



HAL
open science

Projet Commun de recherche - L'Opale pour contextualiser la Production d'Art ParietaL
Claire Chanteraud, Marine Quiers, Kim Génuite, Stéphane Jaillet

► **To cite this version:**

Claire Chanteraud, Marine Quiers, Kim Génuite, Stéphane Jaillet. Projet Commun de recherche - L'Opale pour contextualiser la Production d'Art ParietaL. 2023. halshs-04848547

HAL Id: halshs-04848547

<https://shs.hal.science/halshs-04848547v1>

Submitted on 19 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

OPAL

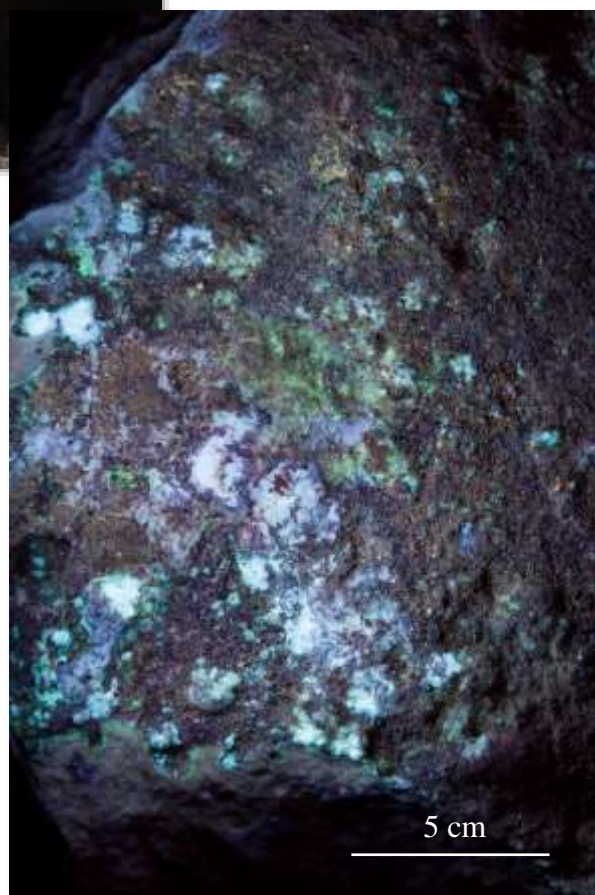
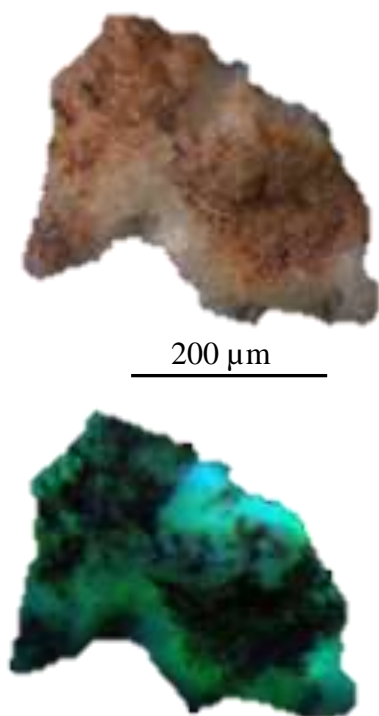
L'Opale pour contextualiser la Production d'Art Pariétal

Claire Chanteraud, Marine Quiers, Kim Genuite, Stéphane Jaillet



Installation du dispositif appareil photo + LED UV devant les parois non ornées de la Grotte aux Points. Sur la photo : M. Quiers & A. Maris-Froelich (Photo : Claire Chanteraud)

Réponse de fluorescence de l'opale enrichie en uranyle présente sur μ -prélèvement de parois ornées de la Grotte aux Points (Photo : M. Quiers, C. Chanteraud)



Réponse de fluorescence de l'opale enrichie en uranyle présente sur les écailles de paroi de la Grotte aux Points (Photo : Marine Quiers)

Projet Commun de recherche – Région Auvergne Rhône Alpes & Occitanie

OPAL : (OPAL) l'Opale pour contextualiser la Production d'Art ParietaL dans les gorges de l'Ardèche / Opal coating for Paleolithic rock Art contextualization

Claire Chanteraud^{1,3}, Marine Quiers^{2,3}, Kim Genuite^{3,4}, Stéphane Jaillet³

¹Missouri University Research Reactor (MURR), 1513 research Park Drive 65211 Columbia MO, USA

²Laboratoire Commun SpecSolE, Envisol – CNRS - Univ. Savoie Mont Blanc, Chambéry, 73000, France

³EDYTEM UMR5204, CNRS, Univ. Savoie Mont Blanc, 73376, Le-Bourget-du-Lac Cedex, France

⁴PACEA, UMR 5199, CNRS Univ. Bordeaux, 33615 Pessac cedex, France

Partie 1 – Le projet de recherche

1. Introduction

L'activité naturelle dans les grottes, principalement l'altération par l'eau comme l'hydrolyse, la dissolution et la précipitation (Delvigne, 1998 ; Chalmin *et al.*, 2019 ; Salomon *et al.*, 2021), transforme la surface des parois par une action physique, chimique, biologique et mécanique. Ainsi, les traces de toutes ces transformations peuvent être révélatrices d'événements naturels et anthropiques ayant eu lieu au sein des cavités, comme l'apparition et la disparition d'espèces minérales à la surface des parois, le passage des groupes humains, et particulièrement les réalisations et la préservation des témoignages d'art pariétal (Sadier, 2013 ; Pons-Branchu *et al.*, 2014 ; Quilès *et al.*, 2015 ; Shao *et al.*, 2017 ; Valladas *et al.*, 2017 ; Monney & Jaillet, 2019).

A l'heure actuelle, la formation de revêtements minéraux en tant que produits d'altération est bien décrite dans la littérature concernant l'art pariétal (Vignaud *et al.*, 2006 ; Huntley, 2012 ; Bassel, 2017 ; Chalmin *et al.*, 2018 ; Mauran *et al.*, 2019). Toutefois cette connaissance reste centrée sur des concrétions carbonatées formées par la minéralisation de calcite ou d'aragonite. Ainsi, bien que des dépôts de silices amorphes aient été observés sur différents sites d'art pariétal en grotte et en plein air (Watchman, 1990 ; Aubert *et al.*, 2004 ; Aubert *et al.*, 2012 ; Huntley, 2012), ce type de formation naturelle reste peu décrite en contexte karstique calcaire.

Les quelques études sur le développement des revêtements opalins (silice amorphe ou pseudo-amorphe) en contexte d'art pariétal ont suggéré une interaction à la fois positive et négative sur la conservation de l'expression graphique préhistorique. La forte interaction suspectée entre films siliceux et oxyde(hydroxy) de fer composant les matières picturales a été suggérée comme un élément potentiel d'amélioration de la conservation de l'art pariétal (Watchman, 1990). Toutefois, d'autres auteurs ont également observé l'exfoliation de ces revêtements de silice, qui pourraient alors jouer un rôle d'altération de l'art pariétal par arrachement des surfaces ornées (Aubert *et al.*, 2004 ; Green *et al.*, 2017). A notre connaissance, il n'y a toujours pas de réponse claire sur le rôle des revêtements de silice comme facteurs de conservation de la matière picturale.

Outre la problématique de conservation, les films siliceux ont été proposés comme support de datation indirecte de l'art rupestre, notamment lorsque les productions graphiques ont été réalisées avec des matières picturales inorganiques (Aubert *et al.*, 2004 ; Aubert *et al.*, 2012). En effet, ces revêtements siliceux sont connus pour être enrichis en ions uranyles, mais l'application de la datation U-Th reste hypothétique en raison de la très faible épaisseur de ces films et de l'absence de stratigraphie claire, qui

compliquent à la fois l'échantillonnage, la fiabilité, la faisabilité et l'interprétation des mesures (Green *et al.*, 2017).

Des observations menées sur les μ -échantillons des parois ornées de la Grotte aux Points, ont mis en évidence la présence d'opale dans cette cavité (Pièce Complémentaire P.C.7). Par ailleurs le relevé photographique sous éclairage UV a permis d'observer ce revêtement à la surface des parois dans plusieurs secteurs ornés de la cavité (Chanteraud *et al.* 2020, Quiers *et al.*, 2022). A l'échelle microscopique, en microscopie électronique à balayage (MEB), la silice sous forme de film amorphe montre une étroite interaction avec l'hématite, allant jusqu'à s'insérer entre les cristaux nanométriques du pigment révélant ici l'absence de stratigraphie claire entre film d'opale et matière picturale (Figure 1).

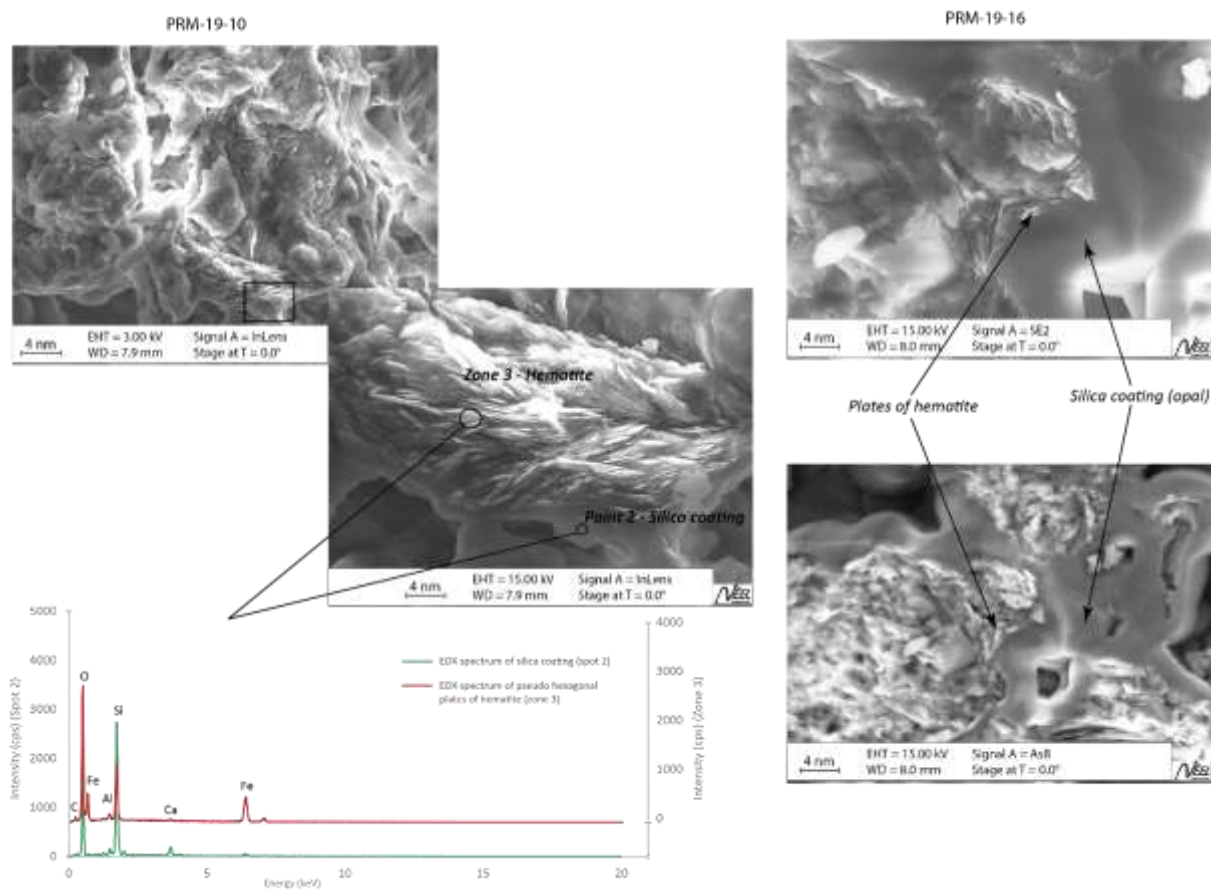


Figure 1 : Observation en microscopie électronique à balayage de l'interaction entre le film de silice et les cristaux d'hématite (pigment) sur les μ -prélèvement de parois PRM-19-10 et PRM 19-16 provenant de la Galerie aux Points (grotte aux Points, Gard). Le film de silice s'insère entre les plaquettes d'hématite (Figure extraite de Quiers *et al.*, 2022).

