



HAL
open science

CARACTERISATION DES OXYDES DE MANGANESE ET USAGE DES PIGMENTS NOIRS AU PALEOLITHIQUE SUPERIEUR

Emilie Chalmin

► **To cite this version:**

Emilie Chalmin. CARACTERISATION DES OXYDES DE MANGANESE ET USAGE DES PIGMENTS NOIRS AU PALEOLITHIQUE SUPERIEUR. Géologie appliquée. Université de Marne la Vallée, 2003. Français. NNT : . tel-00120355

HAL Id: tel-00120355

<https://theses.hal.science/tel-00120355v1>

Submitted on 14 Dec 2006

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.



Université de Marne-La-Vallée

Institut Francilien des Géosciences

Ecole Doctorale : Information, Communication, Modélisation, Simulation

Laboratoire des Géomatériaux

Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Marne-La-Vallée

Discipline : Géomatériaux

présentée et soutenue publiquement par

Emilie CHALMIN

le 14 novembre 2003

CARACTERISATION DES OXYDES DE MANGANESE ET USAGE
DES PIGMENTS NOIRS AU PALEOLITHIQUE SUPERIEUR

Jury

M. Jean-Pierre Jolivet, Professeur à l'Université P. et M. Curie, président
Mme Giuseppina Padelletti, Chargée de recherche au CNR, rapporteur
M. Christian Brouder, Directeur de recherche au CNRS, rapporteur
M. Laurent Charlet, Professeur à l'Université Joseph Fourier, examinateur
M. Jean-Michel Geneste, Conservateur en chef, examinateur
M. Jean-Pierre Mohen, Conservateur Général, invité
M. François Farges, Professeur à l'Université de Marne-la-Vallée, directeur de thèse
M. Michel Menu, Ingénieur de recherche C2RMF, directeur de thèse

Il faut faire du noir une couleur de lumière.

*Clémence Boulouque.
Extrait de Mort d'un Silence*

Remerciements

Je tiens à remercier Jean-Pierre Mohen, directeur du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire.

Ce travail n'aurait pu s'accomplir sans la collaboration et la direction de mes deux directeurs de thèse : Michel Menu, directeur des recherches au C2RMF et François Farges, professeur au laboratoire des géomatériaux de l'Université de Marne-la-Vallée.

J'adresse un grand merci à Colette Vignaud qui m'a suivie quotidiennement et avec qui j'ai découvert les joies de la microscopie électronique en transmission (MET). Son enthousiasme et son amitié m'ont encouragée à persévérer dans mes travaux.

Je remercie vivement Yves Adda pour m'avoir fait partager ses connaissances aussi bien en science des matériaux que dans le vaste domaine de la recherche. Nos réflexions hebdomadaires, autour d'un cappuccino, m'ont permis d'orienter mes recherches et d'affiner mon jugement sur mes résultats.

Merci à Françoise Pilier du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques pour m'avoir appris à manipuler un MET et pour avoir effectué tous les développements de négatifs.

Merci également à Marie-Pierre Pomiès (Laboratoire de Céramique et des Matériaux Minéraux) pour son expérience sur les oxydes de fer et pour m'avoir permis de réaliser la diffraction des rayons X dans son laboratoire. Je lui souhaite beaucoup de joie et de bonheur avec son bébé.

Je remercie Loïc Boulanger (Service de Recherche en Métallurgie Physique du CEA Saclay) pour les expériences en MET avec chauffage *in situ*, Jean Susini (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) et John R. Bargar et G.E. Brown Jr. (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford) pour les temps de faisceau, respectivement sur la ligne ID21 et sur la ligne 11-2.

Les galeries de minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle, de l'Ecole des Mines, celle du Laboratoire de minéralogie et de cristallographie de Paris (Jussieu) ainsi que la collection de Stanford University et celle de F. Farges m'ont permis de rassembler l'ensemble des échantillons de référence d'oxyde de manganèse nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier un certain nombre d'archéologues pour m'avoir permis d'étudier les prélèvements archéologiques des différents sites :

- pour Lascaux, Jean-Michel Geneste, conservateur de la grotte (SRA Aquitaine), Norbert Aujoulat (Centre National de Préhistoire, Périgueux) et Denis Vialou (Institut de Paléontologie Humaine, Paris) ;
- pour Ekain, Jesus Altuna (Société des Sciences Aranzadi, Donostia, Espagne) ;

- pour Labastide, M. Simonnet ;
- pour Combe-Saunière, Jean-Michel Geneste (SRA Aquitaine) et Jean-Pierre Chadelle (SDA Dordogne) ;
- pour Gargas, A. Clot.

Je remercie mes deux stagiaires, Candice Humblot et Hélène Salomon, et leur souhaite bon courage pour la suite de leurs études.

J'adresse un grand merci à l'ensemble du personnel du C2RMF et plus particulièrement à :

- Martine Regert et Ina Reiche qui m'ont soutenue, grâce à leur expérience, dans toutes les épreuves que doit affronter un jeune chercheur ;
- Guillaume pour son amitié et avec qui nous avons surmonté côte à côte toutes ces épreuves ;
- Danièle Levailant pour son aide permanente pour la recherche bibliographique et pour la mise en page des quelques 200 références rentrées dans Papyrus !
- Jean Rodière pour m'avoir fait découvrir les peintures de l'Imidir ;
- l'équipe d'AGLAE pour les journées passées au PIXE ;
- Eric, Elsa et Laurent, mes compagnons de cantine ;
- mes collègues de bureau, Elisabeth et Bénédicte ;
- les autres "thésards", Oreste, Lionel, François, Renata, Céline, Loïc, Nicolas, Mathieu, Tung et Marine ;
- ainsi qu'à Sandrine, Sylvie, Elsa, Clémentine, Chris (pour les corrections d'anglais) et Isabelle (pour les discussions sur la préhistoire).

Merci à mes parents et amis qui ont su porter un grand intérêt à mon sujet de thèse et qui ont surtout su me changer les idées !

J'adresse un remerciement tout particulier à David qui m'a soutenue par tout son amour. Il a toujours été là pour me redonner confiance en moi et pour me supporter pendant ces trois années.

Résumé

La plupart des peintures pariétales du Paléolithique supérieur sont rouges (hématite naturelle pure ou en mélange avec des argiles) ou noirs (charbon ou oxyde de manganèse). Ces pigments ont été préparés par broyage, mélange et peut-être chauffage. Les analyses physico-chimiques permettent de déterminer la nature du matériau, son mode de préparation et éventuellement sa provenance.

Les diverses phases d'oxyde de manganèse se distinguent par leur composition chimique, leur structure et l'état de valence de l'ion Mn (II, III, IV). La transformation structurale des oxydes lors d'un traitement thermique a été suivie par MET. Ce travail nous a conduit à déterminer des stigmates caractéristiques d'un chauffage, comme des pores dans la bixbyite (Mn_2O_3).

L'analyse d'échantillons archéologiques provenant de France et d'Espagne a permis d'évaluer le niveau technique des Préhistoriques. La matière picturale est constituée de pigment brut ou mélangé. Cependant aucun pigment noir chauffé n'a été identifié dans les prélèvements analysés.

Mots clés : Oxyde de manganèse, pigment préhistorique, traitement thermique, microscopie électronique en transmission, spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES), analyse thermique différentielle.

Abstract

Palaeolithic men used two main colors: red (natural hematite pure or mixed with clays) and black (charcoal or manganese oxides). These pigments could be prepared by grinding, mixing and perhaps heating. Physicochemical analyses attempt to determine the nature of the matter, its preparation mode and its provenance.

Different phases of manganese oxide are distinguished by their elemental composition, their structure and the oxidation state of Mn ion (II, III, IV). Structural transformation of manganese oxides during heat-treatment could be observed by means of TEM. Specific marks allow the distinction between natural or heat-treated manganese oxides, such as pores in bixbyite phase (Mn_2O_3).

Archaeological samples from various sites Palaeolithic in France and Spain were studied. From these analyses, new conclusions are drawn concerning the technical competence of prehistoric men. The samples from caves present both mixed and raw pigments. However black heated pigments have never been found in the studied samples.

Keywords: manganese oxide, prehistoric pigment, heat-treatment, transmission electron microscopy, X-ray absorption spectroscopy (XANES), differential thermal analysis.

Table des matières

REMERCIEMENTS	5
RESUME.....	7
ABSTRACT	8
INTRODUCTION	15
L'ANALYSE DES PIGMENTS PREHISTORIQUES : ETAT DE L'ART	23
1. HISTORIQUE DES ETUDES SUR LES PIGMENTS ARCHEOLOGIQUES.....	25
1.1 PREMIERES ETUDES.....	25
1.2. ALTAMIRA : PRESENCE DE NOMBREUX COLORANTS.....	25
1.3. LASCAUX	26
1.4. ETUDES DE BLOCS COLORANTS.....	26
1.5. NOTION DE RECETTE	27
1.6. ETUDE DU LIANT.....	29
1.7 LES PIGMENTS ROUGES ET LE TRAITEMENT THERMIQUE.....	30
1.8. CARACTERISATION PRECISE DE LA NATURE DES OXYDES DE MN.....	31
2. UNE MEILLEURE COMPREHENSION ARCHEOLOGIQUE DES PIGMENTS PREHISTORIQUES.....	36
3. EVOLUTION DE L'UTILISATION DE L'OXYDE DE MN COMME PIGMENT AU COURS DES MILLENAIRES	38
3.1. LES OXYDES DE MANGANESE PRESENTS DES LE MOUSTERIEN.....	38
3.2. LES OXYDES DE MANGANESE PRESENTS AU PALEOLITHIQUE SUPERIEUR	39
3.3. UTILISATION PLUS CONTEMPORAINE.....	40

**PREMIERE PARTIE : LES OXYDES DE MANGANESE : DESCRIPTION,
FORMATION GEOLOGIQUE, PROPRIETES ET TRANSFORMATIONS**

<u>SOUS TRAITEMENT THERMIQUE</u>	41
I.1. GENERALITES ET UTILISATION ACTUELLE DE L'OXYDE DE MANGANESE	43
I.2. LA FAMILLE DES OXYHYDROXYDES ET DES OXYDES DE MANGANESE.....	46
I.2.1. LES STRUCTURES DE TYPE "TUNNEL"	47
I.2.2. LES PHYLLOMANGANATES	52
I.2.3. AUTRES STRUCTURES	53
I.3. ETUDE DES STRUCTURES A LARGE TUNNEL TYPE HOLLANDITE ET ROMANECHITE	59
I.3.1. RAFFINEMENT DE LA STRUCTURE DE LA HOLLANDITE ET DE SA SERIE ISOSTRUCTURALE	59
I.3.2. RAFFINEMENT DE LA STRUCTURE DE LA ROMANECHITE ET DE LA TODOROKITE	61
I.3.3 TAUX DE REMPLISSAGE DES TUNNELS ET ORDRE A UNE DIMENSION	63
I.4. FORMATION GEOLOGIQUE ET EVOLUTION NATURELLE DES OXYDES DE MANGANESE	66
I.4.1. FORMATION GEOLOGIQUE	66
I.4.1.1. Introduction et généralités	66
I.4.1.2. Les différents types de dépôts	67
I.4.1.3. La biominéralisation	70
I.4.1.4. Les nodules marins	71
I.4.1.5. Les vernis du désert	72
I.4.1.6. Formation de concrétion d'oxyde de manganèse dans les grottes.....	72
I.4.2. LA METALLOGENESE.....	74
I.4.3. ALTERATION ET ASSOCIATION AVEC D'AUTRES MINERAUX	75
1.4.3.1. Evolution des minéraux	75
1.4.3.2. Association avec d'autres minéraux	76
I.5. PROPRIETES PHYSIQUES	78
I.5.1. COULEUR / POUVOIR COLORANT.....	78
I.5.2. DURETE, FRIABILITE	79
I.5.3. AUTRES PROPRIETES	81
I.6. TRAITEMENT THERMIQUE DES OXYDES DE MANGANESE.....	83
I.6.1. CAS DE L'OXYDE DE FER.....	85
I.6.2. EVOLUTION STRUCTURALE SOUS TRAITEMENT THERMIQUE DES OXYDES DE MANGANESE	87
I.6.2.1 Chauffage de l'oxyhydroxyde, MnOOH (manganite) et des oxydes simples de type MnO ₂	87
I.6.2.2. Chauffage des oxydes mixtes Ba _x Mn _y O _z	94
I.6.2.3. Bilan sur le traitement thermique	99

**DEUXIEME PARTIE : METHODES DE CARACTERISATION DES OXYDES
DE MANGANESE ET PRESENTATION DU CORPUS D'ECHANTILLONS . 101**

II.1 APPROCHE MICROSCOPIQUE	104
II.1.1 LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	104
II.1.1.1 Principe du SEM-EDX	104
II.1.1.2 Mode opératoire	105
II.1.2 LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION	105
II.1.2.1 Préparation des échantillons.....	106
II.1.2.2. Mode opératoire	106
II.1.2.3. Limites	106
II.1.2.4. Appareillage	107
II.2 APPROCHE STRUCTURALE.....	108
II.2.1 LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	108
II.2.1.1 Principe	109
II.2.1.2 Mode opératoire	109
II.2.1.3 Appareillage	109
II.2.1.4 Limites	110
II.2.2 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.....	111
II.2.2.1 Principe	111
II.2.2.2 Appareillage et conditions expérimentales	112
II.2.3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	113
II.2.3.1 Principe théorique et interprétations.....	113
II.2.3.2 Mode opératoire	114
II.3 APPROCHE SPECTROSCOPIQUE.....	115
II.3.1 LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON.....	115
II.3.1.1. Introduction	115
II.3.1.2. Etude des composés de référence au manganèse	116
II.3.2. MÉTHODE PIXE (PROTON INDUCED X-RAY EMISSION)	127
II.3.2.1. Introduction sur l'intérêt de la méthode	127
II.3.2.2. Principe de la méthode PIXE	127
II.3.2.3. Conditions opératoires	128
II.3.3 LA SPECTROCOLORIMETRIE	129
II.3.3.1. Principe	130
II.3.3.2. Avantages et limites de la méthode.....	131
II.4 PRESENTATION DU CORPUS D'ECHANTILLONS MINERALOGIQUES.....	132

TROISIEME PARTIE : COMPORTEMENT DES OXYDES DE MANGANESE
SOUS L'EFFET D'UN TRAITEMENT THERMIQUE 141

III.1 INTRODUCTION 143

III.2 MODIFICATION PAR CHAUFFAGE DE LA COMPOSITION, LA STRUCTURE ET LA MORPHOLOGIE DES OXYDES DE MANGANESE 145

III.2.1. MODIFICATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DE LA STRUCTURE DES OXYDES DE MANGANESE INDUITE PAR LE TRAITEMENT THERMIQUE 145

III.2.1.1. Résultats d'ATD 145

III.2.1.2. Comparaison entre les pertes de masse mesurées en ATD et en four 151

III.2.1.3. Etude de la déshydratation par spectroscopie infrarouge 153

III.2.1.4. Etude structurale de la transformation par la diffraction des rayons X 157

III.2.2. ETUDE MORPHOLOGIQUE EN MET DES OXYDES SIMPLES (DE TYPE MnO_2) 169

III.2.2.1. Observation de la manganite naturelle après un traitement thermique 169

III.2.2.2. Observation de la manganite naturelle lors d'un traitement thermique *in situ* 173

III.2.2.3. L'effet de l'irradiation et chauffage de courte durée 180

III.2.2.4. Observation de pyrolusite synthétique après un traitement thermique 184

III.2.2.5. Observation de la pyrolusite synthétique lors d'un traitement thermique *in situ* 185

III.2.2.5. Observation de la pyrolusite synthétique lors d'un traitement thermique *in situ* 186

III.2.2.6. Discussion et conclusions sur le traitement thermique des oxydes simples.. 187

III.2.3. ETUDE MORPHOLOGIQUE EN MET DES OXYDES MIXTES DE TYPE $BA_xMn_yO_z$... 194

III.2.3.1. Observation de romanéchite naturelle après un traitement thermique 194

III.2.3.2. Observation de romanéchite naturelle lors d'un traitement thermique *in situ* 198

III.2.3.3. Problème des "lignes diffuses" 204

III.2.3.4. Discussion et conclusions 205

III.2.3.5. Comparaison avec le comportement des oxydes simples 209

<u>QUATRIEME PARTIE : LES PIGMENTS NOIRS DU PALEOLITHIQUE</u>	
<u>SUPERIEUR.....</u>	211
IV.1. PROTOCOLE DE CARACTERISATION	215
IV.1.1. IDENTIFICATION DE LA PROVENANCE PAR L'ETUDE DES TRACES	215
IV.1.1.1. Problématique archéologique	215
IV.1.1.2. L'identification des traces dans les minéraux de référence	217
IV.1.1.3. Les gisements des environs de Lascaux.....	222
IV.1.1.4. Discussion des différentes étapes pour l'étude des traces d'un gisement	228
IV.1.2. CARACTERISATION DE LA MATIERE PICTURALE ET DE SES TRANSFORMATIONS	229
IV.1.2.1. Protocole de caractérisation.....	230
IV.1.2.2. Préparation de la matière picturale	232
IV.2. PREPARATION DE PEINTURES NOIRES : APPROCHE EXPERIMENTALE	240
IV.2.1. PROBLEMATIQUES	240
IV.2.2. PROTOCOLE	241
IV.2.2.1. Les matières colorantes	241
IV.2.2.2 Les charges et les liants.....	241
IV.2.2.3. Matériel d'application	241
IV.2.2.4. Evaluation des préparations et des applications	242
IV.2.3. RESULTATS ET DISCUSSION	244
IV.2.3.1. Comparaison entre charbon et oxyde de manganèse	244
IV.2.3.2. Comparaison entre différents oxydes de manganèse	247
IV.2.3.3. Effets du traitement thermique	249
IV.2.3.4. Influence des charges	250
IV.2.3.5. Discussion et conclusions.....	253
IV.3. ETUDES DE CAS	255
IV.3.1. LASCAUX	255
IV.3.1.1. Présentation du site	255
IV.3.1.2. Corpus d'échantillons	256
IV.3.1.3. Les blocs colorés.....	257
IV.3.1.4. La "Scène du puits"	267
IV.3.1.5. Le Grand Taureau	270
IV.1.7.Discussion et conclusion sur les prélèvements de la grotte de Lascaux	275
IV.3.2. EKAIN	277
IV.3.2.1. Présentation du site	277
IV.3.2.2. Les prélèvements	279
IV.3.2.3. Résultats d'analyse des prélèvements noirs à base d'oxyde de manganèse ...	280
IV.3.2.4. Identification de l'oxyde de manganèse par XANES.....	282
IV.3.2.5. Conclusion.....	285
IV.3.3. LABASTIDE	286
IV.3.3.1. Présentation du site	286
IV.3.3.2. Description des prélèvements noirs	287
IV.3.3.3. Caractérisation des matériaux noirs	288
IV.3.3.4. Conclusion.....	292
IV.3.4. GARGAS	293
IV.3.4.1. Présentation du site	293
IV.3.4.2. Etude antérieure et problématique	293
IV.3.4.3. Présentation du corpus et résultats d'analyse.....	294

IV.3.4.4. Conclusion.....	298
IV.3.5. COMBE SAUNIÈRE.....	300
IV.3.5.1. Présentation du site	300
IV.3.5.2. Présentation du corpus	300
IV.3.5.3. Résultats d'analyse	301
IV.3.5.3. Conclusion.....	303
IV.3.6. CONCLUSION SUR L'ENSEMBLE DES ETUDES DE CAS.....	304

<u>CONCLUSION.....</u>	<u>307</u>
-------------------------------	-------------------

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	<u>313</u>
-----------------------------------	-------------------

<u>ANNEXES</u>	<u>331</u>
-----------------------	-------------------

<u>LISTE DES FIGURES</u>	<u>371</u>
---------------------------------------	-------------------

<u>LISTE DES TABLEAUX.....</u>	<u>379</u>
---------------------------------------	-------------------

<u>LISTE DES ANNEXES.....</u>	<u>382</u>
--------------------------------------	-------------------

Introduction

Introduction

L'étude de la peinture préhistorique se situe à l'interface de l'archéologie, de la géologie, de l'histoire de l'art et de la science des matériaux. Depuis peu, s'est également développé le concept de conservation et de restauration du patrimoine pariétal préhistorique. Dans le cas des peintures d'Arcy-sur-Cure (Yonne), les conservateurs ont fait appel à un restaurateur qui a mis au jour un certain nombre de figures recouvertes d'une épaisse couche de calcite [Baffier *et al.*, 1999]. Le cas critique actuel de la grotte de Lascaux, infestée de bactéries et de champignons, est un exemple des problèmes à résoudre pour la préservation de notre patrimoine [Allemand, 2003].

De manière générale, l'étude des matériaux du patrimoine préhistorique consiste à identifier la nature du matériau puis à reconnaître les témoins éventuels de son origine géologique, les traces de sa fabrication, de son utilisation et les stigmates de ses conditions de conservation. Les résultats ainsi obtenus permettent ainsi de répondre aux questions posées par les archéologues et les conservateurs. Les traces accumulées au cours de l'existence du matériau peuvent être d'ordre visuel, chimique ou encore structural. Elles proviennent, dans un premier temps, de l'origine géologique du matériau, de sa dégradation dans un milieu d'enfouissement ou des pollutions extérieures multiples. Dans un second temps, interviennent le choix des matières premières par l'homme et la volonté de transformation de celles-ci dans un but pragmatique et/ ou esthétique. Pour mieux appréhender l'aspect technique, il est donc important de savoir d'où provient chacune des traces, du milieu ou de l'action de l'homme.

C'est dans ce cadre global que la matière picturale préhistorique et plus particulièrement les pigments noirs à base d'oxyde de manganèse ont été étudiés.

La peinture pariétale est un mode d'expression utilisé pendant une grande partie du Paléolithique supérieur, qui s'étend de 40000 à 10000 ans av. J.C., période pendant laquelle *l'homo sapiens sapiens* se développe en occident (annexe 1). Il n'a pratiquement utilisé que deux couleurs pour les représentations pariétales : le rouge et le noir. Mais il pouvait également appliquer du jaune et toutes les gammes de brun. Les matières premières utilisées pour réaliser ces couleurs sont peu diversifiées et sont communes à l'ensemble de

Introduction

l'art pariétal. Le rouge est obtenu par l'emploi d'oxyde de fer sous forme d'hématite ou encore d'ocres¹ rouges, le noir peut être d'origine organique ou minérale :

- sous forme organique, il s'agit principalement de charbon de bois, mais l'on trouve également du charbon d'os ou encore de la suie,
- sous forme minérale, il se décline majoritairement sous forme de minéraux d'oxyde de manganèse mais on peut aussi rencontrer du minerai de charbon.

L'obtention de jaune s'effectue par l'utilisation d'oxyhydroxyde de fer, la goethite, de limonite ou d'ocres jaunes. Le brun, quant à lui peut être obtenu à partir de mélange en différentes proportions de rouge et de noir, mais il existe également de nombreuses ocres brunes dans la nature.

Les problématiques concernant la matière picturale de l'art pariétal paléolithique sont engendrées par les questions posées par les archéologues et s'affinent en fonction des réponses apportées. La détermination de la nature de ces pigments a été le premier axe de recherche imposé par les archéologues au début de la reconnaissance de l'art pariétal en 1902.

Une fois la nature du pigment déterminée, il est important de connaître les étapes suivies par les Préhistoriques pour fabriquer leur matière picturale et pour mettre au point leurs techniques d'application. La préparation d'un pigment suit plusieurs étapes. Ainsi les minéraux naturels, souvent en mélange, peuvent être triés en fonction de leur couleur, de leur aspect ou de leur densité, avant d'être broyés pour les réduire en poudre ; cette poudre est mélangée à différents autres constituants (appelés charges lorsqu'il s'agit de minéraux ne conduisant pas à un changement de couleur du pigment) afin d'en modifier l'aspect ou d'en améliorer l'adhérence. Les charges augmentent le volume de la matière picturale et permettent d'économiser le pigment. L'ajout d'un liant (eau, graisse animale ou huile végétale, cire, sang, urine, ...) apporte la cohésion à la matière picturale et l'adhérence de la matière au support.

Certains pigments sont utilisés bruts, sans mélange ni broyage, directement sur le support. Il est possible qu'ils aient été chauffés intentionnellement ou non pour en modifier certaines propriétés, comme la couleur. La modification de couleur s'observe dans le cas de l'oxyde de fer jaune, la goethite FeOOH , qui devient rouge après chauffage vers 300°C , après déshydratation en hématite, Fe_2O_3 . Cette transformation a été attestée dans les sociétés préhistoriques en particulier pour les pratiques funéraires [Pomiès, 1997].

Après sa préparation, la matière picturale est appliquée sur un support. Il existe principalement deux types de support : la paroi de grotte calcaire et divers objets de l'art

¹ Ocre : argile riche en oxyde de fer, lui conférant sa couleur rouge, dans le cas d'ocre brune, il s'agit d'un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse

Introduction

mobilier tels que les galets de pierre, les ossements, l'ivoire, le silex, Les modes d'application utilisés sont très variés. On peut citer, entre autres : l'application directe du matériau comme un "crayon", au doigt, au pinceau, le tamponnage, ou encore le soufflage (directement par la bouche dans le cas des substances non toxiques ou à travers une sarbacane)...

La reconnaissance des étapes de préparation et d'application permet de reconstituer la chaîne-opératoire, qui est une notion constituée de trois grandes étapes :

- l'approvisionnement en matière première,
- la fabrication de la matière picturale,
- et l'utilisation de celle-ci.

La reconstitution de la chaîne-opératoire peut être réalisée grâce à l'analyse des matériaux mis en jeu. Dans le cadre de notre étude, il s'agit de reconstituer chacune des étapes permettant d'aboutir à une matière picturale noire à base d'oxyde de manganèse.

L'objectif de notre travail consiste en la caractérisation des pigments noirs à base d'oxyde de manganèse utilisés dans les peintures pariétales du Paléolithique supérieur. Il s'agit plus précisément de remonter à l'origine de ces matériaux, à leur mode de préparation (tri, broyage, mélange et chauffage) ainsi qu'à leur mode d'application :

1. La première étape consiste en la détermination d'un site d'approvisionnement renseignant sur le mode d'organisation des sociétés préhistoriques. La présence de minéraux rares ou inexistant dans une région peut indiquer de longs trajets ou encore l'échange avec d'autres groupes d'individus. Cette question sera abordée par la caractérisation de la nature de l'oxyde de manganèse, par l'étude des associations naturelles avec d'autres phases et enfin par l'analyse d'éléments-traces caractéristiques d'un mode de formation ou d'un lieu de provenance. Ce travail constitue une étape préliminaire d'une étude complète et systématique sur les gisements d'oxydes de manganèse dans les régions riches en art pariétal. Un exemple sera présenté sur quelques gisements d'oxyde de manganèse présents dans l'environnement proche de la grotte de Lascaux.
2. Afin d'identifier les modes de préparation appliqués au pigment à base d'oxyde de manganèse, il est important de connaître la nature cristalline de celui-ci et d'identifier les empreintes laissées lors d'un éventuel traitement thermique. Le problème du chauffage des pigments préhistoriques est en partie justifiée par la présence attestée d'oxyde de fer chauffé en contexte funéraire [Pomiès, 1997] et par les suggestions des archéologues [Lorblanchet., 2001 ; Guineau *et al.*, 2001]. La couleur noire des oxydes n'étant pas

Introduction

modifiée par le chauffage contrairement aux oxydes de fer, seule une caractérisation précise des oxydes de manganèse permettra de connaître l'influence d'un tel traitement. Il s'agit donc de déterminer si la structure évolue en fonction de la température, de comprendre les mécanismes mis en jeu et enfin d'identifier des traces de chauffe. Il est important de pouvoir faire la distinction entre des phases naturelles d'oxyde de manganèse et des phases obtenues par chauffage. L'influence d'un traitement thermique sera essentiellement abordée d'un point de vue structural, mais nous tenterons également de déterminer l'influence des modifications structurales sur les propriétés mécaniques, optiques et physiques afin de comprendre l'intérêt éventuel d'un tel traitement. Il s'agit de déterminer dans quel but l'homme préhistorique aurait pu avoir recours au chauffage des pigments au cours de leur préparation.

Une bonne connaissance des conditions géologiques des oxydes de manganèse permet de faire la distinction entre les minéraux en mélange naturel et les charges ajoutées intentionnellement. On peut donc trouver des pigments bruts, des mélanges naturels et des mélanges intentionnels constitués : de pigments entre eux ou de pigment avec des charges pouvant impliquer la présence de liant. L'utilisation de telles préparations est-elle récurrente sur une même figure ? Sur un même panneau ? Une même salle ? Dans une même grotte ? Voire dans une même région ? Ou la diversité des préparations est-elle un reflet de la diversité stylistique ?

3. Enfin, en ce qui concerne les techniques d'application, on peut chercher à savoir s'il existe un lien entre la nature du pigment et la manière de l'appliquer. Ce point est essentiellement abordé par une observation optique minutieuse de la paroi réalisée par les archéologues. L'analyse des prélèvements peut apporter dans certains cas une réponse à cette problématique (comme la découverte d'un poil de "pinceau").

L'analyse physico-chimique de microprélèvements de pigment permettra de répondre à ce type de problématique stylistique dans le cas de quelques panneaux décorés. Un protocole d'analyse sera mis en place afin d'étudier les prélèvements provenant des grottes :

- de Lascaux (Dordogne), afin d'étudier l'homogénéité de certains panneaux (par exemple, la *Scène du Puits*) et de la grotte entière du point de vue de la préparation de la matière picturale ;
- d'Ekain (Pays Basque, Espagne), afin de savoir comment l'oxyde de manganèse et le charbon de bois ont été utilisés au sein de la même grotte qui présente une homogénéité stylistique et thématique ;
- de Labastide (Hautes-Pyrénées), pour savoir si la grande quantité de concrétions noires à l'intérieur même de la grotte a pu être utilisée par les peintres ;

Introduction

- et de Gargas (Hautes-Pyrénées), pour confirmer l'existence de "pots de peinture" différents impliquant des approvisionnements variés.

Ainsi que des blocs colorés noirs provenant des fouilles :

- de la grotte de Lascaux (Dordogne), dans le but de comprendre si ces blocs pouvaient être des réserves de pigment brut ou préparé et savoir s'il existe un lien entre ces blocs et les peintures pariétales ;
- et de Combe-Saunière (Dordogne), pour étudier des blocs dans un contexte d'habitat, différent des sites décorés et en vue de comprendre l'intérêt d'une telle réserve de blocs.

Une attention plus particulière sera portée aux indices de chauffe éventuels sur les prélèvements provenant de ces divers sites.

Afin de mener l'ensemble de ces recherches, diverses méthodes d'analyse sont choisies en fonction des échelles d'observation nécessaires mais également afin qu'elles soient adaptées à l'étude de matériaux fragiles et précieux comme les prélèvements millimétriques de peintures pariétales. Une démarche spécifique aux sciences des matériaux est appliquée pour l'étude des prélèvements archéologiques, mais également sur des échantillons de référence. Cette démarche permet une caractérisation qualitative à différentes échelles (du mm au nm) grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET), mais également quantitative grâce à l'analyse élémentaire (EDX couplé au MEB et au MET et méthode PIXE). La détermination structurale s'effectue également à différentes échelles : l'ordre à grande distance est obtenu par la diffraction des rayons X (DRX) et l'ordre à courte et moyenne distance par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et plus particulièrement par la méthode XANES (X absorption near edge structure).

Les oxydes de manganèse se trouvent sous des formes allotropiques très variées dans la nature. Les minéraux se distinguent par leur composition chimique, leur structure cristalline et le degré d'oxydation du manganèse (II, III, IV ou mixte). La détermination minéralogique exacte d'un pigment noir constitue déjà une première étape dans la recherche de sa provenance. Il est donc important de pouvoir différencier, à différentes échelles d'observation, les différents oxydes de manganèse. La réalisation d'une base de données, constituée d'échantillons minéralogiques de référence, est nécessaire afin d'établir leurs caractéristiques chimiques, morphologiques et structurales. Une comparaison entre les échantillons archéologiques et les références devrait permettre d'identifier les différents constituants de la matière picturale ainsi que les stigmates laissés au cours de sa fabrication. Connaître la nature cristalline d'un oxyde de manganèse apporte des renseignements sur le mode de formation, donc l'origine géologique, mais permet également de comparer les pigments d'une même grotte pour tester l'homogénéité des figures.

Introduction

Ce travail de recherche débute par un historique des études sur les pigments archéologiques et par une description des connaissances déjà acquises.

Ensuite une description théorique des oxydes de manganèse permettra de connaître leur structure, leur formation géologique, leurs propriétés et leurs transformations lors d'un traitement thermique.

L'ensemble des méthodes de caractérisation sera ensuite détaillé avant d'être appliqué à l'étude du corpus d'échantillons minéralogiques de référence.

La question du chauffage sera largement abordée d'un point de vue expérimental pour les phases cristallines d'oxydes de manganèse. L'évolution de leur composition chimique, de leur structure et de leur morphologie nous permettra de comprendre les mécanismes de réaction lors du traitement thermique et d'identifier un certain nombre de critères caractéristiques distinguant les phases naturelles des phases obtenues par chauffage.

Ensuite, le protocole de caractérisation des échantillons archéologiques sera établi. En complément, une approche expérimentale visant à reconstituer les étapes de préparation et d'utilisation de la matière picturale sera aussi réalisée pour comprendre l'intérêt d'un éventuel traitement. Enfin, l'analyse des prélèvements archéologiques sera effectuée sur l'ensemble des sites évoqués.

L'analyse des pigments préhistoriques : Etat de l'art

Les premières découvertes en art préhistorique, du début du XIX^e siècle, concernent les objets de l'art mobilier. La présence de ceux-ci dans les couches archéologiques bien définies garantit leur authenticité. Cependant il n'en est pas de même pour l'art pariétal. En effet, malgré les témoignages par les nombreux graffitis et signatures trouvés sur les parois de grottes comme Niaux ou Rouffignac (Dordogne), les figures recouvertes sont loin d'être acceptées et reconnues comme un art préhistorique. En 1879, la découverte de la grotte d'Altamira (Espagne) suscite de nombreuses controverses dans toute la communauté scientifique. L'état de fraîcheur des peintures est utilisé comme argument par les partisans d'une peinture moderne qui s'opposent aux partisans d'un art très ancien. Cependant il existe un argument de poids : les animaux représentés sont des espèces aujourd'hui disparues (le mammouth, le rhinocéros) ou qui ne vivent plus en Europe occidentale (le bison, le bœuf musqué). Le débat se poursuit jusqu'à la découverte en 1901 des grottes de Font de Gaume et des Combarelles (Dordogne) puis entraîne la publication en 1902 du "*Mea culpa d'un sceptique*" dans l'*Anthropologie* où Emile Cartailhac reconnaît l'authenticité des peintures d'Altamira. La polémique est alors enterrée et la découverte de nombreuses grottes se multiplie au cours du XX^e siècle.

Actuellement il existe plus de 200 grottes recensées en France et en Espagne (Annexe1). Ces découvertes ont évidemment suscité un grand intérêt dans le milieu scientifique. Les études abordées se construisent dans un premier temps à travers une orientation chronologique et stylistique puis principalement par l'établissement de styles évolutifs aux dépens d'une approche technique. De nombreuses interprétations ont tenté de comprendre la signification de cet art figuratif, particulièrement animalier. L'émotion que procure la contemplation de certaines œuvres paléolithiques sont les premiers stades menant à la compréhension. En effet, l'une des premières explications développées en 1864 par Lartet et Christy évoque l'art pour l'art. Des comparaisons ethnographiques ont permis de considérer les sociétés du Paléolithique comme une société complexe avec une organisation hiérarchique et une culture assimilable au phénomène de "totémisme" [Levi-Strauss, 1962]. André Leroi-Gourhan se refuse au comparatisme ethnographique et considère la grotte comme un univers organisé, il effectue une répartition des thèmes selon une "syntaxe" particulière et distingue les représentations mâles et femelles [Leroi-Gourhan, 1964]. Salomon Reinach, Henri Breuil et le comte Henri Bégouën ont développé l'interprétation de la magie de la chasse et de la fécondité en considérant les représentations comme des scènes et des codes de chasse. D'autres ont encore imaginé qu'il s'agissait de

rites magiques ou d'expression s'apparentant au chamanisme [Clottes, Lewis William, 1996]. L'approche physico-chimique, bien qu'initiée dès la reconnaissance de cet art, n'est pas considérée comme une étude complémentaire permettant une meilleure connaissance de ces sociétés. Elle peut cependant apporter un certain nombre d'informations sur la matière picturale, comme la nature des pigments utilisés. Mais il est également possible d'accéder aux différents modes de préparation ainsi que de déterminer les modes d'application. A partir des années 80, les analyses de matière picturale se multiplient et se généralisent à l'étude d'un grand nombre de sites d'art pariétal. Ces analyses s'appliquent aussi bien à des micro-prélèvements de peinture, à des blocs colorants, à des objets d'art mobilier ou encore à des outils présentant des traces de colorants ayant pu servir à la préparation de la matière picturale. Un apport important de l'analyse concerne également la datation par radiocarbone permettant de confirmer les hypothèses émises à partir d'une étude stylistique. Nous allons voir à travers un historique des recherches réalisées sur la matière picturale préhistorique sous forme de blocs colorants ou de prélèvements de peinture que cette démarche est assez récente. Cet historique sera orienté selon nos problématiques, et plus particulièrement sur l'oxyde de manganèse. Tous les travaux concernant l'analyse physico-chimique de la matière colorante ne sont pas présentés ici. Cet état de l'art ne se veut pas exhaustif mais présente les premières études dans ce domaine ainsi que les recherches marquantes pour le développement de la compréhension des techniques employées par les hommes du Paléolithique supérieur.



