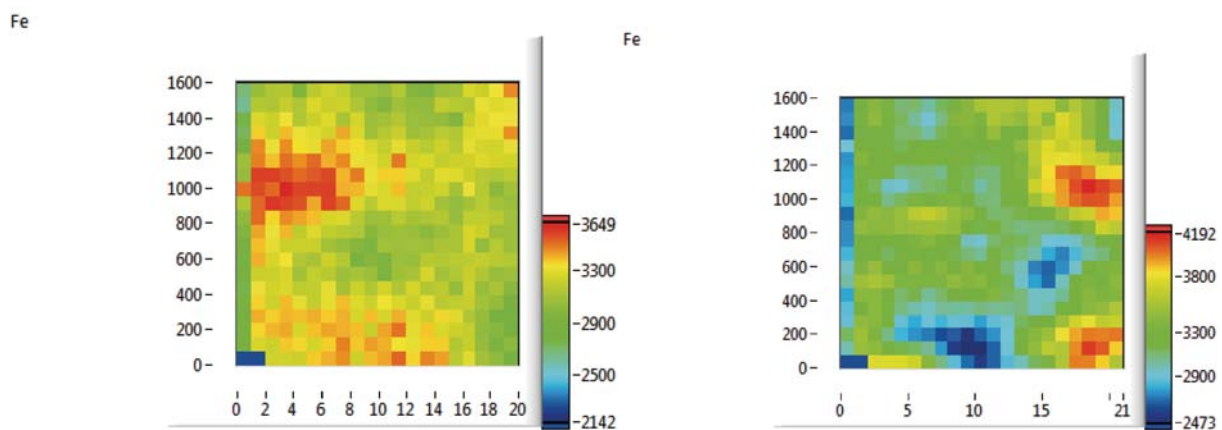


Figure 9.10 : Cartographie du fer dans les points OCR-15-13-pt1 et pt2, concentration locale du fer dans le point 1 qui peut expliquer la différence entre les deux points avec un enrichissement local en certains éléments-traces

Le groupe de points situé au centre présente une variation essentiellement portée par la teneur en antimoine, qui pourtant n'est pas homogène pour ce groupe et montre une dispersion. L'antimoine semble présenter une tendance entre les différents objets de ce groupe, sur le diagramme antimoine/fer (Figure 11) on peut deviner une corrélation entre le fer et l'antimoine qui n'est pas très franche.

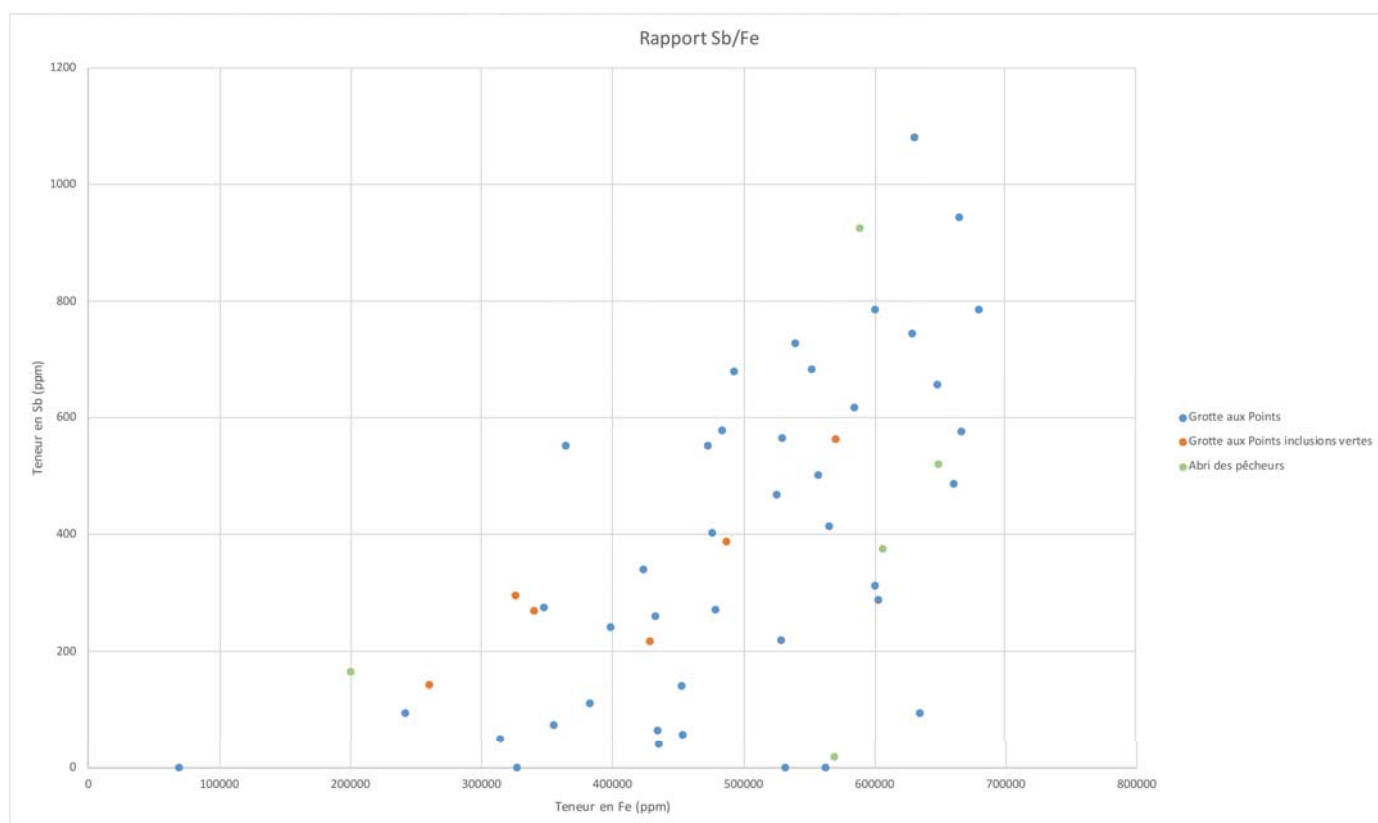


Figure 9.11 : Rapport de l'antimoine sur le fer, les points restent dispersés malgré la corrélation entre l'antimoine et le fer.

Par rapport à l'ACP et au rapport d'éléments-traces sur le fer, les inclusions vertes ne semblent pas porter de signatures chimiques différentes des matrices argilo-ferrugineuses observées. Il est possible qu'en extrayant les pixels particuliers des inclusions on identifie une signature différente.

Les résultats d'analyse PIXE, présentent une grande dispersion des points de la grotte aux points sur les rapports d'éléments-traces au fer et sur l'ACP qui permet de revoir les morphologies et de proposer une classification de lithologie et de la comparer aux éléments-traces porteur de tendance identifiée.