Ces premières observations soulèvent plusieurs questions que le projet OPAL se propose d'explorer :

1/ quelle est la **nature de l'interaction entre le film de silice et la matière picturale**, et qu'est-ce que cela implique pour la **conservation des propriétés physico-chimique de ces matières picturales** (composition de la matière première utilisée, techniques de préparation et d'application) ? Il s'agit ici de questionner la conservation des caractéristiques morphologiques, minéralogiques et géochimiques

de la matière picturale pour discuter : i) de la faisabilité et de l'adaptation des méthodes et techniques d'analyse *in situ* et en laboratoire pour l'étude des matières colorantes appliquées sur les parois et ii) du rôle de ces revêtements dans la conservation des formes la matière picturale (tracés digitaux et palmaire).

2/ le **dépôt de silice à la surface des parois est-il le marqueur d'un évènement (court ou long) environnemental particulier dans l'histoire régionale** ? L'apport de silice à la surface des parois de grottes n'est pas un fait commun dans un environnement karstique majoritairement composé de carbonates de calcium. Cette question se pose à l'échelle régionale avec l'évaluation de la présence de tels films dans d'autres cavités ardéchoises, et plus spécifiquement des cavités ornées.

Ainsi, tracer la source de la silice présente dans les grottes, déterminer ses facteurs de formation climatiques et environnementaux, ainsi que sa répartition à l'échelle régionale, permettrait de proposer un nouveau jalon temporel et environnemental dans l'histoire naturelle et anthropique de ces cavités. Ce marqueur pourrait alors être intégré aux hypothèses d'évolution et de fréquentation déjà proposées par les archéologues et géomorphologues (exemple de la grotte aux Points (Monney *et al.*, 2019)).

3/ peut-on **exploiter les films de silice, pièges à uranium, comme support de datations radio-chronologiques** afin de proposer des jalons pour la production d'art pariétal ? A l'heure actuelle, aucune datation en lien direct avec les entités graphiques n'a été réalisée à la Grotte aux Points, pas plus que sur l'expression graphique (rouge) des autres sites ornés de la région. De ce fait, il n'existe pas de repère radio-chronologique, autre que les évènements géomorphologiques, permettant d'encadrer la période de réalisation de ces productions graphiques qui semblent pouvoir être attribuées au « Gravettien », sans plus de précision.

2. Moyens – Méthodes & objectifs

Pour répondre à ces objectifs, le projet OPAL propose une approche intégrant différentes échelles d'étude en associant une phase d'observation et d'analyse de μ -prélèvements de grottes, avec le déploiement d'une phase de recherche de films siliceux et de leur source potentielle dans les cavités ardéchoises, permettant ainsi le développement d'une nouvelle méthode spécifique à la recherche et à l'étude des formations siliceuses en contexte de parois ornées.

2.1. Axe 1 – Études des μ -prélèvements

L'un des points importants de ce projet est la **compréhension de l'interaction entre le film de silice et les matières picturales à la surface des parois**, et notamment son implication dans la conservation et l'étude de l'art pariétal. Les informations à ce sujet sont à aller rechercher à une échelle microscopique et submicroscopique, à l'aide d'instruments permettant d'obtenir des informations à très haute-résolution, en raison de l'échelle extrêmement fine (de l'ordre de la centaine de nanomètres) à laquelle se déroulent ces interactions (chimiques ou mécaniques).

Sur ce point, les travaux déjà réalisés (Chanteraud *et al.*, 2020 ; Quiers *et al.*, 2022) ont permis de démontrer que les μ -prélèvements effectués sur panneaux ornés et les écailles détachées des parois ornées de la grotte aux Points possèdent un grand potentiel informatif du fait de leur contextualisation et de leur transport en laboratoire, où un panel de techniques de caractérisation géochimique performantes est disponible.

Ainsi, nous proposons pour ce projet de réunir une collection de μ -prélèvements déjà existants provenant de cavités ardéchoises, basée sur une revue de littérature et des collections de diverses institutions et laboratoires français : Cité de la Préhistoire (Orgnac), EDYTEM, C2RMF.

L'étude d'une collection de μ -prélèvements provenant de différentes cavités permet de documenter deux niveaux d'échelle : i) microscopique avec l'observation des états de conservations, des minéralisations de surface et de la matière picturale à la surface de la paroi (échelle de la grotte), et ii) de décrire de potentielles dynamiques naturelles régionales affectant les grottes et par extension l'art qu'elles abritent (échelle régionale).

La méthodologie envisagée pour l'étude d'une telle collection de μ -prélèvements, totalement non invasive et non destructive, est basée sur des instruments de très haute-résolution disponibles dans les laboratoires partenaires, ou par le biais d'institutions fournissant un appui à la recherche scientifique. Ainsi, après les premiers résultats déjà acquis à la grotte aux Points et les tests de validation des différentes méthodologies analytiques (spectroscopie UV portable), nous proposons une chaîne analytique conforme aux contraintes de conservation des échantillons de parois, tout en préservant leur fort potentiel informatif. Cette chaîne analytique se compose des étapes suivantes :

- Macrophotographie sous loupe binoculaire en lumière blanche et lumière ultra-violette couplée à la spectroscopie de fluorescence UV (SpecSolE, EDYTEM) qui permet d'observer la morphologie de surface et de discuter des différentes familles minérales présentes en fonction de leur réponse de fluorescence sous excitation UV.
- Microscopie Electronique à Balayage couplée à une sonde Dispersive en Energie (MEB-EDS) (Institut Néel – Grenoble) : cette méthode permet d'observer à une échelle microscopique les morphologies des minéraux et leur répartition avec une résolution de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cela permet de discuter d'une éventuelle stratigraphie et de l'interaction entre pigment et autres espèces minérales présentes.
- μ -tomographie en 3 Dimensions couplée à l'analyse géochimique par μ -Fluorescence de rayons X sur synchrotron (ESRF – Grenoble) : méthode centrale dans la programmation 2023, cette technique permet de documenter à une échelle atomique l'interaction entre oxyde de fer et film silicaté, de définir en détail l'organisation spatiale entre ces deux phases minérales (μ -stratigraphie) et de vérifier la préservation de la structure cristallographique de l'hématite. Il s'agit ici d'inspecter l'état de conservation du pigment et d'évaluer la possibilité de réaliser des analyses géochimiques dans le but de tracer l'origine géologique des matières premières employées pour réaliser les entités graphiques. Les résultats attendus pourraient également apporter un éclairage sur les conditions de préservation des empreintes palmaires observables à la grotte aux Points.
- Analyses géochimiques par faisceau induit de proton (PIXE) (plateforme AGLAE – C2RMF – Paris) : il s'agit ici d'obtenir une signature géochimique des films de silice afin de rechercher l'origine de la silice qui précipite à la surface des parois. Les résultats attendus de cette méthode étant conditionnés aux résultats de μ -DRX, cette méthode ne serait pas employée avant 2024 si elle s'avérait pertinente.

Avec cette chaîne analytique, nous espérons apporter un éclairage sur l'interaction entre silice et matières picturales afin de discuter i) des états de conservation des dessins et peintures dans les

différentes grottes ciblées, ii) de la faisabilité et de la représentativité des analyses *in situ* avec des instruments d'analyse portable (pRaman, pXRF, etc.) et iii) d'ajouter, aux données déjà existantes sur les matières picturales, des données supplémentaires de haute résolution contribuant ainsi à une meilleure connaissance des systèmes techniques mis en œuvre dans la réalisation de l'art pariétal. Une partie des analyses décrites dans cette chaîne a déjà été réalisée lors de précédentes études sur les μ -prélèvements de la grotte aux Points. Pour cette année 2023, le projet se concentrera sur la suite de l'étude analytique de ces μ -prélèvements et le recensement des μ -prélèvements d'autres sites pour la constitution de la collection d'étude.

2.1.1 Demande adressée au SRA Occitanie

Nous demandons au SRA Occitanie un accès aux μ -prélèvements de la grotte aux Points, réalisés en 2018 dans le cadre du projet Datation Grottes Ornées (DGO) dirigé par Julien Monney, pour une semaine entre mars et décembre 2023 (demande d'accès au synchrotron accordée par l'ESRF le 25/11/2022).

L'accès à ces μ -échantillons permettra de réaliser une série d'analyses (sans préparation, totalement non invasive et non destructive) sur synchrotron à l'ESRF (European Synchrotron Research Facility) dans le but de caractériser l'interaction entre les pigments et l'opale, précédemment observée en microscopie électronique, et d'en comprendre les modalités afin d'estimer l'impact du développement de ce minéral sur la conservation du pigment (P.C.1). Les résultats de cette analyse sont absolument essentiels afin d'estimer la faisabilité d'études complémentaires, comme de l'analyse géochimique. Aussi nous aimerions souligner l'importance de conserver les μ -échantillons dans un état le plus proche de ce qu'ils étaient au moment de leur réalisation en 2018 (pas d'enrésinage) afin de permettre l'analyse ultérieure par des techniques non envisagées pour le moment mais sensibles aux modes de préparation des échantillons.

2.2. Axe 2 – Comprendre les modes de formation de l'opale

La présence de silice sous forme de film pseudo-amorphe et enrichi en uranyle n'est pas chose commune dans les cavités karstiques en contexte calcaire. A notre connaissance, ce type de minéralisation siliceuse n'a pour l'instant pas été observé dans d'autres cavités de la région. Pourtant, la grotte aux Points ne présente pas de spécificités géomorphologiques qui la distingue singulièrement des autres. Ainsi, remonter le fil de l'apport en silice à la grotte aux Points permet d'interroger une potentielle dynamique régionale.

2.2.1 Identifier et caractériser les dépôts de silice dans les cavités Ardéchoises

En premier lieu, puisque la grotte aux Points ne se singularise pas, en apparence, des grottes du secteur, il apparaît central de mener une recherche afin d'évaluer la présence d'opale, sous la forme de film de surface, dans d'autres lieux caractéristiques du karst ardéchois.

Dans cet objectif nous avons identifié et sélectionné 24 grottes, ornées ou non, présentant des conditions favorables à la conduite de travaux scientifiques s'intéressant à la formation des revêtements siliceux (Tableau 1). Ces grottes sont localisées dans la haute, moyenne et basse vallée de l'Ardèche et présentent des caractéristiques variées permettant d'explorer différents types de contexte favorable à la formation d'opale avec des apports de silice bien distincts. Ainsi ces cavités s'ouvrent dans des calcaires

urgonien et jurassique aux propriétés minérales et géochimiques différentes, dans des aires géographiques en connexion avec des formations géologiques différentes : bouclier cristallin, massif volcanique ou altération continentale. Les conditions climatiques à l'intérieur des grottes sont également un facteur de choix déterminant. Les observations menées à la grotte aux Points laissent penser que la circulation d'air, la température et l'hygrométrie sont des paramètres déterminants dans la formation des films d'opale. Ainsi les grottes sélectionnées présentent des conditions compatibles avec celles de la grotte aux Points, mais aussi très différentes.