Figure 1 : Contour découpé (Enlène, Ariège) © C2RMF, Vigears D.

1. Historique des études sur les pigments archéologiques

1.1 Premières études

Dès la découverte de la grotte d'Altamira en 1879, une observation minutieuse de la paroi tente d'identifier la nature des pigments. Les premières véritables analyses sont réalisées par Henri Moissan (Prix Nobel en Chimie) dès 1902 à la demande de M. Capitan sur les prélèvements de peinture provenant des grottes de La Vache et de Font de Gaume (Dordogne) [Moissan, 1902, 1903]. Il confirme l'utilisation d'hématite pour le rouge et d'oxyde de manganèse pour le noir. La même année, Gérard Courty obtient des résultats similaires à Laugerie Haute (Dordogne) [Courty, 1902]. Un autre chimiste, Louis Franchet, s'est intéressé vers 1925 à l'analyse de diverses ressources minérales disponibles comme sources potentielles de colorants préhistoriques.

1.2. Altamira : présence de nombreux colorants

Il faut attendre 1977 pour que de nouvelles analyses de matière picturale soient entreprises. J. Marti et J.M. Cabrera Garrido s'intéressent à nouveau à l'aspect technique de l'art pariétal à travers l'étude de prélèvements de peinture ainsi que l'analyse des blocs de pigments trouvés dans des fouilles archéologiques provenant de la grotte d'Altamira [Cabrera Garrigo, 1978]. De nombreux minéraux sont identifiés comme pigment permettant d'obtenir de grande variété de couleur (noir, blanc, gris, violet, rouge, rose, marron, jaune), mais également comme charge (argile, quartz, mica, carbonates, morceaux d'os, fragments de coquilles, ...). Une correspondance entre les pigments trouvés au sol et ceux utilisés au plafond est réalisée. Parmi les pigments identifiés par microscopie optique, diffraction des rayons X et analyse élémentaire par spectrographie d'émission, on retrouve de l'oxyde de manganèse, du charbon végétal et animal (poudre d'os, cornes ou dents brûlés) pour le noir ainsi que de l'hématite et de l'oligiste pour le rouge.

1.3. Lascaux

Le premier rapport général sur la nature des minéraux utilisés par les peintres de Lascaux est réalisé par Andrieux (1963), cependant celui-ci n'apporte aucun résultat archéologique.

Dans l'ouvrage Lascaux inconnu, Claude Couraud et Annette Laming – Empereire [1979] présentent les résultats des analyses réalisées sur 158 fragments et une vingtaine de poudres colorantes retrouvés au cours des diverses fouilles effectuées par l'Abbé Glory. A partir de ces résultats, ils tentent de distinguer différentes techniques de fabrication, d'application et posent le problème de l'origine des pigments. Ils situent deux principaux gisements ainsi que d'autres moins importants d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse dans les environs de Lascaux (région d'une trentaine de kilomètres autour de Lascaux). C'est également dans cet ouvrage que l'on précise pour la première fois qu'il peut exister différents minéraux d'oxyde de manganèse et que l'on cherche à les identifier [Couraud, 1979 ; Ballet *et al.*, 1979]. Lors de l'étude de 10 poudres colorées trouvées en fouille, l'équipe de Ballet identifie la présence de goethite, d'hématite ainsi que de romanéchine (oxyde de manganèse contenant du baryum) associés à d'autres minéraux, ajoutés pour jouer un rôle de charge [Ballet *et al.*, 1979]. Cette étude suggère des modes de préparation plus ou moins complexes comme la calcination. La présence de liant est seulement envisagée. En 1983, des comparaisons entre les prélèvements de peinture et les blocs de colorants de Lascaux sont réalisées par Pamela Vandiver, elle montre l'existence d'un broyage et d'un mélange de minéraux et élargit l'étude à d'autres sites en Ariège et à Arcy-sur-Cure (Yonne) [Vandiver, 1983].

1.4. Etudes de blocs colorants

A Laugerie-Basse, Claude Couraud examine diverses matières colorantes sous forme de blocs et identifie différents types de traces d'utilisation [Couraud, 1984-85]. Elles peuvent être issues d'un lustrage, raclage, frottage, modelage, gravure ou encore d'une perforation ou d'entaille. Il généralise cette approche systématique pour l'ensemble des blocs et poudres colorantes étudiés et établit leurs différentes fonctions, techniques et supports artistiques, domestiques, mortuaires ou autres. Ces fonctions se déclinent en divers emplois : la peinture (pariétale ou corporelle), l'application sur supports durs ou sur peau, la préparation des peaux, la conservation des aliments, l'application sur les vêtements, les ossements, *etc.* [Couraud, 1983].

Christina San Juan [1990] recense une partie des collections de blocs colorants provenant du Musée National de Préhistoire des Eyzies. Elle tente une approche globale à la question des colorants préhistoriques en les replaçant dans leur contexte archéologique souvent connu que partiellement. Ces 2000 blocs sont observés afin de détecter d'éventuelles traces d'utilisation, et sont classés par couleur et certains font l'objet d'analyse plus précise (comme la diffraction des rayons X), mais aucun résultat n'a été publié.

A Arcy-sur-Cure, 23 kg de pigment sous forme de blocs présentant des traces de lustrage, frottage, raclage ont été extraits lors des fouilles réalisées dans les trois grottes du Bison, du Lagopède et principalement du Renne. Ceux-ci proviennent des niveaux moustériens et de tout le Paléolithique supérieur. La nature de ces pigments est variable, mais l'on retrouve majoritairement de l'hématite pour le rouge, de la maghémite et de l'oxyde de manganèse pour le noir. D'autres minéraux ont été également rencontrés comme l'albite (feldspath sodique aluminosilicate de sodium triclinique) et du graphite [Couraud, 1991].

1.5. Notion de recette

Au cours de ces diverses études, une approche moins globale de la matière picturale est réalisée. Les scientifiques tentent de faire des rapprochements entre les différents modes de préparation pour une région donnée par exemple, ou simplement sur un ensemble de grottes. On peut citer en effet les travaux effectués à partir de prélèvements provenant de la grotte de Niaux (Ariège). En 1982, du charbon de bois provenant de résineux (genévrier) est identifié dans quatre échantillons de peintures du *Salon noir* [Brunet *et al.*, 1982]. Quelques années plus tard, une étude de plus large ampleur est entamée sur l'ensemble des figures rouges et noires ainsi que sur les signes claviformes [Clottes, Menu, Walter, 1990]. La caractérisation des pigments permet d'identifier de l'hématite et de l'oxyde de manganèse et dans quelques rares cas du charbon de bois comme dans Le Réseau Clastres (Figure 2). Cependant, la présence conjointe d'oxyde de manganèse et de charbon a été observée dans le cas des peintures les plus récentes du *Salon noir*, attestant un dessin sous-jacent au fusain. Mais c'est surtout la détermination de véritables recettes qui fut le point novateur. Trois familles de charge furent trouvées :

- Recette F- feldspaths potassiques ((K, Na), [Si₃AlO₈]). Ces feldspaths potassiques se retrouvent dans la composition sous la forme de "grains ovales avec souvent des cassures anguleuses". La forme la plus fréquente est l'orthose, minéral pouvant avoir différentes couleurs (blanc, translucide, rose, vert, ...).

Etat de l'art

- **Recette B**- feldspaths potassiques et biotite ($K (Mg, Fe)_3 [Si_3, AlO_{10} (OH, F)_2]$). Ces deux minéraux sont des éléments de dégradation du granite, l'un et l'autre peuvent exister individuellement, en particulier la biotite (variété de mica noir sous forme de plaquettes d'environ 10 μm de longueur) en dépôt dans les sédiments. Cette morphologie confère un bon pouvoir couvrant et une meilleure adhésion à la préparation évitant la formation de fissures après séchage et donne un aspect micacé à la peinture.

- **Recette T**- talc ($Mg_3 [Si_4O_{10} (OH, F)_2]$). Minéral blanc très tendre, dont de nombreux gisements sont présents en Ariège.



Figure 2 : Belette (Niaux, Réseau Clastres), © Clottes J.

Il a été montré que ces recettes pouvaient fournir un critère chronologique par l'étude conjointe de l'art mobilier et de l'art pariétal, qui permettrait de comprendre la succession des techniques. Ces mêmes recettes ont été identifiées dans les prélèvements de peinture provenant d'autres grottes ariégeoises, comme à Fontanet (recette B) et aux Trois Frères (recette T). La présence de la recette B (sans feldspaths) a même été attestée sur les objets d'art mobilier de la grotte de La Vache. Le même mélange (biotite et pigment) est identifié de manière homogène dans des prélèvements de peinture réalisée sur du mobilier osseux [Buisson *et al*, 1989].

Depuis le début de ces études approfondies, un certain nombre d'autres charges ont été mises en évidence. Cependant, l'utilisation de "recette" semble peu répandue. Ces charges ne présentent pas de caractéristique géographique particulière, il s'agit de calcite, d'argile, de quartz pour les minéraux, mais il existe aussi de l'os broyé.

L'analyse des pigments et l'examen microscopique des mains négatives et de quelques figures animales de la grotte de Gargas (Hautes-Pyrénées) ont révélé l'existence de plusieurs types de pigment et de préparation. En effet, dans la salle d'entrée, les figures sont réalisées avec de l'oxyde de manganèse sans additif et d'une grande pureté. Deux types d'oxyde ont

été identifiés avec ou sans baryum, mais sans préciser la nature exacte des minéraux. Au contraire, dans le *Sanctuaire des mains*, il s'agit de charbon de bois finement broyé qui a été projeté par soufflage. Enfin dans la grotte supérieure, les bouquetins noirs présentent un mélange d'oxyde de manganèse et d'argile avec des traces de baryum et de fer. Cette diversité atteste d'une organisation complexe de la grotte de Gargas [Clot *et al.*, 1995]. Lors de cette étude, la notion de "pot de peinture" a été définie comme étant une matière picturale spécifique d'un temps donné, caractérisée par la nature du pigment, sa texture, sa morphologie et ses impuretés.

Plus récemment, une étude globale sur la couleur a été réalisée à la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne) à travers l'analyse d'objets trouvés au sol et de prélèvements des parois [Baffier *et al.*, 1999]. Les pigments noirs ont été identifiés comme étant du charbon de bois sans préparation particulière, et le pigment rouge à base d'hématite naturelle a permis d'obtenir quatre "pots de peinture" différents déterminés par la morphologie de l'hématite. Des liens ont pu être réalisés entre les objets et les représentations à partir de ces différentes préparations, des corrélations entre les figures ont également été réalisées. Des fragments d'os ont été identifiés par microscopie électronique à balayage pour environ un échantillon sur deux, cette présence pouvant s'expliquer par le mode de fabrication ou de dépôt avec un outil en os.

1.6. Etude du liant

Une analyse par couplage chromatographie-spectrométrie de masse a permis de détecter la présence d'un liant organique d'origine végétale dans plusieurs prélèvements de matière picturale provenant de la grotte de Fontanet [Pepe *et al.*, 1991]. Ce type d'étude est très peu répandu car la méthode présente des limites dues aux éventuelles pollutions. Cependant, à la parution de cet article, des critiques ont été émises remettant en cause la validité des résultats [Petit *et al.*, 1991 ; Regert, 1996].

L'utilisation de la chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) a également été appliquée à l'étude de matière picturale provenant du Texas (Big Bend), mais n'a pas révélé la présence d'un quelconque liant organique [Edwards *et al.*, 1999].

Par contre, la présence de liant organique dans une peinture rouge de la région du Lower Pecos a permis de fournir une datation C^{14} (3865 ± 100 BP) grâce à un protocole adapté [Russ J. *et al.*, 1990].

La question de l'utilisation de liants organiques dans les peintures paléolithiques n'est donc toujours pas résolue. Des expérimentations ont montré par ailleurs que la présence de liants

organiques ne permettait pas une bonne conservation et rendait les peintures très sensibles aux problèmes de moisissures [Couraud, 1988].

1.7 Les pigments rouges et le traitement thermique

Concernant le traitement thermique, les archéologues ont élaboré de nombreuses hypothèses, en particulier à partir des fouilles réalisées à Arcy-sur-Cure. André Leroi-Gourhan (1961) interprète dans ce sens la découverte de plusieurs petits foyers recouverts de colorants aux teintes variant entre le jaune et le rouge violacé dans les niveaux châtelperroniens de la grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne). Il considère alors que cette pratique était connue des hommes préhistoriques. En effet, il est possible de transformer de l'oxyde de fer jaune appelé goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) rouge par calcination entre 250 et 300°C, donc par déshydratation. A température plus élevée, le rouge devient plus sombre jusqu'à violacé.

Pour confirmer l'utilisation d'un traitement thermique pour les pigments rouges, Marie-Pierre Pomiès a étudié les caractéristiques d'une hématite obtenue par déshydratation de goethite synthétique [Pomiès, 1997]. A partir de la présence de pores dans les cristaux d'hématite, il a été possible de distinguer les matières obtenues par chauffage dans les prélèvements archéologiques provenant de divers sites. Dans la grotte abri de Troubat (Abri du Moulin, site d'habitat, Hautes Pyrénées), 26% des blocs colorés rouges présentaient des stigmates incontestables de chauffe [Pomiès *et al.*, 1999]. Deux échantillons rouges chauffés ont été identifiés sur le site des Peyrugues (Abri sous roche, site d'habitat, Lot). Dans la grotte de Lascaux (Dordogne) ainsi que dans la Grande grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne), aucune trace de chauffe n'a été mise en évidence, il s'agit de matériau naturel [Pomiès *et al.*, 2000 ; Baffier *et al.*, 1999]. Enfin à Enlène (Ariège), les cristaux de goethite sont partiellement transformés en hématite, ce qui ne permet pas de conclure à un chauffage intentionnel.

1.8. Caractérisation précise de la nature des oxydes de Mn

C'est à partir de la publication des analyses des matières colorantes de Lascaux en 1979, que la minéralogie des oxydes de manganèse utilisés comme pigment tente d'être résolue. En effet, l'équipe de Ballet ne se contente pas de dire qu'il s'agit d'oxyde de manganèse avec ses traces spécifiques, mais identifie grâce à la diffraction des rayons X, la nature exacte du minéral dans le cas d'un bloc colorant : de la romanéchine [Ballet *et al.*, 1979]. Ensuite, en 1992, à Lascaux, Jean Vouvé présente l'étude de trois nouveaux blocs noirs retrouvés fossilisés et protégés par une épaisse couche de calcite blanche. Deux des crayons sont décrits comme étant du wad, de faible densité et d'aspect subéreux (aspect du liège). Ce minéral sans composition chimique fixe est considéré comme rare à l'affleurement dans la région de Lascaux. La diffraction des rayons X de ce wad présente les raies caractéristiques de la pyrolusite (MnO_2), de la psilomélane ($Ba_xMn_5O_{10}$) et de l'anatase (TiO_2) [Vouvé *et al.*, 1992]. Mais nous pouvons émettre des critiques sur les résultats obtenus. En effet, les bandes de réflexion principales correspondent aussi bien à celles de la hollandite, de la cryptomélane ou encore à celles des phyllo-manganates. La présence de pyrolusite peut également être remise en cause, en effet, les valeurs des réflexions principales ne sont pas en accord avec celles de la fiche JCPDS 24-735, correspondant à la pyrolusite tétragonale. La dénomination de wad implique un minerai dans lequel une grande variété d'oxydes de manganèse peut être en mélange et de caractérisation difficile.

Toujours en ce qui concerne les études menées à Lascaux, il faut citer les travaux réalisés au laboratoire de Recherche des Musées de France sur les blocs noirs, par France Dalle [1998] et sur quelques prélèvements de peinture pariétale par Sébastien Baujard [2000]. Ces études mettent en évidence la présence de plusieurs minéraux d'oxydes de manganèse dans les "crayons" tels que la pyrolusite, la romanéchine, la todorokite, la hollandite et la cryptomélane. Ceux-ci sont trouvés seuls ou en mélange ainsi que dans des mélanges intentionnels avec des minéraux utilisés comme charge (calcite, quartz, etc.). Cependant des phases mal cristallisées contenant du baryum n'ont pu être identifiées par diffraction des rayons X. En ce qui concerne les prélèvements de peinture, trois oxydes différents ont été caractérisés grâce à la microscopie électronique en transmission : la pyrolusite, la romanéchine et la todorokite. On remarque une bonne analogie entre la nature des pigments sous forme de bloc et ceux utilisés pour les représentations. Ces résultats seront repris et interprétés dans la partie consacrée à l'étude des noirs de Lascaux (Chapitre IV, §3.1).

D'autres études ont été menées sur certaines grottes du Quercy (Les Fieux, Les Merveilles, Pergouset et Pech Merle) par Michel Lorblanchet. Les premières identifications ont été réalisées en 1988 en microscopie électronique à balayage ainsi que par diffraction des rayons X sur un échantillon de Cougnac et un de Marcenac. Le premier est constitué de charbon de bois avec beaucoup de calcite et le second par un oxyde de manganèse contenant du baryum, la psilomélane et par un oxyde de type vernadite ($\text{MnO}(\text{OH})_2$), très proche de la pyrolusite [Lorblanchet *et al.*, 1988].

Des identifications plus récentes des minéraux constitutifs de la matière picturale ont également été réalisées par spectrométrie Raman. Cette méthode structurale permet, entre autre, de caractériser l'oxyde de manganèse malgré la forte opacité de celui-ci et de le distinguer du charbon de bois, de l'os brûlé ou du carbone amorphe. Une phase de bixbyite Mn_2O_3 a ainsi été mise en évidence sur un prélèvement de la grotte de Pergouset (St Gery, Lot). L'analyse des prélèvements provenant de la grotte des Merveilles (Rocamadour, Lot) suggère également la présence de bixbyite [Smith *et al.*, 1999 ; Lorblanchet, 2001]. Ce minéral à l'état naturel contient un fort pourcentage de fer et est considéré comme une phase naturellement rare d'un point de vue géologique. Cependant, il peut être obtenu par chauffage de minéraux plus communs comme la manganite ou la pyrolusite (exempt de fer). C'est la première fois que l'on évoque la possibilité de chauffage des oxydes de manganèse. Il faut cependant rester prudent quant à la détermination de cette phase. En effet, malgré les précautions prises avec la puissance du laser du Raman (Ar^+ à 514.5nm, 30mW, utilisation de filtres et d'objectifs adaptés) et l'immersion de l'échantillon dans une microquantité d'eau, une dégradation de l'oxyde de manganèse initial a pu être obtenue par le laser lui-même. Une analyse élémentaire permettrait de lever l'incertitude quant à la provenance naturelle attestée par la présence de fer. Une analyse structurale par diffraction des rayons X ou d'électrons pourrait éventuellement confirmer ou infirmer cette détermination.

D'autres études utilisant la microscopie Raman ont été menées par H.G.M. Edwards sur différents sites étrangers (Lower Pecos et Big Bend au Texas et Catamarca en Argentine) [Edwards *et al.*, 1998, 1999, 2000]. En ce qui concerne les pigments noirs, divers matériaux ont pu être mis en évidence : le graphite, le charbon d'os (caractérisé par une bande à 961 cm^{-1} typique du groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$), la suie ou noir de lampe et enfin de la pyrolusite (620 et 670 cm^{-1}). La nature de ce dernier a été confirmée par diffraction des rayons X. Des oxydes de manganèse au calcium (CaMn_3O_7 , $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$) ont également été détectés sur le

site de Big Bend, suggérant une réaction de dégradation entre le substrat et le pigment d'origine.

L'hypothèse de chauffage des oxydes de manganèse est reprise dans l'étude des pigments noirs de la *Frise Noire* de la grotte de Pech Merle (Cabrerets, Lot) [Guineau *et al.*, 2001]. Plusieurs procédés analytiques sont mis en œuvre pour caractériser au mieux les pigments noirs (spectrométrie d'absorption visible et colorimétrie ; activation neutronique ; analyse X dispersive en énergie ; diffraction des rayons X ; Raman). Des échantillons ont été prélevés sur les figures de la *Frise Noire* et des références ont été ramassées à l'intérieur même de la grotte, dans des dépôts noirs de la grotte de Cougnac et dans une ancienne carrière près de Cadouin (deux sites à proximité de Pech Merle). La diffraction des rayons X permet d'identifier la présence de hollandite et éventuellement celle de romanéchite dans les prélèvements de la *Frise Noire*, en mélange avec beaucoup de calcite. Elle détermine également l'existence d'un oxyde hydraté $\text{Al}_5\text{Mn}_{13}\text{O}_{28} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dans les échantillons du sol de Pech Merle et de Cougnac. Le diffractogramme présente pourtant des bandes de trop faible intensité pour pouvoir conclure. De plus, cet oxyde non référencé par les minéralogistes est considéré comme étant du wad par les auteurs, bien que le wad n'aie pas de composition chimique définie et soit un mélange de différents oxydes. Les auteurs tentent de montrer que cet oxyde hydraté a pu être chauffé pour former de la hollandite. Ils constatent que chauffé à 120°C, l'oxyde de manganèse contenant de l'aluminium se transforme en oxyde de manganèse au baryum et au fer (hollandite) très bien cristallisé. Il est vrai que la hollandite peut être obtenue par chauffage de la romanéchite, dont la composition chimique est très proche, à partir de 550°C [Fleischer, Richmond, 1943 ; Wadsley, 1950]. Un oxyde mal cristallisé et de composition chimique différente peut-il réellement conduire à la formation d'un tel oxyde à si basse température ? Une étude structurale fine ne pourrait-elle pas permettre de vérifier cette observation ?

L'étude par spectrocolorimétrie leur permet également de distinguer les noirs à base de charbon de bois et ceux à base d'oxyde de manganèse. Des mesures *in situ* ont été réalisées sur les figures de la *Frise Noire* et par comparaison avec des noirs de référence, il ressort que les pigments sont un mélange d'oxyde de manganèse et de charbon de bois. Cette hypothèse semble être en concordance avec les mesures Raman, pour trois échantillons sur six. La spectrométrie Raman permet de mettre en évidence la présence de charbon par l'identification des raies du carbone (1350, 1580 cm^{-1}), mais le spectre publié ne présente aucune bande caractéristique de l'oxyde de manganèse. Le choix d'échantillons d'oxydes de manganèse de référence provenant uniquement de l'intérieur des grottes est plutôt restrictif,

car il s'agit souvent d'oxyde mal cristallisé mélangé à des dépôts argileux, possédant des gammes de couleur plutôt brune. Il existe une grande variété de couleur d'oxyde de manganèse dans la nature : gris d'aspect métallique, noir intense ou encore brun. De plus, il n'a pas été envisagé que ce pigment a pu être mélangé avec une charge pouvant légèrement modifier sa couleur. On constate par l'analyse de la composition chimique, que la teneur en MnO_2 des prélèvements de sol ne dépasse pas les 60% et pour les prélèvements de peinture, elle n'excède pas les 10%. Des traces de MnO_2 ont par ailleurs été détectées dans les échantillons de charbon. Cette simple remarque permet de mettre en évidence la difficulté que présente les comparaisons de colorimétrie. De plus, malgré les précautions prises lors des mesures *in situ*, il faut préciser que même avec une aire de mesure de 2 mm^2 , il semble difficile de s'affranchir de la non-homogénéité de surface surtout en grotte. L'aspect de surface est en effet un facteur limitant, la nature de la paroi doit être prise en compte ainsi que les éventuels dépôts de calcite pouvant avoir un effet de vernis. Cette méthode est donc difficilement exploitable seule, elle doit être utilisée avec précautions et nécessite des confirmations par d'autres méthodes.

La présence de carbone en grande quantité avec l'oxyde de manganèse permet aux auteurs de conclure à un mélange intentionnel, alors que la présence de traces suggère que le pigment a été brûlé. Il faut cependant rester prudent quant aux conclusions concernant le chauffage, que ce soit à partir des quantités de charbon ou bien des tests de chauffage de matière première potentielle. Une telle hypothèse nécessite une méthodologie rigoureuse et une étude plus générale pour connaître les transformations de l'ensemble des oxydes de manganèse.

Ces différentes études sont récapitulées dans le Tableau 1.

Nom de la grotte (Localisation)	Nature des phases identifiées	Présence de charbon de bois ?	Méthodes employées	Références
Lascaux (Dordogne, France)	- Pyrolusite	Non	DRX	Couraud, 1979
	- Romanéchine		DRX	Ballet <i>et al.</i> , 1979
Blocs colorants	- Wad (pyrolusite, psilomélane)	Non	DRX	Vouvé <i>et al.</i> , 1992
	- Pyrolusite, romanéchine, todorokite, hollandite, cryptomélane		DRX, MET	Dalle, 1998
Lascaux Prélèvements de peinture	Pyrolusite, romanéchine, todorokite	Non	MET	Baujard, 2000
Marsenac (Gourdon, Lot)	Psilomélane Vernadite (MnO(OH) ₂)	-	MEB-EDS DRX	Lorblanchet <i>et al.</i> , 1988
Pergouset (St Gery, Lot)	Bixbyite Mn ₂ O ₃	Oui	Raman	Smith <i>et al.</i> , 1999 Lorblanchet, 2001
Les Merveilles (Rocamadour, Lot)	Bixbyite Mn ₂ O ₃ ou oxydes de Mn(III)?	Non	Raman	Smith <i>et al.</i> , 1999
Big Bend (Texas, USA)	Pyrolusite + oxydes de Mn au Ca (CaMn ₃ O ₇ , Ca ₂ Mn ₃ O ₈)	Charbon d'os, suie, graphite	Raman DRX	Edwards, 1999, 2000
Pech Merle (Cabrerets, Lot)	Hollandite, romanéchine, Al ₅ Mn ₁₃ O ₂₈ , 8H ₂ O	Oui	Raman, DRX, colorimétrie	Guineau <i>et al.</i> , 2001

Tableau 1 : Synthèse des analyses concernant la caractérisation des oxydes de manganèse dans différents sites d'art pariétal.

L'ensemble des résultats présentés ici n'est pas exhaustif, seuls les plus pertinents ont été retenus ainsi que les analyses les plus novatrices. Cependant, il est possible d'évaluer l'étendue des connaissances dans le domaine de l'analyse de la matière picturale.

2. Une meilleure compréhension archéologique des pigments préhistoriques

Nous allons voir à travers divers exemples quel a été l'apport des analyses physico-chimiques à la meilleure compréhension archéologique des pigments utilisés pour l'art pariétal. Ces exemples pourront nous permettre de mieux comprendre toutes les étapes de la chaîne opératoire conduisant à la réalisation des peintures en passant par l'approvisionnement, la préparation et enfin le mode d'application.

La maîtrise de l'approvisionnement peut être jugée à partir de la présence des gisements des différentes matières premières et de leurs éventuelles traces d'exploitation. Ces gisements peuvent être présents dans la grotte elle-même (Pech Merle, Cougnac pour l'oxyde de manganèse) ou dans les environs (talc et feldspaths de l'Ariège, pigments jaunes, rouges ou noirs en Dordogne).

Certains objets témoignent également des étapes importantes de la réalisation des peintures, comme ceux retrouvés dans les fouilles. Des "crayons" ont été utilisés dans la grotte de Lascaux, ainsi que des broyeurs, des galets creusés de cupules ayant pu servir de pots de peinture. Des molettes, des "palettes" et des fragments de calcaire présentant tous des traces de couleur ont été retrouvés dans des grottes comme La Vache, Enlène ou Laugerie Haute. Mais ces outils ne sont pas présents de manière systématique dans les sites décorés, ce qui suppose une préparation de la peinture éventuellement à l'extérieur de ces "sanctuaires". Il a été possible grâce à l'analyse de certains pigments de faire le lien entre des lieux d'habitats et certains sites pariétaux. C'est le cas entre les grottes de la Vache et de Niaux. La Vache présente de nombreux indices d'une importante activité autour de la matière colorée. Celle-ci a pu être transportée facilement jusqu'à Niaux (quelques centaines de mètres à vol d'oiseau) afin de réaliser les peintures [Menu *et al.*, 1993]. A Arcy-sur-Cure, le lieu de préparation (grotte du Renne) se situe à proximité du lieu de réalisation (la Grande Grotte). La présence d'ocre rouge dans les différentes couches de la grotte du Renne atteste d'une activité autour des pigments. A Lascaux, un certain nombre de blocs colorés présents sur le sol laisse supposer que le lieu de préparation coexistait avec celui de l'application. A partir de l'étude d'un ensemble de sites à proximité les uns des autres, on peut tenter d'estimer l'extension géographique d'un "atelier" et de sa culture. Par ailleurs, sur un même site, plusieurs groupes ont pu travailler à des périodes différentes, l'évolution des techniques permet de suggérer des repères chronologiques. A partir d'observations croisées entre l'art mobilier et l'art pariétal dans plusieurs grottes ariégeoises, telle que Niaux, ainsi qu'à partir de l'étude stylistique des représentations, une chronologie des recettes a été envisagée, la recette F étant la plus ancienne et la B correspondant au Magdalénien récent [Clottes *et al.*, 1996].

La détermination de ces recettes et la variété des modes de préparation mettent en avant les différents degrés techniques atteints par ces cultures. Ces degrés ne dépendent pas uniquement de l'ancienneté des groupes ou des cultures, en effet pour une période magdalénienne on observe aussi bien l'élaboration de peinture complexe comme à Lascaux ou à Niaux et l'utilisation de matériau brut toujours à Lascaux mais aussi à Arcy-sur-Cure (Yonne) [Baffier *et al.*, 1999]. Les recettes sont souvent conditionnées par la présence de minéraux spécifiques dans la région (talc, feldspaths, biotite de l'Ariège) et peuvent évoluer en fonction du temps.

Cette notion de recette a été reprise pour d'autres études comme celle réalisée sur les matières picturales de blocs peints de la cave de Taillebourg sur le site du Roc aux sorciers (Angles-sur-l'Anglin, Vienne). Une recette est attestée dès lors qu'il y a modification des pigments en vue d'obtenir une matière picturale spécifique, par ajout de charge ou encore d'un liant. L'ajout volontaire d'argile de manière systématique confirme l'existence d'une recette de fabrication spécifique. Une confrontation est nécessaire entre les pigments utilisés bruts et ceux ayant subi une préparation. Différentes impuretés associées à l'argile permettent de caractériser différents "pots de peinture" et mettent en évidence différents temps de réalisation. Des similitudes de composition ont été révélées entre les différents blocs étudiés [Auzanne *et al.*, 2002 ; Auzanne, 2001].

Nous avons vu précédemment que l'étude des matières picturales utilisées pour la réalisation des mains de Gargas avait permis d'introduire la notion de "pot de peinture", caractéristique d'un temps donné et donc d'accéder à une notion de temps court. En effet, rappelons que les mains négatives ont été réalisées avec différentes couleurs (rouge, noire et blanche), selon différentes préparations (avec ou sans charge) et selon divers modes d'application (par projection ou par tamponnage). Les analyses de la composition chimique ont mis en évidence l'existence d'un "pot de peinture" différent pour chaque main ou paire de mains [Clot *et al.*, 1995 ; Menu and Walter, 1996].

Malgré la faible quantité de sites étudiés, l'ensemble des études sur les pigments rouges nous permet de faire le constat que le chauffage était connu par les hommes préhistoriques mais apparemment non exploité pour la réalisation de matière picturale. Les hommes du Paléolithique ont utilisé de l'hématite chauffée peut-être pour ses propriétés prophylactiques et pour les rites funéraires, mais ils ont préféré l'emploi de matériau naturel pour réaliser des peintures. D'autres analyses de prélèvements de peinture semblent nécessaires pour permettre de confirmer cette conclusion.

3. Evolution de l'utilisation de l'oxyde de Mn comme pigment au cours des millénaires

3.1. Les oxydes de manganèse présents dès le moustérien

La plus ancienne détermination de l'utilisation de l'oxyde de manganèse date du Moustérien (Paléolithique moyen) dans le Périgord. De nombreux blocs colorants à base d'oxyde de manganèse ont été trouvés lors de fouilles dans différentes couches caractéristiques du Moustérien et plus particulièrement dans les couches de tradition acheuléenne. Une grande quantité de ce colorant a été signalée dès 1912 au Pech de l'Azé par Capitan et Peyrony. Cependant, durant le Paléolithique moyen, alors que l'utilisation de colorants rouges à base d'oxyde de fer est attestée dans l'ensemble de l'Europe, la forte présence d'oxyde de manganèse est très limitée à la France [Groenen, 1991].

Des fouilles dans de nombreux sites ont révélé de l'oxyde de manganèse dans différentes couches du Moustérien comme à Caminade, à Combe Grenal, au Pech de l'Azé et au site éponyme le Moustier. Les colorants apparaissent dans le Moustérien de type Ferrassie, se développent dans le Moustérien de type Quina et se multiplient dans le Moustérien de tradition acheuléenne, les datations s'étalent entre 55000 et 38000 ans [Demars, 1992].

Dans le Moustérien, l'oxyde de manganèse a été trouvé sous différentes formes, en particulier des blocs bruts ou possédant des traces d'utilisation de taille et d'aspect très variable, mais des fragments, des molettes en grès portant des traces de manganèse (Pech de l'Azé) sont également identifiés [de Sonneville-Bordes, 1969]. Les traces d'utilisation sont diverses : frottement, stries légères ou profondes, raclage, appointés en crayon, surface polie... François Bordes constate que les surfaces polies peuvent être obtenues par un frottement doux contre la peau, l'hypothèse de peinture corporelle a déjà été évoquée par M.D. Peyrony [Bordes, 1952]. Cependant ces traces d'utilisation ne sont pas associées à des fonctions précises des blocs, celles-ci restent hypothétiques (préoccupations spirituelles ?) [de Sonneville-Bordes, 1969].

Cette forte proportion de blocs noirs par rapport aux rouges est vérifiée pour la région de Dordogne sur la période étudiée. Ces données sont pourtant à utiliser avec précaution. En effet, la détermination de la nature de ces blocs a été réalisée uniquement à partir d'observation macroscopique. Il semble qu'aucune analyse physico-chimique ne soit présentée dans la littérature. De plus, à la suite des fouilles plus anciennes, un certain

nombre de blocs ont souvent perdu leur contexte archéologique, ce qui rend la compréhension de l'organisation d'un gisement plus complexe.

3.2. Les oxydes de manganèse présents au Paléolithique supérieur

Au travers des analyses déjà évoquées, nous avons pu constater que l'oxyde de manganèse était toujours présent au Paléolithique supérieur et surtout pour la réalisation de peinture pariétale. Cependant, les proportions avec le rouge semblent être inversées par rapport au Paléolithique moyen (de 80% de noir à environ 50%). En effet, l'oxyde de fer est présent dans toutes les couches, du Châtelperronien au Magdalénien, et parfois dans des quantités importantes (plusieurs kilogrammes de blocs). Il est possible que dans certaines fouilles anciennes, l'oxyde de manganèse n'ait été identifié, étant donné sa couleur sombre.

Marc Groenen évoque la découverte de morceaux de colorants perforés en oligiste ou en oxyde de manganèse pouvant attester d'une fonction de pendentif, ainsi que des poudres conservées dans des petits flacons en canon de renne ou en os d'oiseau [Groenen, 1997]. Ce genre de découverte peut évoquer diverses utilisations autres que la peinture largement présente.

L'étude de 2000 blocs colorants provenant du musée des Eyzies permet d'avoir une tendance générale de l'utilisation de l'oxyde de manganèse. On peut distinguer les blocs bruts des blocs utilisés. Aucun bloc ne présente de trace d'utilisation entre le Périgordien inférieur et le Périgordien supérieur, alors que l'on retrouve 2 blocs utilisés sur 14 noirs pour le Solutréen et 3 blocs sur 8 pour le Magdalénien. On remarque que les blocs bruts sont majoritaires quelle que soit la période considérée. L'étude de ces blocs montre également un fort pourcentage de rouge par rapport au noir (supérieur à 60% quelle que soit la période concernée et jusqu'à 98% pour l'Aurignacien). Ces interprétations ont été réalisées à partir des données non exhaustives de Christina San Juan [San Juan, 1990]. Ces proportions ne correspondent pas à celles déterminées à partir des blocs colorants mis au jour lors des fouilles de l'Abbé Glory dans la grotte de Lascaux. En effet, on peut dénombrer 105 blocs noirs pour 24 rouges, 26 jaunes et 3 blancs. De plus, cette tendance ne reflète pas celle observée pour les peintures pariétales, qui semble correspondre à une utilisation égale du noir et du rouge. Il faut cependant tenir compte du fait que l'utilisation de pigment rouge n'est pas limitée à son utilisation artistique, ce qui peut largement modifier les proportions d'une couleur par rapport à l'autre. Il est très difficile de donner des proportions précises, car celles-ci varient d'une grotte à l'autre, d'une région à l'autre et bien sûr d'une période à l'autre. Pourtant, Marc Groenen cite les proportions calculées par

Geoffroy en 1974 pour l'ensemble des peintures de France et d'Espagne : 43,7% pour l'hématite et 48% pour l'oxyde de manganèse. Depuis, de nombreuses grottes ont été découvertes pouvant très largement modifier ces proportions (Chauvet, Cosquer, ...). A travers cette littérature, il semble que le charbon de bois ait été peu utilisé comme pigment noir pour l'ensemble des peintures du Paléolithique.