9.1.3 Conclusion sur les matières colorantes de la grotte aux points

A l'heure actuelle, aucune comparaison avec des références de la Pigmentothèque n'est possible, aucune roche collectée dans le paysage minéral actuel de l'Ardèche et du Gard ne correspond aux critères morphologiques, à toutes les échelles, ou aux signatures chimiques. D'autre part les vestiges de la grotte aux Points semblent très particuliers par les variations en teneur d'éléments-traces qu'ils présentent de 0 à 1000 ppm pour l'antimoine (Sb). Sur ce point, les analyses de 5 vestiges de l'abri des Pêcheurs s'intègrent bien dans le modèle des vestiges de la grotte aux Points et on retrouve des rapports en éléments-traces sur le fer similaire (dans les mêmes gammes de variations). Ce qui veut dire que ces éléments-traces ne peuvent pas être considérés comme des marqueurs de cette matière en particulier, ou alors dans une gamme de variation importante à prendre en considération

Les inclusions vertes de céladonite restent un marqueur important de l'origine des vestiges. Leur signature chimique semble correspondre à celle des matrices argilo-ferrugineuses qui les contiennent. Leur présence également dans les vestiges de l'abri des Pêcheurs dans des niveaux d'âge incertain mais se rapportant au Paléolithique supérieur et/ou moyen montre tout l'intérêt de poursuivre l'étude de cette collection pour remonter le fil de ce minéral, tant en termes de sources d'approvisionnement que de diffusion lors de ses usages possiblement diachroniques.

La céladonite oriente ainsi une prospection thématique vers la recherche de leur origine (basalte) et de leur position secondaire et remobilisée. Nous envisageons dans ce sens une campagne de prospection systématique dans le Nord de l'Ardèche dans la région des sucs et sur le plateau de Coirons aux alentours d'Aizac. Cette région est un paysage minéral particulier, avec des coulées basaltiques de différentes époques dont la plus récente remonte au début de l'Holocène, ce qui se doit d'être pris en compte comme une limite potentielle d'accès aux sources d'approvisionnement paléolithique et à leur identification actuelle.

9.2 Etude des matières picturales en paroi : poursuite de l'approche in situ

Rapport de mission du 12 au 14 novembre 2018

Suite à la campagne d'avril 2017 d'analyse par fluorescence de rayons X portable (pXRF) qui avait permis d'accéder à une caractérisation élémentaire in situ des matières picturales sur la paroi (cf. rapport triennal 2015-2017), il apparaissait important de pouvoir prolonger cette approche par une analyse permettant d'accéder à une information structurale par spectroscopie Raman. Bien qu'un certain nombre de limites aient été mises en évidence concernant l'analyse pXRF (cf. rapport de mission avril 2017 et rapport triennal 2017), l'objectif principal de cette nouvelle mission était d'une part d'accéder à la nature des matières picturales et d'autre part de tester autant de méthodes non-invasives portables que possibles afin de permettre une sélection la plus robuste et pertinente possible des zones de prélèvement envisageables.

Cette nouvelle campagne de mesure a donc été préparée dans l'objectif d'une caractérisation des matières picturales destinée à identifier à la fois les minéraux constitutifs de ces matières mais également des constituants minéraux et organiques présents à la surface de la paroi qu'ils soient associés à la matière picturale ou issus d'un phénomène d'altération du substrat rocheux. La méthode de spectroscopie Raman est basée sur une interaction entre la matière et une excitation laser de faible puissance produisant à l'échelle moléculaire des modes de vibration caractéristiques d'un constituant. Les spectres obtenus, spécifiques de ces vibrations, permettent d'identifier la minéralogie du ou des constituants présents dans le micro-volume analysé.

La spectroscopie Raman a jusqu'à présent été peu utilisée pour étudier l'art pariétal que ce soit en milieu souterrain (Lebon et al. 2014, Pitarch et al. 2014) ou dans des abris sous roche (Tournié et al. 2011, Defrasne et al. soumis). L'une des principales raisons est liée à l'absence de matériel commercial portatif adapté aux contraintes de mesure (faible puissance, adaptabilité des longueurs d'onde des lasers, mobilité de la tête de mesure, distance de travail, ...). De plus, la méthode Raman ne garantit pas l'obtention de résultats pour chaque mesure effectuée (l'absence de résultat est fréquent et sera discuté dans la partie discussion). Considérant toutes ces contraintes, nous avons souhaité collaborer avec l'équipe spécialiste la plus reconnue dans le domaine des matériaux du patrimoine et ayant déjà fait l'expérience d'étude en grotte ornée (Rouffignac, Lebon et al. 2014) : il s'agit de l'équipe du laboratoire MONARIS (Sorbonne Université/CNRS) dirigée par Ludovic Bellot-Gurlet qui a mis au point un dispositif portatif adapté aux

recommandations nécessaires pour l'étude d'objets à haute valeur patrimoniale.

Description du dispositif Raman

Le spectromètre Raman portable (système modulaire du laboratoire MONARIS UMR8233) a été déplacé sur le site grâce à la collaboration de Ludovic Bellot-Gurlet et Céline Paris (MONARIS). Ce dispositif n'est pas ultra-compact et nécessite une alimentation électrique (obtenue ici par un groupe électrogène), mais il possède des spécificités/performances que ne peuvent avoir les systèmes miniaturisés. Parmi celles-ci : une source Laser dont la puissance est modulable, un détecteur identique à ceux d'appareillages de laboratoire et un système performant d'analyse du signal. A noter aussi que la tête de mesure utilise des objectifs de microscope à fort grossissement et à longue distance de travail permettant une focalisation optimale de l'excitation sur les zones sélectionnées et une collection performante de la diffusion Raman.

Le spectromètre utilisé de référence HE532 (le nombre faisant référence à la longueur d'onde du Laser associé, 532 nm) est produit par Horiba-Jobin Yvon. Des fibres optiques sont utilisées pour guider l'excitation entre le Laser et la tête de mesure, puis le signal Raman de la tête de mesure au spectromètre. Il est ainsi possible de positionner la tête de mesure indépendamment du reste du système.

Ce dispositif utilise une sonde de mesure « SuperHead » sur laquelle sont montée les objectifs de microscope permettant l'analyse. Elle contient aussi le système de réjection de la diffusion Rayleigh basé sur un filtre Edge qui coupe le spectre en dessous de 80 cm^{-1} .

Le système HE532 est équipé d'un Laser Nd:YAG doublé en fréquence émettant dans le vert à 532 nm et d'un spectromètre compact basé sur un réseau fixe de 920 traits/mm. Le spectromètre est conçu de manière à pouvoir enregistrer en une seule acquisition l'ensemble du spectre Raman entre 80 et 3300 cm^{-1} avec une résolution spectrale d'environ 4 cm^{-1} .

La puissance du Laser sur l'échantillon est ajustée à $120 \mu\text{W}$ pour garantir l'intégrité des objets analyses. Les analyses avec le système HE532 ont été effectuées en utilisant un objectif Nikon x50 ULWD (distance de travail 17 mm) permettant d'obtenir un faisceau d'environ $2 \mu\text{m}$ de diamètre à la surface de l'objet analysé. Des tests ont aussi été effectués avec des objectifs Olympus x100 LWD et x10 pour explorer la possibilité d'obtenir des signaux Raman significatifs avec des surfaces d'analyses plus faibles ($1 \mu\text{m}$) ou plus grandes ($10 \mu\text{m}$).