La recherche est donc organisée selon un aspect minéralogique : trouver des grottes avec des minéralisations d'opale ; une orientation géographique/géomorphologique : centrée autour du contexte topographique et géométrique des cavités ; et géologique : avec la prise en compte de l'environnement minéral dans lequel s'inscrivent les grottes choisies (Figure 2).

Tableau 1 : Liste des grottes ornées et non ornées visées par la recherche d'opale dans l'environnement karstique du département de l'Ardèche.

<i>Nom du site</i>	<i>Région</i>	<i>Information concernant la sélection</i>
Dérocs	AURA	<i>Calcaire Urgonien, charge alluviale importante (présence de galet)</i>
Grotte de Louoï	AURA	<i>Calcaire Urgonien, condition climatique semblable à celle de la grotte aux Points</i>
Grotte Saint Marcel	AURA	<i>Calcaire Urgonien,</i>
Aven d'Orgnac	AURA	<i>Calcaire Urgonien, parois naturelles dégagées durant la période historique par le creusement de tunnel d'accès touristique</i>
Deux Ouvertures	AURA	<i>Grotte ornée, calcaire Urgonien, accessibilité de la zone d'entrée, grotte bien connue et étudiée par ailleurs</i>
Grotte Rochas et Midroï	AURA	<i>Calcaire Urgonien, présente des contextes internes variés : cavité sèche ou sous régime fluvial (sec vs humide)</i>
Tête du Lion	AURA	<i>Grotte ornée, calcaire Urgonien, conditions climatiques comparables à celle de la grotte aux Points.</i>
Grotte de Peyroche	AURA	<i>Calcaire Jurassique</i>
Baume Grenas	AURA	<i>Calcaire Jurassique</i>
Fontaine de Champclos	AURA	<i>Calcaire Jurassique, pas de transit de granit dans la cavité d'origine fluviale, possible ancienne couverture granitique du plateau aujourd'hui disparue.</i>
Grotte Cotepatière	AURA	<i>Calcaire Jurassique</i>
Event de Foussoubie	AURA	<i>Calcaire Urgonien</i>
Grotte de la Rouvière	AURA	<i>Calcaire Urgonien</i>
Grotte de la Madelaine	AURA	<i>Calcaire Urgonien</i>
Grotte Baumier	AURA	<i>Calcaire Urgonien sous massif volcanique</i>
Perte du Grand Pré	AURA	<i>Calcaire Urgonien sous massif volcanique</i>
Aven de la Combe Rajeau	AURA	<i>Calcaire Urgonien sous massif volcanique</i>
Grotte Verdus	AURA	<i>Calcaire Urgonien sous massif volcanique</i>

Events des Grenouillettes	AURA	Calcaire Urgonien sous massif volcanique
Abîme Valérie	AURA	Calcaire Urgonien sous massif volcanique
Le Pontet	AURA	Calcaire Urgonien sous massif volcanique
Event de Chabanne	AURA	Calcaire Urgonien sous massif volcanique
Grotte du Loup	AURA	Calcaire Urgonien sous massif volcanique
Grotte du Figuier	AURA	Calcaire Urgonien sous massif volcanique

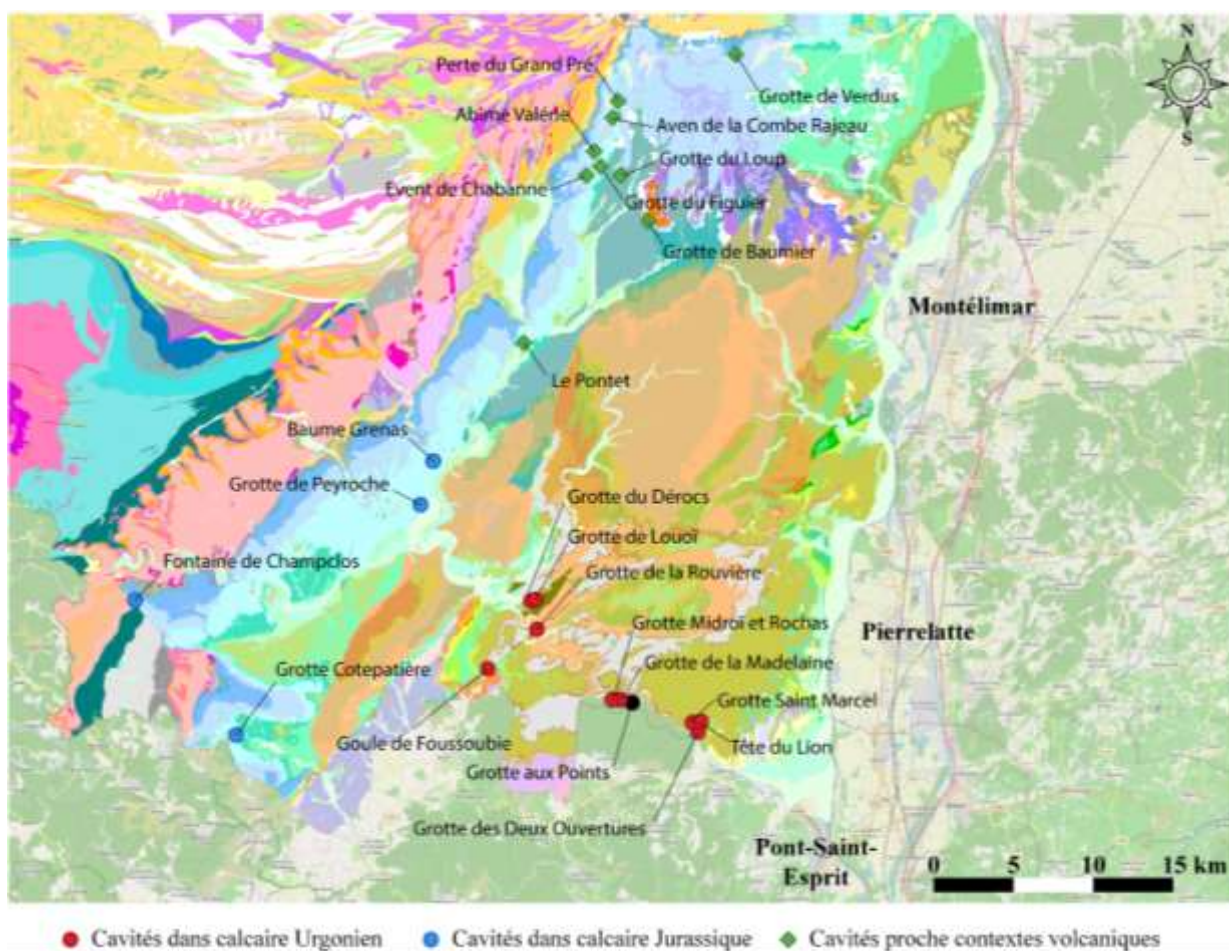


Figure 2 : Localisation des cavités ciblées dans le contexte géologique du département de l'Ardèche.

Nous proposons de rechercher la présence d'opale dans ces cavités au moyen des techniques basées sur l'excitation par lumière Ultra-Violette : i) illumination UV (de faible intensité) couplée à la photographie pour révéler de manière visuelle la présence de la minéralisation et ii) l'analyse *in situ* par spectroscopie de Fluorescence UV (LIF). Ces deux techniques, complémentaires, permettent à la fois de mettre en évidence la répartition spatiale des minéralisations de surface (photo UV) et d'en caractériser la nature (spectroscopie).

Cette méthodologie a été testée et validée en laboratoire sur des objets et μ -échantillons provenant de la grotte aux Points (Quiers *et al.*, 2022). En s'appuyant sur les relevés déjà existants, ainsi que sur une observation préalable des parois, la mise en place de cette méthodologie sur des zones ciblées pour leur potentiel permettra de réaliser un aperçu de la répartition de la silice dans les cavités.

L'objectif est donc de cartographier la présence d'opale à l'échelle régionale pour i) évaluer la spécificité du dépôt observé à la grotte aux Points par rapport au contexte régional, ii) comprendre le mécanisme de formation de ces dépôts siliceux en contexte calcaire dans le cas des grottes ardéchoises et iii) déterminer le ou les événements environnementaux à l'origine de ces dépôts afin de préciser les contraintes chronologiques des peintures de la grotte aux Points.

2.2.2. Sourcer les apports de silice

L'identification des films de silice et leur répartition spatiale sont une première étape dans la compréhension de cette minéralisation naturelle. La provenance de la silice et sa mobilisation dans l'environnement karstique pour former l'opale est un point essentiel qu'il est nécessaire d'éclaircir pour intégrer cette minéralisation dans le contexte géomorphologique et climatique des grottes où elle est présente.

La silice est un élément chimique commun à la surface de la terre et peut être retrouvée dans de nombreux contextes géologiques. Ainsi, si les formations calcaires sont pauvres en silice, de nombreux apports extérieurs sont possibles. En effet le réseau hydrographique, les processus gravitaires, les événements géologiques, paysagers (éruptions volcaniques) et climatiques (nuage de sable) sont autant de sources potentielles d'apport en silice à la surface et dans le karst, dont les nombreuses anfractuosités et cavités peuvent agir comme de véritables pièges pour la matière. Ainsi, lier l'opale dans les grottes à la source de silice dans l'environnement permet à la fois d'interroger ses mécanismes de formation mais aussi sa temporalité.

Afin de déterminer ces liens, nous proposons deux approches complémentaires :

- la première repose sur la prospection pédestre et spéléologique de matières siliceuses à la surface et dans le karst Ardéchois. Il s'agit d'identifier et de localiser toutes les sources de silices présentes dans l'espace proche des grottes ciblées par l'étude. Ainsi nous cherchons d'anciens dépôt alluviaux riches en galet, de possibles anciens dépôts de cendres volcaniques, des vestiges d'anciennes formations géologiques siliceuses (coulée basaltique, marne, etc.).

- la seconde s'appuie sur l'empreinte géochimique de la silice composant le film d'opale et l'uranium piégé dans la structure pseudo cristalline. Cet aspect présente un important défi méthodologique et conceptuel en raison i) des faibles épaisseurs de matière disponible et ii) d'un potentiel système ouvert où la composition géochimique d'origine n'aurait pas été conservée. Nous proposons ici de nous appuyer encore une fois sur les μ -prélèvements réalisés à la grotte aux Points afin d'évaluer la faisabilité et l'adaptation de la méthodologie. Les méthodes non-invasive PIXE et μ -XRF sur synchrotron sont ici envisagées pour quantifier les teneurs en éléments chimiques liés à la silice en raison de leur très grande résolution avec des faisceaux d'analyse pouvant descendre jusqu'à la centaine de nanomètres pour la μ -XRF. En complément, une application résolue en temps des mesures spectroscopiques de fluorescence UV pourrait également renseigner sur la spéciation des ions uranyles contenus dans ces minéralisations.

Ce travail de « *sourcing* » de la silice permet à la fois de comprendre le mécanisme de formation de l'opale dans les grottes, mais aussi de le rattacher à des événements naturels (géologiques ou climatiques) amenant à une datation relative de la minéralisation.

2.2.3. Organisation des missions de terrain

Ces deux aspects du projet : recherche d'opale en grotte et recherche de source de silice, seront adressés lors de deux missions de terrain d'une semaine chacune au courant de l'automne 2023 (septembre – novembre) en fonction des disponibilités des différent-e-s membres de l'équipe.