3.3. Utilisation plus contemporaine

L'utilisation d'oxyde de manganèse en tant que pigment après son apogée au Paléolithique supérieur paraît beaucoup plus restreinte. Il semble que l'oxyde de manganèse ait perdu de son intérêt aux yeux des hommes au cours des siècles. La littérature n'est pas abondante dans ce domaine, soit par faute d'intérêt, soit par reflet de la réalité. Il faudra attendre les poteries étrusques, pour voir évoquer des décors à base d'hématite (Fe_2O_3) et de pyrolusite (MnO_2) [Schweizer et Rinuy, 1982]. L'article indique que le décor a été réalisé avant cuisson, celle-ci ayant conduit à la formation d'un oxyde mixte fer-manganèse : la jacobsite (MnFe_2O_4). Une phase de bixbyite (Mn_2O_3) issue de la chauffe de la pyrolusite a également été identifiée.

Ensuite, l'utilisation d'oxyde de manganèse est signalée comme pigments bruns et noirs dans les poteries pré-romanes (7^{ème} à 4^{ème} siècle av. JC). Ces poteries ont été découvertes sur le site de Canosa en Italie [Sabbatini *et al.*, 2000].

Il faut attendre le 19^{ème} siècle pour retrouver la présence de ceux-ci dans une collection de pigment d'un artiste suisse, Arnold Böcklin [Richter et Härling, 1974]. Cette perte d'intérêt pour l'oxyde de manganèse est dûe à la suprématie du noir de carbone de fabrication industrielle.

Première partie :
Les oxydes de manganèse : description,
formation géologique, propriétés et
transformations sous traitement
thermique

I. Les oxydes de manganèse : description, formation géologique, propriétés et transformations sous traitement thermique

L'homme préhistorique a été amené à utiliser l'oxyde de manganèse comme pigment en raison de sa couleur noire inhabituelle dans la nature, mais il a également pu être attiré par son éclat submétallique (pour certains oxydes bien cristallisés comme la manganite ou la pyrolusite). Ce choix a été renforcé par le côté tachant de ces minéraux lié à leur fort pouvoir colorant, notion abordée plus tard d'un point de vue expérimental. L'exploitation de ce matériau a été facilitée par sa présence sous la forme de gisements de taille significative et facile d'exploitation (par exemple : des couches sédimentaires ou des filons très puissants et leurs éboulis). Pour comprendre pourquoi les hommes du Paléolithique ont exploité ce matériau, il est nécessaire de connaître les différentes variétés d'oxyde de manganèse et de savoir ce qui les distingue : leur composition chimique, leur structure, leurs conditions de formation et leurs propriétés. En vue de répondre à la question des archéologues concernant le chauffage, il est important de connaître les modifications subies par les oxydes de manganèse sous l'influence d'un traitement thermique.

Une première approche bibliographique permet d'appréhender ces différents points et de comprendre la complexité de ce matériau. Une description détaillée de sa structure est également essentielle afin de prévoir les effets de certaines actions anthropiques, comme le chauffage.

I.1. Généralités et utilisation actuelle de l'oxyde de manganèse

Le manganèse est un élément chimique réactif, présent majoritairement sous forme ionique Mn^{2+} très mobile, ou sous forme oxydée (trivalent et tétravalent, mais les degrés pentavalent, hexavalent et heptavalent existent aussi). La teneur moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0,12% (en masse). Dans les minerais, il est souvent associé au fer. Ces deux éléments ayant une structure électronique très proche dans les géomatériaux (essentiellement divalent et trivalent), ils ont des propriétés chimiques similaires. Les oxydes de manganèse, composés stables, sont des minéraux noirs assez communs sur terre.

I. Les oxydes de manganèse

Le manganèse se présente sous différents minerais : sous forme d'oxyde ou oxyhydroxyde (pyrolusite MnO_2 , hausmannite Mn_3O_4 , manganite $MnOOH$, ...), sous forme de carbonate (rhodocrosite, $MnCO_3$) ou encore de silicate (rhodonite $MnSiO_3$, braunite Mn_7SiO_{12}). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique.

Les principaux pays producteurs et exportateurs de minerais de manganèse sont l'Afrique du Sud (régions de Postmasburg et de Kuruman-Kalahari), la Chine, l'Ukraine, le Gabon (Moanda), l'Australie (Groote Eylandt) et le Brésil (Carajas, en Amazonie). La France est un important producteur d'alliages ferromanganèses, elle n'exploite pas de minerais (bien qu'il existe d'importantes réserves en Nouvelle Calédonie) mais en importe surtout du Gabon. Notons aussi les importantes réserves non exploitées de manganèse dans les nodules polymétalliques dans les océans Indien et Pacifique.

Les minerais dits métallurgiques, de teneurs dépassant les 35% de Mn, sont destinés à la fabrication d'alliages. Les minerais de manganèse sont directement utilisés en sidérurgie pour l'élaboration de produits réfractaires ou dans le cas de la pyrolusite de piles sèches.

Des oxydes naturels, est tiré le métal très employé de nos jours, il est le 4^{ème} métal le plus utilisé dans le monde après le cuivre mais avant le zinc. Le principal secteur d'activité dans le monde est la sidérurgie (90%), puis vient la chimie (10%). Le manganèse est également utilisé dans la métallurgie non ferreuse, pour les piles, les catalyseurs, dans les céramiques et dans la pharmacie. Dans les piles alcalines, le dioxyde de manganèse doit être actif électrochimiquement, c'est-à-dire constitué d'une structure α ou γ , contenant du manganèse à l'état de valence III et IV, des groupements hydroxyles et de l'eau, il s'agit de phyllomanganates.

Le manganèse est également utilisé pour l'élaboration du permanganate de potassium par un procédé électrochimique.

Plusieurs études s'intéressent à l'oxyde de manganèse pour ses propriétés d'adsorption de métaux lourds pour le stockage des déchets nucléaires et pour le traitement des eaux. La hollandite synthétique, par exemple, est utilisée pour immobiliser des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires [Nistor *et al.*, 1994 ; Sinclair *et al.*, 1980].

Les utilisations du manganèse sous forme d'oxyde sont variées et correspondent à divers secteurs d'activités industrielles. On peut citer quelques exemples : la purification des verres, le traitement des eaux, les fibres isolantes, la céramique, la pyrotechnie et l'agriculture. D'un emploi assez courant, l'oxyde de manganèse est utilisé pour teinter les

I. Les oxydes de manganèse

glacures et les vitraux, il s'agit cependant de la seule utilisation qui se rapporte aux propriétés colorantes de l'oxyde de manganèse.

On utilise aussi le manganèse pour décolorer des verres silicatés qui contiendraient trop d'impuretés en fer (entre autres) et ceci depuis les temps antiques (Romains) ou médiévaux (vitraux). Malheureusement, l'action des UV favorise la formation de Mn(III) qui colore les verres en violet (cf. les lustres de Versailles ou les vitraux du Sacré-Cœur).

I. Les oxydes de manganèse

I.2. La famille des oxyhydroxydes et des oxydes de manganèse

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car ils possèdent tous une couleur sombre : gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ (couleur variable, vert, bleu, brun) et, entre autres, la rhodocrosite, la rhodonite et la sérandite (roses) (en général des composés du $Mn(II)$) ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Le $Mn(V)$ colore fortement certains minéraux en bleu comme l'apatite [Reiche *et al.*, 2001]. La difficulté de distinguer les différentes variétés allotropiques de MnO_2 est due aux possibilités d'intercroissance entre structures voisines, à la faible cristallinité des minéraux et aux compositions chimiques souvent variables. Une caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier.

Seul un certain nombre de ces minéraux sera présenté ici, le choix de ceux-ci a été réalisé en fonction des études précédentes concernant les pigments préhistoriques. Nous avons déjà présenté dans le paragraphe "état de l'art" la nature des oxydes rencontrés comme pigment préhistorique, il s'agit principalement de la pyrolusite, romanéchite, hollandite et sa famille isostructurale et de la todorokite. Cependant, il est envisageable d'identifier de nouvelles phases dans les matières picturales noires rencontrées lors de notre étude.

Le manganèse, de structure électronique $3d^5 4s^2$, possède différents états de valence : 0, II, III, IV, V, VI et VII. Dans les oxydes, il peut se trouver sous la forme $Mn(III)$, $Mn(IV)$ ou $Mn(II)$, seul ou en mélange, induisant une valence mixte. Il se trouve dans un environnement octaédrique, entouré de six atomes d'oxygène. Les octaèdres sont arrangés entre eux selon différents modèles. Ils peuvent être liés par les arêtes ou les sommets pour former des chaînes, celles-ci pouvant se combiner entre elles pour former des tunnels, ou des couches.

Il existe des oxydes de manganèse de composition simple contenant exclusivement de l'oxygène et du manganèse, et d'autres peuvent contenir différents cations étrangers (Ba, Ca, Co, K, Pb, Na, Mg, Zn, Al, Li) ainsi que des molécules d'eau dans le cas de structure à large tunnel ou en couche.

I. Les oxydes de manganèse

L'ensemble des oxydes répertoriés et leurs données cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau I.2. Cette liste concerne les oxydes naturels. D'autres peuvent être obtenus par voie chimique.

I.2.1. Les structures de type "tunnel"

PYROLUSITE

Formule : β -MnO₂

Étymologie : du grec "pyros" = feu et "lusios" = qui lave, le minéral décolore les verres (savon des verriers)

Structure : structure de type rutile, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe *c*. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (1x1), un octaèdre (2,2Å) de côté (Figure I.3). Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de 1,88Å. Le paramètre de maille *c* (2,87Å) représente la distance interatomique Mn-Mn [Post, 1992]. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes.

Degré d'oxydation du Mn : 4+

Système cristallin : quadratique

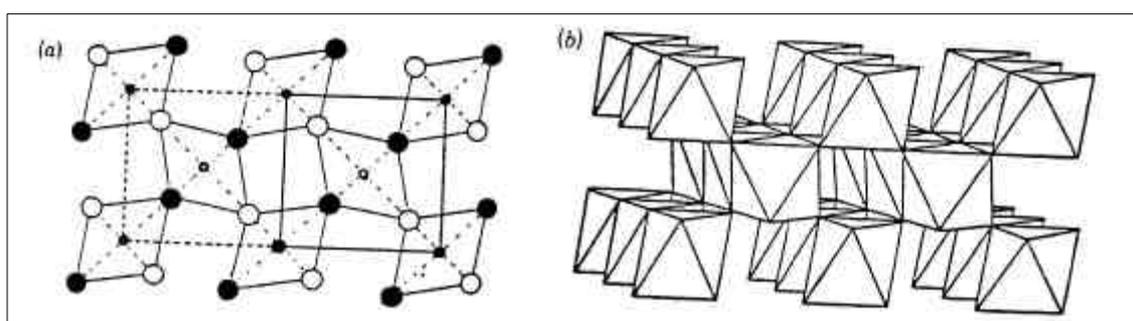


Figure I.3: Structure de la pyrolusite (a) projection selon l'axe (001), \square atome en position $z = 0$, \circ atome en position $z = \frac{1}{2}$, (b) Simple chaîne d'octaèdres [MnO₆] parallèle à l'axe *c*.

D'après Burns et Burns, 1979.

I. Les oxydes de manganèse

La pyrolusite est aussi nommée polianite, celle-ci désigne la pyrolusite primaire², à distinguer de la pyrolusite secondaire³ ou pseudomorphe [Rask et Buseck, 1986].

La ramsdellite β -MnO₂ est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1x2) et une symétrie orthorhombique. Seules la ramsdellite et la pyrolusite sont des composés stœchiométriques, dits simples.

La nsutite ou γ -MnO₂ est également un polymorphe constitué d'une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite. Les segments sont alternés selon une certaine périodicité.

Ces deux minéraux sont considérés comme rares mais peuvent se trouver en mélange avec la pyrolusite ou d'autres oxydes.

MANGANITE

Formule : γ -MnOOH, oxyhydroxyde

Étymologie : d'après sa composition chimique

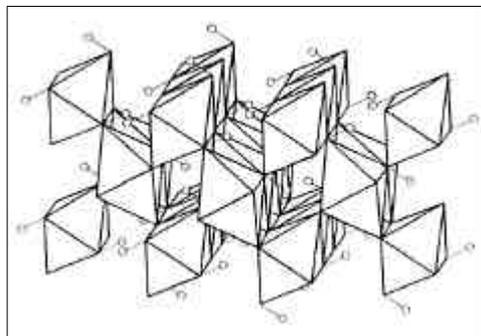
Structure : de type pyrolusite et considérée comme de type marcassite, les monochaînes d'octaèdres [Mn^{III}(O,OH)₆] déformées par l'effet Jahn-Teller sont reliées entre elles par les sommets pour former des tunnels de section (1x1), soit environ 2,2Å de côté [Burns et Burns, 1977 ; Dachs, 1963]. Cette structure est représentée sur la Figure I.4.

Degré d'oxydation du Mn : 3+

Système cristallin : monoclinique, pseudo-orthorhombique

Remarque : La moitié des anions O²⁻ est remplacée par des groupements OH. La présence de ces liaisons hydrogène réduit la symétrie à une symétrie monoclinique. Les paramètres *a* et *c* sont le double de ceux de la pyrolusite.

Figure I.4: Structure en tunnel de la manganite. Les petits cercles représentent les positions atomiques des atomes d'hydrogène. D'après Post, 1992.



² phase primaire : provient d'une formation directe

³ phase secondaire : issue de la dégradation d'un autre composé

I. Les oxydes de manganèse

Il existe plusieurs polymorphes d'oxyhydroxydes à structure en tunnel. Parmi eux, la manganite est la plus abondante. Les deux autres, plus rares, sont la groutite α -MnOOH, isostructurale de la ramsdellite (tunnel de section (1x2)) et la feitknechtite β -MnOOH de structure encore mal comprise.

ROMANECHITE

Formule : $\text{Ba}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Étymologie : inspiré du nom de la localité d'origine, Romanèche-Thorins, Mâcon (Saône et Loire, France).

Structure : les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèles à l'axe b . Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de 2 par 3 octaèdres de côté, soit environ $7 \times 4,4\text{Å}$ (Figure I.5). Les tunnels contiennent des cations de Ba et des molécules d'eau et dans quelques cas des traces de K, Na, Ca et Sr [Turner et Post, 1988] (détail donné dans le paragraphe I.3.2).

Degré d'oxydation du Mn : 4+, et substitué 3+ et 2+ pour compenser les charges apportées par les cations de Ba^{2+} . D'autres cations de valence inférieure peuvent également venir substituer le Mn^{4+} , tels que Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , ...

Système cristallin : monoclinique

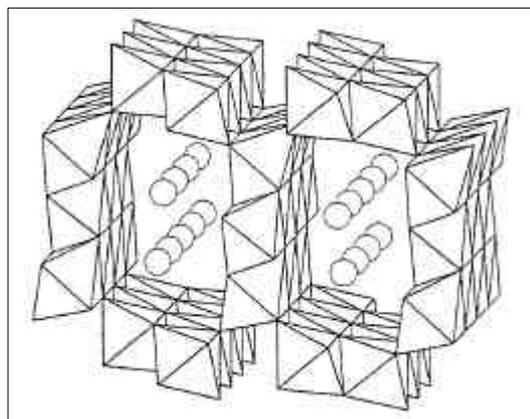


Figure I.5: Structure de la romanéchite en tunnel de section (2x3) contenant des cations de Ba et des molécules d'eau. D'après Post, 1982.

Remarque : La romanéchite est parfois nommée psilomélane (son ancien nom). Cependant le terme psilomélane peut aussi désigner un mélange de minéraux à base d'oxyde de manganèse c'est à dire un minerai de manganèse pour les industriels. Le nom du minéral psilomélane a perdu sa signification au profit de la désignation par le nom romanéchite caractéristique d'un minéral précis de composition chimique $\text{Ba}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Cette dénomination se réfère aux dernières normes de minéralogie, et nous tenterons par la suite

I. Les oxydes de manganèse

de bien faire la distinction entre le minéral de romanéchite et le mélange de minéraux d'oxyde de manganèse, psilomélane, surtout lors de citations d'articles plus anciens.

HOLLANDITE ET SA SERIE ISOSTRUCTURALE

Formule : $A_{1-2}Mn_8O_{16}, xH_2O$

Avec A= Ba pour la hollandite

Etymologie : dédié à T.H. Holland, directeur du Service Géologique de l'Inde

A= K pour la cryptomélane

Etymologie : du grec « Kruptos »= caché et « mélas »= noir, en allusion à la difficulté d'identification du minéral.

A= Na, K pour la manjiroite

A= Pb pour la coronadite

Structure : les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèle à l'axe *b*. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2x2), soit 4,4Å de coté (Figure I.6)[Byström et Byström, 1950].

Degré d'oxydation du Mn : 4+, substitué par 3+ et 2+ pour compenser les charges dues aux anions et parfois substitué par d'autres cations de type Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , etc..

Système cristallin : monoclinique (hollandite, cryptomélane) ou quadratique (les quatre, détail donné dans le paragraphe I.3.1)

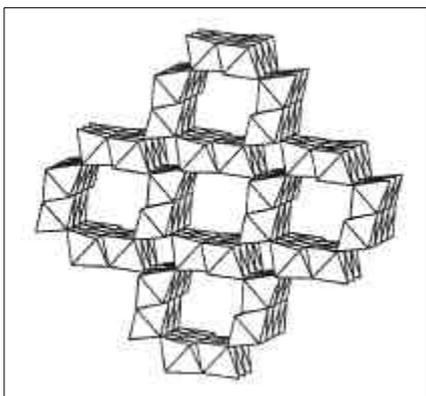


Figure I.6: Structure de la hollandite et de sa série isostructurale en tunnel de section (2x2). D'après Post, 1992.

I. Les oxydes de manganèse

Remarque : La hollandite et la cryptomélane sont les oxydes de cette série les plus fréquemment rencontrés et les deux seuls identifiés comme pigment préhistorique. La manjiroite ($\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,2}\text{Mn}^{2+}_{7,5}\text{Mn}^{4+}_{0,3}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{16}1,6(\text{H}_2\text{O})$) et la coronadite ($\text{Pb}(\text{Mn}^{2+},\text{Mn}^{4+})_8\text{O}_{16}$) sont rares à l'état pur mais peuvent se rencontrer en mélange avec l'ensemble des oxydes de la série.

TODOROKITE

Formule : $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}) (\text{Mn}, \text{Mg}^{2+})_6\text{O}_{12}, x \text{H}_2\text{O}$

Étymologie : inspiré du nom de la localité d'origine Todoroki, Hokkaido, Japon.

Structure : les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes triples parallèles à l'axe *b*. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de trois octaèdres de côté (Figure I.7). Les tunnels peuvent se remplir de cations de type Ca, K ou Na et de molécules d'eau [Post et Bish, 1988] (détail donné dans le paragraphe I.3.2).

Degré d'oxydation du Mn : 4+, et substitué par 3+ et Mg^{2+}

Système cristallin : monoclinique

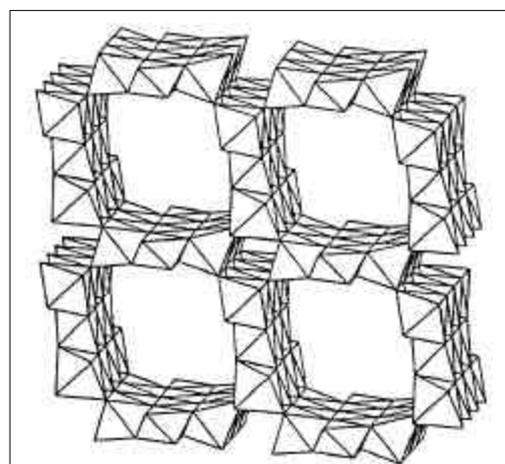


Figure I.7: Structure de la todorokite montrant de larges tunnels de section (3x3). D'après Post, 1992.

Remarque sur l'ensemble des composés contenant des cations:

Chaque étude propose une formule chimique pour ces composés variable selon la précision de l'analyse élémentaire mise en œuvre, et leur provenance. Il ne s'agit pas de composés stœchiométriques, les formules proposées correspondent à la teneur maximale de cations dans les tunnels. Par la suite nous nommerons ces oxydes "mixtes", pour signifier qu'ils contiennent des cations autres que le manganèse.

La structure de ces oxydes est détaillée dans le paragraphe I.3.

I. Les oxydes de manganèse

I.2.2. Les phyllomanganates

Bien que ces oxydes de manganèse n'aient jusqu'à présent jamais été identifiés dans des pigments archéologiques, il n'est pas exclu que les hommes préhistoriques en aient rencontré et qu'ils aient pu les utiliser. Ces minéraux assez fréquents dans la croûte terrestre sont exploités de nos jours pour leur propriété semi-conductrice en particulier dans les piles sèches. Il semble donc important de reconnaître leur structure qui leur confère des propriétés si particulières (faible dureté, capacité d'échange de cations).

Les phyllomanganates sont des oxydes mixtes également nommés δ -MnO₂ et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres [MnO₆] bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées (Figure I.8). Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation intercouche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn intracouche et de la valence du Mn. La distance intercouche est comprise entre 7Å et 10Å. Composés non stœchiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV, III, II) et souvent en mélange.

Dans le cas de la lithiophorite (Al₂LiMn⁴⁺₂Mn³⁺O₆(OH)₆), l'intercouche est constituée d'octaèdres de [(Al, Li)(OH)₆] ordonnés.

Dans la chalcophanite (ZnMn⁴⁺₃O₇, 3H₂O) triclinique, les cations de Zn occupent les positions de part et d'autres des lacunes de la couche d'octaèdres de Mn et sont reliés à trois molécules d'eau dans l'intercouche et trois atomes d'oxygène dans la couche structurée.

Il existe aussi la ranciéite (vient de Rancié, en Ariège), hexagonale de formule (Ca, Mn)Mn₄O₉, 3H₂O, assez rare et de structure mal connue. La vernadite, symbolisée δ -MnO₂, est un oxyde peu cristallin et naturellement finement divisé de structure non déterminée. Cette phase naturelle contient de petites quantités de K, Na, Mg, Ca, Ba et Fe et de 15 à 20% d'eau.

Le groupe birnessite représente la majeure partie des phyllomanganates et apparaît dans une large variété d'environnement géologique. Il s'agit de l'un des composants majoritaires des vernis du désert et des nodules marins (voir §I.4.1). Les birnessites (monoclinique) sont souvent faiblement cristallines ou possèdent des cristaux de très petite taille, ce qui rend leur détermination difficile. Leur composition chimique peut être très variable. Les couches d'octaèdres de Mn alternent avec des couches désordonnées contenant des cations de type

I. Les oxydes de manganèse

Ca, K, Na, Mg, Co, etc. et des molécules d'eau (Figure I.8). Les paramètres de maille dépendent du type de cation présent dans les couches désordonnées.

Un certain nombre de ces phyllomanganates est obtenu de manière synthétique et n'existe pas à l'état naturel. On peut citer, entre autres, différents types de birnessite : la busserite, dite birnessite au Na ou encore le manganate à 10Å et des phases telles que ϵ -MnO₂ ou λ -MnO₂.

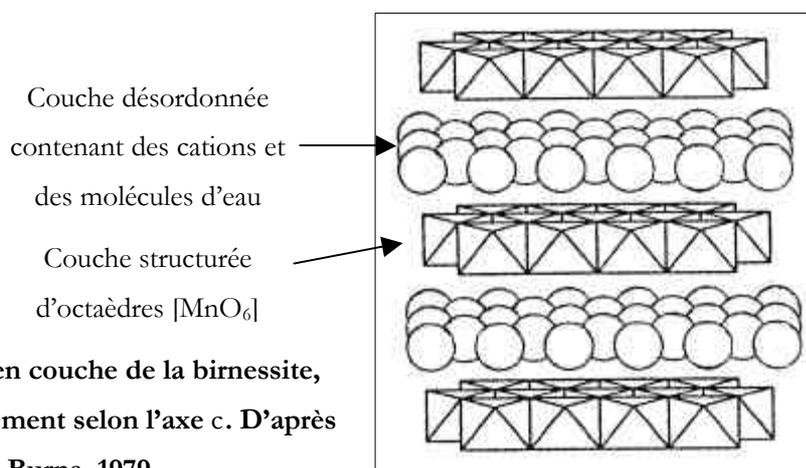


Figure I.8: Structure en couche de la birnessite, orientée approximativement selon l'axe c. D'après Burns et Burns, 1979.

I.2.3. Autres structures

BIXBYITE

Formule : Mn₂O₃ ou (Fe, Mn)₂O₃

Étymologie : dédié à Maynard Bixby, minéralogiste américain (dans les années 1890)

Structure : Deux types d'octaèdres de Mn³⁺ (distingués par la distance Mn-O) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe (Figure I.9).

Degré d'oxydation du Mn : 3+

Degré d'oxydation du Fe : 3+

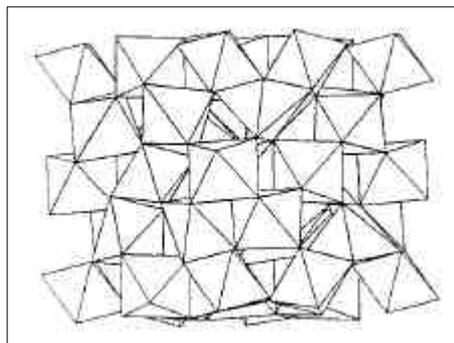
Système cristallin : orthorhombique ou cubique

Remarque : L'oxyde pur Mn₂O₃ est une phase synthétique pouvant être obtenue par traitement thermique de la manganite et de la pyrolusite. Il s'agit d'une structure orthorhombique, proche cubique, alors que la phase naturelle contenant un fort pourcentage de fer est de structure cubique. La quantité de fer dépend de la température de

I. Les oxydes de manganèse

formation et constitue donc un important thermomètre géologique dans certains gisements [Masson, 1944].

Figure I.9: Structure de la bixbyite, observée approximativement selon l'axe [110]. D'après Post, 1992.



HAUSMANNITE

Formule : Mn_3O_4

Étymologie : dédié à Frédéric-Louis Hausmann, minéralogiste allemand (1782-1859)

Structure : Structure de type spinelle contenant des octaèdres de Mn^{3+} et des tétraèdres de Mn^{2+} . La distorsion des octaèdres Mn^{3+} entraîne une diminution de la symétrie cubique dans le cas idéal d'une structure spinelle en une symétrie quadratique (Figure I.10).

Degré d'oxydation du Mn : 2+ et 3+

Système cristallin : quadratique

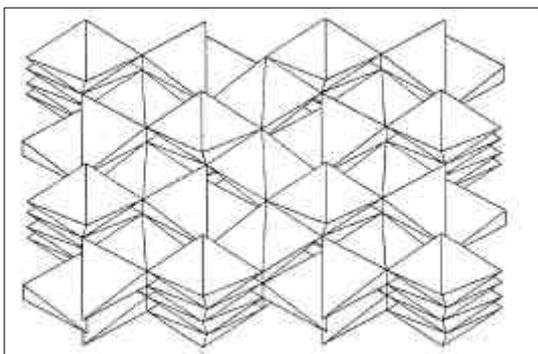


Figure I.10: Structure de l'hausmannite orientée selon l'axe [001]. D'après Post, 1992.

JACOBSITE

Formule : $MnFe_2O_4$

La jacobsite est un oxyde mixte Mn-Fe contenant un fort pourcentage de Fe et possédant une structure de type spinelle, d'où une symétrie cubique. Elle est formée par chauffage à haute température de nodules ferromanganifères ou en présence conjointe de pyrolusite et d'oxyde de fer [Schweizer et Rinuy, 1982]. Ce n'est pas une phase très courante.

I. Les oxydes de manganèse

PYROCHROÏTE

Formule : $\text{Mn}(\text{OH})_2$

Cet hydroxyde de manganèse est rare dans la nature, il apparaît principalement dans les veines hydrothermales de basse température dans les gisements de manganèse. Sa structure consiste en un empilement de monocouche d'octaèdres $[\text{Mn}^{2+}(\text{OH})]$ et est similaire de la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Sa couleur (vert pâle, bleu, brun, ...) et son opacité sont très variables.

MANGANOSITE

Formule : MnO

Structure : de type NaCl

Il s'agit de l'oxyde le plus réduit (Mn^{2+}), qui est constitué de tétraèdres reliés entre eux, formant des cristaux octaédriques ou cubiques dans les gisements hydrothermaux de basse température. Ce monoxyde de couleur rose et translucide est considéré comme rare.

Ces trois derniers oxydes de manganèse ne rentreront dans aucun cas dans la composition de pigment noir préhistorique.

LE WAD

Le terme "wad" pour les oxydes de manganèse est équivalent au terme "limonite" pour les oxydes de fer. Il s'agit d'un oxyde de manganèse complexe mal individualisé, semi-amorphe, pouvant désigner un minéral d'aspect cotonneux et caractérisé par une faible densité. La dénomination de wad n'est pas considérée par les minéralogistes comme un minéral de structure définie. Il s'agit d'un ancien terme surtout utilisé par les mineurs et de manière abusive dans les premières études des oxydes de manganèse comme pigment archéologique [Feitknecht et Marti, 1945].

I. Les oxydes de manganèse

Groupe	Minéral	Formule	Classe cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Z	Références bibliographiques	Fiches ASTM ou JCPDS
β -MnO ₂	Pyrolusite [•] ou polianite	MnO ₂	Quadratique	P4 ₂ /mnm	a=4,39 Å c=2,87 Å	2	Waychunas, 1991 Yamada, 1986	24-735 h
β -MnO ₂	Ramsdellite	MnO ₂	Orthorhombique	P _{bnm}	a=4,53 Å b=9,27 Å c=2,87 Å	4	Burns et Burns, 1977	7-222
γ -MnO ₂	Nsutite	MnO ₂	Hexagonal	-	a=9,65 Å c=4,43 Å	12	Burns et Burns, 1977	17-510
γ -MnOOH	Manganite	MnOOH	Monoclinique	B2 ₁ /d	a = 8,88 Å b = 5,25 Å c = 5,71 Å, $\beta = 90^\circ$	8	Burns et Burns, 1977 Dachs (1963)	18-805 (08-0099 d)
β -MnOOH	Feitknechtite	MnOOH	Hexagonal	P _{-3m1}	a = 3,32 Å c = 4,71 Å	1	Burns et Burns, 1977	18-804
α -MnOOH	Groutite	MnOOH	Orthorhombique	P _{bnm}	a = 4,56 Å b= 10,70 Å c = 2,87 Å	4	Burns et Burns, 1977 Dent Glasser et Ingram, 1968	12-733
Psilomaléne	Romanéchite [•]	Ba ₂ Mn ₅ O ₁₀ ,xH ₂ O	Monoclinique	C2/m	a=13,93 Å, b=2,84 Å, c=9,68 Å, $\beta = 92^\circ 39'$	2	Turner et Post, 1988	14-627 i
Hollandite α -MnO ₂ série isostructurale	Hollandite [•]	(Ba) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ ,xH ₂ O	Quadratique	I4/m	a=9,96 Å c=2,86 Å	1	Byström et Byström, 1950	75-1184 c
			Monoclinique	I2/m	a=10,03 Å b=2,87 Å c=9,73 Å, $\beta = 91^\circ 03'$	2	Post <i>et al.</i> , 1982	12-514 h
Hollandite α -MnO ₂	Cryptomélane [•]	(K) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ ,xH ₂ O	Quadratique	I4/m	a=9,84 Å c=2,86 Å	1	Byström et Byström, 1950 Post <i>et al.</i> , 1982	20-908
			Monoclinique	I2/m	a=9,95 Å b=2,87 Å c=9,71 Å, $\beta = 90,95^\circ$	1		74-1451
Hollandite α -MnO ₂	Coronadite	(Pb) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ ,xH ₂ O	Quadratique	I4/m	a=9,89 Å c=2,86 Å	1	Byström et Byström, 1950	42-1349
Hollandite α -MnO ₂	Manjiroite	(Na,K) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ ,xH ₂ O	Quadratique	I4/m	a=9,92 Å c=2,86 Å	1	Byström et Byström, 1950	21-1153

I. Les oxydes de manganèse

Todorokite	Todorokite [•]	(Ca,Na,K)(Mg,Mn ²⁺)Mn ₅ O ₁₂ , xH ₂ O	Monoclinique	P2/m	a=9,789 Å b=2,843 Å c=9,551 Å, β = 93,7°		Post et Bish, 1988	84-1714 c
Phyllomanganate	Birnessite	(Na,Ca,K)(Mg,Mn)n Mn ₆ O ₁₄ , 5H ₂ O	Monoclinique	C2/m	a=5,14 Å b=2,84 Å c=7,17 Å, β=100,76°		Post et Veblen, 1990	80-1098 80-1097 43-1456
Ranciéite	Ranciéite	(Ca, Mn) Mn ₄ O ₉ , 3H ₂ O	Hexagonal	-	a= 2,84 Å c=7,07 Å		Burns et Burns, 1979	22-718
Chalcophanite	Chalcophanite	ZnMn ₃ O ₇ , 3H ₂ O	Triclinique	P(-1)	a=7,54 Å b=7,54 Å c=8,22 Å, α=90°, β=117,12°, γ=120°	2	Burns et Burns, 1977	15-807
Lithiophorite	Lithiophorite	(Al, Li) (OH) ₂ MnO ₂	Monoclinique	C2/m	a=5,06 Å b=2,91 Å c=9,13 Å, β=100,3°	2	Wadsley, 1952	16-364
δ-MnO ₂	Vernadite	MnO ₂ , nH ₂ O, (Ca,Na,K,Mg,Fe)	Hexagonal	-	a=2,86 Å b=4,7 Å		Burns et Burns, 1979	
Bixbyite	Bixbyite [•]	Mn ₂ O ₃ (Mn,Fe) ₂ O ₃	Cubique	Ia3	a = 9,39 Å	16	Dachs, 1956	31-825
Spinelle	Hausmannite [•]	Mn ₃ O ₄	Quadratique	I4 ₁ /amd	a = 5,76 Å c = 9,44 Å	4	Satomi, 1961	24-734+ (β) 75-1560 (α)
			Cubique		a = 8,7 Å	4		4-732
Spinelle	Jacobsite	(MnFe ₂ O ₄)	Cubique	Fd3m	a = 8,499 Å		Smyth et Bish, 1988	10-319 i
-	Pyrochroïte ⁺	Mn(OH) ₂	Rhomboédrique	P(-3)ml	a=3,31 Å c=4,74 Å	1	Waychunas, 1991	18-787 ni
-	Manganosite [*]	MnO	Cubique ou Octaédrique	Fm3m	a=4,44 Å		Waychunas, 1991	4-326

Tableau I.2: Liste exhaustive et données cristallographiques des oxydes de manganèse naturels.

* manganosite : minéral de couleur rose et rare, non concernée par l'étude des pigments

+ pyrochroïte : minéral d'opacité variable et de couleur très variable (vert pâle, jaune, orange, ...), non concernée par l'étude des pigments

• oxydes de manganèse déjà identifiés comme pigment noir préhistorique

I. Les oxydes de manganèse

Remarque sur l'hydratation

A travers la description de l'ensemble de ces oxydes de manganèse, on peut remarquer qu'il est possible de distinguer différents degrés d'hydratation. On peut distinguer l'eau d'adsorption et l'eau de structure.

L'EAU D'ADSORPTION

Tous ces oxydes possèdent un état de surface suffisamment poreux pour pouvoir adsorber en surface une certaine quantité d'eau présente dans l'air. Cette quantité d'eau va dépendre de la surface spécifique de ceux-ci, surtout s'ils se trouvent sous forme de poudre. Une faible énergie est suffisante pour permettre l'élimination de cette eau. Une température d'environ 100°C entraîne une légère perte de masse de l'oxyde (moins de quelques %). Le pourcentage de cette eau n'est pas pris en compte dans la stœchiométrie du minéral.

L'EAU DE STRUCTURE

- L'eau de constitution

Les hydroxydes et oxyhydroxydes contiennent des groupements hydroxyles, liés par des liaisons covalentes au manganèse. Ceci constitue de l'eau de structure, nécessitant une forte énergie pour permettre la perte de ces groupements OH. Il s'agit d'une réaction chimique se produisant aux environs de 300°C. Celle-ci engendre une transformation structurale de l'oxyde et une perte de masse. La manganite et autres polymorphes et la pyrochroïte appartiennent à ce groupe.