Figure 9.12 : Photographie de l'installation du spectromètre Raman devant le panneau des Bouquetins (cliché : S. Jaillet).

Personnes présentes pendant les 3 jours

Claire Chanteraud, Emilie Chalmin, Stéphane Jaillet, Emmanuel Malet et Julien Monney (EDYTEM)

Ludovic Bellot-Gurlet et Céline Paris (MONARIS). Le trajet depuis Paris avec le matériel a nécessité une arrivée la veille des mesures et un départ le lendemain de leur fin (5 jours de mission au total).

Liste de matériel transporté sur 3 jours (Fig. 12)

- 1 Pelicase de 23 kg contenant la partie spectromètre du dispositif HE532, les fibres optiques, une électronique de pilotage
- 1 sac à dos de 18 kg contenant le reste des éléments du dispositif HE532 : Laser et son alimentation, SuperHead, ordinateur, objectifs de microscope, alimentations, prise multiple...
- 1 pied photo et le bras de fixation de la sonde de mesure : 9 kg
- 1 groupe électrogène
- 120 m de câble électrique
- 1 bac de rétention
- 1 bidon d'essence de 5 L
- 1 sac à dos de matériel 12 kg (détecteur de CO-CO₂, appareils photo, bouteille d'eau, petit matériel)
- 2 sacs à dos avec petit matériel et nourriture



Figure 9.13 : Photographie prise au retour de mission le 14 novembre 2018 avec l'équipe et le matériel

Sélection des points d'analyse

12/11/2018

Panneau des bouquetins - PTS05

13/11/2018

Panneau des bouquetins - PTS05

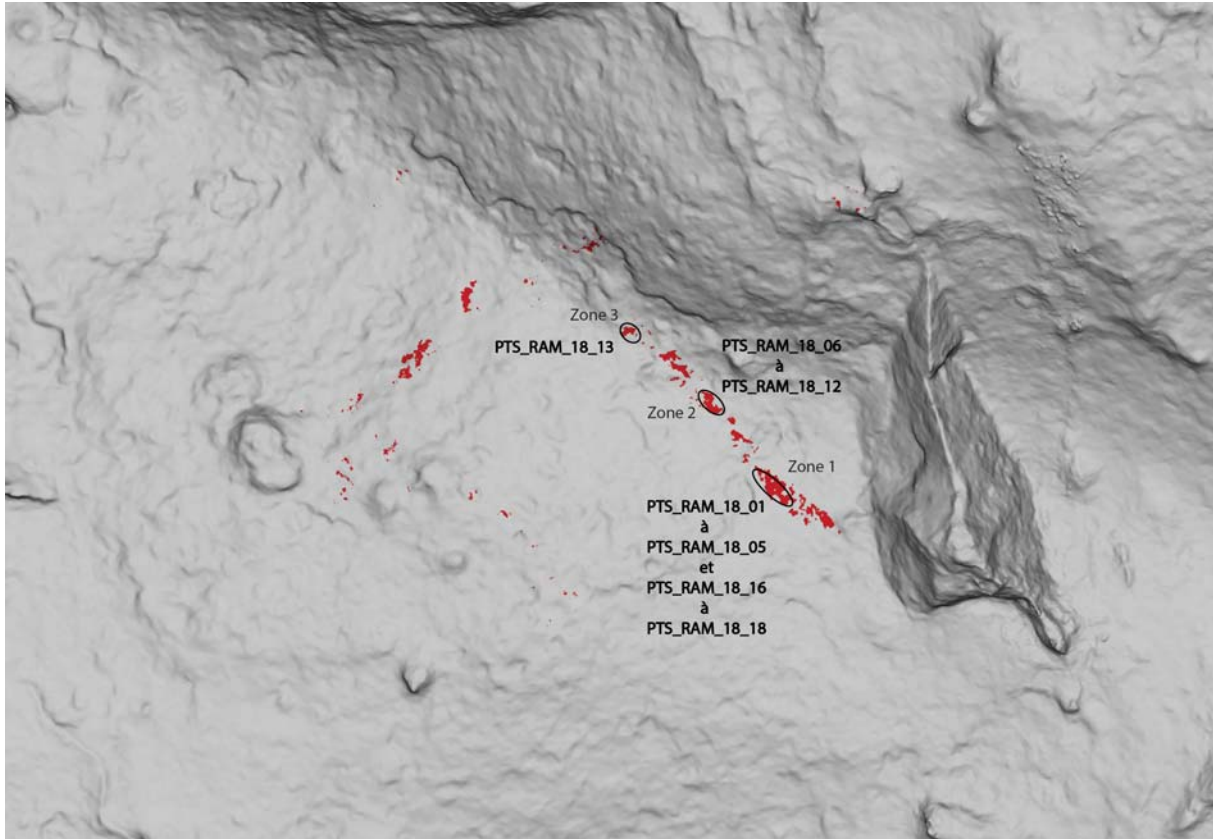


Figure 9.14 : Localisation des points de mesures PTS-Ram-18-01 à PTS-Ram-18-18 sur le bouquetin PTS05