Les deux missions mobiliseront cinq membres de l'équipe aux compétences complémentaires :

- **Marine Quiers** (Chambéry, France) : Spectroscopiste, analyse *in situ*, ingénieur instrument, propriétaire LIF UV et dispositif éclairage UV
- **Christian Burlet** (Bruxelles, Belgique) : géologie, géochimie, instrumentation *in situ*, LIF UV, LIBs et Raman
- **Kim Genuite** (Bordeaux, France) : géomorphologie, spéléologie, connaissance du karst ardéchois, SIG, datation
- **Stéphane Jaillet** (Chambéry, France) : géomorphologie, spéléologie, connaissance du karst ardéchois, SIG, 3D
- **Claire Chanteraud** (Columbia, USA) : archéologie, spectroscopie, instrumentation *in situ*, analyse sur panneau orné, matières colorantes

Lors de ces mission l'équipe sera séparée en deux groupes : l'un consacré à l'observation et l'analyse des parois de grotte à la recherche de l'opale, tandis que le second groupe s'intéressera à la recherche et à la description des sources de silice à proximité des grottes présentant de l'opale.

Il est entendu qu'une journée de travail de terrain ne permettra pas de visiter plus d'une grotte, dans le cas où de l'opale serait identifiée, en raison du temps nécessaire au transport et à l'installation des instruments d'observation et d'analyse dans les cavités. Ainsi sur une mission de cinq jours, nous espérons pouvoir investir cinq grottes, en fonction de la présence d'opale.

Pour répondre aux aléas climatiques (impossibilité d'accès ; ex : crue) ou administratifs (ex : autorisation d'accès non accordée par propriétaire) par exemple, un panel de grottes plus large a été volontairement sélectionné.

L'objectif de la première année est donc d'inspecter les parois de dix cavités. Des résultats de cette première années dépendront la poursuite de la partie prospection en grotte du projet.

2.2.4 Demande adressée au SRA Occitanie

Ainsi nous demandons au SRA Occitanie une autorisation d'accès à la Grotte aux Points afin de mener des analyses *in situ* UV-LIF sur les parois de la grotte. Cette méthode sans contact est totalement non destructive : l'illumination UV de la surface des parois est de l'ordre de quelques microsecondes n'induisant pas de dommage irréversible aux micro-organismes vivant à la surface des parois. Par ailleurs ces mesures seront conduites en dehors des zones ornées autant que possible, l'objectif ici et de

caractériser la présence d'opale directement dans la grotte et de mettre en évidence la présence/absence d'opale riche en uranyle entre les zones desquamées par cryoclastie et les surfaces intactes (plus anciennes).

2.2.5 Demande adressée au SRA AURA

Pour répondre aux objectifs de ce deuxième axe, nous demandons au SRA Auvergne Rhône Alpes, un financement afin de réaliser ces deux missions de terrain d'une semaine dans le département de l'Ardèche. Ce financement à vocation à transporter, héberger et nourrir l'équipe durant la mission. Le détail de la subvention demandée est développé dans la partie 2. Nous sollicitons également une autorisation d'accès aux cavités en AURA avec un patrimoine archéologique, listées dans le tableau 1.

Par ailleurs, l'instrument portable LIF envisagé pour l'analyse *in situ* des parois de grotte est propriété du laboratoire commun SpecSolE et requière un financement pour une prestation de service.

Axe 3 – La datation

L'ensemble des axes de ce projet tendent à définir non seulement un cadre environnemental mais aussi un cadre chronologique pour les réalisations graphiques d'une humanité passée dans les gorges de l'Ardèche. L'opale par ces propriétés chimiques particulières (piège à uranium) pourrait ouvrir une nouvelle voie à l'application de méthodes de datation radiochronologiques.

Pourtant, celle-ci n'est pour le moment envisagée que sous la forme d'une perspective dans ce projet. Elle représente un objectif que nous souhaitons atteindre, mais qui en l'état n'est pas encore réalisable. En effet il est nécessaire en amont de toute tentative de datation par les différentes méthodes radiochronologiques à notre disposition, destructives par ailleurs, de vérifier le potentiel informatif de telles analyses sur des films d'opale (de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur), la faisabilité d'un échantillonnage ciblé d'une très faible quantité de matière (de l'ordre du mg), et de la découverte de cavités moins sensibles d'un point de vue archéologique présentant des développements de film d'opale pouvant être échantillonnés afin de tester la méthodologie.

En raison des nombreuses contraintes liées aux quantités de matières exploitables, à la préservation des cavités et des échantillons, un développement méthodologique important doit encore être réalisé avant d'être en mesure de fournir des données de datations sur les films siliceux.

Ainsi pour la première année de recherche du projet la question de l'analyse des isotopes de l'uranium et du thorium sur des échantillon d'opale ne sera pas abordée de manière pratique mais sous la forme d'une recherche bibliographique étendue et de la prise de contact avec des chercheuses et chercheurs experts du domaine.

Partie 2 – Moyens et cadre de la recherche

1. Répartition du projet sur les régions Auvergne Rhône Alpes et Occitanie

La première année du projet a un objectif exploratoire centré autour de missions de terrain et d'une analyse de haute précision (synchrotron) de μ -échantillons (cf point 3 pour le détail du programme).

Ainsi nous demandons à la DRAC de la région Occitanie de nous accorder un prêt d'une semaine des μ -prélèvements existants de la grotte aux Points, et un accès à la grotte aux Points (1 à 2 jours).

Nous demandons à la DRAC de la région AURA de nous autoriser l'accès aux cavités avec un patrimoine archéologique listées dans le tableau 1. Nous sollicitons également un financement de support à la recherche de 7 840 € afin de mener les recherches décrites en partie 1 dans le département de l'Ardèche.

Les financements demandés seront gérés par l'Association pour la Valorisation et la Diffusion de la Préhistoire Alpine (AVDPA).

Tableau 2 : Tableau de répartition du budget pour les actions de recherche prévue pour l'année probatoire 2023

	<i>Direction</i>	<i>Détail</i>	<i>Financier</i>	<i>Montant en €</i>
Frais mission	Transport	1 billet avion Saint-Louis – Lyon A-R voiture Chambéry – Saint Martin d'Ardèche) 1 A-R train Bordeaux – Chambéry A-R train Bruxelles – Chambéry	Ministère de la Culture - DRAC AURA	2 000 €
	Hébergement + frais	(2 semaines location pour 5 personnes + repas	Ministère de la Culture - DRAC AURA	2 000 €
Analyses	Analyse UV et LIF	8 jours d'analyses in situ (480€/j TTC)	Ministère de la Culture - DRAC AURA	3840 €
	MEB-EDS	10 heures observation (240€/h TTC)	CNRS - Institut Néel	2 400 €
	PIXE	5 jours d'analyses sur μ -échantillons	Ministère de la Culture - C2RMF	- €
	Synchrotron	9 shifts sur ligne BM-11 pour analyses sur μ -échantillons	Europe - ESRF	- €
Personnel	Salaire post doctorante	20% temps plein	Missouri University Research Reactor (USA)	10 800 €

Salaire ingénieur de recherche	20% temps plein	Laboratoire commun SpecSolE	7 600 €
Salaire post doctorant	20% temps plein	GDR Human Past - Université Bordeaux :	9 000 €
Total			37 640,00 €
Total ministère de la Culture			7 840,00 €
Total DRAC AURA			7 840,00 €
Total DRAC Occitanie			- €

2. Partenaires du projet

Le projet OPAL s'organise autour d'un consortium de laboratoire et de plateformes analytiques cohérent avec la question scientifique développée. Toutes les entités sollicitées ont un apport complémentaire et permettent d'approcher la question de l'opale sous des angles différents.

Environnement Dynamique de Territoire de Montagne (EDYTEM - CNRS) : l'expertise du laboratoire est essentielle dans l'approche du milieu souterrain plus particulièrement sur les dynamiques climatiques qui y prennent place, les modifications morphologiques des surfaces et des volumes des cavités, mais aussi pour les connaissances du territoire ardéchois (karst, géologie, géographie) qui ont guidé la sélection des cavités visées par le projet. Le principal intermédiaire à EDYTEM est Stéphane Jaillat géomorphologue ingénieur de recherche au CNRS.

Le laboratoire commun SpecSolE (LabCom) : est un regroupement d'institution publique (EDYTEM) et privée (Envisol) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), pour développer des méthodologies d'analyses spectroscopiques *in situ*, à travers par exemple la construction d'un instrument portable LIF UV. Marine Quiers, ingénieure de recherche au laboratoire commun est spécialiste de l'analyse par spectroscopie et responsable de l'instrumentation *in situ*. Le LabCom permet l'accès au dispositif d'analyse *in situ* (LIF UV + éclairage UV) par le biais d'une prestation de service.

Institut royal des Sciences Naturelles de Belgique (IRSNB) : institution publique de renom l'IRSNB possède une collection de références minéralogiques mondiale, ainsi qu'une plateforme analytique couvrant des méthodes de laboratoire et *in situ*. Christian Burlet, ingénieur de recherche à l'IRSNB et doctorant à l'université de Liège, a co-développé avec le laboratoire commun SpecSolE une tête d'analyse dédiée pour l'analyse LIF de parois et d'objet en grotte (spéléothème Bruniquel). Ainsi les références d'opale pour les différentes analyses conduites dans le projet et la tête d'analyse de l'instrument LIF proviendront de l'IRSNB.

Institut Néel (CNRS) : est un laboratoire de recherche en physique des matériaux et des particules. L'institut permet un accès à ses plateformes d'analyse notamment à la microscopie électronique à balayage ou en transmission où ont déjà été réalisées plusieurs séries d'analyses grâce à des collaborations scientifique. Pauline Martinetto, maitresse de conférences à l'UGA et Pierre Bordet,

directeur de recherche au CNRS, sont les principaux correspondants à l'institut. Leur expertise dans l'analyse par μ -diffraction des rayons X a permis de construire ce projet d'analyse à l'ESRF et d'obtenir le temps de faisceau demandé. Leur expérience sera également sollicitée pour traiter les jeux de données complexe attendus de cette session d'analyse à l'ESRF.

Missouri University Research Reactor (MURR) : centre de recherche nucléaire hébergeant un groupe de recherche dédié à des questions archéologiques. MURR possède une large plateforme analytique permettant l'analyse élémentaire et isotopique de matériaux archéologiques avec une grande précision (NAA, LA-ICP-MS, MC-ICP-MS). A ce stade du projet l'accès aux équipements du laboratoire ne sont pas sollicités, mais le seront à l'avenir (2024) dans le cadre de l'étude des modes de croissance de l'opale sur des substrat calcaires avec le soutien du projet « *Developing Novel Applications of FIB-SEM ToF-SIMS for Archaeological Chemistry* » dirigé par Brandi L. MacDonald. Dans la perspective du développement de l'axe datation du PCR OPAL, une collaboration scientifique est en cours d'élaboration pour obtenir un accès à un laser femtoseconde couplé à un multi-collecteur ICP-MS afin de réaliser de la datation U/Th sur des μ -prélèvements d'opale. L'intermédiaire à MURR est Claire Chanteraud, postdoctorante en sciences archéologiques. Son expertise porte sur l'acquisition et le traitement de données issues de différentes techniques de spectroscopie sur des matériaux complexes rencontrés dans les contextes archéologiques.

3. Objectifs et Programme prévisionnel

L'année de 2023 est centrée autour de trois objectifs principaux qui devront livrer des résultats sur l'interaction entre opale et pigment sur les parois des grottes, afin d'évaluer la possibilité et l'intérêt de poursuivre le projet en 2024.

Le premier objectif est de mener l'analyse des μ -prélèvements de parois et d'écaillés de parois de la grotte aux Points en **μ -XRD à l'ESRF**. La session d'analyse est prévue sur 3 jours pour le printemps 2023 (avril ou mai). Les données attendues de cette campagne sont complexes et demanderont une formation sur différents outils de traitement. Les résultats ne seront pas attendus avant novembre 2023.