- L'eau de cristallisation

Les oxydes possédant de larges tunnels ou une structure en couche, contiennent des molécules d'eau dans leur structure, à l'intérieur des tunnels ou dans les couches désordonnées. Ces molécules d'eau sont stabilisées par la création de liaisons hydrogène avec les oxygènes environnants et leur position va dépendre de l'encombrement stérique. La quantité d'eau présente varie en fonction du type de minéral et du type de gisement. La présence de cette eau est prise en compte dans la stœchiométrie. L'élimination de cette eau nécessite une plus grande énergie (phénomène détaillé dans le paragraphe concernant le chauffage des oxydes de manganèse I.6.2.2).

I.3. Etude des structures à large tunnel type hollandite et romanéchite

Lors de la description structurale des oxydes à larges tunnels, il a été précisé que les tunnels pouvaient contenir des cations de nature différente ainsi que des molécules d'eau. De plus, nous avons évoqué le fait, que les tunnels avaient un certain taux d'occupation maximal et que le taux pouvait varier en fonction de la provenance du minéral. Afin de mieux comprendre en quoi réside le taux d'occupation, nous allons préciser les données cristallographiques concernant le positionnement des cations et molécules d'eau dans les tunnels.

Un ensemble d'études structurales a déterminé la position et la variation de position des cations en fonction de leur nature. La nature des oxydes étudiés est variable, il peut s'agir d'oxyde de manganèse naturel ou synthétique ou d'oxyde de titane synthétique avec le même type de structure contenant des cations.

I.3.1. Raffinement de la structure de la hollandite et de sa série isostructurale

L'une des premières études structurales de la hollandite et de sa série isostructurale a été réalisée en 1950 sur des échantillons naturels [Byström et Byström, 1950]. De formule générale $A_{y-2}B_{8-z}X_{16}$ avec $A = Ba^{2+}, Pb^{2+}, K^+$, $B = Mn^{4+}, Fe^{3+}$ et Mn^{2+} et $X = O^{2-}$ et OH^- , la série isostructurale de la hollandite est considérée comme quadratique, pseudo-quadratique ou encore monoclinique. La présence de Mn^{2+} est remise en cause dans des études plus récentes, Post *et al.* considèrent que la valence minimale du manganèse est de 3+ plutôt que 2+ dans la hollandite étant donné l'encombrement stérique [Post *et al.*, 1982]. Ceci ne modifie pas l'estimation des paramètres de maille (valeurs données dans le Tableau I.2).

Post *et al.* constatent que la symétrie de la hollandite dépend des rayons ioniques moyens des octaèdres cationiques. Dans le cas idéal, la hollandite devrait être quadratique, mais la distorsion due à une rotation de la colonne des octaèdres par rapport à l'axe b induit une légère diminution du volume des tunnels, donc un léger déplacement des cations par rapport à la position centrale et ainsi une réduction de la symétrie. La distorsion est donc plus ou moins importante selon la taille des cations présents dans les tunnels. Si le cation A est trop petit pour le tunnel, la colonne d'octaèdres se distord. Nistor *et al.* précisent qu'il s'agit d'une maille monoclinique centrée [Nistor *et al.*, 1994]. Post *et al.* font une distinction entre les structures monoclinique et quadratique à partir du rapport des rayons ioniques des ions mis en jeu :

I. Les oxydes de manganèse

- si $r_B/r_A < 0,48$ la structure est quadratique

- si $r_B/r_A > 0,48$ la structure est monoclinique

Cette distinction est reprise dans une étude plus récente [Vasconcelos *et al.*, 1994]. Des relations existent entre les directions des paramètres de maille monoclinique et quadratique :

$$a_q = a_m \quad b_q = c_m \quad c_q = b_m$$

La position des atomes A estimée par Byström et Byström [1957] est revue par Post *et al.* qui déterminent que la position dépend de la taille du cation. Les positions centrales sont (0,0,0) et (0,1,0) visualisée sur la Figure I.11, mais un déplacement des ions Pb^{2+} d'une amplitude de 0,21 est remarqué, ainsi qu'un déplacement de 0,5 des ions Na^+ , alors que les ions Ba^{2+} sont stabilisés en (0,0,0). L'étude suggère que l'amplitude des déplacements dépend de la taille des cations. Le déplacement de la position de l'atome A est constaté ou confirmé dans plusieurs autres études sur des oxydes naturels et des oxydes de titane synthétiques [Cadée et Verschoor, 1978 ; Beyeler, 1976 pap122 ; Sinclair *et al.*, 1980 ; Post et Burnham, 1986 ; Nistor *et al.*, 1994]. Parmi ces études, Sinclair *et al.* estiment que le cation Ba est décalé par rapport à sa position idéale pour augmenter la distance Ba-Ba afin de réduire les répulsions cationiques [1980]. La variation de position des cations dans les tunnels a été confirmée par calcul d'énergie de structure, dans le cas de modèle simple de hollandite. Cette variation est considérée comme une fonction de la configuration des octaèdres contenant des cations de plus faible valence. Ces résultats, proches de ceux obtenus par Post *et al.* confirment que plus le cation est petit, plus il se déplacera sur des sites « satellites » [Post et Burnham, 1986].

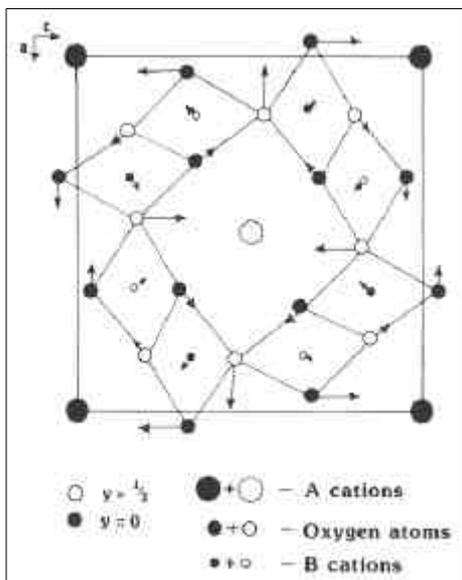


Figure I.11: Projection de la maille élémentaire de la hollandite dans le plan [0,1,0]. Les flèches indiquent la direction des déplacements de la position des atomes par rapport à leur emplacement idéal dans la hollandite quadratique. La longueur des flèches est proportionnelle à l'amplitude du déplacement.

D'après Post *et al.*, 1982.

I. Les oxydes de manganèse

La position du métal peut également être décalée, en effet, le Mn^{4+} peut être substitué par différents cations de plus faible valence comme Mn^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} et Mg^{2+} . Le rayon ionique de ces cations influe donc sur leur position, et l'octaèdre peut être déformé par l'effet Jahn-Teller.

Concernant l'hydratation de ces composés, Byström et Byström [1957] estiment la proportion de OH^- entre 5 et 12% selon les minéraux étudiés. Des molécules d'eau peuvent être présentes aux mêmes positions que le baryum et les proportions varient entre 0,57 et 1,5 selon les minéraux étudiés. Post *et al.* mettent en évidence une possible substitution des O(1) et O(3) (Figure I.11) par des groupements OH^- et déterminent la présence de 0,5 molécule de H_2O par unité de maille à la position (0, 0.29, 0).

I.3.2. Raffinement de la structure de la romanéchite et de la todorokite

Dans un premier temps, intéressons-nous à la structure de la romanéchite, raffinée par Turner et Post [1988]. La structure de la romanéchite $(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}$ avait déjà été déterminée par Wadsley [1950]. Les dimensions de la maille élémentaire ont été affinées à partir des données obtenues par diffraction des rayons X de manière plus précise par Turner et Post (données dans le Tableau I.2). La présence d'une supermaille a été mise en évidence à partir des faibles réflexions apparaissant après un long temps d'exposition. Le raffinement a permis d'ajuster les positions des atomes Mn et O et de constater un important déplacement des positions des sites du baryum et de l'eau (Figure I.12) comme pour la hollandite. La position de Ba est calculée à (0.247, 0, 0.124) et celle de H_2O à (0.25, 0, 0.13). La distorsion de certains octaèdres (en position du Mn(2)) sous l'effet Jahn-Teller suggère la présence de Mn^{3+} , comme élément de valence réduite [Turner et Post, 1988].

I. Les oxydes de manganèse

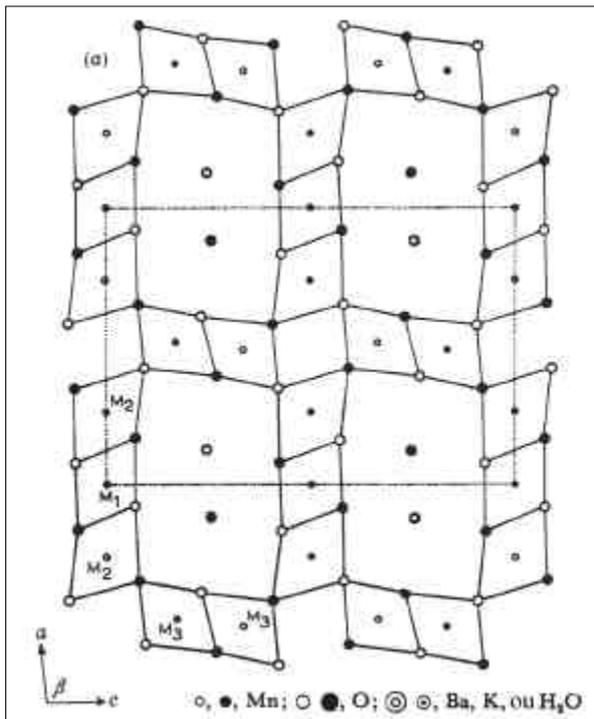
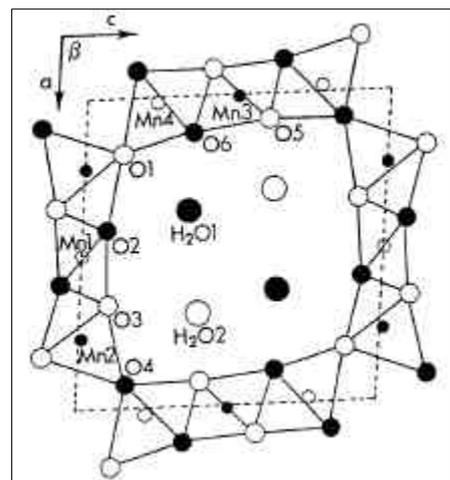


Figure I.12: Projection de la maille de la romanéchine dans le plan [010]. \square atomes à la position $z = 0$ et \square à $z = \frac{1}{2}$ d'après Burns et Burns, 1977.

La structure de la todorokite a longtemps été considérée comme une structure en couche et une confusion existait entre la todorokite, la busérite et un composé nommé « 10Å manganite » possédant une structure mal définie en couche [Burns et Burns, 1977]. Pendant de nombreuses années, la structure de la todorokite a été l'objet de controverse, elle était de type tunnel pour certains et en structure lamellaire pour d'autres. Une confirmation de la structure en tunnel de section (3x3) a été réalisée par Post et Bish [1988]. La position de chaque atome des triples chaînes d'octaèdre est présentée sur la Figure I.13.

Figure I.13: Projection selon l'axe b de la maille élémentaire monoclinique de la todorokite. \square atomes à la position $z = 0$ et \square à $z = \frac{1}{2}$ d'après Post et Bish, 1988.



I.3.3 Taux de remplissage des tunnels et ordre à une dimension

Le taux de remplissage des tunnels dépend de la taille des tunnels, de la position des cations dans le tunnel et surtout des distances minimales de ces cations. La distance minimale Ba-Ba est induite par les répulsions intercationiques et évaluée à 2,86 Å par Sinclair *et al.* [1980]. Cette distance correspond à la valeur du paramètre b des structures monocliniques de la hollandite, de sa série isostructurale et de la romanéchite. Selon Sinclair *et al.*, un encombrement maximal pour les atomes de baryum de 50% ne peut être dépassé (un site sur deux est rempli le long du tunnel). Ce taux calculé pour les cations monovalents est de 60 à 75% [Post et Burnham, 1986].

Dans la romanéchite, Wadsley observe un rapport H₂O/Ba égal à 2/1 et en déduit une superstructure dont la maille aurait comme paramètre trois fois celle de la maille élémentaire ($3b_m$) [Wadsley, 1950]. Turner et Post déterminent un taux d'occupation total pour la romanéchite naturelle étudiée de 0,36 pour les cations (0,34 pour Ba, 0,01 pour Na et Ca) et de 0,62 pour les molécules d'eau à partir de sa stœchiométrie. Presque toutes les positions dans les tunnels sont occupées. La détermination d'une superstructure indique que les ions Ba et les molécules H₂O sont bien ordonnés dans chacun des tunnels. Sont mis ainsi en évidence un ordre de Ba et H₂O dans la direction des tunnels et un désordre entre les tunnels [Turner et Post, 1988].

Cette notion d'ordre dans les tunnels a été développée dans de nombreuses études sur les hollandites (naturelles au Mn ou synthétiques au Ti). Post *et al.* font apparaître après un long temps d'exposition des bandes diffuses entre deux plans du réseau réciproque perpendiculaire à l'axe b^* sur un diffractogramme d'électron de hollandite naturelle, dont le taux d'occupation est de 50%. Ces lignes sont attribuées à un ordre à une dimension des cations dans les tunnels, mais d'après eux aucune corrélation n'existe entre les tunnels [Post *et al.*, 1982]. Cet ordre considéré à courte distance a été observé dans de nombreuses autres études, mais le phénomène est expliqué de manière différente. De manière générale, cet ordre à courte distance des cations dans les tunnels se traduit d'un point de vue expérimental par l'apparition de "lignes diffuses" sur les émulsions photographiques obtenues par diffraction des rayons X en chambre (type Weissenberg) et sur les clichés de points obtenus par diffraction d'électrons lors de l'observation de phases de structure de type hollandite comme le montre la Figure I.14 [Cadée et Verschoor, 1978 ; Beyeler, 1976 ; Sinclair *et al.*, 1980 ; Post et Burnham, 1986 ; Nistor *et al.*, 1994].

I. Les oxydes de manganèse

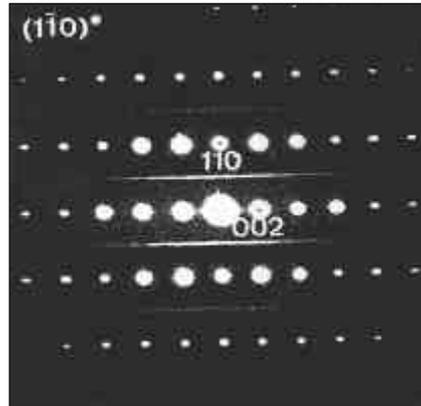


Figure I.14 : Diagramme de points d'un cristal de hollandite ($Ba_xMn_8O_{16}$) présentant des "lignes diffuses" dans le plan $(1-10)^*$. D'après Nistor et al., 1926.

Lors de l'étude d'oxyde de titane de type hollandite, Sinclair *et al.* [1980] observent ce phénomène de "lignes diffuses" après un long temps d'exposition. Dans ce cas, ces lignes sont situées environ au tiers de la maille du réseau réciproque dans la direction c . Ils estiment que si le remplissage est de 50%, la distribution des cations le long du tunnel est régulière (un site sur deux est occupé, Figure I.15.a), mais que si le taux est supérieur, alors la distribution se fera de manière aléatoire et sur des sites décalés par rapport aux positions idéales (Figure I.15.b). Ces déplacements sont attribués à l'encombrement stérique et aux répulsions électrostatiques. De plus l'occupation des sites le long du tunnel peut varier. Les auteurs estiment que la présence de "lignes diffuses" peut renseigner sur l'ordre ou le désordre des atomes A..

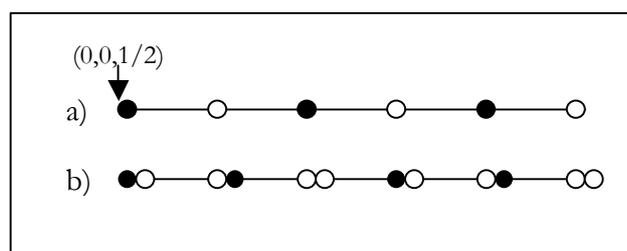


Figure I.15: Diagramme schématique des tunnels montrant 6 mailles élémentaires parallèles à l'axe c (a) 50% de taux d'occupation du baryum, (b) à plus haut taux d'occupation. □ sites vacants ● sites occupés. D'après Sinclair et al., 1980.

Bursill et Grzinic [1980] estiment qu'il existe une corrélation entre les tunnels adjacents, contrairement à Post *et al.* [1982]. Ils considèrent également que les positions du super-réseau sont très bien définies et varient continuellement avec la stœchiométrie. A partir des images obtenues en microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR),

I. Les oxydes de manganèse

les auteurs déterminent l'ordre des cations dans les tunnels et constatent que l'organisation de ceux-ci dépend de la stœchiométrie. Dans la plupart des cas, l'organisation des cations conduit à la détermination d'un super-réseau (ordre à courte distance, commensurable), dans d'autres cas, ce super-réseau est considéré comme incommensurable (ordre à très longue distance, pas de périodicité de la position des cations). Ils considèrent également l'existence possible d'intercroissance de super-réseau de multiplicité variable. Le modèle simple évoqué par Sinclair *et al.* [1980], dans le cas d'un taux de remplissage à 50% (Ba - lacune - Ba - lacune) leur semble improbable et ne pourrait exister que sur de courtes distances dans le cas d'intercroissance de super-réseau.

Cet ordre à trois dimensions entre tunnels semble approuvé par Szymanski [1986], mais il prétend que l'ordre de Ba est une alternance dans les sites le long d'un tunnel. Les calculs d'énergie de structure réalisés par Post et Burnham [1986] semblent aussi en accord avec l'ordre à trois dimensions, en effet ces calculs mettent en évidence une faible mais significative interaction des cations entre les tunnels, lorsque ceux-ci sont remplis à moitié.

Cependant une étude plus récente montre qu'il n'existe pas de corrélation entre les arrangements dans les différents tunnels à partir d'observation de hollandite naturelle par METHR [Nistor *et al.*, 1994]. De plus, des expériences de "tilt" démontrent que les "lignes diffuses" sont l'intersection de la sphère d'Ewald avec les plans d'intensité diffuse situés dans le plan (010) du réseau réciproque et correspondent à une séparation interatomique de deux fois le paramètre de maille b ($2b_m$). L'équation de ces plans diffractant de façon diffuse est donnée :

$$\sin 2\pi k = 0 \quad \text{valable si } k = \frac{n}{2}, \text{ avec } n \text{ un entier}$$

Cette équation impose une restriction au niveau de l'arrangement des atomes de Ba, ceux-ci doivent être séparés de $2b_m$ le long du tunnel. Cependant des distances $3b_m$ peuvent aussi être observées. Cette étude se rapproche davantage des résultats obtenus par Sinclair *et al.* [1980].

Conclusions : Des "lignes diffuses" ont été observées lors de différentes études sur les oxydes de type hollandite, mais leur provenance est controversée. La présence de ces lignes n'est pas systématique et peut dépendre de l'orientation du cristal, du taux de remplissage et de l'ordre des cations dans les tunnels. Il en résulte qu'il existe un ordre à moyenne distance des cations dans les tunnels. L'ordre le plus probable semble être la succession Ba-lacune-Ba-lacune. Cependant l'ordre à trois dimensions entre tunnel n'est pas confirmé.

I.4. Formation géologique et évolution naturelle des oxydes de manganèse

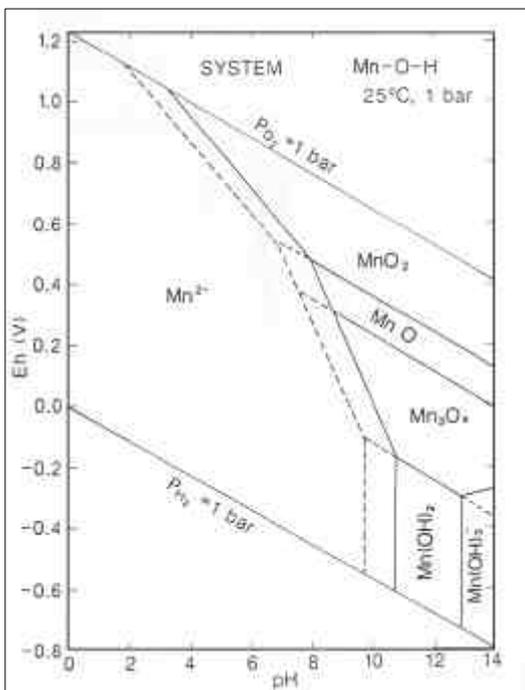
I.4.1. Formation géologique

I.4.1.1. Introduction et généralités

Le manganèse présent à 0,12% dans la croûte terrestre se présente majoritairement sous deux types de minéraux :

- les minéraux primaires de manganèse, des silicates mais aussi des carbonates, qui peuvent subir des altérations et des dissolutions et produire d'importants dépôts de manganèse.
- les minéraux secondaires, de plus faible concentration, qui apparaissent sous forme de nodule ou de croûte dans les sédiments de surface.

Il n'existe aucun environnement géologique pouvant exclure la présence de minerais de manganèse. Le manganèse se trouve donc présent dans les roches métamorphiques, sédimentaires et ignées, et dissous dans l'eau [Dixon et Skinner, 1992]. Les oxydes de manganèse sont des résidus qui se sont produits sous un climat tropical du tertiaire.



Le manganèse se trouve sous forme de Mn^{2+} dans les minéraux primaires et il est l'un des premiers éléments rejetés au cours de l'altération de ces minéraux. L'élément Mn^{2+} reste en solution jusqu'à un pH de 6 et un potentiel de 0,6 V, d'après la Figure I.16, conditions "classiques" de nombreux sols. Le Mn^{2+} est plus soluble que le fer dans des conditions "classiques" (le fer précipite à pH=4 pour un potentiel de 0,6 V) et possède une plus grande mobilité.

Figure I.16 : Diagramme potentiel-pH de Mn-O-H à 25°C et 1 atmosphère. D'après Skinner et Fitzpatrick, 1992.

I. Les oxydes de manganèse

L'oxydation se produit alors dans des environnements plutôt neutres ou acides. La réactivité du manganèse dépend majoritairement de divers processus : la dissolution et la précipitation des phases dues à l'oxydation-réduction de l'ion Mn et la solubilisation par complexation. Les oxydes de manganèse sont donc le résultat de la sédimentation de produits d'oxydation de manganèse dissous. Les mécanismes mis en jeu peuvent être de deux types :

- procédé d'oxydation inorganique et précipitation
- précipitation biogéochimique.

Le deuxième procédé met en présence des micro-organismes rendant le phénomène plus rapide qu'une oxydation inorganique. Le rôle des micro-organismes sera détaillé par la suite (cf. § I.1.4.3).

Le diagramme présenté sur la Figure I.16 permet de connaître les domaines de stabilité d'un certain nombre de phases d'oxyde de manganèse.

Nous allons présenter les différents modes de dépôts des oxydes de manganèse dont les nodules marins et les vernis du désert, même si ceux-ci ne concernent pas notre problématique, car ils n'ont pu être présents dans l'environnement des hommes préhistoriques européens (NB : des études ont été entreprises sur des vernis liés à des pictogrammes indiens de l'Ouest des USA). Dans un dernier paragraphe, nous évoquerons plus particulièrement la présence d'oxyde de manganèse dans les grottes.

I.4.1.2. Les différents types de dépôts

Il existe deux principales sources de manganèse : l'érosion des continents et le volcanisme sous-marin, donc deux types de matériaux : les roches et les sédiments marins. Mais d'autres procédés diagenétiques des minéraux de manganèse conduisent à la formation de plusieurs types de dépôts :

- dépôt hydrothermal, associé au volcanisme des fonds marins (volcanosédimentaire) ou à l'activité hydrothermale stricto sensu (plutonique), il s'agit du type de dépôt le plus courant ;
- dépôt sédimentaire, provenant de la désagrégation des roches, on parle également d'altération "supergène", c'est le type majoritaire de gisement (d'un point de vue minier).

I. Les oxydes de manganèse

Ces dépôts sont le résultat de plusieurs étapes de formation qui ne sont pas toujours toutes représentées comme les dépôts liés à une lente érosion continentale (de type bauxite/latérite) ; la partie soluble du manganèse peut être fixée grâce à un processus d'oxydo-réduction lors de la diagenèse en milieu aquatique (généralement océanique pour les gros gisements, mais l'influence du milieu de type lacustre sur la géochimie du manganèse est également importante). Cette oxydation peut être liée à un déficit de matière organique réductrice, un milieu particulièrement aérobie ou des micro-organismes oxygénateurs (algues bleues, etc.).

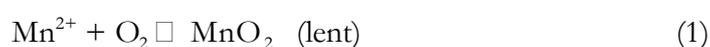
L'activité volcanique sous-marine joue indirectement un rôle important pour la formation des oxydes de manganèse. En effet, les volcans contiennent des solutions riches en ions métalliques pouvant s'oxyder et se déposer localement avec un rapide taux d'accumulation. Les sources hydrothermales océaniques (dits "fumeurs noirs") sont également une source importante de certains métaux qui peuvent précipiter dans l'eau de mer et s'accumuler lentement dans les nodules polymétalliques et/ ou dans les sédiments [Elderfield, 1977].

Il existe également des gisements manganésifères provenant de l'activité volcanique terrestre tels que les occurrences du Mont Dore, du Cantal et en Sardaigne [Guérin, 1977].

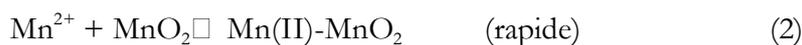
Les différentes variétés d'oxyde de manganèse n'existent pas dans tous ces types de gisements, certaines phases seront plus courantes dans les milieux marins et d'autres dans les roches métamorphiques à cause des conditions de pression/ température de stabilité thermodynamique de chacune des espèces (ainsi, la rhodonite métamorphique est souvent altérée en romanéchite dans les gisements des Pyrénées françaises).

On peut citer comme exemple la présence de todorokite, birnessite et vernadite (nommée manganate à 7Å, manganate à 10Å et δ -MnO₂ par les auteurs) dans une croûte hydrothermale de Mn provenant d'un volcan sous-marin (Pitcairn Island, Pacifique sud-est) [Hodkinson *et al.*, 1994].

Des oxydations incomplètes de Mn²⁺ conduisent à la formation de todorokite et de birnessite dans les dépôts hydrothermaux. Il existe de nombreux mécanismes d'oxydation de Mn²⁺ aqueux. Une réaction en 3 temps est proposée par Stumm et Morgan (1970, cité dans Burns et Burns, 1979) pour l'oxydation autocatalytique du manganèse :



I. Les oxydes de manganèse



La réaction (2) correspond à l'adsorption en surface des ions Mn^{2+} sur l'oxyde déjà formé pour conduire à un complexe Mn(II)- MnO_2 , la réaction (3) correspond à l'oxydation des ions adsorbés pour probablement former de la vernadite (δ - MnO_2).

Stumm et Morgan estiment que l'oxydation du Mn^{2+} produit de la manganite dans des conditions "classiques" de pression et de température, sinon il se forme de la romanéchte. D'autres mécanismes suggèrent que l'oxydation se produit en formant des phases intermédiaires d'hausmannite et de manganite pour aboutir à une phase de vernadite.

Les processus hydrothermaux sont également favorables à la formation de tous les termes de la série isostructurale de la hollandite comme le constatent Perseil et Giovanoli [1988]. Ces oxydes sont considérés comme les plus stables que l'on puisse trouver dans la zone d'oxydation des grands gisements et des filons.

En ce qui concerne les dépôts sédimentaires, les oxydes de manganèse se produisent fréquemment par oxydation des silicates et des carbonates de manganèse tels que la rhodonite, CaMnSiO_3 , la braunite, $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$, la téphrōte, Mn_2SiO_4 et la rhodocrosite, MnCO_3 . Perseil *et al.* constatent que l'une des premières phases formées est la birnessite, un minéral polycristallin et peu stable pouvant évoluer vers des phases de type ramsdellite [Perseil *et al.*, 1974]. Dans les gisements manganésifères des Hautes Pyrénées et de Haute Garonne, la birnessite se présente sous une masse noire très tendre, pouvant être associée à de la cryptomélane et de la todorokite.

L'oxydation plus ou moins rapide peut conduire à la formation d'oxydes différents. Chukhrov *et al.* [1983] constatent qu'une oxydation rapide peut former de la vernadite alors qu'une oxydation lente sera plus favorable à la formation de romanéchte et de cryptomélane.

Les oxydes de manganèse peuvent provenir de la désagrégation de roches métamorphiques ou sédimentaires. Un profil latéritique⁴ de roches métamorphiques de Ziemougoula (Côte d'Ivoire) présente à sa base de la téphrōte et une calcite manganésifère ayant évolué en manganite qui elle-même s'est transformée en nsutite γ - MnO_2 puis en pyrolusite. Les

⁴ Les latérites résultent de l'altération chimique de roches de types variés, sous conditions tropicales humides et se développent sur des roches-mères à minéraux manganésifères à Mn^{2+} sous forme de cuirasses épaisses constituées d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse [Nahon et Parc, 1990].

I. Les oxydes de manganèse

chlorites (silicates Fe- Mg) et la spessartine calcique ($\text{CaMn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) ont également évolué en birnessite déstabilisée en nsutite avant de se stabiliser sous forme de pyrolusite. Cette séquence d'altération est différente de celle observée à Moanda (Gabon), pour laquelle la rhodocrosite évolue en manganite qui dans un milieu potassique se transforme en cryptomélane puis en nsutite et enfin en lithiophorite. Au contraire les silicates riches en Mn s'oxydent en birnessite pour aboutir à de la pyrolusite en passant par une phase de nsutite [Nahon et Parc, 1990]. On remarque que la birnessite s'altère toujours en nsutite et jamais directement en pyrolusite.

I.4.1.3. La biominéralisation

La formation par micro-organismes joue un rôle important dans la genèse de certains dépôts. En particulier, les bactéries ou micro-organismes peuvent agir lors de la formation des oxydes de manganèse pendant l'oxydation du Mn^{2+} et pendant la précipitation de l'oxyde. Les bactéries sont présentes dans des environnements très variables : les sols, les sédiments, les vernis du désert, les milieux marins, l'eau douce, les milieux karstiques...

Le mode d'action des bactéries est méconnu, et dépend de la nature de celles-ci. Il est possible que les bactéries agissent indirectement sur la matière mais modifient les conditions environnementales permettant l'oxydation et la précipitation des oxydes (par l'élévation du pH et/ou du potentiel). Il est largement reconnu que les micro-organismes induisent des catalyses enzymatiques aussi bien de l'oxyde de manganèse que de l'oxyde de fer. Il existe deux mécanismes de précipitation biotique : le procédé enzymatique, restreint aux bactéries et induisant l'oxydation du Mn^{2+} et du Fe^{2+} et le procédé non enzymatique, réalisé par des bactéries, champignons et algues. L'oxydation enzymatique se produit dans des conditions totalement aérobies à pH neutre et conduit à la formation d'oxydes et hydroxydes.

Contrairement aux bactéries d'oxydation du fer, aucune des bactéries d'oxydation du Mn ne peut être considérée comme autotrophe⁵ [Ghiorse et Ehrlich, 1992]. Plusieurs micro-organismes ont la capacité d'accumuler Mn, Fe et d'autres éléments provenant d'un milieu extérieur comme le milieu aquatique.

On peut distinguer les micro-organismes capables d'oxyder le Mn^{2+} et ceux capables d'oxyder le Mn lié au complexe Mn(II)-MnO_2 .

⁵ Bactéries autotrophes : utilisant le CO_2 comme source de carbone

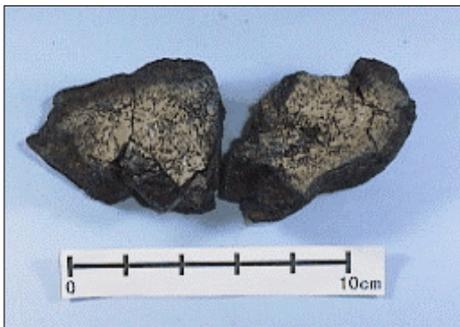
I. Les oxydes de manganèse

Les conditions d'oxydation microbienne peuvent conduire à la formation d'oxyde de manganèse dont le faciès correspond à de fines lamelles agglomérées, ou à des amas filandreux [Golden *et al.*, 1992].

L'une des bactéries oxydantes du manganèse la plus courante est appelée *Mettalogenium*, elle est très active pour des pH de 6-7,5 et à faible concentration de matière organique et d'oxygène, ce qui correspond à des conditions rencontrées dans les sols [Chukhrov et Gorshkov, 1981].

I.4.1.4. Les nodules marins

Les nodules marins (Figure I.17) sont de petites concrétions manganésifères formées dans les fonds marins. Différentes variétés peuvent être distinguées en fonction de leur position dans les différents fonds marins. Ces nodules sphériques peuvent atteindre des diamètres de plus de 30 cm et possèdent un taux de grandissement de quelques millimètres par million d'années. Leur formation est une combinaison de mécanismes biologique et inorganique. Ils se forment à partir d'un nucleus présent au fond de la mer tel qu'une dent de requin. Ce nucleus s'entoure ensuite d'une couche mince d'oxyde de manganèse et de fer comprenant des minéraux riches en silicates. Pendant le grossissement du nodule, il peut se produire des dissolutions cycliques et des recristallisations, ainsi que des adsorptions d'ions extérieurs [Dixon et Skinner, 1992].



Les nodules marins sont souvent constitués de todorokite qui peut évoluer en birnessite. La todorokite, la vernadite et la birnessite sont les trois composés majoritairement rencontrés dans les nodules marins. Les nodules peuvent aussi être constitués de phases comme l'hausmannite et la manganite.

Figure I.17: Nodule marin (www.mus.akita-u.ac.jp/sampimag/05352E.HTM)

La vernadite est un oxyde faiblement cristallin, presque amorphe, avec une très grande surface spécifique et possède donc d'importantes propriétés d'adsorption de cations, comme la birnessite.

I. Les oxydes de manganèse

Les micro-organismes permettent de catalyser la formation de la vernadite, puis après la formation du dépôt la recristallisation en todorokite se produit à l'intérieur du nodule [Burns et Burns, 1979].

Il existe également des nodules terrestres et des nodules formés en eau douce.

I.4.1.5. Les vernis du désert

Les vernis du désert (Figure I.18), communément formés sur une roche au pH basique, sont caractéristiques des déserts contemporains (milieu aride ou semi-aride) et sont formés d'une croûte noire de plus de 100 μm d'épaisseur. Ils contiennent majoritairement du Mn, Fe, Si, Al et de l'eau. L'oxydation rapide du manganèse et du fer pendant la formation de vernis du désert est favorable pour le dépôt de vernadite, et d'oxyhydroxyde de fer comme la lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Mais on peut également trouver des phases de cryptomélane et romanéchine formées après la vernadite et aussi de la todorokite et de la pyrolusite. La formation de ces croûtes successives indique la migration du manganèse dans les latérites pendant la saison humide [Chukhrov *et al.*, 1993]. Les phases formées dans les vernis du désert sont souvent amorphes.



La chimie des vernis du désert peut être utilisée pour donner des informations sur l'âge des surfaces géologiques sur lesquelles ils se sont formés et sur les changements régionaux environnementaux. Le rapport de la concentration de certains cations est utilisé pour les datations de l'ordre de plusieurs milliers d'années [Raymond *et al.*, 1992].

Figure I.18 : Vernis du désert ayant servi de support de gravure pour les hommes de la Vallée de la Mort (USA). (wrgis.wr.usgs.gov/docs/usgsnps/deva/galmisc.html)

I.4.1.6. Formation de concrétion d'oxyde de manganèse dans les grottes

Il existe peu d'information sur les gisements et concrétions formés en grotte ou en milieu karstique, pourtant la présence de croûte noire ou de dépôt d'oxyde de manganèse dans des grottes est assez courante et attestée par plusieurs archéologues. Ces oxydes sont fréquemment dans un environnement argileux et se présentent sous forme peu cristalline.

I. Les oxydes de manganèse

La présence de micro-organismes dans ce type d'environnement a pu permettre l'oxydation du Mn^{2+} contenu dans les argiles ou dissous dans l'eau. En effet, des champignons et des bactéries ont été identifiés en association avec des croûtes riches en fer, manganèse et sulfure sur des folia⁶ de calcite (dans la grotte de Lechuguilla, Nouveau Mexique)[Cunningham *et al.*, 1995].

Il existe différents types de sédiments souterrains en milieu karstique, comme les sédiments organiques primaires, les concrétions de calcite, les résidus de décalcification ou encore l'accumulation par gravité d'argile ou de sable. Parmi ces sédiments, on trouve également des dépôts biochimiques dans lesquels les matières organiques se minéralisent progressivement et se combinent avec les enduits ferro-manganeux conservés à la surface de certains blocs, ou bien elles enrichissent les niveaux meubles en phosphates ou en nitrates [Renault, 1987].

L'interaction entre les micro-organismes des grottes et les minéraux environnants conduit à la dissolution ou la précipitation de minéraux secondaires. Dans les grottes, la minéralisation microbienne peut conduire à la formation de carbonates, silicates, argiles, oxydes de fer et de manganèse et des sulfures [Northup et Lavoie, 2001].