Panneau Grands Signes - PTS10

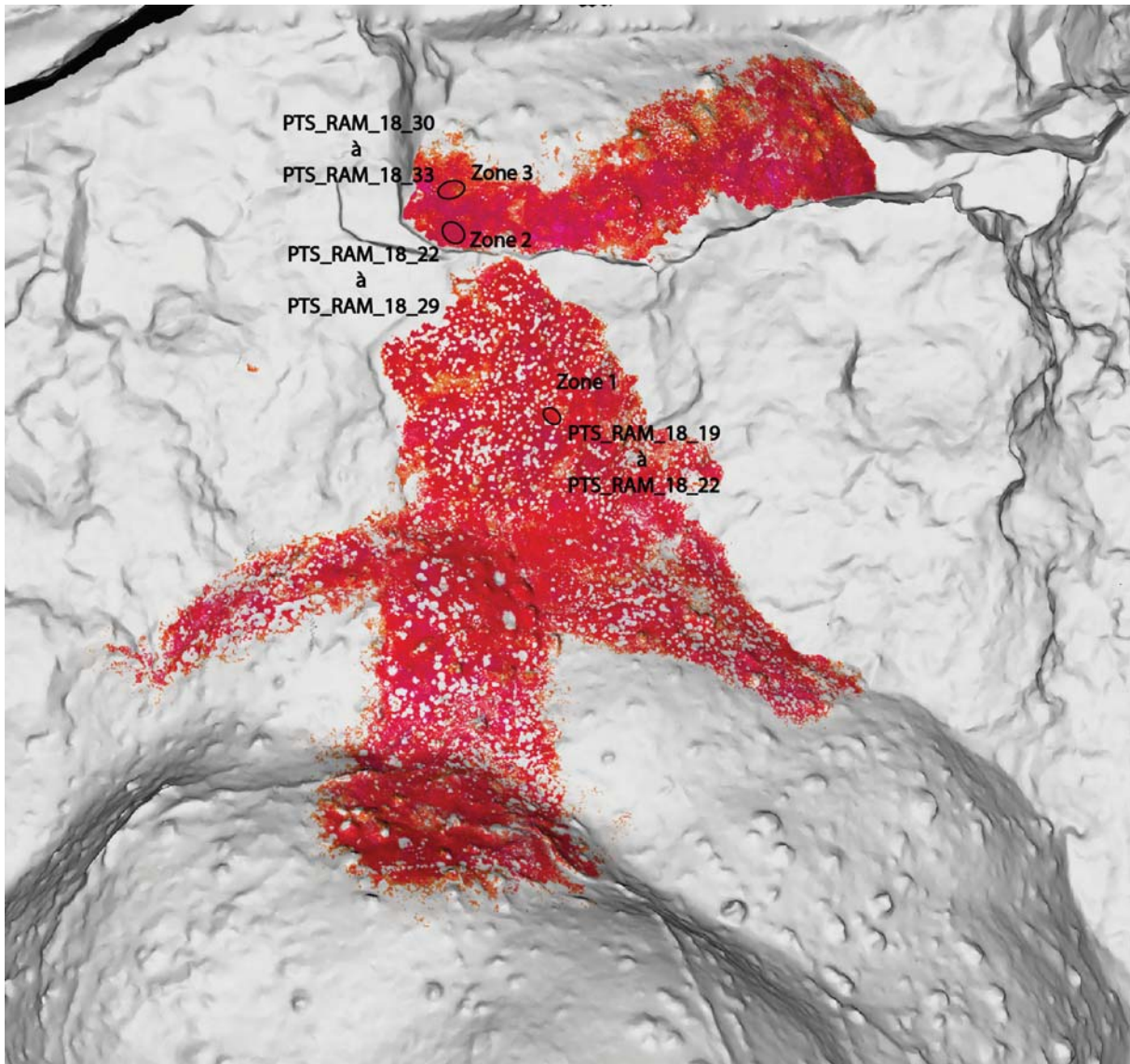


Figure 9.15 : Localisation des points de mesures PTS-Ram-18-19 à PTS-Ram-18-33 sur le grand signe bilobé PTS10

Bison - PTS08

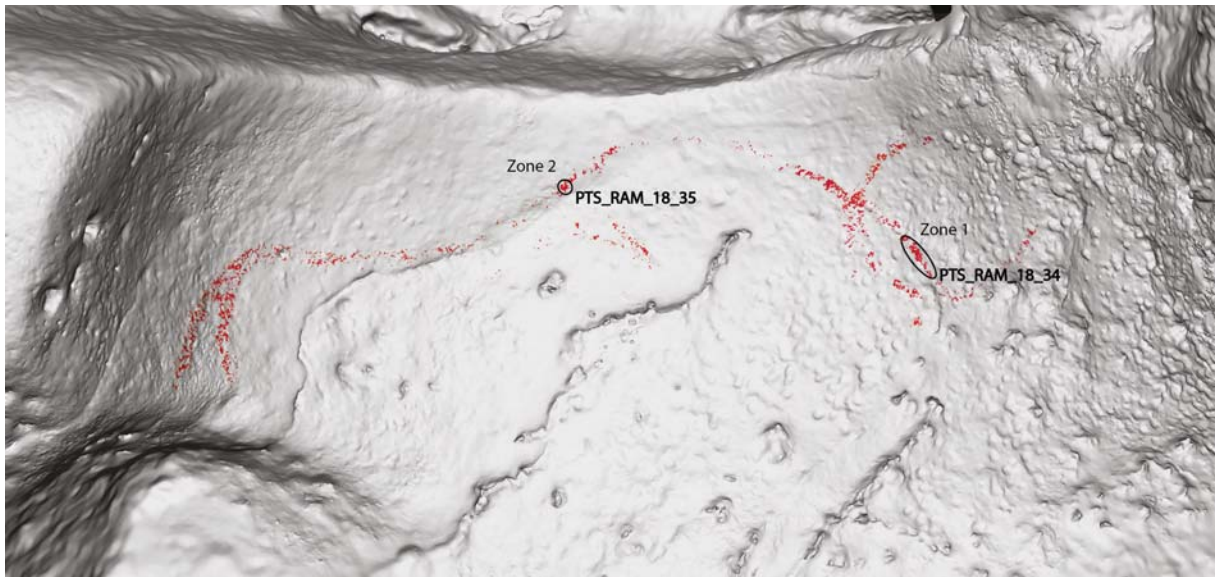


Figure 9.16 : Localisation des points de mesures PTS-Ram-18-34 et PTS-Ram-18-35 sur le bison PTS08



Figure 9.17 : Disposition du spectromètre Raman devant le bison PTS08 (cliché : E. Chalmin)