Le **deuxième objectif** est la réalisation d'un **inventaire des μ -prélèvements** collectés par d'autres équipes de recherche dans le cadre d'autres projets, de les localiser dans les collections des institutions de recherche et de conservation, de réunir la littérature et les données qui leur sont associées, d'évaluer leurs états de conservation, leur disponibilité et l'intérêt de les analyser dans le cadre du projet OPAL. Il est difficile d'évaluer le temps nécessaire pour mener un inventaire exhaustif de l'ensemble de μ -prélèvements existants, néanmoins un premier résultat est attendu pour fin 2023.

Le **troisième et dernier objectif** pour l'année 2023 est la réalisation de deux **missions de terrain** d'une semaine chacune à l'automne 2023 (septembre – novembre) afin d'identifier des films d'opale dans des cavités ardéchoises et d'identifier les potentielles sources d'apport en silice dans le karst.

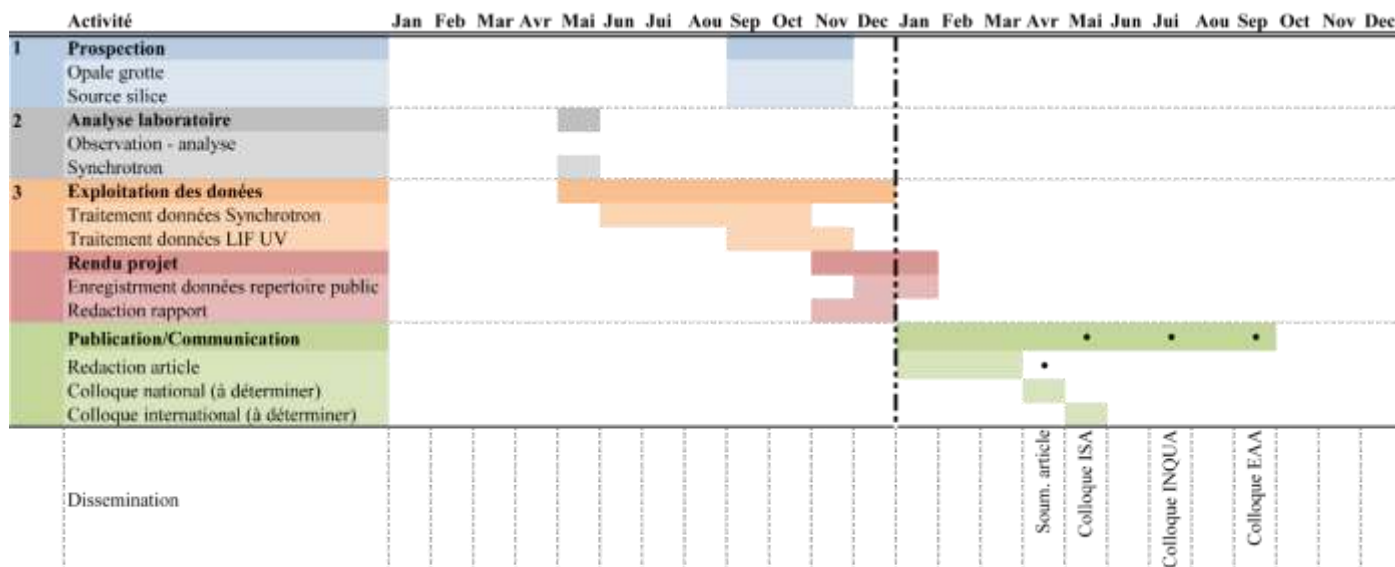


Tableau 3 : Calendrier prévisionnel de réalisation des différentes tâches de recherche, missions de terrain, de projets de publication dans une revue internationale et de communications lors de congrès nationaux (GMPCA) et internationaux (ISA, EAA, INQUA) sur les années 2023 – 2024

4. Pratiques de science ouverte et plan de gestion des données

Notre équipe a choisi depuis longtemps d'avoir une position très active dans la science ouverte, ainsi nous proposons un plan de gestion et de diffusion des données et des résultats scientifiques. Nous nous engageons à suivre un processus ouvert de publication par évaluation par les pairs à travers la recommandation d'une communauté d'évaluation comme PCI Archaeology, soutenue par des institutions françaises et internationales, avant de publier dans des revues en libre accès.

Toutes les données seront stockées dans des répertoires de dépôt ouverts et accessibles à tous.toutes, comme HAL, Figshare (soutenu par des institutions internationales et des universités) et Nakala (CNRS, Huma-Num), sans aucun embargo pour un large partage tout au long du projet sous condition d'autorisation par les institutions responsables (DRAC, SRA). En outre, et en accord avec la procédure requise de dépose de la production scientifique (rapports, communications, articles et autres), l'ensemble des rapports et articles en lien avec le projet OPAL seront sauvegardés dans le dépôt public français HAL SHS.

5. Dimension de genre et autres aspects de la diversité

Suivant les orientations européennes, nous avons intégré la dimension d'inclusivité dans ce projet de recherche. Bien que le travail proposé ne s'intéresse pas directement à cette question sociale de reconnaissance et d'inclusion de la diversité sociale, nous avons pris le parti d'inscrire notre démarche scientifique dans cette réflexion générale de société.

Ainsi nous proposons de dé-generer notre rédaction scientifique afin de tendre vers un discours plus intégratif en archéologie en utilisant des mots épiciens : ex. "humain", "groupe" au lieu de "Homme" et en limitant les pronoms genrés : il/lui/son, elle/sa, etc. L'écriture inclusive est un exercice qui permet

d'ouvrir une nouvelle façon de penser la société passée, renouvelant de ce fait les approches scientifiques et la manière de produire de la connaissance.

De plus et en addition à la question du genre, la question du handicap et de l'intégration des personnes en situation de handicap est un sujet pris en compte dans le développement du projet. Il s'agit ici de prendre en compte les différents handicaps possibles afin de proposer les meilleures conditions de travail pour tous.toutes les membres du projet sans distinction. Cela se traduit très concrètement par une réflexion sur les rythmes de travail, sur la formalisation des relations interpersonnelles particulièrement sensible dans le cas de certains handicaps (communication numérique, langage non verbal, droit à la déconnection, etc.), la mise à disposition d'outils (logiciel, matériel de bureau, etc.) et la discussion autour du handicap au sein de l'équipe de recherche.

6. Bibliographie

Aubert, Maxime. 2012. 'A Review of Rock Art Dating in the Kimberley, Western Australia'. *Journal of Archaeological Science* 39 (3) : 573–577.

Aubert, Maxime, Alan Watchman, Daniel Arsenault, and Louis Gagnon. 2004. 'L'archéologie Rupestre Du Bouclier Canadien: Potentiel Archéométrique'. *Canadian Journal of Archaeology/Journal Canadien d'Archéologie*, 51–74.

Bassel, Léna, Vincent Motto-Ros, Florian Trichard, Frédéric Pelascini, Faten Ammari, Rémy Chapoulie, Catherine Ferrier, Delphine Lacanette, and Bruno Bousquet. 2017. 'Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Characterization of Calcitic Alterations on Cave Walls'. *Environmental Science and Pollution Research* 24 (3): 2197–2204.

Chalmin, Emilie, Stéphane Hø Høerlé, and Ina Reiche. 2018. *Taphonomy on the Surface of the Rock Wall*. Edited by Bruno David and Ian J. McNiven. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780190607357.013.47>.

Chanteraud, Claire. 2020. 'Matières Colorantes et Grottes Ornées Des Gorges de l'Ardèche. Méthodes d'analyse Des Ressources et Liens Culturels Au Paléolithique Supérieur : Application à La Grotte Aux Points (Aiguèze, Gard, France)'. Thèse, Université Savoie Mont Blanc.

Delvigne, Jean E. 1998. *Atlas of Micromorphology of Mineral Alteration and Weathering*. The Canadian Mineralogist 3. Ottawa : Paris: Mineralogical Association of Canada ; ORSTOM.

Green, Helen, Andrew Gleadow, Damien Finch, Janet Hergt, and Sven Ouzman. 2017. 'Mineral Deposition Systems at Rock Art Sites, Kimberley, Northern Australia—Field Observations'. *Journal of Archaeological Science: Reports* 14: 340–352.

Huntley, Jillian. 2012. 'Taphonomy or PainT Recipe: In Situ Portable x-Ray Fluorescence Analysis of Two Anthropomorphic Motifs from the Woronora Plateau, New South Wales'. *Australian Archaeology* 75: 78–94.

Mauran, Guilhem. 2019. 'Apports Méthodologiques à La Caractérisation Des Matières Colorantes : Application à l'abri Orné de Leopard Cave (Erongo, Namibie)'. <http://www.theses.fr/s216661>.

Monney, Julien, and Stéphane Jaillet. 2019a. 'Fréquentations Humaines, Ornementation Pariétale et Processus Naturels: Mise En Place d'un Cadre Chronologique Pour La Grotte Aux Points d'Aiguèze'. *Karstologia*, no. 73: 49–62.

Monney, Julien, and Stéphane Jaillet. 2019b. 'Phases de Fréquentations Humaines, Ornementation Pariétale et Processus Naturels: Mise En Place d'un Cadre Chronologique Pour La Grotte Aux Points d'Aiguèze'. *Karstologia*, no. 73: 49–62.

Pons-Branchu, Edwige, Raphaëlle Bourrillon, Margaret W Conkey, Michel Fontugne, Carole Fritz, Diego Gárate, Anita Quiles, Olivia Rivero, Georges Sauvet, and Gilles Tosello. 2014. 'Uranium-Series Dating of Carbonate Formations Overlying Paleolithic Art: Interest and Limitations'. *Bulletin de La Société Préhistorique Française*, 211–24.

Quiers, Marine, Claire Chanteraud, Andéa Maris-Froelich, Émilie Chalmin, Stéphane Jaillet, Camille Noûs, Sébastien Pairs, Yves Perette, Hélène Salomon, and Julien Monney. 2022. 'Light in the Cave: Opal Coating Detection by UV-Light Illumination and Fluorescence in a Rock Art Context. Methodological Development and Application in Points Cave (Gard, France)'. *PCI Archaeology*, June. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03383193v5>.

Quiles, Anita, Carole Fritz, María Ángeles Medina Alcaide, Edwige Pons-Branchu, José Luis Sanchidrián Torti, Gilles Tosello, and Hélène Valladas. 2015. 'Chronologies Croisées (C-14 et U/Th) Pour l'étude de l'art Préhistorique Dans La Grotte de Nerja: Méthodologie'. In , 420–27. UCO Press. Editorial de la Universidad de Córdoba.

Sadier, Benjamin. 2013. '3D et Géomorphologie Karstique: La Grotte Chauvet et Les Cavités Des Gorges de l'Ardèche'. Thèse, Le-Bourget-Du-Lac: Université de Savoie.

Salomon, Hélène, Claire Chanteraud, Aurélie Chassin de Kergommeaux, Julien Monney, Jean-Victor Pradeau, Éric Goemaere, Yvan Coquinot, and Emilie Chalmin. 2021. 'A Geological Collection and Methodology for Tracing the Provenance of Palaeolithic Colouring Materials'. *Journal of Lithic Studies* 8 (1): 38-p.

Shao, Qing-Feng, Edwige Pons-Branchu, Qiu-Ping Zhu, Wei Wang, Hélène Valladas, and Michel Fontugne. 2017. 'High Precision U/Th Dating of the Rock Paintings at Mt. Huashan, Guangxi, Southern China'. *Quaternary Research* 88 (01): 1–13. <https://doi.org/10.1017/qua.2017.24>.