Un exemple d'étude d'oxyde de manganèse trouvé en grotte dans une couche magdalénienne de la grotte de Belvis (Pays de Sault, Pyrénées audoises) est évoqué dans la littérature. Le bloc noir est constitué de grès hétérogène, d'un mélange de quartz, feldspath, micas, carbonates ("arkose") et ciment silico-alumineux enrichis en manganèse. L'oxyde de manganèse a été identifié comme étant de la lithiophorite évoluant vers une phase de cryptomélane-hollandite [Perseil *et al.*, 1989]. La formation de ce bloc au sein même de la grotte n'est pas confirmée, il pourrait s'agir d'une introduction par l'homme.

De nombreux galets noirs dans la grotte d'Arcy-sur-Cure sont encore visibles au plafond d'une cavité. L'analyse montre la présence d'une croûte externe d'oxyde de manganèse (Rapport interne C2RMF, Vignaud).

⁶ Folia : spéléothème relativement rare et de forme étrange dont la formation est trouvée près ou juste au dessus de la ligne de flottaison.

I. Les oxydes de manganèse

I.4.2. La métallogenèse

Nous avons évoqué précédemment le fait que tous les oxydes de manganèse ne puissent pas être présents dans tous les types de gisements ; en effet, il existe des conditions ou des environnements plus favorables à la formation d'un oxyde particulier. Voici donc un recensement non exhaustif de ces conditions de gisement. Celui-ci a été réalisé à partir des différentes informations fournies par les études de certains gisements. Cependant il semble difficile d'établir des généralités, bien que certaines espèces puissent servir d'indicateur d'environnement particulier ou de système écologique [Dixon et Skinner, 1992]. De manière générale, les oxydes de manganèse peuvent se trouver sous forme de dépôts, d'agrégats, de concrétions, de filons ou encore de dendrites (d'origine microbiale).

La série isostructurale de la hollandite peut provenir de dépôt hydrothermal, dans ce cas un fort pourcentage de fer est présent, ou de dépôt sédimentaire dont le produit d'altération contiendra peu de fer. La hollandite se trouve facilement au voisinage des veinules postérieures de quartz et possède un lien étroit avec l'activité de fluides résiduels. La cryptomélane est l'oxyde le plus courant.

La pyrolusite peut être formée directement dans les roches sédimentaires provenant de dépôts marins peu profonds ou lacustres. La pyrolusite pourra être présente dans des sols ayant subi une forte élévation du pH en milieu très aéré. Sa genèse secondaire à partir de la manganite se produit dans des croûtes d'altération hydrothermale. La pyrolusite peut constituer les dendrites présentes dans les joints de roches sédimentaires.

La romanéchite se forme dans les mêmes conditions que la pyrolusite et peut donc se trouver dans tout type de gisements de manganèse.

La manganite se trouve dans les gîtes sédimentaires, hydrothermaux ou dans les roches sédimentaires oolithiques (issus de la précipitation inorganique, d'origine marine).

La todorokite se trouve majoritairement dans les nodules marins. Elle est non stable dans les conditions acides et peut également se trouver dans les sols calcaires.

L'hausmannite est rarement trouvée dans les sols, sa genèse peut être métamorphique, métagénétique⁷ ou encore hydrothermale.

⁷ La métagénétique est un processus d'échange d'éléments chimiques véhiculés par les fluides, elle s'oppose au métamorphisme topochimique ou isochimique se produisant à composition constante.

I. Les oxydes de manganèse

La birnessite se forme à la périphérie des filons de quartz broyés cimentés par les oxydes de manganèse, dans la zone d'oxydation des calcaires à rhodocrosite et à silicate manganésifère, dans les filons quartzeux à silicates et carbonates manganésifères et enfin dans les nodules marins de manganèse. C'est l'un des oxydes les plus couramment rencontrés dans les nodules et dans les sols.

I.4.3. Altération et association avec d'autres minéraux

Etant donné leur mode de formation, les oxydes de manganèse peuvent se trouver en mélange naturel avec un certain nombre de minéraux. Ces minéraux peuvent être :

- les silicates et les carbonates ayant conduit à leur formation,
- les oxydes de manganèse eux-mêmes en raison des similitudes de formation et les altérations des uns vers les autres,
- les oxydes de fer, car il s'agit d'éléments chimiques très proches et leurs modes de formation sont semblables.
- des minéraux de nature variable dont la présence dépendra du type d'oxyde.

Il n'existe apparemment pas de minéraux incompatibles avec les oxydes de manganèse, ceux-ci pouvant se former dans tous les contextes. Certaines associations sont pourtant peu fréquentes mais pas à exclure.

1.4.3.1. Evolution des minéraux

Tous les oxydes de manganèse ne sont pas des minéraux primaires, mais peuvent provenir de l'évolution ou la dégradation d'autres oxydes. On peut parler d'épigénisation ou authigénisation, il s'agit de l'apparition d'un nouveau minéral ou la recristallisation sans changement de composition d'un minéral préexistant.

Les transformations d'une phase vers une autre peuvent être soit une dégradation due à une instabilité, soit à des modifications de milieu engendrant des conditions favorables pour une transformation (variation de température, d'humidité, de pH). Celles-ci peuvent s'effectuer en une seule étape ou en passant par une ou plusieurs phases intermédiaires.

I. Les oxydes de manganèse

L'évolution de certaines phases provient uniquement du fait que celles-ci sont peu stables. Le premier exemple est celui de la transformation de la manganite ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$) vers la pyrolusite ($\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$, plus stable) par un phénomène d'oxydation, il s'agit d'un processus naturel, mais peut être initié par traitement thermique. Cet exemple sera traité en détail dans le paragraphe sur les traitements thermiques [Dent Glasser et Smith, 1968 ; Champness, 1971 ; Rask et Buseck, 1986 ; Amouric *et al.*, 1991].

L'instabilité de la todorokite peut conduire à la formation de birnessite induisant la présence des deux phases lorsque l'évolution est non achevée [Perseil et Giovanoli, 1989].

Les processus naturels d'évolution ou d'altération permettent de transformer une phase de structure en tunnel en une phase de type phyllomanganate et inversement.

La modification du milieu peut également conduire une phase stable à évoluer en d'autres phases. Par exemple, l'enrichissement en K^+ et Ba^{2+} du milieu de formation des oxydes de manganèse peut engendrer le passage de la pyrolusite en cryptomélane-hollandite [Perseil, et Giovanoli, 1988]. De même la présence d'ion Al peut conduire la pyrolusite à évoluer en lithiophorite. La cryptomélane est considérée comme une phase thermodynamiquement stable.

A partir d'une même phase, il peut se produire deux processus différents d'oxydation successive conduisant à deux phases différentes. Ce phénomène peut expliquer la présence simultanée de birnessite et de manganite comme dans le gisement de Las Cabesses en Ariège. En effet bien que ces deux oxydes proviennent de l'oxydation de rhodonite, il ne s'agit pas des mêmes processus [Perseil *et al.*, 1974].

1.4.3.2. Association avec d'autres minéraux

Les associations avec d'autres types de minéraux peuvent être dues à différents phénomènes, selon l'environnement des oxydes ou hydroxydes de manganèse.

Les minéraux les plus couramment associés aux oxydes de manganèse sont les oxydes de fer (goethite FeOOH , hématite Fe_2O_3), le quartz SiO_2 , la calcite CaCO_3 , les feldspaths, les argiles (montmorillonite, illite) et les zeolithes (phillipsite) [Burns et Burns, 1977]. La présence d'apatite minérale ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$), de béryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) et de topaze ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH}, \text{F})_2$) est également attestée.

I. Les oxydes de manganèse

Le Tableau I.3 récapitule les associations les plus courantes pour la plupart des oxydes de manganèse.

Oxydes de manganèse	Minéraux associés
Hausmannite	Romanéchine, pyrolusite, bixbyite dolomite ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), barytine (BaSO_4)
Bixbyite	Hausmannite Béryl ($\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$), quartz, spessartine ($\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$), hématite, braunite ($\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$), topaze ($\text{Al}_2[\text{F}_2\text{SiO}_4]$)
Birnessite	cryptomélane, todorokite, ramsdellite, ranciéite
Braunite	hausmannite, manganite, jacobsite, pyrolusite, hollandite
Hollandite	autres minéraux de Mn, en particulier la braunite et la bixbyite, la romanéchine et l'hausmannite hématite et quartz
Todorokite	mélange des 3 oxydes de la série isostructurale fréquent Romanéchine, pyrolusite, bixbyite, birnessite Dolomite ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), barytine (BaSO_4)
Romanéchine	tous les oxydes de manganèse et plus particulièrement avec de la pyrolusite et en intercroissance avec de la cryptomélane calcite, hématite, quartz, barytine (BaSO_4) et sidérite (FeCO_3)
Manganite	la pyrolusite mais aussi avec tous les autres oxydes de manganèse barytine (BaSO_4), calcite, limonite, sidérite et garnet ($\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$).
Pyrolusite	avec tous les oxydes de manganèse et plus particulièrement avec la manganite et la romanéchine oxydes de fer (goéthite, hématite, limonite) et quartz.

Tableau I.3 : Minéraux pouvant être associés aux différents oxydes de manganèse

Quelques noms de gisements français recensés :

- Usclat, Tuc et Puits de Mines (Haute Garonne)
- Las Cabesses, Casals et Brachy (Ariège): gisements dévoniens du massif de l'Arize
- Vieille Aure, Adervieille (Ariège)
- Romanèche (Saône et Loire)
- Latérites de Nouvelle-Calédonie (non encore exploitées)
- Nodules polymétalliques (surtout en Polynésie française)

I.5. Propriétés physiques

Les oxydes de manganèse ont des propriétés physiques, mécaniques, chimiques et optiques qui varient selon leur nature. Dans ce paragraphe nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés qui rendent favorable leur utilisation en tant que pigment, c'est-à-dire en premier lieu leur couleur et leur pouvoir colorant mais également leur dureté et leur capacité à être broyés ou réduits en poudre, caractéristique essentielle pour transformer la matière première en poudre colorée.

L'ensemble de ces propriétés a pu guider l'homme préhistorique dans ses choix et ses utilisations, que ce soit comme pigment ou tout autre type d'emploi. Contrairement à l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse n'est pas connu pour ses propriétés abrasives et prophylactiques. Donc son utilisation comme abrasif ou dans les sites funéraires semble moins probable, mais aucune expérimentation n'a tenté de démontrer ces qualités.

I.5.1. Couleur / pouvoir colorant

De manière générale, les oxydes de manganèse sont dits noirs, mais il existe une grande gamme de teintes variant du brun au gris en passant par le noir. Ils sont tous opaques. Le Tableau I.5 présente les variations de couleur possibles pour chacun des oxydes, celles-ci étant définies par les minéralogistes. Ils ont souvent un aspect métallique ou semi-métallique surtout pour les phases bien cristallisées, sinon ils sont mats.

Voici la liste d'un certain nombre de qualificatifs de couleur de ces oxydes cités dans le Tableau I.5 : noir (N1), noir gris, noir grisâtre, gris noir, gris acier, gris argent, gris bleu, gris brunâtre, gris brun foncé, gris pourpré, brun foncé, bronze foncé, noir brunâtre.

La trace est également un moyen d'évaluer les propriétés colorantes d'un pigment.

Le pouvoir colorant est défini comme la faculté qu'un pigment a de communiquer à une peinture sa propre couleur. Il est établi par des critères comparatifs. Les différentes phases d'oxyde de manganèse ayant des couleurs et des propriétés variables, leur pouvoir colorant varie également en fonction de leur nature. Une évaluation de cette notion sera réalisée d'un point de vue expérimental dans la dernière partie de ce mémoire entre différents types d'oxyde.

I. Les oxydes de manganèse

I.5.2. Dureté, friabilité

L'une des propriétés principales permettant l'utilisation d'un minéral comme pigment en plus de sa couleur et son pouvoir colorant est sa capacité à être réduite en poudre. Cette capacité peut être quantifiée à partir de la mesure de la dureté. En minéralogie, l'échelle de Mohs permet de donner une valeur approximative de la dureté (cf. Tableau I.4).

Echelle de Mohs	Minéral de référence	Critère de dureté
1	Talc	Rayé à l'ongle
2	Sel gemme (halite)	Rayé à l'ongle
3	Calcite	Rayé par le cuivre
4	Fluorite	Rayé au couteau
5	Apatite	Rayé au couteau
6	Feldspath	Rayé par le verre
7	Quartz	Rayé par le verre
8	Topaze	Raye le verre
9	Corindon (opale)	Raye le verre
10	Diamant	Raye le verre

Tableau I.4 : Echelle de Mohs et détermination de la dureté (Dud'a et Lubos, 1990, p.13).

Les oxydes de manganèse peuvent être plus ou moins durs selon leur espèce, mais aussi selon leur formation, comme pour la pyrolusite primaire (ou polianite) plus dure que la pyrolusite secondaire. En effet, le Tableau I.5 présente des valeurs de dureté variant entre 1,5 pour la todorokite et 7 pour la manjiroite pour les cas les plus extrêmes. Cependant la majorité des oxydes les plus courants possèdent une dureté moyenne de 5, ce qui les rend propices au broyage.

Mais la dureté n'est pas le seul paramètre caractérisant la capacité à se réduire en poudre. En effet, il faut prendre en compte la friabilité et la fragilité. La capacité de clivage du minéral peut être un facteur supplémentaire. La porosité est un facteur supplémentaire pouvant faciliter le broyage, elle existe dans de nombreux oxydes présents sous la forme finement divisée.

Toutes ces propriétés sont données pour les oxydes de manganèse purs. Mais la présence d'autres minéraux associés peut significativement modifier les propriétés, ce qui est fréquent pour les oxydes utilisés comme pigment par les hommes préhistoriques.

La mesure de densité d'un minéral n'est pas une propriété caractérisant un pigment, mais elle peut être utile pour classer un minéral et avoir une idée de la nature cristalline sans

I. Les oxydes de manganèse

analyse physico-chimique. Le wad, bien que d'un point de vue minéralogique mal défini, possède une densité très faible et très spécifique par rapport aux autres oxydes de manganèse. Cette identification n'est évidemment possible que sur des blocs de minéraux.

Minéral	Formule	Couleur	Dureté	Densité	Trace	Autres
Pyrolusite*	MnO ₂	Gris acier, noir	6 à 6,5 (7 pour la polianite)	5	Noir, noir bleuâtre	Fragile, cassant Clivage parfait (110, 010)
Manganite	MnOOH	Gris noir, gris acier, brun foncé, noir	4	4,33	Gris, noir, brun rougeâtre, brun	Fragile, cassant Clivage
Romanéchine*	Ba ₂ Mn ₅ O ₁₀ .xH ₂ O	Noir, gris acier, noir gris	5 à 5,5	6,45	Noir, brunâtre, noir brunâtre	Fragile, non clivable, cassure inégale
Hollandite*	(Ba) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O	Noir, noir grisâtre, gris argent	6	4,95	Noir	Fragile, cassant Clivage
Cryptomélan e'	(K) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O	Gris acier, gris brunâtre, noir, noir grisâtre, gris bleu	6 à 6,5	4,36	Noir brunâtre	
Coronadite	(Pb) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O	Noir grisâtre, gris foncé, noir	4,5-5	5,44	Noir brunâtre	
Manjiroite	(Na,K) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O	Noir grisâtre, gris foncé, gris brun foncé	7	4,29	Noir brunâtre	
Todorokite*	(Ca,Na,K) (Mg,Mn ²⁺)Mn ₅ O ₁₂ , xH ₂ O	Gris pourpré, brun foncé, noir brunâtre, noir, noir gris	1,5	3,49 à 3,82	Noir brunâtre, brun foncé	Clivage
Birnessite	Na ₄ Mn ₁₄ O ₂₇ , 9H ₂ O	Noir, brun, gris foncé	1,5	3		
Bixbyite	Mn ₂ O ₃ (Mn,Fe) ₂ O ₃	Noir, bronze foncé	6 à 6,5	4,94 à 4,95	Noir	Fragile cassant, clivage imparfait
Hausmannite	Mn ₃ O ₄	Noir	5,5	4,84	Brun, brun	Clivage

I. Les oxydes de manganèse

		brunâtre			rougeâtre, brun rouge	parfait, fragile
Jacobsite	(MnFe ₂ O ₄)	Noir	5,5-6	4,75		
Braunite	(Mn ²⁺ Mn ³⁺) ₆ SiO ₁₂	Noir, noir brunâtre, gris acier	6-6,5	4,72-4,83	Noir brunâtre, noir	Clivage
Pyrochroïte	Mn(OH) ₂	Vert pâle, bleu, brun foncé	2,5-3	3,26		Translucide, clivage parfait
Manganosite	MnO	Vert, noir vert	5-6	5,18		Transparent, opaque, translucide, clivage parfait

Tableau I.5 : Récapitulatifs des propriétés des oxydes de manganèse les plus courants ou étudiés (* désigne les oxydes rencontrés en tant que pigment préhistorique). (www.webmineral.com)

On constate qu'il existe une grande diversité de dureté mais il n'apparaît pas de relation directe entre ce paramètre et l'utilisation en tant que pigment. Les oxydes les plus couramment utilisés comme pigment possèdent une assez grande dureté (entre 5 et 7) mais tous sont considérés comme fragiles. La couleur ou la trace ne semble pas influencer le choix de la nature de l'oxyde.

I.5.3. Autres propriétés

Il faut noter également que les oxydes de manganèse sont utilisés à l'heure actuelle pour des propriétés bien spécifiques et très différentes de celles recherchées par l'homme préhistorique comme les propriétés semi-conductrices et les propriétés d'adsorption. La première propriété permet d'utiliser les oxydes de manganèse comme constituant de piles. Les oxydes possédant les meilleures propriétés conductrices sont les phyllo-manganates. Cette conductivité est attribuée à une conduction protonique au sein des couches de molécule d'eau surfacique et structurale [Charenton, 1987].

L'adsorption des ions métalliques sur les oxydes et hydroxydes de manganèse est un phénomène important car très présent dans l'environnement. Ce phénomène géochimique se traduit par l'enrichissement en métaux lourds des sédiments riches en manganèse plutôt que ceux riches en silicates et aussi des nodules de Mn dans un milieu marin. De nombreux articles se sont intéressés à expliquer les mécanismes mis en jeu lors de cette adsorption [Murray *et al.*, 1968 ; Catts et Langmuir, 1986 ; Zasoski et Burau, 1988].

I. Les oxydes de manganèse

En dehors de l'intérêt environnemental, certaines études portent sur le problème des batteries aux oxydes de manganèse contenant souvent beaucoup d'impuretés métalliques pouvant induire la corrosion de l'anode en zinc et du dégagement d'hydrogène.

L'oxyde le plus étudié est **d-MnO₂** de la famille des phyllomanganates, en effet ce sont les oxydes possédant les plus grandes propriétés d'adsorption.

De nombreuses études ont été entamées sur différents oxydes ou hydroxydes, sur différents ions métalliques et autres cations et en modifiant d'autres paramètres comme les conditions expérimentales (pH, force ionique, concentration en ions, nature de l'oxyde, compétition...). Celles-ci conduisent alors à une meilleure connaissance du mécanisme d'adsorption. De manière générale, ces études montrent l'influence du pH sur l'adsorption. Il ressort également que les cations n'ont pas tous la même affinité avec tous les types d'oxydes de manganèse, le plomb semble avoir une grande affinité avec tous les oxydes [Gadde et Laitinen, 1974 ; McKenzie, 1980 ; Catts et Langmuir, 1986].

Un certain nombre des propriétés présentées ici peuvent être modifiées sous l'action d'un traitement thermique. Nous tenterons d'évaluer une partie d'entre elles (pouvoir colorant, adhérence, pouvoir couvrant) dans la partie IV sur des oxydes de manganèse transformés par chauffage au cours d'expérimentation. Dans un premier temps, il est nécessaire de faire l'état des connaissances actuelles concernant les modifications structurales des oxydes de manganèse sous l'action de la température.

I.6. Traitement thermique des oxydes de manganèse

L'une des questions archéologiques concerne la préparation des pigments par chauffage, que ce soit pour les pigments rouges ou les pigments noirs. La détermination de l'utilisation d'un traitement thermique sur un minéral nécessite une parfaite connaissance des transformations de phase induites par chauffage. Il est donc essentiel d'établir une étude bibliographique avant l'étude expérimentale afin d'identifier les phases formées uniquement par chauffage et de distinguer les phases naturelles des phases dites synthétiques par la présence de marques spécifiques.

Le problème de la chauffe des pigments rouges ferrugineux ayant déjà été largement abordé et résolu, nous rappellerons, dans un premier temps, les résultats obtenus pour ces oxydes de fer. Ensuite nous nous intéresserons au comportement des différentes espèces d'oxydes de manganèse au traitement thermique.

La littérature ne présente pas d'étude complète du comportement des oxydes de manganèse au cours d'un traitement thermique dans un contexte archéologique, il existe cependant des études plus ponctuelles sur certains types d'oxydes utilisés dans d'autres domaines.

La déshydratation est un phénomène qui intervient lors d'un traitement thermique d'oxyhydroxydes métalliques divers. Ils peuvent être de la forme MOOH , M(OH)_2 ou M(OH)_3 où M est un cation (Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} ...). Ces oxyhydroxydes ont des structures compactes (hexagonal ou cubique) et en se déshydratant ils évoluent sous forme d'oxyde de type M_2O_3 , MO ou M_2O .

La déshydratation se caractérise par une transformation structurale restreinte dite topotactique⁸. La formation de pores est commune à toute une famille d'hydroxydes (Al, Mg, Mn, Fe, Co, ...) lors de leur déshydratation. Dans le cas de la transformation de diaspore en corindon $\text{AlOOH} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, des pores sphériques sont disposés de manière aléatoire et ne s'orientent pas selon un axe privilégié de la structure [Watari *et al.*, 1979].

⁸ Une transformation topotactique peut être définie comme la conversion d'une phase cristalline en une autre avec des relations d'orientation cristallographiques définies et reproductibles entre les deux (Int. Union of Crystallography, Acta Cryst. A33, 681 (1977)). Les réactions topotactiques recouvrent une large gamme de mécanismes réactionnels, des réactions conservant la structure tridimensionnelle de l'édifice cristallin aux réactions reconstructives.

I. Les oxydes de manganèse

Dans le cas de la déshydratation des oxydes de type AlOOH , FeOOH , $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2$, plusieurs hypothèses de mécanisme ont été proposées. Lors de l'étude de la déshydratation de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en périclase MgO , les auteurs supposent que les molécules d'eau, plutôt que de diffuser vers l'extérieur du cristal, coalescent au niveau de défauts pour former des pores [Phillips *et al.*, 1978].

Une autre hypothèse, celle de l'effondrement, propose l'élimination de l'eau par condensation interne des ions H^+ et OH^- entre les couches. Une fois l'eau évacuée, il se produirait un effondrement de la structure au cours duquel il y a un réarrangement des plans compacts d'oxygènes et des cations pour aboutir à la structure du produit final. Cette structure se caractérise par un arrangement régulier qui peut s'expliquer par des mécanismes de transformation envisagés par Lippens et De Boer (1964) pour les oxydes d'aluminium, Giovanoli et Brüttsch (1974) pour la goethite et Figlarz *et al.* (1976) pour les oxydes de cobalt [cités dans Pomiès, 1997]. La formation de micropores est alors assimilée à l'apparition de craquelures dues aux efforts exercés sur le réseau pendant le processus d'effondrement.

Le plus fréquemment, les pores ont une forme et une orientation particulières liées à la structure cristalline et à la vitesse de la montée en température. La déshydratation se produit pour des températures comprises entre 200 et 500°C. Les pores disparaissent à plus haute température lorsque la recristallisation se produit.

Généralités sur l'évolution structurale des oxydes de manganèse

Dès 1968, l'ensemble des réactions dans le système $\text{MnO-O-H}_2\text{O}$ est répertorié par Dent Glasser et Smith, celles-ci sont présentées sur la Figure I.19. Les conditions expérimentales sont approximatives mais permettent de connaître les principales voies de transformation à l'air ou sous pression. Les températures de transition et les pressions déterminées ne correspondent pas à des valeurs obtenues à l'équilibre.

I. Les oxydes de manganèse

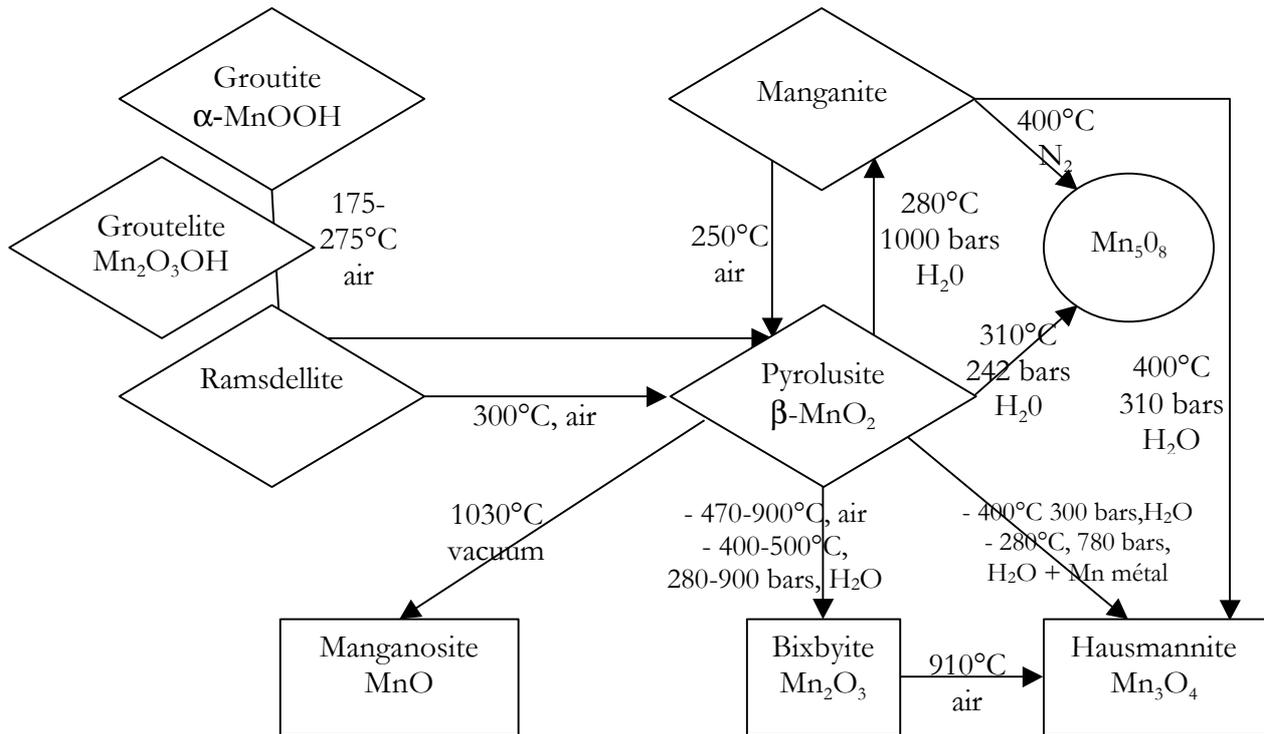


Figure I.19: Réactions dans le système MnO-O-H₂O. (Les rectangles indiquent les structures cubiques ou proche cubique, les losanges les structures hexagonales et le cercle une phase intermédiaire monoclinique). D'après Dent Glasser et Smith, 1968.

I.6.1. Cas de l'oxyde de fer

Afin de démontrer l'utilisation anthropique du chauffage pour transformer la goethite en hématite, l'étude menée par M.P. Pomiès et C. Vignaud a mis en évidence des caractéristiques physiques du chauffage, inscrites dans la matière [Pomiès, 1997, 1999]. Ces stigmates peuvent être présents à différentes échelles d'observation.

Il faut noter que la déshydratation de goethite en hématite ne peut se produire par voie naturelle qu'en sols latéritiques exposés à des conditions sèches comme dans les zones tropicales où les saisons des pluies alternent avec les saisons sèches.

Les diffractogrammes d'hématite présentant une inversion de pic et un élargissement anisotrope caractérisent les hématites obtenues par chauffage. Ils peuvent suggérer un chauffage mais n'en présentent pas la preuve. En effet, la goethite synthétique chauffée à des températures, s'échelonnant entre 200°C et 1000°C, présente un élargissement des raies

I. Les oxydes de manganèse

non uniforme jusqu'à 400°C. Au-delà les raies du diffractogramme sont plus fines et caractéristiques d'une hématite classique et caractéristique d'un produit bien cristallisé.

Il a également été montré que le traitement thermique d'une goethite en contact avec de la matière organique, conduisait à la formation conjointe d'hématite (α -Fe₂O₃) et de maghémite (γ -Fe₂O₃). La phase de maghémite n'est pas courante mais peut provenir d'une activité microbienne dans divers profils latéritiques sur basaltes. Elle est également présente sur Mars. Cependant, sa présence en contexte archéologique est souvent considérée comme une preuve de chauffe. De plus, la quantité de maghémite varie en fonction de la qualité et la quantité de matière organique présente.

La microscopie électronique en transmission (MET) a permis une observation approfondie de la morphologie d'hématite obtenue par chauffage. Les grandes plaquettes et les très petites cristallites sont souvent caractéristiques d'hématite naturelle. L'hématite obtenue par chauffage se caractérise par la présence de pores, issus de la déshydratation de la goethite à partir de 200°C. L'eau formée lors de la déshydratation précipite en formant ces pores.

Les pores isolés et circulaires se forment dès 200°C et se multiplient jusqu'à 300°C, puis leur taille augmente. Une cavité cylindrique peut être observée dans les cristaux aciculaires à 650°C. A cette température la recristallisation débute et se poursuit à plus haute température.

Dans les grands cristaux, les pores formés sont longitudinaux orientés dans le sens de la longueur du cristal, leur largeur varie de 10 à 15 nm. Ils grossissent lorsque la température augmente et s'individualisent en pores sphériques (sorte de chapelet). Ensuite, ils coalescent pour former des pores de plus grande taille qui peuvent migrer vers le bord du cristal et éliminer leur eau. Dans le cristal apparaissent ensuite des joints de grains délimitant différents domaines. Le polycristal ainsi créé peut se scinder en plusieurs morceaux à plus haute température, avant la recristallisation.

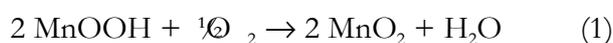
I. Les oxydes de manganèse

I.6.2. Evolution structurale sous traitement thermique des oxydes de manganèse

I.6.2.1 Chauffage de l'oxyhydroxyde, MnOOH (manganite) et des oxydes simples de type MnO₂

a) Transformation de la manganite

Dans le cas de l'oxyde de manganèse, la transformation induite par chauffage, dans l'air, de la manganite MnOOH en pyrolusite MnO₂, n'est pas une simple déshydratation. Il s'agit d'abord d'une oxydation. La manganite est un oxyhydroxyde dont le cation est à l'état de valence III s'oxydant en IV dans la pyrolusite. La réaction peut s'écrire :



Le départ d'une molécule d'eau lors de cette réaction (1) justifie l'appellation de déshydratation. La pyrolusite obtenue après oxydation et déshydratation de la manganite est considérée comme "secondaire" ou pseudomorphe et se distingue d'une pyrolusite primaire. En effet, il a été constaté que les propriétés optiques et la dureté de la pyrolusite secondaire diffèrent de celles observées pour la pyrolusite primaire [Rask et Buseck, 1986]. La pyrolusite secondaire présente des anomalies et des caractéristiques non quadratiques. Elle est moins dure que la phase primaire et possède une plus grande activité chimique ainsi que de meilleures propriétés d'adsorption. Sa symétrie diminuée est considérée comme orthorhombique par Potter et Rossman [1979], une seule direction de clivage est observée sous forme d'une anisotropie optique dans le plan [001].

Dent Glasser et Smith [1968] mirent en évidence une propriété "anormale" de la pyrolusite secondaire : l'effet de mémoire. Théoriquement le réseau de la pyrolusite a deux vecteurs de translation identiques a et b (avec $|a| = |b|$) (Figure I.20). L'un et l'autre devraient avoir la même probabilité de devenir le vecteur a (ou b) de la manganite quand la pyrolusite est réduite en manganite (à 200-300°C et 1000 bars). Or dans la séquence manganite (primaire) → pyrolusite (secondaire) → manganite (secondaire), la manganite primaire et la manganite secondaire ont invariablement la même orientation. Une mémoire de l'orientation de la manganite primaire est transmise par la pyrolusite intermédiaire. Mais aucune interprétation n'est donnée concernant la transmission de cette "mémoire".

D'un point de vue structural, la transformation de la manganite primaire vers une pyrolusite secondaire, entraîne une diminution des paramètres a et c qui sont divisés par deux et une

I. Les oxydes de manganèse

contraction d'environ 15% selon l'axe b mise en évidence par Strunz [1943]. La Figure I.20 représente l'évolution des paramètres de maille lors du chauffage de la manganite. On observe donc des relations topotactiques entre les paramètres de la manganite et ceux de la pyrolusite :

$$a_{\text{pyro}} = a_{\text{mang}} / 2$$

$$b_{\text{pyro}} = 0,85b_{\text{mang}}$$

$$c_{\text{pyro}} = c_{\text{mang}} / 2$$

Ces relations sont établies par Kohler *et al.* [1997], mais grâce à une étude structurale plus fine utilisant la diffraction des rayons X et un raffinement en analyse *in situ*, ils arrivent à mettre en évidence une légère augmentation avant l'importante diminution. En passant de la manganite à la pyrolusite, le paramètre b augmente de 0,5% entre 25 et 300°C avant de diminuer de 15%. De même le paramètre a augmente de 0,2% et le paramètre c de 0,1% avant d'être réduit de moitié. A la fin de la réaction, une contraction du volume de la maille de 17% est observée par rapport à la manganite initiale.

Ces phénomènes sont analogues à ceux identifiés dans les oxydes de fer et autres oxydes métalliques.

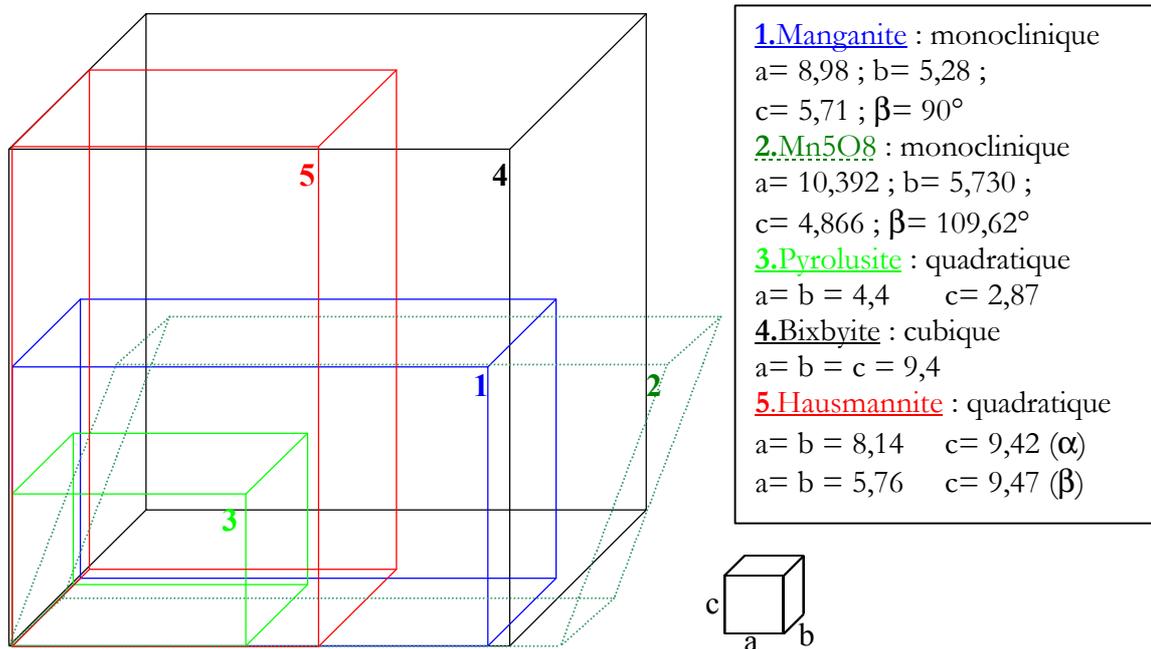


Figure I.20: Evolution des paramètres de maille lors de la transformation de la manganite au cours du chauffage.

I. Les oxydes de manganèse

b) Présence de pores lors de la formation de la pyrolusite

Des craquelures submicroscopiques d'une largeur de 85 Å ont été caractérisées d'abord par Champness sur une manganite chauffée 3 heures à 300°C [1971]. Rask et Buseck ont confirmé la présence de ces craquelures par microscopie haute résolution (HRTEM) dans la pyrolusite secondaire. Ces pores sont orientés parallèlement à l'axe *b* de la manganite, ils sont d'une largeur variant de 23 à 30 Å environ et d'une longueur de 250 à plus de 470 Å, sur un échantillon de manganite chauffé à l'air pendant 2 heures à 300°C [1986].