Cheval - PTS07

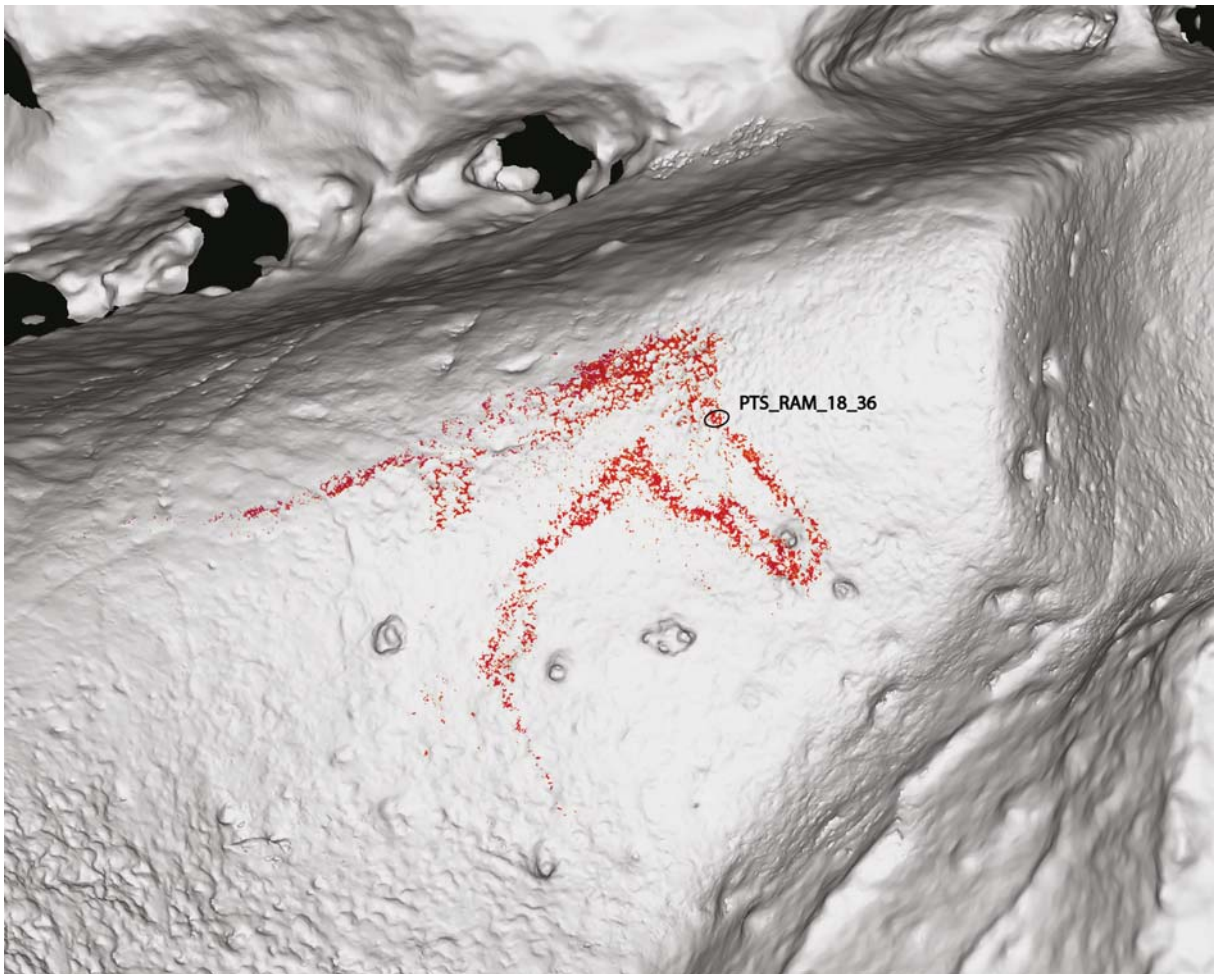


Figure 9.18 : Localisation du point de mesure PTS-Ram-18-36 sur le cheval PTS07

Petit signe bilobé - PTS09

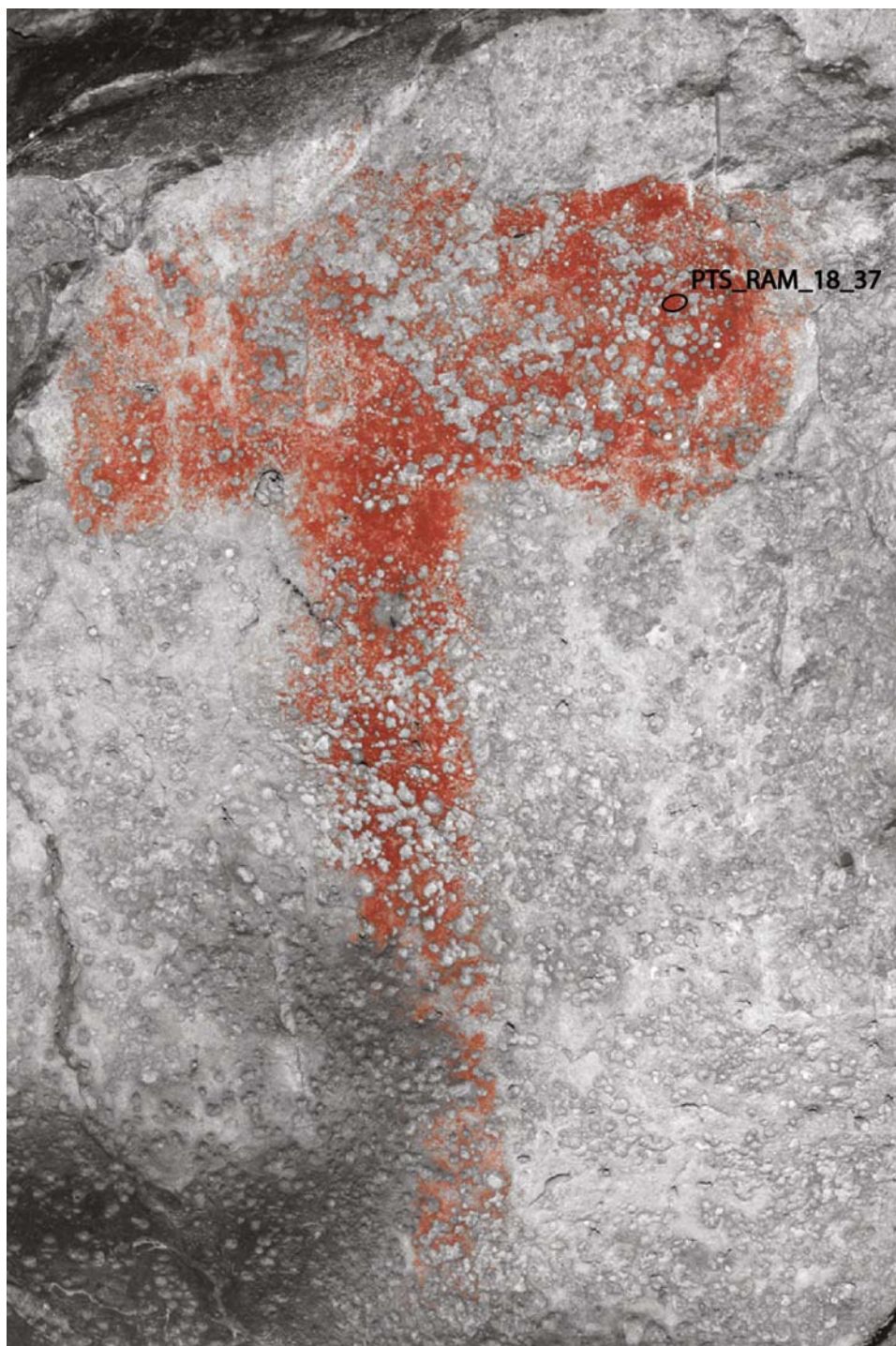


Figure 9.19 : Localisation du point de mesure PTS-Ram-18-37 sur le petit signe bilobé PTS09