Valladas, Hélène, Edwige Pons-Branchu, Jean Pascal Dumoulin, Anita Quiles, José L Sanchidrián, and Maria Ángeles Medina-Alcaide. 2017. 'U/Th and 14 C Crossdating of Parietal Calcite Deposits: Application to Nerja Cave (Andalusia, Spain) and Future Perspectives'. *Radiocarbon* 59 (6): 1955–1967.

Vignaud, C., H. Salomon, E. Chalmin, J.-M. Geneste, and M. Menu. 2006. 'Le Groupe Des "Bisons Adossés" de Lascaux. Etude de La Technique de l'artiste Par Analyse Des Pigments'. *L'Anthropologie* 110: 482–99. <https://doi.org/10.1016>.

Watchman, Alan. 1990. 'What Are Silica Skins and How Are They Important in Rock Art Conservation?'. *Australian Aboriginal Studies*, no. 1: 21–29.

Pièces complémentaires (P.C.)

*P.C.1 : Projet de demande de temps de faisceau à l'ESRF (Grenoble, France) : 9 shifts pour 12 μ -échantillons de la Grotte aux Points et 4 références de l'Institut des Sciences Naturelles de Belgique.
Demande de temps de faisceau accepté le 25/11/2022*

EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY

ESRF User Office

CS 40220, F-38043 GRENOBLE Cedex 9, France

Delivery address: 71 avenue des Martyrs, 38000 GRENOBLE, France

Tel: +33 (0)4 7688 2552; fax: +33 (0)4 7688 2020; email: useroff@esrf.fr; web:
<http://www.esrf.fr>



Application for beam time at ESRF – Experimental Method

Proposal Summary (should state the aims and scientific basis of the proposal) :

Silica coatings development on rock art walls discovered at the Points rock art Cave (Grotte aux Points) in the South East of France, open up new questions on analytical strategy when studying pictorial matter in caves (access to geochemistry and petrography), rock art conservation and dating. To date classical *in situ* and in laboratory spectroscopic techniques appear unsuccessful or limited to identify structures and geochemistry of silica coatings, which also prevents pigment characterization. This project proposes to perform XRD/PDF-CT to access both structure and geochemistry of the silica coating to determine the opal type and to characterize the interaction between pigments and opal coating to understand the role (positive or negative) of silica coating in the preservation of rock art in caves. Thus, by developing a specific and non-destructive characterization method for opal coatings, this project opens up a new approach for the study of decorated wall taphonomy and proposes utilizing mineralization both as markers of the natural history of caves and as an indication for their occupation by ancient human groups.

Scientific background :

Natural activity within caves, primarily water weathering transforms the surface of walls[1]. The traces of all these transformations can be indicative of natural and anthropic events that took place within the caves, such as the appearance and disappearance of mineral species on the surface of the walls, the human groups frequentation and particularly the realization and preservation of cave art [2].

To date, the formation of mineral coatings as weathering products is well described in the literature concerning cave art [3]. However, this knowledge remains focused on carbonate concretions. Although amorphous silica deposits have been observed at various cave and outdoor cave art sites [4], little is known about this type of natural formation in the very specific context of the underground environment. The few studies on the subject have suggested both a positive and negative interaction on the preservation of cave art due to the development of opaline (amorphous or pseudo-amorphous silica) coatings. The suspected strong interaction

between siliceous films and iron(hydroxy)oxide composing the pictorial materials has been suggested as a potential element for improving the conservation of cave art [4]. Other authors have also observed the exfoliation of these silica coatings, which could play an opposing role in the conservation of parietal art by tearing away of the decorated surfaces [5]. To our knowledge, there is still no clear answer on the role of silica coatings as conservation factors for pigment. In addition to the conservation issue, silica films have been proposed as a medium for indirect dating of rock art, especially when graphic productions were made with inorganic pictorial materials [4]. Indeed, the silica formed on the walls is known to fluoresce under UV lighting due to an enrichment in uranyl ions, making U/Th dating possible. However, using this aging method remains hypothetical due to the very thin thickness of these films and the lack of clear stratigraphy, which complicates both the sampling, the feasibility/reliability of the measurements and the interpretation [6]. Observations carried out on both on the walls and on μ -samples of the decorated wall of the Grotte aux Points, have highlighted the presence of siliceous coatings in this rock art cave[7,8]. At microscopic scale, under scanning electron microscopy (SEM), the silica in the form of an amorphous film shows a close interaction with the coloring matter (hematite), going as far as to insert itself between the nanometric crystals of the pigment, revealing here the absence of a clear stratigraphy between the opal film and the pictorial material. The type of opal (AN or AG) is an indicator of the mineralization mode linked to environmental conditions in the cave but also outside [9]. Distinguish these two types of opal requires to look at their amorphous structure at a nanometric scale [8,9]. In fact, both morphology (shape and size) and diffraction properties of the nanospheres that compose the opal fingerprint their type. X-ray diffraction (XRD), Pair Distribution Function (PDF) have been tested successfully as a powerful tool to identify opal nano-structures, when other techniques like Raman or infrared spectroscopy cannot go beyond the mineral species identification [9].

Experimental technique(s), required set-up(s), measurement strategy, sample details (quantity...etc):

We propose to analyse 12 μ -samples presenting pigments coming from selected ornated panels of the Points Cave, with different states of silicate coating contamination. In addition, 8 μ -samples taken close to previous ones will allow to characterize the undecorated wall. They appear as flakes of maximum dimension about 500 μ m. All samples are considered as patrimonial objects to be kept unaltered. They will be mounted on a Mitegen micromount and fixed on a goniometer head. Opal powder samples will also be measured for comparison.

In order to study the structure of the amorphous silicate layer and its interactions with the hematite-based pigments, we want to perform XRD/PDF-CT measurements using a high energy beam of about 65keV and $>5\mu$ m diameter to ensure powder averaging. A large CdTe 2D detector will be used for efficient data acquisition up to high Q's. CT scans with a 5 μ m translation /1° rotation steps will be recorded for one layer across each sample. The data will then be integrated using PyFAI. NMF multivariate analysis will be used to localize and separate the contributions from the various phases, from which XRPD and PDF will be reconstructed. This should allow obtaining good quality XRPD and PDF patterns for the opal layers, allowing an accurate characterization of these complex amorphous phases. We have a good experience of such experimental procedures and data analysis flow [10]. The

data will be compared to PDF patterns of different types of opals powders recorded in the same conditions (but without CT)..

Beamline(s) and beam time requested with justification :

We want to acquire XRD/PDF-CT data, and therefore require a high energy beam coupled to an efficient CdTe 2D detector, with the possibility to translate / rotate the sample as needed. These requirements are fulfilled at the ID11 and ID15 beamlines of the ESRF, where similar experiments have already been conducted on cultural heritage samples, including by us. We want to measure 12+8=20 samples in this way. Counting about 3h per sample, plus the standard XRPD measurement of 3 standard opal samples on capillary and adding setup time, we believe that 9 shifts are required to perform the experiment.

Results expected and their significance in the respective field of research :

This XRD/PDF-CT experiment proposed will allow us to access both structure and geochemistry of the silica coating, to determine the opal type and to characterize the interaction between pigments and opal coating, leading to a better understanding of its role in the preservation of rock art in caves.

These results will help us answer several questions:

- 1/ Distinguish the type of opal formed, and thus have information on the climate conditions which are known to lead to the formation of one type of opal or the other.
- 2/ characterize the interaction between silica / iron oxides, which will eventually reflect their positive or negative impact on the conservation of paintings
- 3/ Check the presence of uranyl ions either as substitution in the SiO₂ matrix or as interstitial phases in the opal microstructure, and try to estimate if their amount would be sufficient to perform U/Th dating.

References

- [1] Delvigne, J.E.. 1998. *Atlas of Micromorphology of Mineral Alteration and Weathering*. The Canadian Mineralogist 3. Ottawa : Paris: Mineralogical Association of Canada ; ORSTOM.
- [2] Sadier, B. 2013. '3D et Géomorphologie Karstique: La Grotte Chauvet et Les Cavités Des Gorges de l'Ardèche'. Thèse. Univ. Savoie
- [3] Bassel, *et al.* 2017. *Environmental Science and Pollution Research* 24 (3): 2197–2204.
- [4] Watchman, A.*et al.*, 1990. *Australian Aboriginal Studies*, no. 1: 21–29.
- [5] Green, H. 2017. *Journal of Archaeological Science: Reports* 14: 340–352.
- [6] Shao, Q-F. 2017, *Quaternary Research* 88 (01): 1–13.
- [7] Chanteraud, C. 2020. 'Matières Colorantes et Grottes Ornées Des Gorges de l'Ardèche. Méthodes d'analyse Des Ressources et Liens Culturels Au Paléolithique Supérieur : Application à La Grotte Aux Points (Aiguèze, Gard, France)'. Thèse, Université Savoie Mont Blanc.
- [8] Quiers, M., 2022. 'Light in the Cave: Opal Coating Detection by UV-Light Illumination and Fluorescence in a Rock Art Context. Methodological Development and Application in Points Cave (Gard, France)'. *PCI Archaeology*, June.
- [9] Lee, S. 2022.. *American Min* 107 (7): 1353-60.
- [10] Bordet P., Kergourlay F., Pinto A., Blanc N., Martinetto P., "Applying multivariate analysis to X-ray diffraction computed tomography: the study of medieval applied brocades", 2021, *JAAS*, 36-8, 1724-1734

P.C.2 : Réponse d'attribution du temps d'analyse sur la ligne ID11 à l'ESRF

EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY

INSTALLATION EUROPÉENNE DE RAYONNEMENT SYNCHROTRON



ESRF User Office
CS 40220
FR-38043 Grenoble Cedex 9
France

Tel: +33 (0)4 76 88 25 52 / 23 58 /28 80

Fax: +33 (0)4 76 88 2020

Email: useroff@esrf.fr

Claire CHANTERAUD
MISSOURI RESEARCH REACTOR
1315 Research Park Drive

65201 COLUMBIA

USA

Decision of the Committees

Please inform your co-proposer(s)

HG-202

"OPAL : Opal coating for Paleolithic rock Art contextualization"

Beamline	Round	Beam time allocated
ID11 (C02)	10/2022	9 shift(s)
ID15A (C02)	10/2022	0 shift(s)

Review Committees' comments (if no comment appears from a committee, none has been given):

In the case that your proposal didn't receive beamtime and that the committee comments above address specific issues, you are not expected to reply to this decision letter. These comments should be used to improve your proposal, should you choose to resubmit.

For up to date information, please consult our Website (<http://www.esrf.eu>) under "Users and Science/User Guide" and then "Applying for beamtime".

For the list of committees and the beamlines for which they review proposals, consult: <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/UserGuide/Applying/societal-themes-scientific-areas-and-review-committees>.

If you have forgotten your personal password, please note that you can retrieve it on the login page of the User Portal, by selecting the option "I have lost my login or password".

If you have been allocated beam time, please contact the scientist in charge of the beamline to arrange the scheduling of your experiment. Note that while he/she will try to accommodate your preferences, beamlines have complex schedules and you may be required to come for specific dates. Any appeal should be made formally in writing to the Research Directors.

In the case that your proposal didn't receive beamtime and that the committee comments above address specific issues, you are not expected to reply to this decision letter. These comments should be used to improve your proposal, should you choose to resubmit.

P.C.2 : Copie email reçu de Mme la première adjointe de la mairie de Saint Martin d'Ardèche Mme Jocelyne Deguillien, concernant l'accès à la grotte aux Points dans le cadre du PCR OPAL.