Amouric *et al.* [1991] confirment que la manganite et la pyrolusite sont parfaitement stables dans les conditions utilisées pour l'observation par HRTEM. Grâce à cette méthode, ils observent dans une pyrolusite naturelle pure des lamelles pseudo-rectangulaires de 1500 à 2000 Å de largeur et séparées par des craquelures irrégulières larges de 200 à 300 Å perpendiculairement à l'axe *b*. Ces craquelures sont interprétées comme une marque de l'étape finale de la transformation manganite-pyrolusite. La manganite pure présente des fissures régulières en zigzag formant des sous-grains prismatiques. Une intercroissance de manganite et pyrolusite est également observée, la microdiffraction présente un réseau en deux dimensions correspondant aux réflexions 101, 010 de la pyrolusite et 202, 010 de la manganite. Ceci permet de dire que les deux phases sont exactement dans la même orientation, seul le paramètre *b* semble être différent. Il s'agit de minéraux naturels du Gabon non chauffés provenant d'une même séquence latéritique, ce qui signifie que la pyrolusite est issue de la décomposition diagénétique de la manganite et donc les microcraquelures observées sont bien caractéristiques d'une pyrolusite secondaire.

c) Formation d'une phase Mn_5O_8

Une deuxième réaction a été observée en parallèle pour former une phase monoclinique Mn_5O_8 [Dent Glasser et Smith 1968 ; Rask et Buseck 1986] :



On peut également trouver :



I. Les oxydes de manganèse

Il s'agit d'un composé peu cristallin et donc difficilement détectable par diffraction X. Cette phase obtenue est toujours minoritaire et considérée comme une étape intermédiaire métastable. Sa présence est attestée par différents travaux [Oswald *et al.*, 1967 ; Azzoni *et al.*, 1999] dans lesquels elle est obtenue par différentes voies (à l'air, sous azote). Dent Glasser et Smith [1968] caractérisent cette phase Mn_5O_8 comme monoclinique appartenant au groupe d'espace $C2/m$ ou $C2$ avec les paramètres de maille suivant :

$$a=10,392 \text{ \AA} ; b=5,730 \text{ \AA} ; c= 4,866 \text{ \AA} ; \hat{a}= 109,25^\circ$$

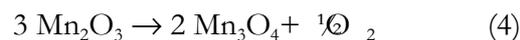
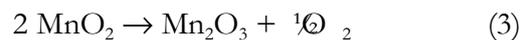
Rask et Buseck identifient cette phase pour la première fois dans un mélange naturel de manganite-pyrolusite, Mn_5O_8 n'existe donc pas uniquement à la suite d'un chauffage de manganite. Ils mettent également en évidence que cette phase est en partie responsable du caractère non quadratique de la pyrolusite secondaire.

La présence de Mn_5O_8 dans les mélanges naturels de pyrolusite et de manganite suggère que cette phase se forme avec la pyrolusite pendant la décomposition diagénétique (c'est-à-dire lors de la transformation d'une roche cohérente en sédiment) de la manganite.

Des particules bien cristallisées de Mn_5O_8 ont été identifiées dans des échantillons chauffés au-dessus de $300^\circ C$, elles correspondent à une phase intermédiaire entre la pyrolusite MnO_2 et la bixbyite Mn_2O_3 . Les particules sont alors mieux ordonnées et plus abondantes dans les échantillons chauffés à plus haute température [Rask et Buseck, 1986].

d) Transformation à plus haute température

Plusieurs études ont montré qu'à température plus élevée, la pyrolusite se transformait à l'air en bixbyite cubique Mn_2O_3 puis en hausmannite quadratique Mn_3O_4 , par réductions successives :

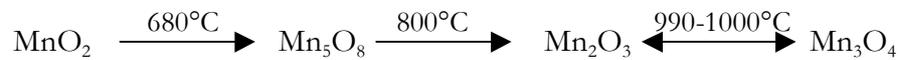


Les températures de réaction peuvent dépendre des conditions expérimentales et de la nature des phases initiales [Kulp et Perfetti, 1950 ; Mackenzie, 1957 ; Dent Glasser et Smith 1968 ; Gonzales *et al.*, 1996 ; Zaki *et al.*, 1998].

I. Les oxydes de manganèse

Sur la Figure I.19 issue du travail de Dent Glasser et Smith, les températures de transformations, bien qu'approximatives, indiquent une première perte d'oxygène à 550°C puis une seconde à 900°C correspondant à la formation de l'hausmannite. Les auteurs précisent que ces transformations ont des orientations similaires et qu'il existe des relations simples entre les différentes structures, pourtant aucune suggestion de mécanisme n'est donnée [Dent Glasser et Smith, 1968].

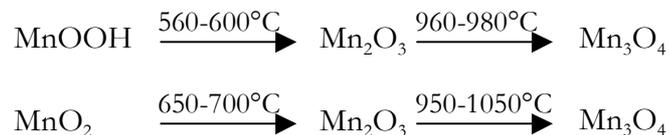
Rask et Buseck ont constaté qu'à une température supérieure à 300°C, la pyrolusite se réduisait en bixbyite en passant par une phase intermédiaire de Mn_5O_8 puis une seconde réduction conduisait à la formation d'hausmannite [Rask et Buseck, 1986]. Zaki *et al.* observent le même type de réaction mais à des températures différentes :



Ils considèrent la dernière réaction comme réversible et constatent que l'équilibre est considérablement déplacé vers la formation hausmannite Mn_3O_4 à une température supérieure à 970°C. A partir des études menées par ATD sur différents oxydes ils déterminent trois régions de température :

- de 25 à 520°C, avec aucun changement de masse significatif,
- de 520 à 970°C, pour laquelle une importante variation de masse est mesurée pour chacun des oxydes,
- au-delà de 970°C une perte systématique de 3,5% de masse est mesurée lors de la transformation en hausmannite de tous les oxydes [Zaki *et al.*, 1998].

D'après Mackenzie, les températures de réaction conduisant à la formation de la bixbyite varient selon qu'il s'agit de manganite ou de pyrolusite initiale :



La transformation de la manganite en bixbyite observée par Mackenzie dans l'air doit certainement conduire à la formation d'une phase intermédiaire de pyrolusite [Mackenzie, 1957] .

I. Les oxydes de manganèse

Gonzales *et al.* ont déterminé les températures de transformation aux environs de 620-660°C pour la formation de bixbyite [Gonzales *et al.*, 1996].

D'après ces différentes études, on remarque que les gammes de température de transformation sont larges et varient d'une étude à l'autre (Tableau I.6).

Auteur	Température de transformation conduisant à la formation de bixbyite	Température de transformation conduisant à la formation d' hausmannite
Dent Glasser et Smith (1968)	550°C	900°C
Rask et Buseck (1986)	300°C	
Zaki <i>et al.</i> , 1998	680-800°C	990-1000°C
Mackenzie, 1957	550-650°C pour la manganite initiale 650-700°C pour la pyrolusite initiale	960-980°C 950-1050°C
Gonzales <i>et al.</i> , 1996	620-660°C	

Tableau I.6 : Récapitulatif des données bibliographiques concernant les températures de transformation conduisant à la formation de bixbyite et d'hausmannite.

La transformation en hausmannite s'effectue en deux étapes. Celles-ci ont été observées par Kulp et Perfetti sous forme d'un large doublet endothermique à 980°C sur les mesures de variation d'enthalpie. Ensuite, Mackenzie rapporte les études de Rode (1955) dans lesquelles il apparente le doublet de pics endothermique à environ 960-980°C à la conversion de la bixbyite en hausmannite quadratique α , puis à l'évolution irréversible de l'hausmannite quadratique α en hausmannite quadratique β . Cette réaction est suivie d'une transformation réversible en hausmannite cubique γ à 1160°C dite phase "haute température" [MacKenzie, 1957]. La cristallographie de ces différentes phases est présentée dans le Tableau I.7.

a-Mn₃O₄	b-Mn₃O₄	g-Mn₃O₄
Quadratique (I4 ₁ /amd)	Quadratique (I4 ₁ /amd)	Cubique centré
Fiche JCPDS 75-1560	Fiche JCPDS 24-734	Fiche JCPDS 4-732
a = 8,14 Å	a = 5,76 Å	a = 8,7 Å
c = 9,42 Å	c = 9,47 Å	
Echantillon naturel ou obtenu à 950°C	Phase obtenue à 980°C	Phase obtenue à 1160°C

Tableau I.7: Les différentes formes cristallines de l'hausmannite en fonction de la température.

I. Les oxydes de manganèse

De telles variations de température observées dans ces travaux suggèrent différentes remarques. Tout d'abord, les conditions opératoires de ces études sont différentes et influencent les températures de réaction. Il semble donc difficile de faire des comparaisons entre des études réalisées dans des conditions opératoires différentes et pour des objectifs différents. Les diverses conditions sont récapitulées dans le Tableau I.8.

Type	Conditions	Auteurs
Vitesse de montée en température	12,5°C/min 20°C/min 10°C/min	Kulp et Perfetti, 1950 Gonzales <i>et al.</i> , 1996 Zaki <i>et al.</i> , 1998
Type de matériaux	Synthétiques D'origine minéralogique	MacKenzie, 1957 Gonzales <i>et al.</i> , 1996 Zaki <i>et al.</i> , 1998 Kulp et Perfetti, 1950 MacKenzie, 1957
Masse de matériaux	De 0,15 à 0,5 g 20 mg	MacKenzie, 1957 Zaki <i>et al.</i> , 1998
Atmosphère	Dans l'air Sous flux d'oxygène (30cm ³ .min ⁻¹)	Gonzales <i>et al.</i> , 1996 Zaki <i>et al.</i> , 1998

Tableau I.8: Récapitulatif des conditions opératoires des travaux de la littérature.

L'ensemble de ces études a été réalisé sur des oxydes de manganèse sous forme de poudre. Cependant, le mode de broyage influence fortement la taille des particules et donc la surface spécifique (80 mesh pour Kulp et Perfetti). Dans le cas de réaction d'oxydation, la variation de cette surface peut donner lieu à des variations de température de réaction, voire à la formation de phases différentes [Phillips *et al.*, 1978, Gillot *et al.*, 2001].

e) Transformation en milieu inerte ou réducteur

Plusieurs travaux se sont intéressés aux transformations des oxydes de manganèse sous différentes atmosphères (oxydant, réducteur ou inerte) souvent pour connaître le domaine de stabilité de certains oxydes de manganèse. Le moyen d'investigation le plus employé est l'analyse thermique différentielle sous des atmosphères variables, associée à la diffraction des rayons X pour déterminer la nature des phases formées, mais certains complètent leur étude avec l'utilisation de la voltampérométrie cyclique [Gonzalez *et al.*, 1996] ou de la spectroscopie infrarouge [Parida *et al.*, 1999]. Bien évidemment les phases formées après traitement thermique dans des milieux différents vont dépendre du type de réaction mis en jeu.

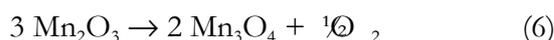
I. Les oxydes de manganèse

- En milieu inerte, l'oxydation n'a pas lieu, mais on observe toujours la déshydratation avec la formation directe de bixbyite Mn_2O_3 :



Gonzales *et al.* observent également la formation d'une phase intermédiaire Mn_5O_8 à partir de 300°C sous atmosphère d'azote, la phase de Mn_2O_3 devient majoritaire à partir de 540°C [1996].

Puis la réduction se poursuit à plus haute température :



Cette réaction observée par Morgan *et al.* en 1988 (cité dans Gonzales *et al.*, 1996) vers 800-900°C n'est pas confirmée par Gonzales et son équipe.

La pyrolusite subit la même décomposition à partir de 620°C que dans l'air :



Les autres oxydes restent stables au cours de la montée en température.

- En milieu réducteur, le processus de réduction est accentué à haute température. En effet la phase d'hausmannite Mn_3O_4 , dernière étape sous les autres atmosphères, devient de la manganosite $Mn^{2+}O$, la phase la plus réduite. La température de transformation dépend de la phase initiale et des conditions de préparation des oxydes synthétiques. Pour Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , la réaction se produit vers 500°C, pour $MnOOH$ et MnO_2 elle se décompose en deux étapes dont la deuxième apparaît respectivement à 440 et 400°C [Gonzales *et al.*, 1996].

I.6.2.2. Chauffage des oxydes mixtes $Ba_xMn_yO_z$

Dans le cas d'oxyde de manganèse mixte (contenant des cations étrangers), la transformation au cours du chauffage n'est pas une déshydratation mais une transformation structurale avec réarrangement des atomes. Il ne s'agit pas non plus d'une réaction d'oxydo-réduction comme c'est le cas pour les oxydes simples. En effet, le manganèse conserve sa valence IV au cours de la transformation.

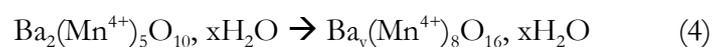
La transformation de la romanéchite en hollandite est constatée dès 1943 [Fleischer et Richmond, 1943] vers 550°C. Les premières caractérisations sont réalisées en ATD et par diffraction X sur de la romanéchite par Kulp et Perfetti en 1950 [Kulp et Perfetti, 1950]. Ils

I. Les oxydes de manganèse

remarquent la présence d'un large pic exothermique de 800 à 1000°C par mesure de l'enthalpie, alors que d'autres auteurs considèrent la réaction d'une phase de cryptomélane comme endothermique à 900°C [McMurdie et Golovato, 1948 ; Prasad et Patel, 1954, Rode, 1955 cités dans MacKenzie, 1957]. Kulp et Perfetti considèrent cette réaction comme une étape de recristallisation. Ils ne détectent cependant aucune réaction "basse température". Murray *et al.* [1984] constatent que l'eau de structure est rejetée de manière continue et que la transformation en hollandite est graduelle. En effet les courbes d'ATD ne présentent pas de réaction brutale par une chute de la masse ou par un pic d'enthalpie prononcée. Ils affirment que les tunnels collapsent autour de cations de baryum. Sous vide, la romanéchite se transforme autour de 800°C en deux phases Mn_3O_4 et $BaMnO_3$. Lors de l'étude des changements structuraux de la romanéchite, Bish et Post [1989] observent une évolution du paramètre β ($92,15^\circ$ à $91,96^\circ$) après traitement thermique à 300°C. C'est à partir de cette température que l'élimination de l'oxygène débute et que les transformations structurales sont les plus marquées.

Le comportement lors du traitement thermique est différent si l'on se trouve en milieu oxydant ou en milieu inerte [González *et al.*, 1996 ; Zaki *et al.*, 1998]. Bish et Post semblent en déduire que la modification de structure en tunnel de taille (2x3) s'effectue entre 400°C et 500°C pour évoluer en tunnel de taille (2x2). A 800°C, la hollandite est la phase majoritaire avec un peu de bixbyite Mn_2O_3 ; au-delà de 800°C, la bixbyite évolue en hausmannite Mn_3O_4 majoritaire. La rétention d'eau à haute température est importante, en effet la petite taille des tunnels (au-delà de 500°C) contraint la diffusion. Leur étude est en accord avec celle de Post *et al.* [1982] qui suppose que l'eau de la romanéchite, ainsi que les ions baryum, se situent dans des positions cristallographiques bien définies. On observe donc une distribution ordonnée dans une direction des ions Ba^{2+} et des molécules de H_2O (le long des tunnels) qui peut significativement inhiber la diffusion de l'eau pendant le chauffage. Ils suggèrent également que certains atomes d'oxygène de la structure puissent être des groupements hydroxyles. Potter et Rossman [1979], au contraire, ne mettent pas en évidence de groupement $-OH$ et considèrent les sites des molécules d'eau comme mal définis (cf. §I.3.3).

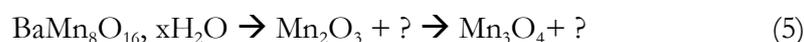
Ainsi pour résumer, la romanéchite monoclinique se transforme en hollandite monoclinique de façon continue au cours du chauffage à partir d'environ 500°C, cette réaction topotactique peut s'écrire ainsi :



I. Les oxydes de manganèse

Une observation *in situ* en microscopie électronique en transmission (vide estimé à 10^{-6} torr) a été réalisée sur une hollandite naturelle en cours de traitement thermique par Nistor *et al.* [1994]. La hollandite initialement monoclinique évolue en hollandite quadratique à 330°C. Une visualisation directe de l'évolution des paramètres de maille a été obtenue grâce à la bonne orientation du cristal initial. De plus, Nistor *et al.* remarquent que cette réaction est réversible, c'est à dire que la phase quadratique n'est pas stable à température ambiante. Cependant la hollandite initiale est susceptible de contenir de l'eau dans ces tunnels, le chauffage et le vide de la colonne a pu permettre une disparition de cette eau, laissant ainsi des sites vacants dans les tunnels [Nistor *et al.*, 1994].

A température plus élevée, on observe une évolution de la hollandite en bixbyite puis en hausmannite. La phase d'hausmannite devient alors majoritaire :



L'évolution de l'ensemble des paramètres de maille au cours du traitement thermique est présentée sur la Figure I.21.

La formation de cette phase d'oxyde de manganèse spinelle sans cation devrait entraîner soit un enrichissement de la hollandite en ions baryum, soit la formation d'une troisième phase d'oxyde de manganèse au baryum (comme dans le cas sous vide de Murray *et al.*, 1984) d'oxyde de manganèse.

I. Les oxydes de manganèse

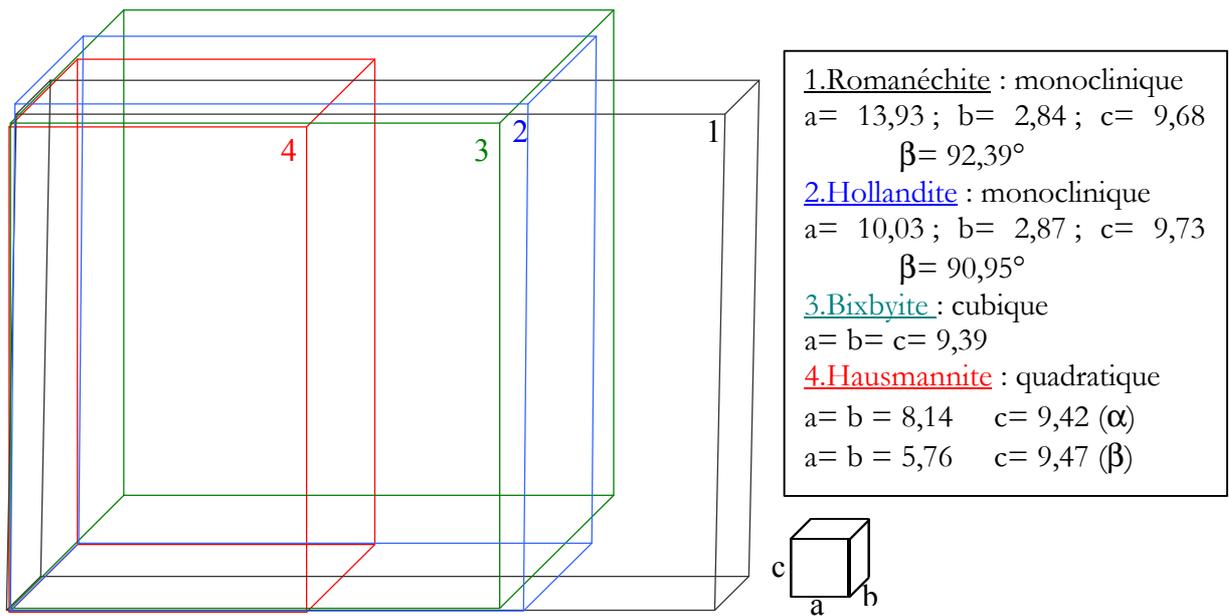


Figure I.21: Evolution des paramètres de maille lors de la transformation de la romanéchite au cours du chauffage.

Une troisième hypothèse suggère l'évaporation du Ba. Cette hypothèse est avancée dans le cas du chauffage *in situ* de la cryptomélane par Vasconcelos *et al.* [1994]. D'après Faulring *et al.* (1960, cité dans Vasconcelos *et al.*), la cryptomélane se transforme en bixbyite à 600°C, puis à 825°C en hausmannite quadratique et en cubique à 1050°C. Au contraire Kudo *et al.* (1990) constatent que la cryptomélane quadratique devient monoclinique à 710°C avant d'évoluer en bixbyite et hausmannite à partir de 850-900°C. Les études de Vasconcelos *et al.* montrent que la température de transformation de la cryptomélane en hausmannite peut varier entre 620 et 648°C selon l'échantillon. Ils mettent en évidence la formation d'une faible quantité de bixbyite seulement pour un échantillon. Un chauffage prolongé à 620°C fait évoluer l'hausmannite en manganosite MnO. Grâce à la microscopie *in situ*, ils constatent la formation de Cu natif en parallèle d'hausmannite lors du chauffage d'une cryptomélane riche en cuivre. La perte du potassium et du cuivre est attribuée à la rupture de la structure tunnel et conduit à la formation d'une phase distincte de cuivre et à la volatilisation du potassium. De plus, ils estiment qu'il ne s'agit pas d'un phénomène de diffusion en volume, mais que les cations migrent au moment de la recristallisation. Les expériences *in situ* ont montré que les cryptomélanes pouvaient être plus ou moins stables selon leur composition chimique. En effet, une cryptomélane riche en potassium sera plus stable qu'une cryptomélane riche en cuivre. Ceci semble en accord avec l'hypothèse de Post et Burnham (1986), qui prétendent que les cations les plus larges migrent plus difficilement.

I. Les oxydes de manganèse

La mobilité des cations est donc inversement proportionnelle à leur rayon ionique. Cependant, cette différence de stabilité peut aussi être due à la différence de taille de grains, aux diverses morphologies ainsi qu'aux orientations, aux propriétés de surface et à la cinétique [Vasconcelos *et al.*, 1994].

Un comportement similaire à celui de la cryptomélane a été observé pour la coronadite lors du traitement thermique [Bish et Post, 1989]. La coronadite contenant peu d'eau dans ces tunnels n'est pas affectée par l'augmentation de la température jusqu'environ 600°C. Une transformation structurale apparaît entre 700 et 800°C. Une phase de bixbyite Mn_2O_3 est majoritairement formée avec un mélange d'une phase $Pb_{0,25}MnO_{1,99}$, d'un oxyde de plomb PbO et une phase non identifiée.

La todorokite semble disparaître à partir de 110°C sans développement d'aucun nouveau matériau d'après les études réalisées sur un nodule de manganèse provenant de l'océan indien par Parida *et al.*. Cependant, la todorokite n'est pas le seul constituant de ce nodule : il contient en particulier une phase δ - MnO_2 et du fer sous forme de goethite FeOOH. Au-delà de 500°C, des phases α - Fe_2O_3 et γ - Mn_2O_3 se forment, ce qui est conforme aux observations précédentes. A partir de 700°C, une solution solide $(Fe, Mn)_2O_3$ se caractérise par des raies à 1,45 et 2,06 Å, semblant dues à la formation de silicate de fer [Parida *et al.*, 1999]. Au contraire, Bish et Post constatent que la todorokite a un comportement similaire aux autres oxydes mixtes [Bish et Post, 1989]. Cependant, l'élimination de l'eau se produit majoritairement entre 100 et 300°C, caractérisée par deux endothermes significatifs à 130 et 275°C associés à la perte de l'eau dans les tunnels. La large taille des tunnels (3x3) facilite la migration de l'eau à basse température par rapport à la romanéchite, ou la cryptomélane. Cependant, cette perte en eau n'a pas d'impact significatif sur la structure : les paramètres *a* et *c* sont à peu près stables jusqu'à 300°C, l'angle *b* augmente légèrement. Il faut atteindre une température de 800°C pour observer une transformation structurale en hausmannite, phase majoritaire, avec une phase identifiée comme Na_4MgO_{18} . Il se produit donc une diffusion de l'eau, puis des cations le long des larges tunnels qui se réorganisent pour former une phase oxydée.

A travers l'ensemble de ces études, il ressort que la hollandite possède un large domaine de stabilité, car elle se décompose en bixbyite ou en hausmannite à haute température. La hollandite est plus stable que les structures à plus larges tunnels car elle retient mieux les cations dans ces tunnels (2x2). Ceci est conforme à leur formation géologique, car il s'agit d'un minéral métamorphique, donc présent dans un environnement de haute température.

I. Les oxydes de manganèse

I.6.2.3. Bilan sur le traitement thermique

Au travers de cette synthèse bibliographique, nous pouvons constater que la transformation des oxydes de manganèse sous l'influence d'un traitement thermique n'a jamais été abordée dans le contexte des peintures pariétales, ni sur l'ensemble des diverses phases naturelles.

Les approches de l'influence du chauffage sont souvent partielles, impliquant soit des méthodes structurales (la DRX), soit des méthodes microscopiques (MET, METHR), mais rarement les deux.

Au vu de ces différentes études, il semble difficile de pouvoir distinguer les phases naturelles de celles obtenues par chauffage. Seule la formation de microfissures dans la pyrolusite est spécifique de la déshydratation de la manganite, qu'elle soit naturelle ou artificielle (chauffage en four).

Il semble qu'aucune étude par microscopie électronique en transmission n'a mis en évidence la présence de pores, comme dans le cas des oxydes de fer ou d'aluminium.

Le comportement sous l'influence d'un traitement thermique des oxydes de manganèse de structure en couche, les phyllomanganates est abordé en annexe 2.

Deuxième partie :
Méthodes de caractérisation des oxydes
de manganèse et présentation du corpus
d'échantillons

II Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des méthodes utilisées pour caractériser les minéraux de référence ainsi que les échantillons archéologiques. Dans un premier temps, une approche microscopique (microscope optique, microscope électronique à balayage MEB et microscope électronique en transmission MET) a été utilisée pour identifier le faciès et la morphologie des diverses variétés d'oxydes de manganèse à différentes échelles. L'approche structurale (diffraction des rayons X, DRX et MET) permet, dans un second temps, d'identifier la structure cristalline de chacun des échantillons. L'analyse thermique différentielle (ATD) renseigne sur le comportement lors d'un traitement thermique d'un minéral. D'autres méthodes spectroscopiques complètent les informations sur ces minéraux telles que le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), la spectroscopie infrarouge (IR), le PIXE (Proton Induced X-ray Emission) et la spectrophotométrie. Le degré d'oxydation et l'environnement chimique du manganèse sont accessibles grâce au XANES. La spectroscopie IR permet d'accéder à des informations structurales, ainsi qu'à l'hydratation d'un minéral. La méthode PIXE permet de réaliser des analyses élémentaires quantitatives, plus fines que les méthodes EDX couplées au MEB ou MET. La spectrophotométrie a été utilisée pour quantifier les variations de couleur après traitement thermique ainsi qu'évaluer le pouvoir colorant de certain pigment.

Enfin en dernière partie, nous présenterons le corpus d'échantillons de référence concernant les oxydes de manganèse à partir duquel nous décrirons leurs caractéristiques morphologiques et structurales dans leur état primitif avant d'étudier l'évolution de leurs propriétés lors d'un traitement thermique.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

II.1 Approche microscopique

II.1.1 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue une étape essentielle pour la caractérisation d'un échantillon minéralogique ou archéologique. Elle peut être précédée d'une observation à la loupe binoculaire, permettant à l'échelle millimétrique de distinguer différentes phases par leur couleur et leur opacité.

Le MEB permet de réaliser, en parallèle à l'imagerie à l'échelle micrométrique, une analyse élémentaire. Ainsi, il est possible de différencier deux grandes familles d'oxydes de manganèse par leur différence de composition (avec ou sans cations étrangers). Chacune des phases constituant la matière picturale est aussi caractérisée d'un point de vue chimique et morphologique.

II.1.1.1 Principe du SEM-EDX

La microscopie électronique est une méthode classique d'observation et d'analyse chimique des échantillons solides. De nombreux ouvrages décrivent son principe [Goldstein *et al.*, 1992 ; Collectif, 1978 ; Colliex, C., 1998]. Nous ne détaillerons donc pas son fonctionnement qui est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons, d'une vingtaine de keV, avec la matière permettant l'observation de la surface et de l'hétérogénéité d'un solide et son analyse chimique. En effet, les interactions des électrons avec les atomes présents dans le petit volume irradié (quelques μm^3) entraînent la rétrodiffusion d'une partie des électrons et l'émission d'électrons secondaires et une émission X utilisable pour l'imagerie et l'analyse élémentaire.

Le principe d'analyse élémentaire EDX (énergie dispersive des rayons X) est le même que celui du PIXE (décrit dans le § II.3.2.) où l'on utilise les rayons X caractéristiques émis par l'échantillon sous le bombardement par des particules chargées (e^- , protons, etc.) pour déterminer la composition élémentaire. Cependant la limite de détection est moins bonne dans le cas d'un bombardement électronique, par rapport au PIXE à cause du rayonnement de freinage électronique et donc du bruit de fond plus importants.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

II.1.1.2 Mode opératoire

Pour ces études, nous avons travaillé sur un MEB *Jeol* JSM-840 et un MEB *Philips* XL 30 CP, tous les deux équipés d'un système d'analyse EDX Link Isis 300. Nous avons généralement utilisé une tension d'accélération de 20 kV des électrons produits par un filament de tungstène et un courant d'une centaine de μA .

Les échantillons (quelques mg) ont été observés, sans préparation, sous forme de poudre ou de petits grains déposés dans une coupelle de nickel permettant l'évacuation des charges. Le nickel ne présente pas de raies susceptibles de se superposer à celles de nos échantillons (Mn, Ba, O, K, ...). Certains échantillons ont été inclus dans de la résine polyester, puis coupés transversalement. Après polissage, ils ont été couverts d'une couche de carbone évaporée pour les rendre conducteurs et ainsi permettre l'évacuation des charges.

Le MEB ne permet pas cependant d'accéder à la structure cristalline de chacune des phases et donc de distinguer les divers phases allotropiques d'oxyde de manganèse. L'hétérogénéité des échantillons archéologiques et la nécessité d'aller de plus en plus loin dans le cœur de la matière conduit à observer au microscope électronique en transmission. L'échelle d'observation (nanométrique) permet d'observer d'autres caractéristiques permettant de remonter à la chaîne opératoire conduisant à la réalisation de peinture.

II.1.2 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission [Hirsch, 1969 ; Colliex, 1998 ; Collectif, 2001] a été utilisée, dans une première étape, pour observer les échantillons de référence chauffés à différentes températures afin d'identifier les indices morphologiques de chauffe et les changements de phases correspondants. Dans une deuxième étape, chacune des phases d'oxyde de manganèse constituant la matière picturale préhistorique a pu être identifiée par analyse de diagrammes de diffraction électronique et nous nous sommes attachés à rechercher les indices de chauffe déterminés précédemment, en particulier sur les prélèvement pariétaux.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

II.1.2.1 Préparation des échantillons

Tant les échantillons de référence que les prélèvements picturaux ont été finement broyés dans un mortier en agate, et dispersés dans de l'éthanol absolu. Une goutte de cette suspension est alors déposée à l'aide d'une pipette sur une grille en cuivre ou en or recouverte d'une membrane de carbone. Pendant l'évaporation de l'éthanol, les cristaux dispersés se fixent sur la membrane. La quantité de matière pour certains des prélèvements préhistoriques est insuffisante pour utiliser les ultrasons comme nous le pratiquons pour une meilleure dispersion des références.

II.1.2.2. Mode opératoire

L'observation d'une telle membrane-support consiste d'abord à explorer deux populations de cristaux : les cristaux trop épais et inutilisables pour l'observation sont rejetés, les cristaux suffisamment minces sont exploités par cette méthode. La présence d'un système d'analyse EDX est absolument indispensable à ce type de travail puisqu'il permet d'identifier et donc de rejeter tout cristal ne contenant pas l'ion manganèse. Sur chaque cristal sélectionné, grâce à un porte-objet double tilt on enregistre un cliché de diffraction monocristallin, après inclinaison en position de Bragg. Celui-ci permet, après exploitation avec le logiciel Carine, d'identifier précisément la structure du cristal avec son axe de zone. La mesure des anneaux de diffraction d'un ensemble de cristaux orientés au hasard n'est pas assez précise et insuffisante pour conclure entre les différents composés d'une même famille isostructurale. Pour chaque cristal, sont enregistrés trois clichés, un en champ clair pour la morphologie et son correspondant en champ noir, le diagramme de diffraction en position de Bragg, ensuite avec le spectromètre EDX on effectue l'acquisition du spectre d'analyse X élémentaire, à quantifier ultérieurement.

II.1.2.3. Limites

- La MET est une méthode d'observation sélective et non globale. La préparation sous forme de poudre implique la perte de la répartition spatiale des différents composés. Il faut donc traiter un nombre suffisant de cristaux pour déterminer les phases majoritaires et les phases minoritaires.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

- Cette méthode conduisant à la destruction partielle de l'échantillon, doit être la dernière étape du cycle d'études en particulier pour les échantillons archéologiques petits et précieux.
- Une observation avec un faisceau modérément condensé, dans un temps limité pour éviter les effets d'irradiation, ne modifie ni la structure interne ni la morphologie des oxydes de manganèse étudiés (cf. III.2.2.3).
- La microscopie avec chauffage *in situ* présente par ailleurs d'autres inconvénients et différents artefacts peuvent apparaître :
 - l'observation prolongée (plus de 40 min) du même cristal peut induire des effets d'irradiation et nécessite certaines précautions ;
 - la déformation de la membrane sur la grille-support, conduit à la dérive du cristal observé et nécessite un ajustement continu de l'inclinaison du porte-objet pour conserver la position de Bragg initiale du cristal par rapport au faisceau incident ;
 - à haute température, l'évaporation-redéposition de l'élément constituant la grille (cuivre ou or) a été observée. Pour le cuivre, ce phénomène a lieu dès 800°C, pour l'or au-delà de 900°C, (la pression de vapeur saturante pour les deux métaux est en effet différente malgré des températures de fusion voisines) ;
 - la rupture locale de la membrane de carbone se produit en fin d'expérimentation à haute température.

Le traitement thermique *in situ* avec une montée en température assez rapide ne permet pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique à chaque température, contrairement au chauffage en four. C'est un élément à prendre en compte pour expliquer certaines des différences de comportement observées par ces deux différentes voies d'étude.

II.1.2.4. Appareillage

Nous avons utilisé plusieurs microscopes électroniques en transmission :

- un microscope 100 kV Jeol 100C du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), UPR 15 du CNRS, Université de Paris VI (Pierre et Marie Curie) sans dispositif d'analyse élémentaire, pour le contrôle de nos préparations ;
- un microscope 200 kV Jeol 2000FX du laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares, UPR 209 du CNRS, à Thiais, couplé à un système d'analyse élémentaire Oxford géré

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

par un système d'exploitation Link ISIS (Series 300 microanalysis System), pour les études structurales et spectroscopiques complètes ;

- pour les expériences *in situ* : un microscope 200 kV Philips CM20 du SRMP (Service de Recherche en Métallurgie Physique) du CEA Saclay avec l'aide de Lïc Boulanger. Ce microscope possède un porte-échantillon chauffant sur lequel est déposée la grille de préparation. La montée en température est contrôlée manuellement et peut aller jusqu'à 15°C/min, elle est de 12°C/min en moyenne. La température, qui peut atteindre 1000°C, est mesurée par un thermocouple dans le porte-échantillon. Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau. La courbe représentant la montée en température en fonction du temps est tracée pour chaque expérience. Des clichés « champ clair », « champ sombre » et « diffraction électronique » sont réalisés et visualisés sur écran vidéo grâce à une caméra grand angle Megaview Gatan. Le système d'acquisition de l'image utilisé, Soft imaging System, permet d'enregistrer et de traiter des images numériques au cours de la manipulation et en parallèle d'en faire un enregistrement sur magnéto-cassette.

II.2 Approche structurale

II.2.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X, DRX, est l'une des méthodes les plus courantes pour accéder à la structure des phases inconnues pouvant se trouver seules ou en mélange. Elle est utilisée le plus souvent sur poudre, et permet d'identifier les minéraux constituant la matière picturale. Cette méthode donne aussi accès à des informations sur l'état de cristallinité et sur certains défauts de structure, pouvant être induits par l'action du chauffage.

Dans notre étude, la DRX a été utilisée principalement pour caractériser les échantillons de référence et pour suivre l'évolution structurale au cours du traitement thermique de ceux-ci. Elle n'a pu être utilisée sur des échantillons archéologiques uniquement lorsque leur quantité était suffisante. Les prélèvements de peinture pariétale sont souvent trop petits pour réaliser des diffractogrammes.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

II.2.1.1 Principe

Cette méthode de détermination structurale est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines. La production d'interférences constructives dépend de l'angle de diffraction des rayons X et de la distance interréticulaire d_{hkl} , et est exprimée par la loi de *Bragg* :

$$2 d_{hkl} \sin \mathbf{q} = n \mathbf{l} \quad (1)$$

où \mathbf{l} correspond à la longueur d'onde du faisceau incident, n à l'ordre et \mathbf{q} à l'angle du faisceau incident par rapport à la normale.

Grâce à l'analyse des profils de raie, il est possible d'évaluer la taille de cristaux et donc de donner des indications sur la cristallinité des échantillons, impliquant la taille des cristaux, le nombre de défauts structuraux et les contraintes dans les cristaux.

Nous n'avons pas cherché à réaliser ce type d'interprétation sur nos diffractogrammes, car l'observation directe des cristaux au MET (décrite plus haut), nous a permis de déterminer plus précisément la taille, la cristallinité et la morphologie des phases minérales.