Panneau des bouquetins - PTS03

14/11/2018

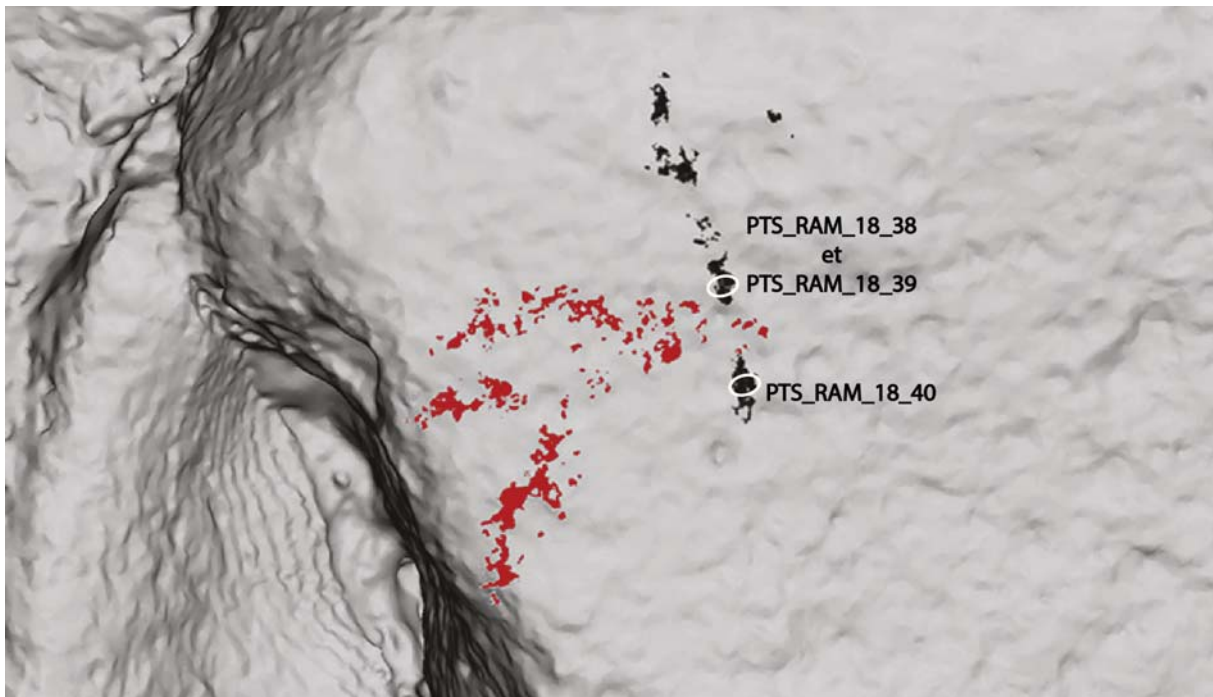


Figure 9.20 : Localisation des points de mesures PTS-Ram-18-38 à PTS-Ram-18-40 sur le tracé noir Tch-126 au niveau de la queue du bouquetin PTS03



Figure 9.21 : Objectif du spectromètre Raman devant le tracé noir Tch-126 au niveau de la queue du bouquetin PTS03 (Crédit E. Chalmin)

Niche aux Points – PTS15

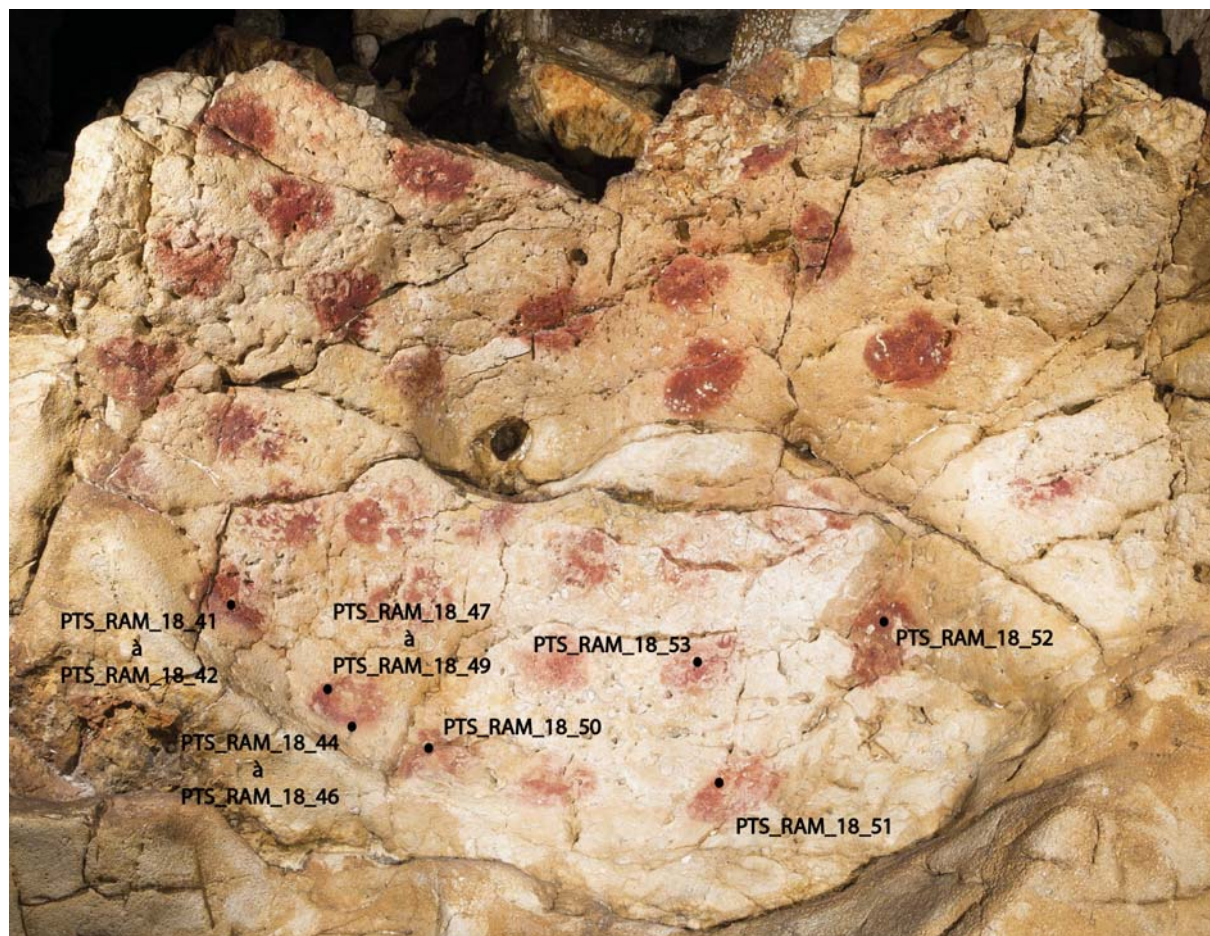


Figure 9.22 : Localisation des points de mesures PTS-Ram-18-41 à PTS-Ram-18-53 sur les différentes paumes de la Niche aux points