Sujet : Re : Demande accès Grotte aux Points
De : Jocelyne Deguillien <jdeguillien@gmail.com>
Date : 13/10/2022, 11:36
Pour : claire.chanteraud.pro@gmail.com
Copie à : Daniel Archambault <daniel.archambault07@gmail.com>, Nathalie Accueil <accueil-mairie07@orange.fr>, Philippe Galant <philippe.galant66@gmail.com>

Bonjour Madame,

Suite à votre demande d'accès à la Grotte aux Points du 3 octobre dernier, et après consultation de Monsieur Philippe Galant, Ingénieur d'études du Pôle patrimoine/Service de l'archéologie, je vous demanderais de faire votre demande au SRA Occitanie (et pas au SRA Auvergne-Rhône-Alpes) en vous adressant directement à lui (philippe.galant@culture.gouv.fr). Vous pourrez alors visiter le site en étant accompagnée, comme c'est l'usage, d'un agent du SRA.

Bien cordialement

Jocelyne Deguillien
1ère Adjointe
Tél : 07 60 63 25 39
jdeguillien@gmail.com

P.C.3 : Copie email reçu du secrétariat de la mairie de Saint Remèze au nom de Mr. le Maire, concernant l'accès à la grotte de la Madeleine dans le cadre du PCR OPAL.

Sujet : RE : Demande d'accès scientifique à la grotte de la Madelaine
De : Mairie de St Remèze <saintremeze@wanadoo.fr>
Date : 24/11/2022, 15:55
Pour : Claire Chanteraud <claire.chanteraud.pro@gmail.com>

Bonjour,

Monsieur le Maire autorise l'accès scientifique à la grotte de la Madeleine.

Il faut signaler au responsable du site le jour de votre passage : Frédéric GIORDAN :
06.86.10.72.84.

Pouvez-vous le contacter à partir de la semaine prochaine ? (Il est en vacances en ce moment.)

Cordialement,

Le secrétariat de mairie

P.C.4 : Copie email reçu du secrétariat de la mairie de Vallon Pont d'Arc au nom de Mr. le Maire, concernant l'accès aux grottes du Déroc, Louoï et de la Rouvière dans le cadre du PCR OPAL.

Sujet : Re: Demande d'accès scientifique à la grotte du Deroc et de Louoï
De : "Communication - Mairie de Vallon Pont d'Arc" <communication@mairie-vallon.com>
Date : 05/12/2022, 16:47
Pour : Claire Chanteraud <claire.chanteraud.pro@gmail.com>, Mr Le Maire Guy MASSOT <guy.massot@mairie-vallon.com>

bonjour

Je vous informe que suite à la lecture de votre mail, M. Guy MASSOT, Maire de la Commune de Vallon Pont d'Arc, vous donne un accord de principe concernant l'accès aux grottes du Déroc, de Louio et de la Rouvière sise sur la commune

Cordialement

Christine EYBALIN
Assistante administrative et comptabilité

PC.6 : Curriculum Vitae Claire Chanteraud

PERSONAL INFORMATION

Family name, First name: **CHANTERAUD, Claire**

ORCID: **0000-0003-4219-7254**

Date of birth: **11/12/1990**

Nationality: **French**

<https://archaeometry.missouri.edu/staff.html>



EDUCATION

2016 – 2020 PhD in Chemistry: « *Matières colorantes et grottes ornées des gorges de l'Ardèche. Méthodes d'analyse des ressources et liens culturels au Paléolithique supérieur. : application à la grotte aux Points (Aiguèze, Gard, France)* »
 Université Savoie Mont Blanc, Chemistry Department, Edytem, Savoie – France
 Under the supervision of Jean-Jacques Delannoy, and Emilie Chalmin (co-supervisor)

2015 – 2016 Master – Geography
 Université Savoie Mont Blanc, Geography Department, Edytem, Savoie – France

2013 – 2015 Master – Archaeometry
 Université Bordeaux Montaigne, Department of History, History of Art and Archaeology, Gironde – France

CURRENT POSITION

2021 – 2023 Postdoctoral Fellow
 Missouri University Research Reactor Center – Missouri, USA

CURRENT PROJECT DIRECTION

Since 2021 Tic-Toc project (Technical Investment in Cultural Taste of Colour during Palaeolithic) – IIPCA Universidad de Cantabria Santander Spain

PREVIOUS POSITIONS

2021 Research Engineer (4 month contract) (14 000€)
 French National Center of Research (CNRS), Edytem, Savoie – France

2016 – 2020 Doctoral position – Analytical Chemistry applied to rock art site: Methodology design, sampling, *in situ* and laboratory analysis, data processing, report & article writing, scientific dissemination.
 Edytem, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Savoie – France

FELLOWSHIPS AND AWARDS

2021 – 2023 Postdoctoral Fellowship, Missouri University/ Nuclear Reactor Research Center, Missouri – USA

(54 000 \$/year)

- 2018 Martin Aitken Student Poster Award, Society for Archeological Sciences USA (1000 \$)
- 2016 – 2020 PhD disability Scholarship, Ministry of Research and High Education, Université Savoie Mont Blanc/ Chemistry/EDYTEM, Savoie – France (120 000 €)

□ **TEACHING ACTIVITIES**

- 2018 Seminar – Analytical Sciences applied to archaeology and patrimony artefacts, Université Grenoble Alpes, Département Histoire et histoire de l'art, Grenoble - France
- 2018 – 2019 Undergraduate student supervisor – The change of color, experimentation on iron-rich earth pigment, Université Savoie Mont Blanc, Polytech Annecy-Chambéry, Chambéry, France

□ **DOCTORAL STUDENT MENTORING**

Verónica Fernández Navarro, 2sd year PhD Student at Universidad de Cantabria.

Chassin de Kergommeaux Aurélie, *Trajectoires des roches riches en fer durant le Paléolithique : genèse, sélection et altération*. University Savoie Mont Blanc.

Iris Querenet Onfroy de Breville, 2sd year PhD Student at University of Connecticut.

□ **ORGANISATION OF SCIENTIFIC MEETINGS**

- 2022 Co-organiseur, Member of the Scientific board meeting, Chairman of the 2B session at Archeometrie bi-annual Symposium of the GMPCA Chambéry - France (180 attendees)
- 2020 Co-organiseur of the annual workshop of the Pigmentoθήque project, Chambéry - France (30 attendees)
- 2019 Co-organiseur of the annual workshop of the Pigmentoθήque project, Chambéry - France (30 attendees)
- 2028 Co-organiseur of the annual workshop of the Pigmentoθήque project, Chambéry - France (30 attendees)

□ **MEMBERSHIPS OF SCIENTIFIC SOCIETIES**

- Since 2021 Member of the Society for Archaeological Sciences (SAS) – USA
- Since 2021 Associated Member, EDYTEM Université Savoie Mont Blanc, CNRS Chambéry France
- Since 2018 Member of Groupement des Méthode Pluridisciplinaire Contribuant à l'Archéologie (GMPCA) – France
- 2015 – 2021 Member, Research Network “*Pigmentoθήque Project*”

2013 – 2015 Treasure of “*Association des Sciences Archéologiques*” (ASA) – Université Bordeaux Montaigne – France

□ MAJOR COLLABORATIONS

Diego Garate Maidagan, Archaeology Professor, Social investment in rock art production, International Institut of Prehistoric Research in Cantabria (IIIPC), University of Cantabria – Cantabria – Spain

Brandi Lee MacDonald, Archeometry Professor, earth pigment analysis, University of Missouri – Chemistry Department – Missouri University Research Reactor Center

Marine Quiers, Research Engineer. *In situ* UV spectroscopy in cave context, LabCom SpecSolE, Envisol, Edytem Université Savoie Mont Blanc, CNRS – Chambéry France

Pauline Martinetto, Physic Professor, analysis of earth pigment at micro and nano-scale by XRD and μ -XRD on synchrotron, Institut Néel - Université Grenoble Alpes – Grenoble - France

Christian Burette, Libs & UV spectroscopy in cave, Royal Institut of Natural Sciences of Belgium (IRSNB) – Bruxelles – Belgium

Hélène Salomon, Chargée de recherche CNRS, mineralogical and geological documentation of earth pigment (Pigmentoθήque Project), Edytem - Université Savoie Mont Blanc, CNRS – Chambéry France

Early Achievements Track Record

1. Important achievements

Quiers, Marine, **Claire Chanteraud**, Andréa Maris-Froelich, Emilie Chalmin, Stéphane Jaillet, Camille Noûs, Sébastien Pairis, Yves Perrette, Hélène Salomon, et Julien Monney. 2021. « Light in the Cave: Opal coating detection by UV-light illumination and fluorescence in a rock art context. Methodological development and application in Points Cave (Gard, France) ». *PCI archaeology*

Salomon, Hélène, **Claire Chanteraud**, Aurélie Chassin de Kergommeaux, Julien Monney, Jean-Victor Pradeau, Éric Goemaere, Yvan Coquinot, et Emilie Chalmin. 2021. « A geological collection and methodology for tracing the provenance of Palaeolithic colouring materials ». *Journal of lithic studies* 8 (1): 38-p.

Chanteraud, Claire, Emilie Chalmin, Matthieu Lebon, Hélène Salomon, Kevin Jacq, Camille Noûs, Jean-Jacques Delannoy, et Julien Monney. 2021. « Contribution and limits of portable X-ray fluorescence for studying Palaeolithic rock art: a case study at the Points cave (Aiguèze, Gard, France) ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 37: 102898.

Kergommeaux, Aurélie Chassin de, Hélène Salomon, Julien Monney, **Claire Chanteraud**, Pradeau Jean-Victor, Éric Goemaere, Thierry Leduc, et Emilie Chalmin. 2020. « Référencement géologique des ressources en matières colorantes entre l'Ardèche et le Gardon. Un outil pour appréhender les paysages vécus au cours du Paléolithique supérieur ». *Ardèche archéologie*, n° 38.

Chalmin, Emilie, B Schmitt, Aurélie Chassin de Kergommeaux, **Claire Chanteraud**, Fayçal Soufi, & Hélène Salomon. 2021. « How to distinguish red coloring matter used in prehistoric time? The contribution of visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy ». *Color Research and Application*.

Chanteraud, Claire, Emilie Chalmin, Stéphane Hoerlé, Hélène Salomon, et Julien Monney. 2019. « 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*, n° 73: pp 1-12.

Chanteraud C., Chalmin E., Lebon M., Delannoy J.-J., Monney J., 2018. *In situ* and laboratory analysis of colouring agents from multiple contexts in the Palaeolithic rock art cave Grotte aux Points (Gard, France). 42nd International Symposium of Archaeometry, Merida (Mexique), 20-26 May 2018. Martin

4. Congress communications

Chanteraud, C., Chalmin, E., Salomon, H., Monney, J., Delannoy, J.-J., 2019. Quelles sources de matières colorantes ferrugineuses dans les grottes ornées des gorges de l'Ardèche: Grotte aux Points et Abri des Pêcheurs? (Gard et Ardèche, France). 22^{ème} colloque Groupe des Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie, Montréal (Canada), 9-13 mai 2019.

Chanteraud C., Salomon H., Chalmin E., Monney J., Pradeau J.-V., Delannoy J.-J., 2018. On Palaeolithic colouring agents: epistemological analysis of scientific process. Colloque international de l'Union des Sciences Préhistoriques et Protohistoriques, Paris (France), 3-9 juin 2018.

Chalmin, E., Salomon, H., Pradeau, J.-V., Monney, J., **Chanteraud, C.**, 2018. Towards a library of raw ferruginous and manganese rocks: challenges to source coloring rocks used during the Prehistory. Colloque international de l'Union des Sciences Préhistoriques et Protohistoriques, Paris (France), 3-9 juin 2018.