II.2.1.2 Mode opératoire

Un faisceau de rayons X produit par une anticathode Co K_{α} ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$) ou de Cu K_{α} ($\lambda=1,514 \text{ \AA}$) passe d'abord par des fentes de Soller (largeur = 1 mm), est ensuite filtré par une feuille de fer afin d'absorber la raie K_{β} du cobalt (1,62 \AA) ou du cuivre (1,54 \AA) puis est diffracté par l'échantillon installé sur un support. Un deuxième jeu de fentes de Soller d'une largeur de 0,2 mm est installé après l'échantillon. L'acquisition du diffractogramme s'effectue grâce à un compteur à scintillation.

II.2.1.3 Appareillage

Une partie des mesures a été réalisée sur un diffractomètre Philips PW1710 au Laboratoire de Céramique et Matériaux Minéraux (LCMM à l'ESPCI) équipé d'une source de rayons X (Cu K_{α}) et d'un monochromateur arrière.

Pour les identifications de phases des minéraux de référence et après les mesures d'ATD, les diffractogrammes ont été enregistrés sur le diffractomètre Siemens, D5000 Brucker du

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

C2RMF, équipé d'une source de rayon X (CoK α), d'une tension d'utilisation de 40 kV et un courant de 40 mA. Un miroir multicouche permet d'obtenir un faisceau monochromatique et le système de détection est un détecteur Si-PIN (de type diode), d'une résolution d'environ 3%.

Dans les deux cas, les conditions expérimentales sont similaires : θ -2 θ , 10-80° / pas de 0,03° / 8s/pas au LCMM et 2s/pas au C2RMF.

L'utilisation d'une anticathode de Cu est plus adaptée pour les composés au manganèse, car elle évite la formation d'un fond de fluorescence comme c'est le cas avec un tube au Co. Un tube au fer aurait encore permis d'obtenir de meilleurs diffractogrammes. La disposition d'une série de cristaux dispersifs juste avant le détecteur permet également d'enlever le rayonnement de fluorescence émis par les oxydes de manganèse.

Les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel Diffrac Plus Evaluation.

II.2.1.4 Limites

L'utilisation de la diffraction des rayons X pour identifier la nature cristalline s'avère non appropriée dans les cas où la phase est non répertoriée dans le fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, édité par l'International Centre for Diffraction Data ; <http://www.icdd.com>), où l'échantillon présente des orientations préférentielles trop prononcées, où les composés sont mal cristallisés ou amorphes, où les composants sont présents à moins de 5% (à groupe d'espace comparable) car les raies de diffraction sont d'intensité trop faible pour être mesurées et exploitées, où les composés non stœchiométriques présentent des déplacements de raies.

De plus, il existe des facteurs structuraux ou morphologiques pouvant induire des modifications dans les profils de raies :

- les paramètres de maille ont un effet sur la position des raies,
- la taille des domaines de la diffraction cohérente (en général supérieure à 100 Å) et le désordre structural modifient la largeur et le profil des raies,
- l'orientation de l'échantillon influence l'intensité des raies,
- les positions atomiques induisent des variations d'intensité et des largeurs de raie,
- enfin, l'occupation des sites influence également l'intensité.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

L'utilisation de la MET permet de s'affranchir d'un certain nombre de ces limites, mais dans le cas de la faible cristallinité ou d'un composé amorphe, il est nécessaire d'avoir recours à d'autres méthodes, en général spectroscopiques, dont la spectroscopie d'absorption des rayons X.

II.2.2 Analyse Thermique Différentielle

L'utilisation de l'analyse thermique différentielle (ATD) a constitué la première étape de l'étude de l'évolution des oxydes de manganèse au cours d'un traitement thermique. Les échantillons de référence, sous forme de poudre, ont subi des montées en température régulière, au cours desquelles la variation de masse et d'enthalpie ont été mesurées. Les spectres obtenus permettent de visualiser les modifications structurales induites par le chauffage. Les variations brutales de masse et d'enthalpie permettent de connaître la température du changement de phase. Cette étude a été complétée par l'utilisation de la spectroscopie infrarouge et par la caractérisation structurale en DRX et MET.

II.2.2.1 Principe

Le but des systèmes thermiques différentiels est d'enregistrer la différence entre les changements enthalpiques que subissent un échantillon et une référence inerte (kaolin dans notre cas) lorsqu'ils sont chauffés en même temps.

Dans l'analyseur thermique différentiel (ATD) classique et de Boersma, l'échantillon et la référence sont chauffés ensemble par une même source de chaleur. Les températures sont mesurées par un "capteur" placé dans l'échantillon (ATD classique) ou fixé aux coupelles qui contiennent les matériaux (ATD de Boersma). Une courbe représentant la différence de température ΔT entre l'échantillon et la référence est tracée (Figure II.22). L'importance de ΔT à un instant donné est proportionnelle (i) à la variation enthalpique, (ii) à la capacité calorifique et (iii) à la résistance thermique totale au flux de chaleur.

Les systèmes ATD ne sont pas très adaptés aux mesures enthalpiques, la méthode de la DSC (Differential scanning calorimetry, enthalpimétrie différentielle à balayage) est plus adaptée et plus spécifique. Dans le système de DSC, l'échantillon et la référence sont pourvus d'éléments chauffants spécifiques.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Ces systèmes sont également équipés d'une thermobalance permettant de mesurer lors de la montée en température les variations de masse de l'échantillon par rapport à la référence.

Cette méthode permet donc de mettre en évidence les changements de phases et les pertes en masse liées à ces transformations. L'observation de différents paliers de pertes de masse permet d'estimer le nombre de phases et les températures auxquelles elles se forment.

II.2.2.2 Appareillage et conditions expérimentales

Les mesures sont effectuées sur une thermobalance Netzsch Simultaneous Thermal Analysis (STA) 409 EP. Il s'agit d'un système d'ATD de Boersma adapté pour la quantification de la perte de masse et pour la visualisation de la variation d'enthalpie.

Des échantillons sous forme de poudre (20 mg) de nature connue et bien définie sont chauffés dans des creusets en alumine dans une gamme de température allant de 20 à 1100°C à une vitesse de 10°C/min. L'échantillon de référence est une poudre de kaolin calciné au préalable donc inerte aux changements de température. Les résultats sont donnés sous forme de spectres, dont un exemple est visualisé sur la Figure II.22.

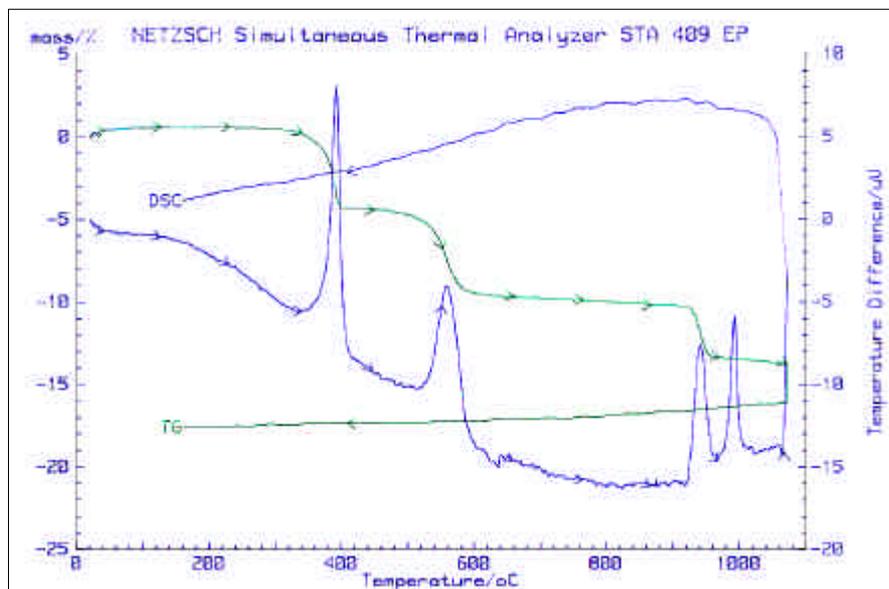


Figure II.22 : Exemple de résultats obtenus par ATD : perte en masse (TG) et variation d'enthalpie (DSC) lors du traitement thermique aller - retour de poudre de manganite.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

II.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge a été utilisée dans le but d'établir une identification structurale des différents oxydes de manganèse permettant leur distinction. Cette étude a été réalisée uniquement sur les minéraux de référence et les minéraux après traitement thermique.

Au cours de ce traitement thermique, nous avons pu suivre l'évolution des bandes caractéristiques de l'hydratation de minéraux et ainsi comprendre comment se produisait la déshydratation et l'élimination de l'eau structurale contenue dans les différents oxydes (cf. § III.2.1.3).

Aucun prélèvement archéologique n'a été étudié par cette méthode, car l'utilisation de la cellule diamant nécessitait une destruction partielle de l'échantillon. De plus, la présence de différentes phases rend l'interprétation des spectres difficiles sans une base de données complète.

II.2.3.1 Principe théorique et interprétations

Les vibrations des liaisons moléculaires sont excitées par absorption de lumière à des longueurs d'ondes discrètes dans le domaine de l'infrarouge (généralement entre 4000 à 200 cm^{-1}). Ceci permet d'analyser les groupements chimiques d'un composé cristallin ou amorphe, minéral ou organique qui l'absorbent. Seule une règle de sélection limite l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules. Pour que la vibration excitée soit active dans l'infrarouge, il faut que le moment dipolaire de la liaison change lors de la vibration.

En pratique, on fait varier la longueur d'onde du faisceau incident et on collecte grâce à un interféromètre un signal correspondant au faisceau transmis par l'échantillon. Ce signal est traité par une transformée de Fourier. On représente la transmittance ($T = I/I_0$) ou l'absorbance ($A = \log T$) de la lumière infrarouge, où I_0 est l'intensité du faisceau de lumière infrarouge incident et I celle du faisceau transmis en fonction de la longueur d'onde. À la longueur d'onde où l'échantillon absorbe la lumière, l'intensité I_0 va donc être plus faible qu'aux longueurs d'onde où le faisceau traverse l'échantillon sans absorption.

L'avantage de cette méthode est de permettre une analyse structurale des phases minérales d'oxydes de manganèse de faible cristallinité ainsi qu'une distinction de chacune de ces

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

phases [Potter et Rossman, 1979]. La présence d'eau de structure se caractérise par les vibrations liées aux groupements hydroxyles à 2662, 2061 1153, 1114 et 1086 cm^{-1} [Schwarzmann, 1966]. Au contraire l'eau d'adsorption est liée aux vibrations des molécules H_2O formant une large bande vers 3400 cm^{-1} [Farmer, 1974].

II.2.3.2 Mode opératoire

Pour la plupart des analyses, les échantillons sous forme de poudre ont été analysés à travers une cellule diamant. La fabrication de pastille de KBr aurait pu induire la présence de molécules d'eau et donc une modification de l'interprétation concernant l'état d'hydratation des oxydes. Les spectres sont ensuite obtenus sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 2000 en mode transmission entre 6500 et 200 cm^{-1} . Le spectre de l'air mesuré auparavant sert à la soustraction du bruit de fond. Les spectres sont ensuite normalisés et leur ligne de base est rectifiée.

II.3 Approche spectroscopique

II.3.1 Le rayonnement synchrotron

II.3.1.1. Introduction

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAFS) est une méthode de caractérisation structurale de la matière condensée, permettant de sonder l'environnement structural d'un type d'atome donné, à courte et à moyenne distance (jusqu'à 15 Å environ dans les cas très favorables), quel que soit le degré de cristallinité du matériau étudié. Différents types d'informations sont accessibles comme l'état de valence de l'atome sondé, mais aussi, pour chaque couche atomique proche, le nombre de coordinence, le type d'atome et les distances à l'atome central. Il est alors possible de déterminer la nature cristalline d'une phase quel que soit son état de cristallinité.

La spectroscopie d'absorption des rayons X et plus particulièrement le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) a été choisi comme méthode complémentaire de la microscopie électronique en transmission et de la diffraction des rayons X pour l'étude des matériaux faiblement cristallisés, cas fréquent dans les minéraux d'oxyde de manganèse. Le XANES est particulièrement adapté pour déterminer, entre autres, la structure locale des oxydes hydratés faiblement cristallisés [Manceau *et al.*, 1992], ce qui inclut une détermination quantitative de la valence. De plus, la méthode XANES est une méthode non-destructive (tant que les flux de photons ne génèrent pas des réactions photo-induites), caractéristique particulièrement appréciée pour l'étude des matériaux du patrimoine, permettant l'étude de très petits échantillons surtout lorsque l'on utilise un micro-faisceau. Il est donc possible d'étudier des prélèvements de matière picturale inclus dans la résine et de caractériser les différentes phases constituantes. On peut ainsi obtenir une information au niveau de la répartition, ce que ne permet pas la MET. La MET nécessite, elle, la préparation des échantillons par broyage ce qui induit une perte de la répartition locale. La méthode XANES peut être associée à la réalisation de cartographie de l'atome sondé et ainsi de tester l'homogénéité de l'échantillon et détecter des variations fines de valence (à structure globale constante) en relation avec un traitement thermique, par exemple.

Le XANES possède de nombreuses applications car cette méthode est sensible à la présence d'un élément cible à très faible concentration (jusqu'à quelques ppm) et permet l'étude de matériau quasi amorphe, cas de certains de nos échantillons.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Le domaine spectral du XANES s'étend du seuil d'absorption de l'atome cible jusqu'à environ 50 eV après le seuil. Cette région fournit des informations importantes sur l'état d'oxydation et la symétrie du centre absorbeur et l'environnement structural à courte et moyenne distance. Le domaine du pré-pic, situé juste avant le seuil d'absorption, renseigne également sur l'énergie des orbitales vides, la configuration électronique et la symétrie du site de l'atome. Le principe physique détaillé de la spectroscopie d'absorption des rayons X et particulièrement celui du XANES est présenté en annexe (3).

Les dispositifs expérimentaux, utilisés pour les expériences de XANES, sont détaillés en annexe (3, lignes ID21 à l'ERSF et 11-2 à SSRL) ainsi que les méthodes d'exploitation des spectres obtenus.

Nous présenterons en détail dans cette partie les résultats concernant les échantillons de référence contenant du Mn sous différentes coordinences et différents degrés d'oxydation. Ces résultats nous permettront d'interpréter les spectres obtenus sur les échantillons archéologiques (présentés dans la partie IV.3 Etude de cas).

II.3.1.2. Etude des composés de référence au manganèse

Il est essentiel avant d'entamer une étude sur des composés inconnus de s'intéresser aux minéraux de référence afin d'établir les critères permettant de faire la distinction entre ces minéraux. Nous avons réalisé l'acquisition d'une quarantaine de spectres de référence contenant du Mn sous différents degrés d'oxydation (II, III, IV, V, VI et VII) et différentes géométries de site de coordinence (tétraédrique, octaédrique, mixte, plan carré). A partir des traitements de spectre présentés auparavant, nous avons extrait les pré-pics de chacun de ces spectres afin de comprendre l'influence de chacun des facteurs. Nous allons donc présenter ces résultats en les comparant aux quelques études antérieures réalisées sur les composés au Mn étudiés par spectroscopie XANES. L'ensemble des résultats des pré-pics est rassemblé dans un tableau donné en annexe (3).

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

a) Approche bibliographique de l'analyse XANES au seuil K du manganèse

Il a déjà été montré à plusieurs reprises que les spectres XANES pouvaient apporter des renseignements sur le degré d'oxydation de l'élément cible, comme dans le cas du fer [Wilke, 2001]. Les différents degrés d'oxydation du manganèse ont également déjà fait l'objet de diverses publications se rapportant à différentes applications (géologie de sols, archéométrie, ...) [Manceau *et al.*, 1992 ; Schulze *et al.*, 1995 ; Manceau *et al.*, 2000 ; Bargar *et al.*, 2000 ; Guest *et al.*, 2002 ; Reiche *et al.*, 2001 ; Quartieri *et al.*, 2002]. La plupart de ces articles déterminent le degré d'oxydation du Mn ou le ratio des différents degrés d'oxydation contenus dans divers matériaux (sols, verres, minéraux, oxydes, plantes, apatite osseuse) à partir de la position du front d'absorption [Manceau *et al.*, 2000 ; Bargar *et al.*, 2000 ; Guest *et al.*, 2002]. La zone de pré-pic a été très peu exploitée pour extraire des informations sur le degré d'oxydation et sur la géométrie du site. Seuls Manceau *et al.* [1992] et Quartieri *et al.* [2002] tentent d'exploiter les pré-pics sans pour autant utiliser la théorie des multiplets déjà abordée pour le fer [Westre *et al.*, 1997 ; Arrio *et al.*, 2000]. L'ensemble de ces articles étudie le manganèse principalement sous les formes oxydées II, III et IV, les plus courants dans la nature.

Il a été mis en évidence que l'énergie du pré-pic variait linéairement lorsque le degré d'oxydation du manganèse augmentait (confirmé par Quartieri *et al.*, 2002) et que l'intensité du pré-pic diminuait lorsque la taille des tunnels de la structure des oxydes de manganèse augmente [Manceau *et al.*, 1992].

Les degrés d'oxydation supérieurs (V, VI et VII) ont été abordés lors de l'étude de l'origine de la couleur de la turquoise osseuse, qui a démontré grâce à l'analyse XANES que celle-ci était dûe à la présence de Mn(V) dans le site tétragonal du phosphate (PO_4) de l'apatite [Reiche *et al.*, 2001].

L'étude de matériaux du patrimoine a fait l'objet de deux articles au seuil du Mn K, l'un concerne la turquoise osseuse évoquée précédemment [Reiche *et al.*, 2001] et l'autre concerne les anciens verres romains [Quartieri *et al.*, 2002]. Cependant il existe d'autres travaux utilisant la méthode XANES pour répondre à des problématiques archéologiques ou de conservation comme l'étude de la corrosion des encres utilisées par J.S. Bach (cf. Dahn *et al.* à Berlin, Allemagne), et l'étude de la corrosion des armes Celtiques (cf. groupe de Janssens à Antwerp, Belgique).

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

b) Influence du degré d'oxydation et de la coordinence

A partir du dépouillement des pré-pics présenté en annexe (3), nous allons montrer l'influence du degré d'oxydation et de la géométrie du site sur, respectivement, la position et l'intensité du pré-pic. L'extraction des pré-pics des spectres XANES obtenus pour les différents composés de référence a permis de réaliser la Figure II.23 et la description de ces pré-pics est donnée dans le Tableau II.9.

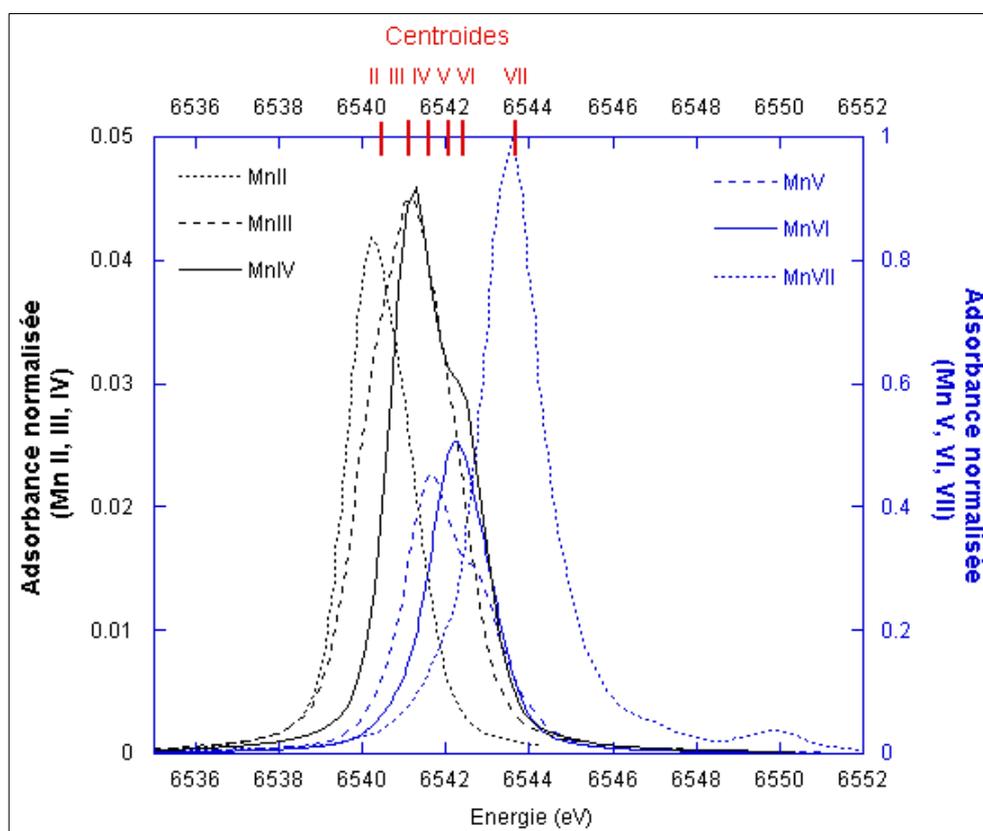


Figure II.23 : Déplacement en énergie du centrã de du prépic en fonction du degré d'oxydation (II : manganosite, III : manganite, IV : pyrolusite, V : apatite, VI : BaMnO₄, VII : KMnO₄).

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Degré d'oxydation	Composés de référence	Symétrie	Centrö de du pré-pic (eV)	Aire totale du pré-pic
II	Manganosite (MnO)	Oh	6540,35	0,087
III	Manganite (MnOOH)	Oh	6540,91	0,124
IV	Pyrolusite (MnO ₂)	Oh	6541,60	0,111
V	Baryumchloro-apatite (Ba ₅ (PO ₄) _{2,5} (MnO ₄) _{0,5} Cl)	Td	6542,05	1,185
VI	Manganate de baryum (BaMnO ₄)	Td	6542,22	1,103
VII	Permanganate de potassium (KMnO ₄)	Td	6543,81	2,430

Tableau II.9 : Description des pré-pics des composés de référence de différents degrés d'oxydation.

Pour observer ce déplacement en énergie du centrö de du pré-pic, nous avons considéré uniquement les premières transitions prévues par la théorie (2 pour Mn(II) et (IV), 3 pour Mn(III)). Le graphique comme le tableau mettent parfaitement en évidence que l'énergie de la position du centrö de augmente avec le degré d'oxydation de manière quasiment linéaire. Nous pouvons également remarquer que l'aire totale du pré-pic est d'autant plus grande que la symétrie du site du Mn est tétragonale, ce qui est en accord avec la théorie. En effet, un site tétragonal n'est pas centrosymétrique par rapport à un site octaédrique.

Le déplacement du centrö de du pré-pic en fonction du degré d'oxydation peut être interprété par le fait que lorsque le degré d'oxydation d'un élément de transition augmente, son rayon ionique diminue et l'énergie du champ cristallin local augmente, on observe également une augmentation significative de la covalence de Mn-O [Demazeau *et al.*, 1997].

Nous pouvons remarquer qu'en ce qui concerne les oxydes de manganèse, la géométrie est principalement octaédrique, ce qui implique que l'intensité des pré-pics sera toujours assez faible.

La variation de l'énergie du pré-pic en fonction du degré d'oxydation, bien que déjà mise en évidence par des études antérieures [Manceau *et al.*, 1992 ; Quartieri *et al.*, 2002], n'avait jamais impliqué des composés contenant du Mn sous le degré d'oxydation V et VI, sauf dans l'étude de Reiche *et al.* (2001). De plus, aucune distinction des transitions mises en jeu dans les pré-pics n'avait été réalisée lors de ces études, aucune étude théorique n'a cherché à comprendre la structure fine de ces pré-pics.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

c) Influence de la structure cristalline sur la signature spectrale

Après l'étude de l'influence du degré d'oxydation et de la coordinence sur les pré-pics, nous allons étudier l'influence de la structure cristalline sur le spectre XANES.

Dans un premier temps, nous allons comparer la forme du XANES pour un même degré d'oxydation (II) mais avec des compositions chimiques et des structures variables. Les spectres figurés sur la Figure II.24 présentent des divergences au niveau de la raie blanche (première raie après le seuil) qui peut être d'intensité plus ou moins grande, la position de celle-ci varie également en fonction de la nature des minéraux. La signature spectrale après le seuil est aussi influencée par la nature du composé. En observant les pré-pics extraits de ces mêmes composés présentés sur la Figure II.25, nous constatons une bonne reproductibilité au niveau de leur position en énergie. Les différences d'intensité ont déjà été expliquées par la géométrie du site de covalence. Le Tableau II.10 présente l'ensemble des composés contenant du Mn(II) avec leur origine, leur composition chimique, la symétrie du site et les données sur les pré-pics extraits.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

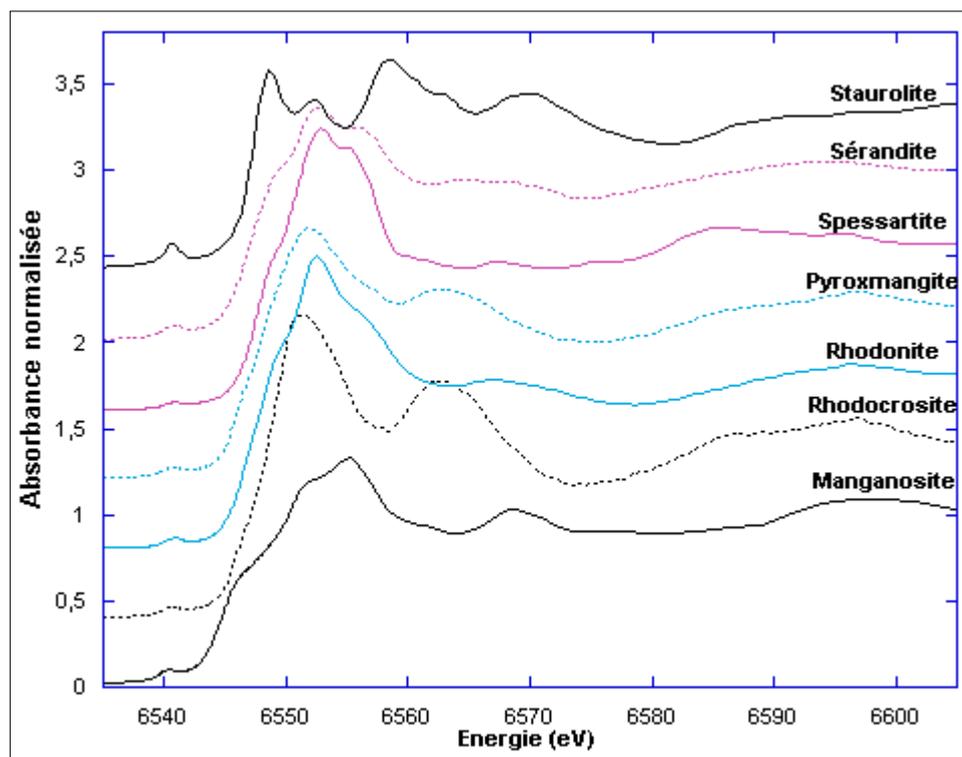


Figure II.24 : Comparaison entre les spectres XANES de composés contenant du Mn(II).

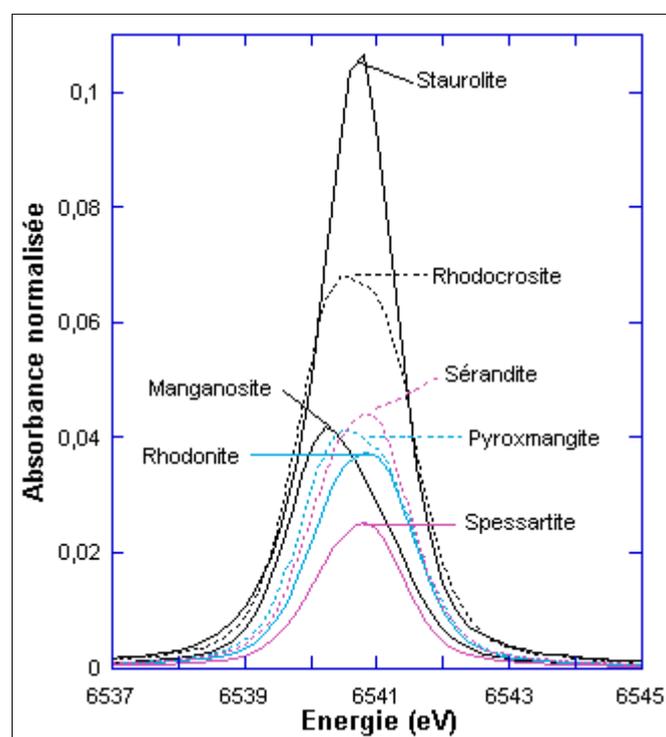


Figure II.25 : Pré-pics extraits des composés contenant du Mn(II).

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Minéral de référence	Origine	Formule	Géométrie du site	Centrö (eV)	de Aire totale
Manganosite	Franklin, New Jersey, USA	MnO	Oh	6540,35	0,087
Rhodocrosite	Sweet Home, Colorado, USA	MnCO ₃	Oh	6540,58	0,163
Rhodonite	Broken Hill, New South Wales, Australia	(Ca,Mn)SiO ₃	Oh(3)+Td(1)	6540,69	0,081
Pyroxmangite	Vielle Aure, Ariège, France	MnSiO ₃	Oh(5)+Td(2)	6540,62	0,095
Spessartite	Brandsnuten, Telemark, Norway	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	[8]	6540,67	0,050
Serandite	Mont Saint Hilaire, Quebec, Canada	NaMn ₂ [Si ₃ O ₈ (OH)]	Oh	6540,70	0,094
Staurolite	Windheam, Maine, USA	(Mn,Fe) ₂ Al ₉ O ₇ (OH)[SiO ₄] ₄	Td	6540,59	0,191

Tableau II.10 : Listes des composés contenant du Mn(II) avec les données sur les pré-pics extraits.

Pour des minéraux de composition chimique similaire possédant le même degré d'oxydation et la même symétrie, les spectres XANES peuvent se distinguer entre eux, c'est en particulier le cas pour les différents oxydes de manganèse. Ces spectres d'oxydes de manganèse possédant du Mn(III) ou (IV) sont présentés sur les Figure II.26 et Figure II.27. On constate qu'il est possible de faire la distinction entre chacune des phases grâce à la réalisation d'une base de données. La comparaison entre une phase inconnue et cette base, complétée avec les informations extraites des pré-pics permet alors de déterminer la nature de celle-ci qu'elle soit cristalline ou non, majoritaire ou non.

A partir des informations des pré-pics extraits présentées sur les Figure II.28 (Mn(III)) et Figure II.29 (Mn(IV)) et dans le Tableau II.11, il est possible de faire un certain nombre de commentaires sur la reproductibilité des positions des centrö des. La position moyenne du centrö de des oxydes de manganèse avec du Mn(III) est égale à 6541,04 eV, le calcul de cette moyenne exclut les valeurs de la bixbyite 2 et de la manganite 2 (inférieures en énergie). Ce décalage en énergie peut s'expliquer par le fait que la bixbyite 2 est synthétique et peut ne pas correspondre totalement au composé souhaité, une faible quantité de Mn(II) peut largement modifier la position du centrö de. Dans le cas de la manganite du Canada, une faible quantité d'une autre phase de Mn(II), pouvant provenir de la présence naturelle de rhodonite ou rhodocrosite même en faible quantité, peut conduire au même décalage.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

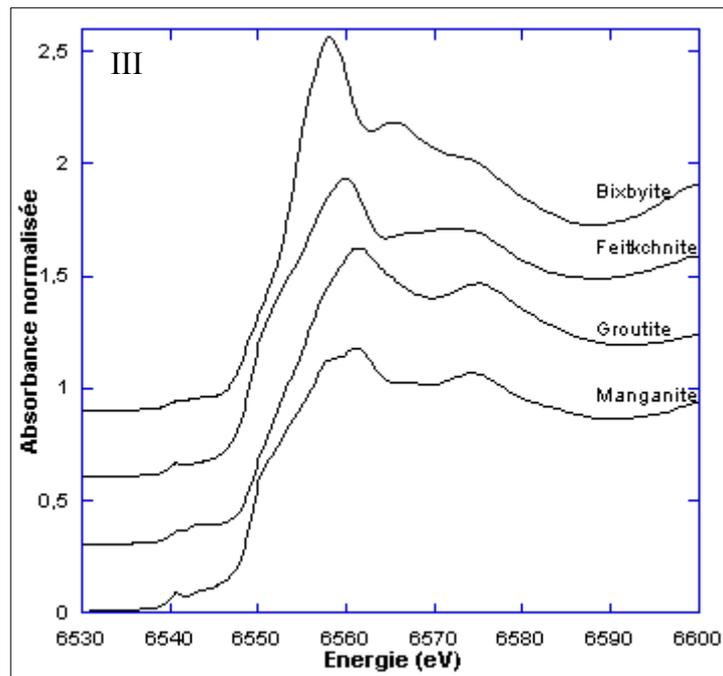


Figure II.26 : Spectres XANES des oxydes de manganèse possédant du Mn(III).

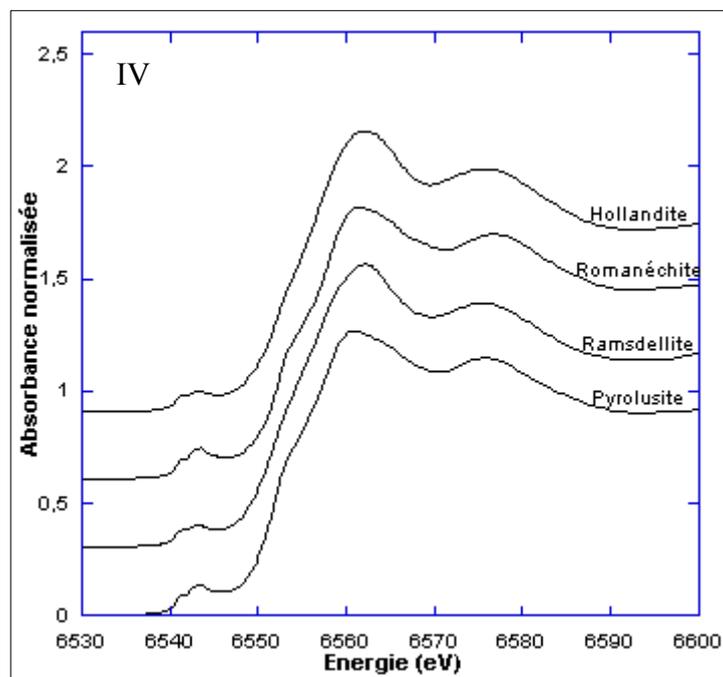


Figure II.27 : Spectres XANES des oxydes de manganèse possédant du Mn(IV).

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

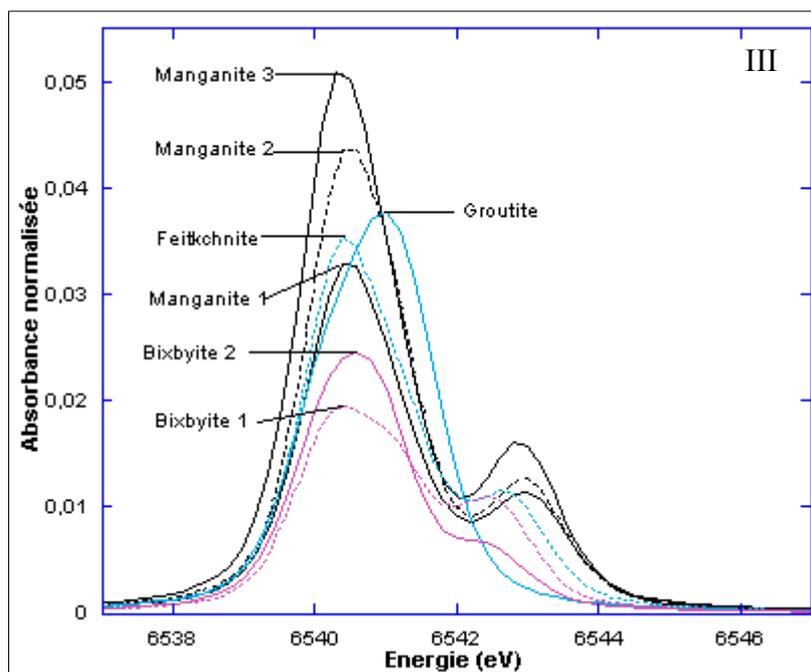


Figure II.28 : Pré-pics extraits des oxydes de manganèse possédant du Mn(III)

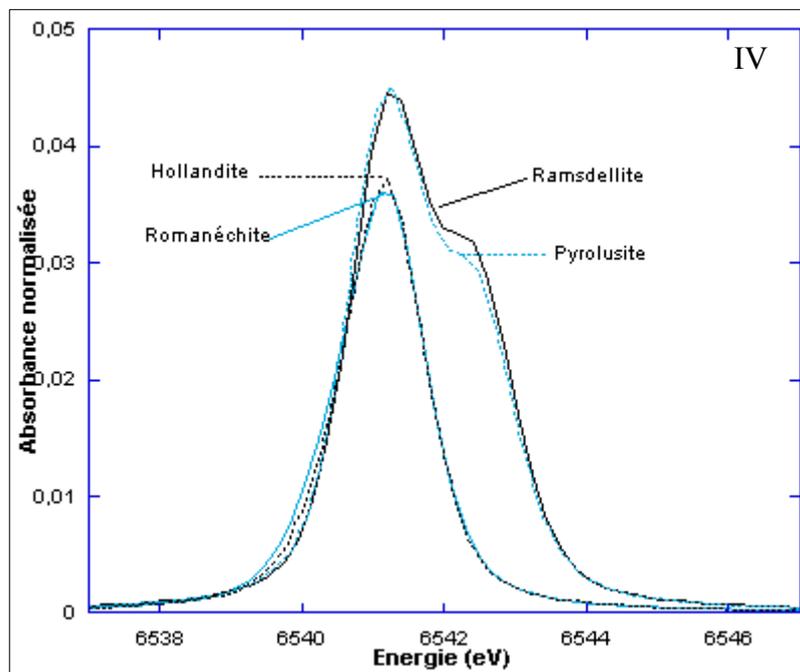


Figure II.29 : Pré-pics extraits des oxydes de manganèse possédant du Mn(IV)

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

A propos des oxydes de manganèse contenant du Mn(IV), on constate que seules la pyrolusite et la ramsdellite possèdent un centré de (6541,7 eV) bien distinct de celui des oxydes composés de Mn(III) (6540,04 eV). On remarque une très bonne concordance entre ces deux oxydes isostructuraux, tant au niveau de la position que de l'aire du pré-pic, ce qui rend leur distinction plus délicate. La position du centré de de la romanéchite et de la hollandite décalée vers les énergies inférieures s'explique par le fait que ces deux oxydes possèdent dans leurs larges tunnels des cations induisant une dégénérescence locale du degré d'oxydation du Mn qui devient II ou III (cf. §I.3). Il ne s'agit donc pas de composés possédant uniquement du Mn(IV). Il faut donc être très prudent quant à l'identification de telles phases pour des échantillons inconnus. La distinction entre les phases de romanéchite et de hollandite est également délicate car les spectres sont très similaires. L'utilisation d'une méthode complémentaire (composition chimique et diffraction) pourrait permettre de lever l'incertitude.