Panneau	Localisation		N° point	Nature	Description macro		Date
	Figure	zone			dépôt	inclusions	
Bouquetins	PTS-05	zone 1	pts_ram_18_01	peinture	rouge	noires	12 novembre 2017
			pts_ram_18_02				
			pts_ram_18_03				
			pts_ram_18_04				
			pts_ram_18_05				
			pts_ram_18_06				
			pts_ram_18_07				
		zone 2	pts_ram_18_08				
			pts_ram_18_09				
			pts_ram_18_10				
		zone 3	pts_ram_18_11				
			pts_ram_18_12				
			pts_ram_18_13				
			pts_ram_18_14				
		zone 1	pts_ram_18_15				
			pts_ram_18_16				
			pts_ram_18_17				
			pts_ram_18_18				
Grand signes	PTS-10	zone 1	pts_ram_18_19	peinture	rouge	-	13 novembre 2017
			pts_ram_18_20				
			pts_ram_18_21				
			pts_ram_18_22				
			pts_ram_18_23				
		zone 2	pts_ram_18_24				
			pts_ram_18_25				
			pts_ram_18_26				
			pts_ram_18_27				
			pts_ram_18_28				
		zone 3	pts_ram_18_29				
			pts_ram_18_30				
			pts_ram_18_31				
			pts_ram_18_32				
			pts_ram_18_33				
Bison	PTS-08		pts_ram_18_34 pts_ram_18_35	peinture	rouge-brun	-	
Cheval	PTS-07		pts_ram_18_36	peinture	rouge	-	
Grand signes	PTS-09		pts_ram_18_37	peinture	rouge	-	
Bouquetins	PTS-05 Mch		pts_ram_18_38	peinture	noire (charbon)	-	14 novembre 2017
			pts_ram_18_39	peinture	noire (charbon)	-	
			pts_ram_18_40	peinture	noire (charbon)	-	
Niche aux Points	PTS-15	Point paume 5	pts_ram_18_41	peinture	rouge	-	
			pts_ram_18_42				
			pts_ram_18_43				
		Point paume 6	pts_ram_18_44				
			pts_ram_18_45				
			pts_ram_18_46				
			pts_ram_18_47				
		Point paume 7	pts_ram_18_48				
			pts_ram_18_49				
			pts_ram_18_50				
Point paume 9	pts_ram_18_51						
	pts_ram_18_52						
Point paume 10	pts_ram_18_53						

Tableau 9.1 : Synthèse des points de mesures en spectroscopie Raman sur les différents panneaux de la Grotte aux Points

9.2.1 Synthèse des résultats

Au cours de ces 3 jours de campagnes, 53 spectres ont été enregistrés sur 11 entités graphiques différentes. De nombreux spectres non significatifs et/ou redondants n'ont pas été enregistrés. Malgré une journée passée sur le bouquetin PTS05 à optimiser les conditions de mesure et à tester les meilleures positions sur les zones les plus enrichies en matière colorante, il n'a pas été possible d'y obtenir de spectres Raman significatifs. En effet, le fond de fluorescence naturellement émis par les matières analysées est visible dans toutes les conditions mais aucun signal concernant la présence d'un constituant de la paroi ou de la matière colorante n'a pu être enregistré. Seuls 3 spectres ont permis d'identifier de la matière carbonée sur le tracé noir Tch-126 au niveau de la queue du Bouquetin PTS03 et de la calcite sur un coralloïde recouvrant le grand signe bilobé PTS10. L'association de petites bandes notée sur certains spectres vers 1004/1008 et 494 pourrait correspondre à du gypse, mais nécessiterait une confirmation après traitement de la ligne de base.

L'absence de spectres significatifs pour les matières colorantes rouge peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Tout d'abord le choix de la faible puissance du laser utilisée afin de préserver la paroi et les entités graphiques et éviter tout endommagement lié à la mesure. Une deuxième raison concerne davantage la structure des matières présentes : elles ne sont pas suffisamment bien organisées pour permettre de les détecter aisément par spectroscopie Raman. Ceci peut être le cas pour les matières colorantes rouges : bien qu'enrichies en oxyde de fer sous forme d'hématite finement cristallisée, ces matières colorantes sont souvent associées à des argiles pour lesquelles il est particulièrement difficile d'obtenir une signature en spectroscopie Raman. En effet les argiles sont de très mauvais diffuseurs Raman et il est extrêmement difficile d'obtenir un spectre Raman qualifiant la structure d'une argile. Cette raison peut aussi expliquer l'absence de signal Raman également sur des zones de parois sans matière picturale, car bien que le calcaire soit constitué de cristaux de taille variable de calcite, la décarbonatation de surface produit des argiles qui viennent recouvrir la surface de la paroi. Les analyses Raman étant des analyses de surface pour des composés non transparents, seules les matières en surface peuvent être étudiées. Seule la calcite reprécipitée a pu être identifiée sur le grand signe bilobé.

Afin de mieux comprendre la pétrographie de la roche encaissante et d'évaluer la nature de ces argiles de décarbonatation, il est prévu d'analyser un fragment de calcaire issu des tas de blocailles résultant de l'exploitation des sols aux périodes historiques.

9.3 Interventions prévues en 2019-2020 et résultats attendus

9.3.1 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 micro-morphologie 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).

9.3.2 Diffraction et micro-diffraction des rayons X (DRX - μ DRX), Institut Néel

A poursuivre: caractérisation structurale ciblée et très sensible de phases minérales qui peuvent constituer l'empreinte d'un mode de préparation ou d'une origine géologique.

9.3.3 Spectroscopie Raman, laboratoire MONARIS

Analyse des blocs colorants archéologiques représentatifs en laboratoire sur le système portable (HE532) utilisé dans la Grotte aux Points avec pour objectif de vérifier la possibilité ou l'impossibilité d'obtenir des signatures Raman significatives sur ces matériaux. En complément, réalisation d'analyses sur un dispositif de laboratoire permettant d'utiliser des longueurs d'ondes Laser différentes (dans le bleu et le rouge). Ceci afin d'explorer d'autres paramètres de mesures pour tenter d'obtenir des signatures Raman de ces matériaux.

9.3.4 Micro-prélèvement de matière colorante sur les parois

Après observation et analyse exhaustive in situ des entités pariétales, nous sollicitons l'autorisation de réaliser des micro-prélèvements de matières appliquées sur les parois afin d'obtenir une caractérisation fine morphologique et géochimique. Au vu des différentes morphologies de matières picturales, du nombre d'entité graphique et de la nature du support nous demandons l'autorisation de pratiquer 43 micro-prélèvements sur les parois de la grotte proposés en 2 temps :

- Un premier lot de **12 échantillons minimums** permettant d'éprouver la méthodologie de caractérisation de ces micro-prélèvements et de tester la faisabilité de comparaison entre les figures et entre les panneaux. Ce lot comprend :

1 sur le panneau des bouquetins où la matière picturale est présente en couche épaisse avec des micro-cristaux noirs (PTS05) ;

1 sur le bouquetin PTS04 ;

1 sur la matière constituant le Bison PTS08 ;

1 sur la matière constituant le Cheval PTS07 ;

2 sur le panneau des Grands Signes (un par signe PTS09 et 10) où la matière constitue un grand aplat coloré en couche fine ;

2 sur des points-paumes dans la Niche aux Points (PTS15) ;

3 sur des points-paumes dans la Galerie aux Points (PTS11, 12 et 14) ;

1 sur le signe angulaire (PTS13)

A ces prélèvements sur zone ornée, s'ajoute *a minima* un « blanc de paroi » par panneau (zone sans matière colorante présentant la même taphonomie) : soit 5 micro-prélèvements: 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.

Pour l'ensemble de ce premier lot d'échantillon, une observation au microscope optique précédera le choix des fragments pour être observés tels quels au MEB-EDX et ceux qui pourront être inclus dans la résine afin de réaliser des coupes transverses permettant d'accéder à la stratigraphie éventuelle de l'échantillon. Ces coupes polies seront également observées et analysées *a minima* par MEB-EDX, puis par PIXE et voire par micro-DRX.