Chanteraud C., Chalmin E., Lebon M., Delannoy J.-J., Monney J., 2018. In situ and laboratory analysis of colouring agents from multiple contexts in the Palaeolithic rock art cave Grotte aux Points (Gard, France). 42nd International Symposium of Archaeometry, Merida (Mexique), 20-26 mai 2018. Martin Aitken Student Poster Awards

Chanteraud C., Chalmin E., Hoerlé S., Salomon H., Monney J., 2017. Première étude comparative des matières colorantes issues des fouilles de la Grotte aux Points. 21^{ème} colloque Groupe des Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie, Rennes (France), 18-21 avril 2017.

Chalmin, E., Salomon, H., Monney, J., **Chanteraud, C.**, Demange, M., Sou-, F., Camizuli, E., Jean-Victor, P., Fabro, E., 2017. Contribution d'une pigmentothèque, un outil pour comprendre l'approvisionnement en matières colorantes durant la Préhistoire. 21^{ème} colloque Groupe des Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie, Rennes (France), 18-21 avril 2017.

Chalmin, E., Salomon, H., Monney, J., **Chanteraud, C.**, Pradeau, J.-V., Fabbro, E., 2017. Construction d'une bibliothèque de matériaux colorants naturels: Le début d'une pigmentothèque. 21^{ème} colloque Groupe des Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie, Rennes (France), 18-21 avril 2017.

3. Invited presentation

Claire Chanteraud, Diego Garate, Brandi MacDonald, Helene Salomon, 2022. The "Taste of/for Color" in northern Spain during Palaeolithic: introduction to a new geographic context of research. Pigmentothèque project Workshop. September 23th, Chambéry, France

Claire Chanteraud, Brandi MacDonald, Emilie Chalmin, Aurélie Chassin, Eric Goemaere, Jean-Victor Pradeau, Hélène Salomon, 2022. The importance of geological references for the study of archaeological

colouring materials. International Workshop, Ochre Procurement Use and Meaning in South Africa, 5th – 9th April 2022, Estwatini.

Claire Chanteraud, Marine Quiers, Hélène Salomon, Sébastien Pairis. 2021. Scanning Electron Microscopy for archaeology, an example of use for opale identification in rock art cave. Seminar on SEM observation and analysis, February 9th, Missouri University EMCore Facility.

Claire Chanteraud, Diego Garate. Introduction to earth Pigment study & “Taste of Color” postdoctoral project presentation. “Prehistorica in vivo” Lecture Series, IIIPC, Universidad de Cantabria January 20th. <https://youtu.be/e1W63iP1Iiw>

4. Leader of Field work research expeditions

2022 **Claire Chanteraud**, Diego Garate, Iñaki Intxaurbe, Martin Arriolabengoa, Veronica Fernandez Navarro. *In situ* Raman analysis in Lumentxa, Morgota, Ondaro & Atzerri caves. April 25th to 29th.

2022 **Claire Chanteraud**, Diego Garate, Iñaki Intxaurbe, Martin Arriolabengoa, Veronica Fernandez Navarro. Documentation of the accessibility and diversity of iron rich rocks in Northern Spain context (Basque Country & Cantabria) & first *in situ* Raman analysis in Lumentxa and Arenaza caves. January 11th to 28th

2021 **Claire Chanteraud**, Diego Garate, Marie-Claire Savin, Iñaki Intxaurbe, Martin Arriolabengoa, Evaluation of the informative and archaeological potential of the Basque-Cantabrian complex for a large-scale study of the materiality of cave art during the Gavettian period. June 15th to 22th

2020 **Claire Chanteraud**, Marine Quiers, Andréa Maris-frœlich, Julien Monney. UV spectroscopy and photography *in situ* at the Grotte aux Points. November 7th & 8th

2019 **Claire Chanteraud**, Ludovic-bellot Gurlet, Emilie Chalmin, Julien Monney, Raman *in situ* analysis campaign at the Grotte aux Points. January 10th to 14th

2019 **Claire Chanteraud**, Emilie Chalmin, Julien Monney, Claudia Defrasne. Rock art sampling campaign at the Grotte aux Points: bringing the cave art to lab. January 16th

2018 **Claire Chanteraud**, Hélène Salomon. Basaltic outcrops survey in north Ardèche (Coiron area), for an evaluation of iron-rich rocks formation from volcanic deposit. Pigmentothèque Project, June 2th to 3th

2018 **Claire Chanteraud**, Ludovic-bellot Gurlet, Emilie Chalmin, Julien Monney, Raman *in situ* analysis campaign at the Grotte aux Points. February 4th to 8th

2017 **Claire Chanteraud**, Matthieu Lebon, Emilie Chalmin, Julien Monney, pXRF *in situ* analysis campaign at the Grotte aux Points. November 27th & 29th

2016 **Claire Chanteraud**, Matthieu Lebon, Emilie Chalmin, Julien Monney, pXRF *in situ* analysis campaign at the Grotte aux Points. November 25th & 26th



Marine QUIERS

Cheffe de projet R&D (5 ans)

Analyse spectroscopique de composés organiques



m.quiers@envisol.fr



07.89.54.10.74



2-4 Rue Hector Berlioz, 38110 La Tour Du Pin



www.envisol.fr

PRÉSENTATION

Après un doctorat en Sciences de l'Environnement, elle possède de solides connaissances en géosciences, et plus spécifiquement dans l'étude de la matière organique de différents échantillons environnementaux (eau, sols, sédiments, concrétions calcaires).

Son expérience de recherche lui apporte des compétences analytiques et méthodologiques, notamment sur la technologie de fluorescence, lui permettant d'appréhender des questions concernant les flux et évolutions de la matière organique et de polluants organiques dans l'environnement. Depuis 2016, elle travaille comme ingénieur recherche spécialisée en spectroscopie chez ENVISOL.

FORMATIONS

2015 – DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

Université Grenoble Alpes

2010 – MASTER 2 RECHERCHE, EAU, ENVIRONNEMENT

Université de Montpellier 2

2009 – MASTER 1 QUALITE DES EAUX, DES SOLS ET DES TRAITEMENTS

Université de Franche-Comté

2008 – LICENCE HYDROBIOLOGIE

Université du Québec à Rimouski

2007 – DEUG BIOLOGIE

Université de Savoie

HABILITATIONS / FORMATIONS PROFESSIONNELLES

2020 SST recyclage

2017 Incendie-Evacuation

2016 Formation métier sites et sols pollués

2015 Risques laser

2011 Sauveteur Secouriste du Travail

EXPERTISES

Analyses spectroscopiques (matrices solides)



Analyses géochimiques (matrices solides)



Traitement des données spectroscopiques



Etude des composés organiques



COMPÉTENCES

Développement expérimental



Gestion de projet de recherche



Valorisation des travaux



Enseignement



EXPÉRIENCES

Cheffe de projet R&D – DEPUIS JUIN 2016
ENVISOL

Mission R&D : réponse aux appels à projet (ANR, FUI, ...), études bibliographiques, valorisation et communication des résultats, travail en partenariat avec d'autres équipes scientifiques (EDYTEM, Explorair), veille scientifique et technologique

Recherche et Développements :

- Développement instrumental (spectroscopie de fluorescence résolue en temps)
- Développement de protocoles, mesures laboratoire
- Adaptation des instruments et méthodes à une mesure sur site ou in situ
- Développement de méthodes de traitement des données (analyses chimiométriques, quantification à partir de données spectroscopiques)
- Test et validation des développements réalisés

Projets R&D suivis : projet COPACOV, projet ENVIFOR, initiation et gestion du LabCom SpecSolE



DOCTORANTE ENSEIGNANT CONTRACTUEL – OCT. 2011 à OCT. 2014

Université Grenoble Alpes, Laboratoire EDYTEM

Travail analytique

- Adaptation de protocoles d'extraction et de techniques analytiques pour la mesure de traceurs organiques sur matrice solide (isotopes du carbone de la matière organique, dosage de HAP, lipides)
- Développement méthodologique pour quantifier la matière organique par mesure de fluorescence en phase solide
- Analyses de la matière organique (eau, sol, stalagmite) avec différentes techniques analytiques (fluorescence UV-Vis, absorbance, TOC, LC-IRMS, GC-MS, HPLC)
- Tests d'adaptation de la méthode de mesure par XRF core scanner sur des stalagmites
- Transfert des techniques analytiques développées sur différents types d'échantillons environnementaux (sols, sédiments)
- Prélèvement et mesures in situ (eaux souterraines, sols)

Traitement de données : développement méthodologique pour la quantification de matière organique à partir de données de spectrales, traitement de données spectroscopiques (décomposition de spectres, PARAFAC,...) et chimiques, interprétation de données environnementales

Projet de recherche : gestion de projet de recherche (matériel, budget, planning, ...), rédaction (thèse, articles scientifiques, rapports), participation à des colloques nationaux (FROG, ASF) et internationaux (AGU, EGU, KR7), travail en partenariat avec d'autres laboratoires de recherche (LCME, ISTO, Curtin University, LaTrobe University)

INGENIEUR RECHERCHE – JAN. 2011 à JUIN 2011

Université de Montpellier 2, Laboratoire Hydrosociences Montpellier

Prélèvements terrain et mesures analytiques : Prélèvements d'eau (sources karstiques, sols), analyses in situ (pH, T, conductivité), analyses laboratoire (TOC, isotopes stables, bactériologie, éléments majeurs)

Activités de Recherche : traitement de données, développement d'une méthodologie de traitement, interprétation, couplage de données spectroscopiques et de données chimiques, rédaction (rapport, article) et communication orale

PUBLICATIONS

Perrette Y., Poulenard J., Protière M., Fanget B., Lombard C., Miège C., **Quiers M.**, Naffrechoux E. and B. Pépin-Donnat, 2015. Determining soil sources by organic matter EPR fingerprints in two modern speleothems. *Organic Geochemistry*, Vol. 88, pp. 59-68.

Quiers M., Y. Perrette, E. Chalmin, B. Fanget and J. Poulenard, 2015. Geochemical mapping of organic carbon in stalagmites using liquid-phase and solid-phase fluorescence. *Chemical Geology*, Vol. 411, pp. 240-247.

Quiers M., C. Batiot-Guilhe, C.C. Bicalho, Y. Perrette, J.-L. Seidel and S. Van Exter, 2014. Characterization of rapid infiltration flows and vulnerability in karst aquifer using a decomposed fluorescence signal of dissolved organic matter. *Environmental Earth Sciences*, Volume 71, Issue 2, pp. 553-561.

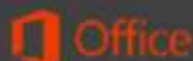
Perrette Y., Poulenard J., Durand A., **Quiers M.**, Malet M., Fanget B. and E. Naffrechoux, 2013. Atmospheric sources and soil filtering of PAH content in karst seepage waters. *Organic Geochemistry*, Volume 65, pp. 37-45.

RÉFÉRENCES CLIENTS

TOTAL, SNCF, PGA MOTORS, AD PLATING, CONSTRUCTA, GONIN DURIS, ZOLPAN, EDF, HONEYWELL, SCAPA France, DALKIA-BERAM, CONSEIL GÉNÉRAL DE LA HAUTE SAVOIE, YXIME, BNP, POMAGALSKI, CAUX, LRVS, TECUMSEH, BOUYGUES IMMOBILIER, RHODIA, GRTgaz, ARKEMA, SEGAPAL, O-I MANUFACTURING France,

INFORMATIQUE

MAÎTRISE DU PACK



LOGICIEL : MATLAB, LATEX, ILLUSTRATOR

LANGUES



Français Anglais Italien

*P.C.8 : Pre-print déposé et évalué
sur PCI-Archaeology disponible dans HAL en cours de
publication dans le journal Lithic-studies*