Un second lot de **25 prélèvements** afin de permettre des comparaisons intra-figures et conduire à des argumentaires pour construire la chronologie relative de ces entités. Ce second lot concerne : 21 points-paumes sur 59 pour comparaisons intra-nappe ; 2 prélèvements sur le bouquetin PTS03 dont l'avant-train et l'arrière-train sont sans continuité graphique et pourraient correspondre à des entités différentes ; 2 prélèvements supplémentaires par signe bilobé.

Afin de réaliser l'ensemble de cette étude, il sera nécessaire d'embaucher un personnel qualifié (master 2, doctorant ou Ingénieur d'étude) sur 2020.

9.4 Valorisation - Communication scientifique en 2018

Communication orale

Chanteraud C., Chalmin E., Lebon M., Delannoy JJ., Monney J. « In situ and laboratory analysis of colouring agent from multiple contexts in the Palaeolithic rock art cave Grotte aux Points (Gard, France) » International Symposium of Archaeometry (ISA), Mérida, Yucatán, Mexico, May 20-26 2018

Chanteraud C., Salomon H., Chalmin E., Monney J., Pradeau JV., Delannoy JJ., « On Palaeolithic coloring agents: epistemological analysis of scientific process » Colloque international de l'Union des Sciences Préhistoriques et Protohistoriques, Paris, 3-6 juin 2018

Article

Chanteraud, C., Chalmin, E., Hoerlé, S., Salomon, H., and Monney, J. 2019 sous presse. 'Relation entre les matières colorantes issues des fouilles et des parois ornées. Méthodologie et première perspective comparative à la Grotte aux Points (Aiguèze, Gard, France) ', *Karstologia*, 73.

Article en préparation

Chanteraud C., Chalmin E., Lebon M., Delannoy JJ., Monney J. « In situ and laboratory analysis of colouring agent from multiple contexts in the Palaeolithic rock art cave Grotte aux Points (Gard, France) » à soumettre dans *Archaeometry*

Remerciements

Les analyses ont pu être réalisées grâce aux collaborations scientifiques établies avec les laboratoires : du C2RMF (Paris), de l'institut Néel (UGA, Grenoble), du Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN, Paris), et la plateforme ASTRE de l'université Savoie Mont Blanc (USMB, le Bourget du Lac). Merci à : Stéphane Hoerlé (PACEA), Stephanie Kodjikian et Pauline Martinetto (Institut Néel), Quentin Lemasson et Claire Patcheko (C2RMF), Matthieu Lebon (HNHP UMR7194, MNHN), Kevin Jacq (EDYTEM).

Références bibliographiques

- Bertran P. et Lenoble A. (2002), « Fabriques des niveaux archéologiques: méthode et premier bilan des apports à l'étude taphonomique des sites paléolithiques », *PALEO. Revue d'archéologie préhistorique*, n°14, pp. 13-28.
- Campy M. (2005), « Bertran P. dir. (2004) - Dépôts de pente continentaux, dynamique et faciès. Quaternaire », *Bulletin de la Société préhistorique française*, vol. 102, n°2, pp. 441-441.
- Chalmin É., Castets G., David B., Barker B., Delannoy J.-J., Lamb L., Geneste J.-M., Soufi F., Pairis S., Hoerlé S. et others (2016), « Étude des pigments rouges du panneau du «Genyornis» Terre d'Arnhem, Australie: origines de l'hématite? », *Anthropologica et Praehistorica*, vol. 126/2015, pp. 139-160.
- Chalmin E., Menu M., Pomiès M.-P., Vignaud C., Aujoulat N. et Geneste J.-M. (2004), « Les blasons de Lascaux », *L'anthropologie*, vol. 108, n°5, pp. 571-592.
- Chanteraud C., Chalmin E., Salomon H., Hoerlé S. et Monney J. (2017), « Relation entre les matières colorantes issues des fouilles et des parois ornées. Méthodologie et première perspective comparative à la Grotte aux Points (Aiguèze, Gard, France) », *Karstologia, numéro spécial Grotte aux points*.
- Defrasne, C., E. Chalmin, L. Bellot-Gurlet and E. Thirault (soumis) "From archaeological layers to schematic rock art? Integrated study of the Neolithic coloring materials at the Rocher du Château (Western Alps, Savoy, France)." *Journal of Anthropological and Archaeological Sciences*.
- Dreesen R., Savary X. et Goemaere É. (2016), « Definition, classification and microfacies characteristics of oolitic ironstones, used in the manufacturing of red ochre-a comparative petrographical analysis of Palaeozoic samples from France, Belgium and Germany », *Anthropologica et Praehistorica*, vol. 126/2015, pp. 91-104.
- Duplay J., Paquet H., Kossovskaya A. et Tardy Y. (1989), « Estimation de la température de formation des paragenèses saponite-céladonite et glauconite-nontronite dans les altérations sous-marines de basalte, par la méthode des corrélations entre éléments au sein de populations monominérales », *CR Acad. Sci. Paris*, vol. 309, n°2, pp. 53-58.
- Foucault A. et Raoult J.-F. (2010), *Dictionnaire de Géologie-7e édition*, Dunod.
- Lebon, M., L. Beck, S. Lahlil, H. Rousselière, J. Castaing, A. Duran, F. Plassard (2014) "Etude de parois ornées par analyses in situ. Apport, limites et potentiel des techniques de DRX-XRF, micro-Raman portables : l'exemple de Rouffignac." *Paléo: revue d'archéologie préhistorique*: N° spécial, pp.20.
- Mathis F., Bodu P., Dubreuil O. et Salomon H. (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*, vol. 331, pp. 275-279.

- Pichon L., Beck L., Walter P., Moignard B. et Guillou T. (2010), « A new mapping acquisition and processing system for simultaneous PIXE-RBS analysis with external beam », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, n°11, pp. 2028–2033.
- Pitarch, A., J. F. Ruiz, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, A. Hernanz, M. Maguregui and J. Madariaga (2014), "In situ characterization by Raman and X-ray fluorescence spectroscopy of post-Paleolithic blackish pictographs exposed to the open air in Los Chaparros shelter (Albalate del Arzobispo, Teruel, Spain)." *Analytical Methods* 6(17): 6641-6650.
- Pomies M.-P., Morin G. et Vignaud C. (1998), « XRD study of the goethite-hematite transformation: application to the identification of heated prehistoric pigments », *European Journal of solid state and Inorganic Chemistry*, vol. 35, n°1, pp. 9–25.
- Pomies M., Menu M. et Vignaud C. (1999), « TEM observations of goethite dehydration: application to archaeological samples », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, n°8, pp. 1605–1614.
- 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*, PhD Thesis, Université Nice Sophia Antipolis.
- Salomon H. (2009), *Les matières colorantes au début du Paléolithique supérieur: sources, transformations et fonctions*, PhD Thesis, Bordeaux 1.
- Tournié, A., L. C. Prinsloo, C. Paris, P. Colomban and B. Smith (2011) "The first in situ Raman spectroscopic study of San rock art in South Africa: procedures and preliminary results." *Journal of Raman Spectroscopy* 42: 399-406.