La Figure II.29, ainsi que les données du Tableau II.11 mettent en évidence une nette différence d'aire des pré-pics entre le groupe de la pyrolusite et de la ramsdellite avec le groupe de romanéchite et de hollandite. Cette différence a déjà été mise en évidence par Manceau *et al.* (1992) qui a associé ce phénomène à une différence de taille de tunnel. Or la romanéchite (2x3) et la hollandite (2x2) ne possèdent pas la même taille de tunnel alors que l'aire de leur pré-pic est très proche (0,0672 et 0,0688). Ceci ne semble pas corroborer l'hypothèse de Manceau *et al.* Cette divergence pourrait davantage être due au degré de centrosymétrie de l'octaèdre.

Minéral de référence	Origine	Formule	Géométrie du site	Centré de (eV)	Aire totale
III					
Bixbyite 1	Thomas Range, Utah, USA	(Mn,Fe) ₂ O ₃	Oh	6541,07	0,0597
Bixbyite 2	synthétique, John Bargar	Mn ₂ O ₃	Oh	6540,81	0,0597
Groutite	synthétique	MnOOH	Oh	6541,07	0,0617
Manganite 1	synthétique	MnOOH	Oh	6541,04	0,0861
Manganite 2	Canada	MnOOH	Oh	6540,91	0,1241
Manganite 3	Illfeld, Allemagne	MnOOH	Oh	6541,03	0,1059
Feitknechtite	synthétique	MnOOH	Oh	6540,98	0,0887

**II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse
et présentation du corpus d'échantillons**

IV						
Pyrolusite	Astillero, Durango Mexico	MnO ₂	Oh	6541,60	0,1112	
Ramsdellite	Yavapai, Arizona	MnO ₂	Oh	6541,79	0,3160	
Hollandite	Sorharas, Lappland, Sweden	BaMn ₈ O ₁₆	Oh	6541,08	0,0672	
Romanéchite	Romanéche, Saône et Loire, France	Ba ₂ Mn ₅ O ₁₀	Oh	6541,06	0,0688	

**Tableau II.11 : Liste des oxydes de manganèse contenant du Mn(III) ou (IV) avec les
données sur les pré-pics extraits.**

L'ensemble des résultats obtenus sur les minéraux de référence va nous permettre d'interpréter les résultats obtenus sur les échantillons archéologiques présentant des phases peu cristallines et des mélanges mal définis. La nature de chacune de ces phases inconnues sera présentée dans la partie IV de ce mémoire, prenant compte tous les résultats évoqués dans les précédents paragraphes. Une comparaison sera faite à partir de la base de données réalisée.

Malgré le grand nombre de références étudiées (tableau complet présenté en annexe 3), certaines n'apparaissent pas. Il s'agit pourtant de minéraux rencontrés comme pigment noir du Paléolithique supérieur : la cryptomélane et autres isostructuraux et la todorokite. Ce problème provient du fait que certains minéraux fournis par les diverses collections minéralogiques se sont avérés être de complexes mélanges ou ne présentaient pas la bonne structure cristalline.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

II.3.2. Méthode PIXE (Proton Induced X-ray Emission)

II.3.2.1. Introduction sur l'intérêt de la méthode

L'analyse élémentaire réalisée avec la méthode PIXE est très complémentaire des analyses obtenues au MEB et au MET, car, d'une part, elle permet l'obtention de données quantitatives et d'autre part, elle donne accès aux concentrations des éléments majeurs, mineurs et surtout des éléments présents à l'état de trace (désignés par la suite par éléments-traces).

L'accélérateur AGLAE (*Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire*) utilisé au laboratoire du C2RMF est très adapté pour les matériaux du patrimoine car il permet des analyses non-destructives d'objets en faisceau extrait (pas de chambre sous vide).

Dans notre étude, l'analyse PIXE a été utilisée pour quantifier les éléments majeurs des échantillons inconnus, comme les prélèvements de matière picturale ou les dépôts de manganèse trouvés en grotte. Cette quantification a permis d'une part de connaître la composition chimique globale de ces échantillons et d'autre part d'appliquer les corrections d'auto-absorption sur les spectres XANES pour pouvoir les comparer aux spectres de référence et identifier leur nature cristalline.

Enfin, la méthode PIXE a permis d'aborder le problème de la provenance des pigments en étudiant les éléments-traces dans des minéraux de référence, des minéraux provenant des environs de la grotte de Lascaux et dans les prélèvements des blocs colorés trouvés au sol de Lascaux. Une comparaison des teneurs en éléments-traces est alors envisagée pour savoir si un élément ou une association d'éléments peuvent constituer un indice géographique ou d'un mode de formation. Il serait alors possible de remonter à l'origine géographique d'un pigment archéologique (cf. § IV.1.1).

II.3.2.2. Principe de la méthode PIXE

La méthode PIXE permet de déterminer la présence des éléments contenus dans les 10 premiers μm d'un matériau et leur concentration à l'état majeur, mineur et trace, en analysant l'émission des rayons X induits par l'interaction entre un faisceau de particules chargées (en l'occurrence : des protons) et ce matériau.

L'impact des particules chargées conduit à l'éjection d'un électron des couches internes d'un atome et à son remplacement par un électron d'une couche électronique supérieure.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Ce phénomène s'accompagne de l'émission soit d'un photon dans la gamme des rayons X, soit d'un électron Auger. Ce dernier processus implique l'ionisation d'un troisième niveau électronique, mais ceci n'est important que pour les atomes légers.

L'énergie des rayons X émis correspond à des transitions entre les niveaux électroniques au sein des atomes de l'échantillon. Ces transitions suivent des règles de sélection déterminées par la mécanique quantique : $\Delta n > 0$, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0$ ou ± 1 avec n le nombre quantique principal, l le nombre quantique orbital et j le nombre quantique correspondant au couplage spin-orbite. Ces transitions produisent alors des lignes discrètes caractéristiques des atomes présents dans le matériau.

Différents types de bruit de fond interviennent dans cette méthode, dont le plus important, une radiation nommée Bremsstrahlung (littéralement "rayonnement de freinage"), se superpose aux raies discrètes. Cette émission est due au freinage des particules chargées lorsque celles-ci entrent en interaction coulombienne avec les noyaux de la cible. Dans le cas de la méthode PIXE, la source importante de ce rayonnement ne provient pas des particules incidentes freinées mais des électrons secondaires produits. L'intensité du Bremsstrahlung des électrons secondaires décroît rapidement au-delà d'une énergie maximale transférable aux électrons. Ce rayonnement de freinage est donc restreint à une gamme d'énergie allant jusqu'à 6 keV, pour des protons de 3 MeV.

II.3.2.3. Conditions opératoires

L'analyse de la composition élémentaire des oxydes de manganèse, a été réalisée à l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire (AGLAE), installé au C2RMF. Cet équipement est décrit d'une manière exhaustive dans de nombreuses publications [Menu *et al.* 1990; Dupouy 1993; Demortier 1995].

Dans ce travail, nous avons utilisé la ligne de faisceau extrait pour collecter les spectres PIXE. Les protons de 3 MeV traversent une mince feuille de sortie à base de nitrure de silicium (Si_3N_4) d'épaisseur de 0,1 μm . La mesure de la dose, c'est-à-dire du nombre de protons qui arrivent sur l'échantillon par unité de temps, s'effectue grâce à la détection de la fluorescence des éléments, du silicium en l'occurrence, contenus dans la feuille de sortie qui est inclinée à 45° par rapport au parcours du faisceau. Cette dose possède une valeur de 200000. La feuille se trouve directement en face d'un détecteur Si(Li) Kevex. Ce système de sortie du faisceau permet de produire un faisceau micrométrique avec très peu de perte d'énergie (environ 5 keV).

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Un filtre de 100 μm d'aluminium et de 16 μm de titane a été placé devant le nez du détecteur haute énergie pour filtrer les protons (pour l'aluminium) et les raies du manganèse (pour le titane).

Les données ont été traitées par le logiciel GUPIX (en utilisant la méthode de l'élément pivot), les teneurs sont données par éléments en $\mu\text{g/g}$. Un exemple d'image de fit obtenu par GUPIX est donné sur la Figure II.30 pour le détecteur basse énergie.

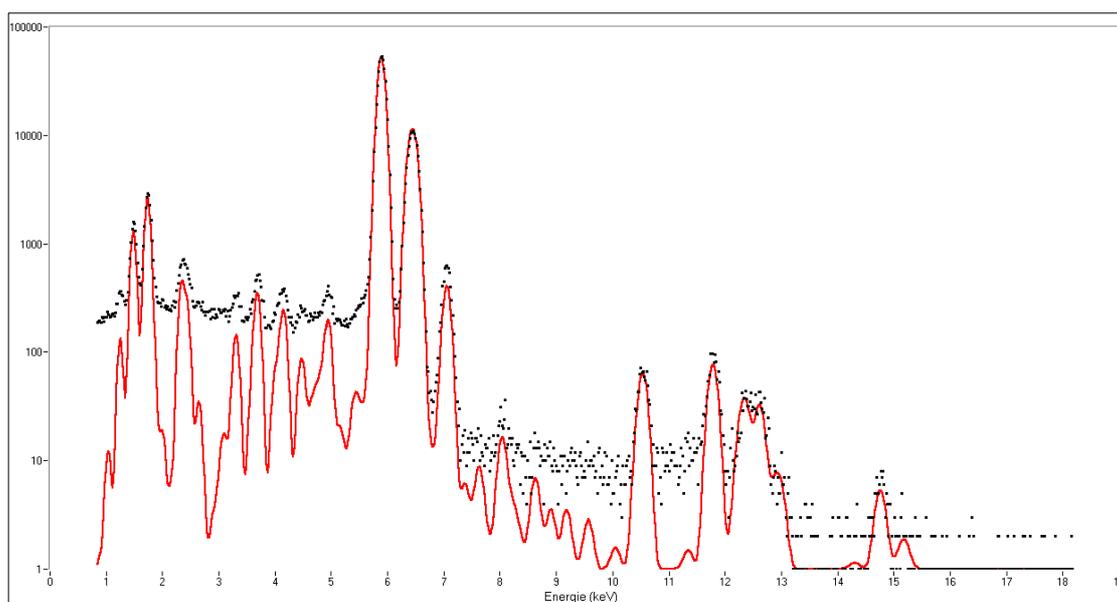


Figure II.30 : Spectre PIXE d'une pyrolusite de référence (détecteur base énergie) avec l'image du fit réalisé par le programme GUPIX (ligne continue).

II.3.3 La spectrométrie

Cette méthode a été utilisée pour comparer d'un point de vue spectral un certain nombre de pigments mélangés à différentes charges dans le cadre de la reconstitution des recettes de peinture préhistorique. Bien que chaque pigment utilisé dans cette expérimentation soit noir, la mesure de la couleur et le spectre colorimétrique peuvent-ils permettre de distinguer les différents oxydes de manganèse et le charbon de bois ? Les mesures colorimétriques ont également permis de quantifier la notion de pouvoir colorant (cf. § IV.2).

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

II.3.3.1. Principe

La méthode de mesure des couleurs employée est propre au C2RMF. Il s'agit d'un spectrophotomètre conçu au laboratoire. La lumière, transmise par un premier faisceau de fibres optiques, est dirigée vers l'échantillon qui renvoie la lumière dans toutes les directions du "demi-espace". Une partie de cette lumière rétrodiffusée est récupérée par d'autres fibres optiques entremêlées aléatoirement aux premières. Le reste des rayons lumineux est absorbé par la matière colorante (Figure II.31). La lumière rétrodiffusée (représentée par le facteur de réflectance R) est analysée par un spectrophotomètre qui en présente un spectre de réflectance (facteur R à chaque longueur d'onde du visible). La couleur analysée peut être caractérisée par trois coordonnées définissant l'espace CIElab [Sève, 1996] : la coordonnée L^* correspondant à la clarté (degré de noir ou de blanc variant entre 0 et 100), a^* et b^* correspondant aux coordonnées de chromaticité (ou les degrés de couleur). L'axe a^* est défini entre -50 (rouge) et $+50$ (vert), et l'axe b^* est défini entre -50 (jaune) et $+50$ (bleu) (Figure II.32).

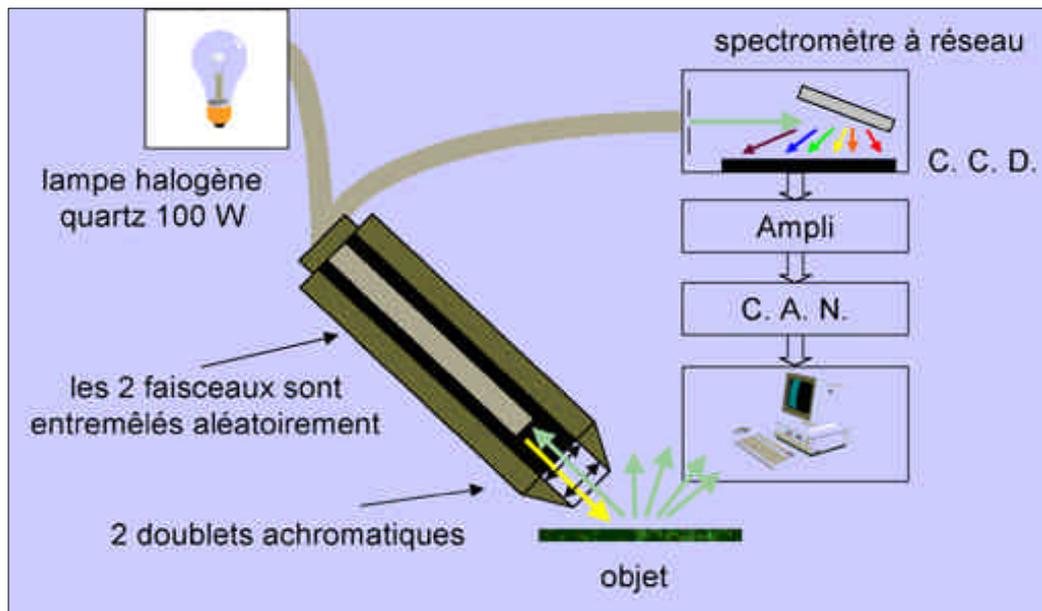


Figure II.31 : Schéma du goniospectrophotocolorimètre (spectromètre : disperse la lumière rétrodiffusée, CCD : transforme l'information lumineuse en information électrique, CAN : convertisseur analogique numérique).

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

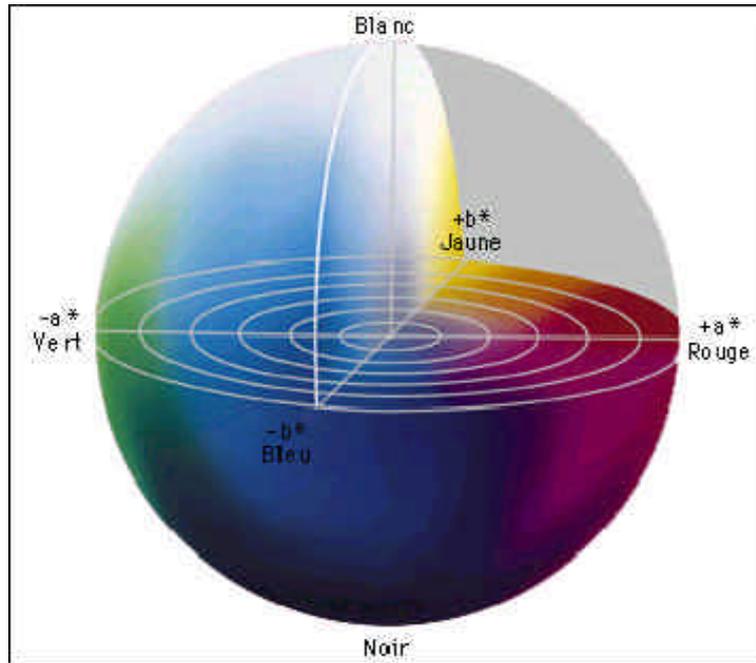


Figure II.32 : Espace couleur L* a* b*

II.3.3.2. Avantages et limites de la méthode

Les mesures de colorimétrie s'effectuent directement sur la surface colorée sans prélèvement. Il suffit de placer les matières colorantes ou colorées à analyser sous le faisceau lumineux. Les surfaces colorées doivent atteindre au moins 1 cm² et doivent être planes et régulières. La géométrie de l'appareil permet la concordance entre la zone éclairée et la zone analysée.

Ces mesures permettront de quantifier le pouvoir colorant des pigments noirs à base de charbon ou d'oxyde de manganèse en fonction de la quantité de charge ajoutée. Cependant, la couleur noire présente l'inconvénient majeur d'absorber une grande partie de la lumière, ce qui réduit considérablement la réponse de l'échantillon, donc augmente le rapport signal/bruit et peut ainsi réduire la précision. Il ne s'agira pas de chercher à identifier la teinte mais plutôt de chercher à comparer les différences de clarté entre les mélanges.

La méthode offre une analyse colorimétrique classique L*a*b* et une mesure spectrale de la couleur entre 350 et 900 nm. Le spectre est caractéristique d'un pigment et non uniquement d'une couleur (illustration dans la partie IV.2 Expérimentation) [Dupuis *et al.*, 2002].

II.4 Présentation du corpus d'échantillons minéralogiques

Un certain nombre d'échantillons minéralogiques d'oxyde de manganèse a été rassemblé afin de constituer une base de référence à comparer aux échantillons archéologiques. La nature des phases rencontrées en tant que pigment préhistorique dans la littérature a influencé le choix de ces minéraux.

Ces échantillons ont été fournis par le Musée de Minéralogie de l'Ecole des Mines, du Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de Paris, par le Muséum Nationale d'Histoire Naturelle, par la collection de Stanford University et par celle de F. Farges. Ceux-ci sont de provenance très variée comme il convient pour une étude détaillée. Une première identification par diffraction des rayons X a permis de sélectionner les minéraux les plus purs et les mieux cristallisés, en évitant les mélanges. Ceux-ci ont été caractérisés d'un point de vue morphologique (loupe binoculaire, MEB, MET), chimique (analyse élémentaire dispersive en énergie, PIXE pour certains) et structural (DRX, MET avec la diffraction des électrons, XANES). La plupart d'entre eux ont subi des traitements thermiques par ATD, en four ou en MET avec chauffage *in situ*. L'ensemble des échantillons, leur provenance et le type d'analyses réalisées sont rassemblés dans le Tableau II.12. Différentes caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau II.13. Les échantillons de cryptomélane et de todorokite fournis par les minéralogistes se sont avérés être des mélanges complexes ou d'une autre nature que celle attendue. Les caractéristiques de ces oxydes ont donc été déterminées à partir de leur observation dans des échantillons archéologiques, après une caractérisation structurale confirmée.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse
et présentation du corpus d'échantillons

Numéro échantillon	Nom échantillon	Provenance	Loupe binoculaire	MEB	MET	DRX	PIXE	XANES	IR	ATD	Four	In situ
12008	Manganite	Allemagne	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
34424	Manganite	Michigan	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
O	Manganite	Atikokan Ontario	X	X	X		X	X	-	-	-	-
Syn	Pyrolusite	Merck	-	-	X	X	-	X	X	X	X	X
112-717	Pyrolusite	Sinai (Arabie)	X	X	X	X	X	-	-	X	-	-
98-486	Pyrolusite	Pioche Nevada (USA)	X	X	-	X	-	-	-	-	-	-
E	Pyrolusite	St Alban le Fraype Tarn	X	-			X	X	-	-	-	-
Syn	Bixbyite Mn ₂ O ₃	synthétique	-	-	X	X	-	X	X	X	X	-
I	Bixbyite	Utah	-	-	-	-	X	X	-	-	-	-
J	Hausmannite	North Cape	X	X		X	-	X	X	X	X	-
33971	Romanéchite	Romanèche	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
33976	Romanéchite	Ariège	X	X	X	X	-	X	X	X	X	-
F	Hollandite	Suède	X	X	X	X	X	X	X	X	X	-
H	Ramsdellite	Arizona	X	X	-	X	-	X	-	X	-	-
A	Jacobsite	Jacobsbern (Suède)	X	X	X	X	-	-	-	X	-	-
B	Groutite	Louise Pitte Minnesota	X	X	X	X	-	X	-	X	-	-

Tableau II.12 : Echantillons d'oxyde de manganèse de référence, leur provenance et les analyses et observations réalisées (Four : chauffage en four à différentes températures, In situ : chauffage in situ au MET).

**II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse
et présentation du corpus d'échantillons**

Nom échantillon	Composition	Macro-morphologie	Micro-morphologie (MEB)	Faciès (MET)	Couleur
Manganite	Mn, O	Massique	Faciès colonnaire avec fracture nette intergranulaire et fracture granulaire	Grandes plaquettes ou bâtonnets	Gris foncé d'aspect métallique
Pyrolusite	Mn, O	Cristaux prismatiques	Grandes plaquettes et bâtonnets	Grandes plaquettes	Aspect métallique
Bixbyite	Mn, O	Poudre	-	Grandes plaquettes	Noir intense
Bixbyite	Mn, Fe, O	Monocristal cubique à coins biseautés	-	-	Noir brillant
Hausmannite	Mn, O	Prismatique	Grandes plaquettes rectangulaires	Grandes plaquettes	Brun foncé semi-métallique
Romanéchite	Mn, O, Ba	Fibreux	Pelotes fibreuses, fines aiguilles ou fins feuillets souvent agglomérés	Fines baguettes et aiguilles	Noir intense mat
Hollandite	Mn, O, Ba	Colonnaire	Fines aiguilles ou fins feuillets souvent agglomérés	Fines baguettes et aiguilles	Gris semi-métallique
Todorokite	Mn, O, Ca, Na, K, Ba	-	Fins feuillets	Fins cristaux en treillis	-
Cryptomélane	Mn, O, K, Ba	-	Fines aiguilles	Fines baguettes	-

Tableau II.13 : Caractéristiques des oxydes de manganèse de référence.

II Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Afin d'illustrer les morphologies rencontrées des différents oxydes, voici quelques images obtenues au MEB et au MET, seules les plus spécifiques ont été retenues.

MANGANITE

Les trois manganites naturelles provenant d'Allemagne, du Michigan ou de l'Ontario, monocristallines, présentent le même type de morphologie massique à la loupe binoculaire et un faciès colonnaire comme on peut le visualiser sur les microphotographies de la Figure II.33.

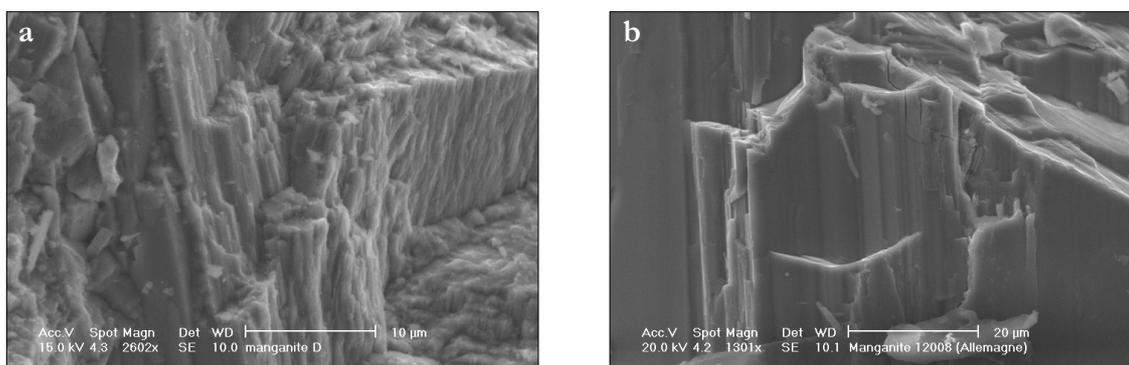


Figure II.33 : Micrographies de manganite obtenues par MEB. a) Ontario (électrons secondaires, 16 kV), b) Allemagne (électrons secondaires, 20 kV).

PYROLUSITE

Les cristaux naturels de pyrolusite sont très bien cristallisés et d'une grande pureté. De grandes plaquettes caractérisent la pyrolusite massique (Figure II.34.a), alors qu'elle se présente sous forme de petits prismes lorsqu'elle est broyée (Figure II.34.b). Au MET, les cristaux sont similaires à ceux de la manganite.

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

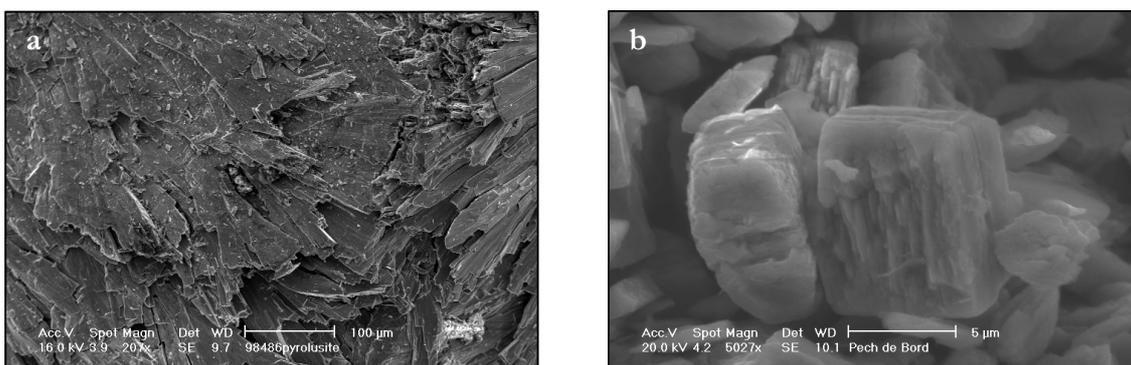


Figure II.34 : Micrographies de pyrolusite obtenues par MEB, a) Pioche Nevada, USA, b) échantillon de prospection (Le Pech, Dordogne), (électrons secondaires, 20 kV).

ROMANECHITE

Les minéraux de romanéchite se caractérisent par une intense couleur noire très tachante. Leur morphologie peut être variable mais se distingue aisément : en effet les cristaux sont toujours très fins sous forme d'aiguilles agglomérées bien cristallisées, ou sous forme de fines baguettes assemblées en étoile (Figure II.35 a). Les fines aiguilles observées sur la Figure II.35.b sont caractéristiques d'une structure à larges tunnels (romanéchite, hollandite et cryptomélane).

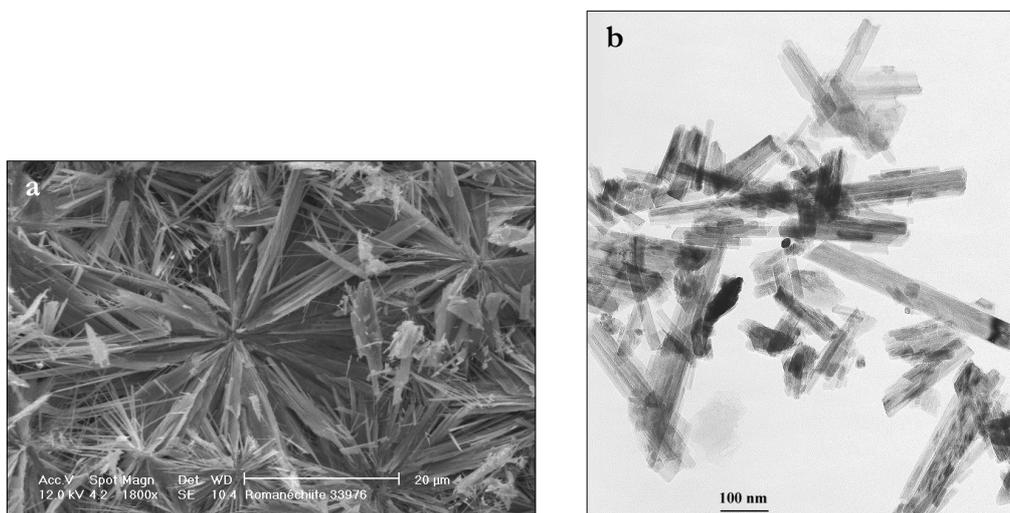


Figure II.35 : a) Micrographie de romanéchite obtenue au MEB (électrons secondaires, 12 kV). b) Fines baguettes de romanéchite de taille variant d'une à plusieurs centaines de nanomètre (MET, 200 kV).

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Certains clichés de diffraction d'électrons réalisés sur de la romanéchite et de la hollandite présentent des "lignes diffuses" comme celles observées sur les Figure II.36.a et b. Ces lignes parallèles entre elles, sont visibles selon l'orientation du cristal (exemple : axe de zone [21-2], [61-2] pour la hollandite ; [101], [001] pour la romanéchite). Leur présence a déjà été observée dans quelques études antérieures (cf. Figure I.14) et la détermination de leur origine a fait l'objet de plusieurs hypothèses (description dans le paragraphe I.3.3). Ces "lignes diffuses" traduisent un ordre à moyenne distance des cations (Ba) dans les tunnels. Une distribution homogène de cations comme le baryum et les molécules d'eau le long des tunnels serait à l'origine de ce phénomène [Post *et al.*, 1982 ; Sinclair *et al.*, 1980].

Dans le cas de la romanéchite, ces lignes sont situées au 1/3 et au 2/3 de la distance de la première rangée de points selon l'axe b^* . Pour la hollandite, elles se situent à la moitié. Cette différence peut s'expliquer par la taille des tunnels qui est de (2x3) octaèdres de côté pour la romanéchite et de (2x2) pour la hollandite.

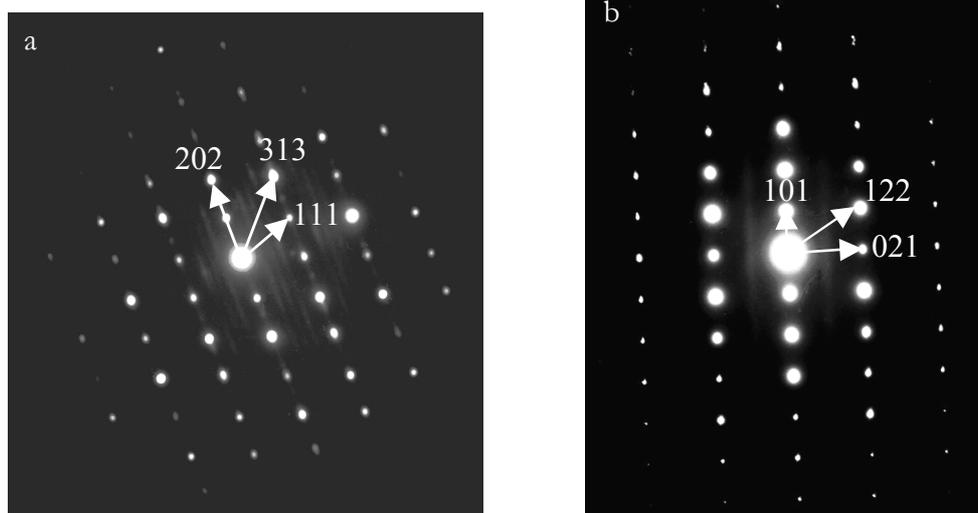


Figure II.36 : Clichés de diffraction d'électrons obtenus a) pour la romanéchite selon l'axe de zone [21-2], b) pour la hollandite selon l'axe de zone [101].

TODOROKITE

Les minéraux de todorokite fournis par les différentes collections se sont avérés être de complexes mélanges ne présentant pas toujours une phase de todorokite sur les diffractogrammes. Il est donc difficile d'établir les critères morphologiques macroscopiques de la todorokite. Cependant, l'observation de fins feuillets au MEB comme sur la Figure II.37.a, semble caractéristique de cette phase [Burns et Burns, 1979].

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

Les cristaux de todorokite observés par MET semblent de faible épaisseur et présentent un faciès en treillis tout à fait spécifique (Figure II.37.b). Les cristaux se superposent en formant un angle α de 60° très caractéristique. La diffraction d'électrons de ces cristaux présente également une particularité, les points sont allongés et reliés entre eux par de fines "lignes diffuses" formant des losanges (Figure II.37.c).

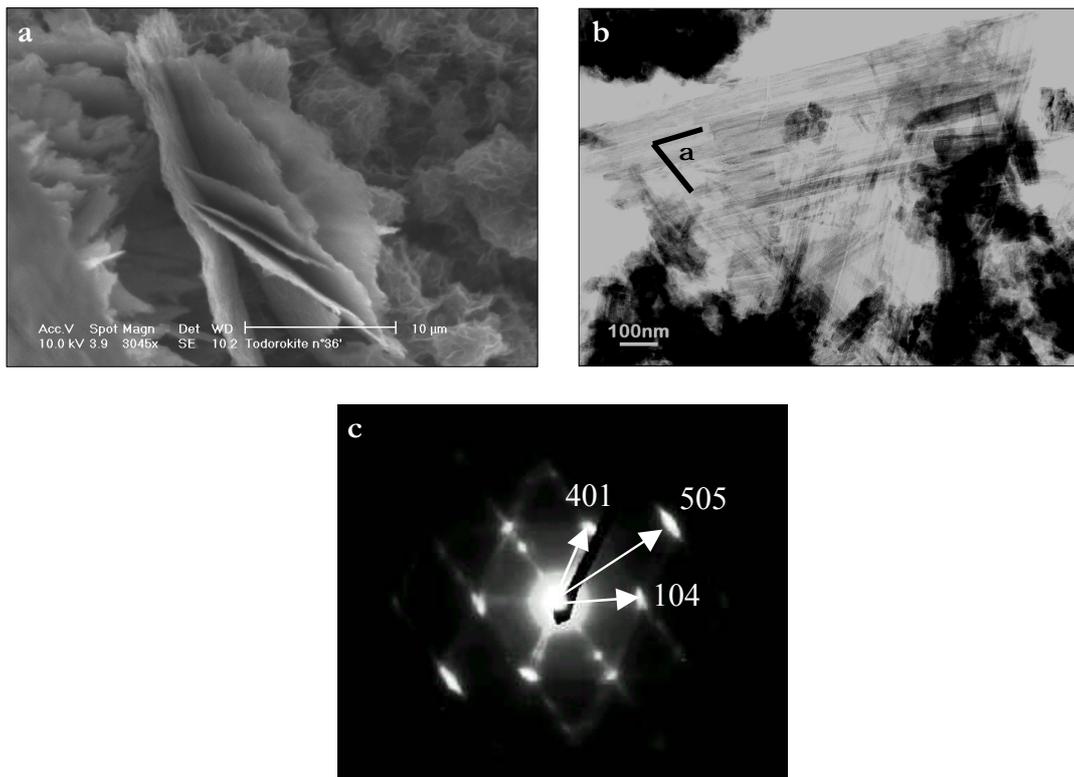


Figure II.37 : a) Macrographie de feuillets (fines plaquettes) de todorokite, b) micrographie de "treillis" de todorokite, c) diagramme électronique de points diffus de la todorokite, axe de zone [010].

CONCLUSION

L'approche microscopique de ces échantillons de référence a permis de réaliser une base de données facilitant la reconnaissance des minéraux dans des échantillons archéologiques. En effet, à travers l'observation de l'ensemble de ces minéraux, on peut considérer que les **oxydes de type simple** (manganite, pyrolusite, hausmannite) possède un **faciès prismatique ou massique** à l'opposé des **fines aiguilles ou des feuillets** caractéristiques des **oxydes mixtes** dont les tunnels sont remplis de divers cations (romanéchite, hollandite, ...). Le faciès en treillis de la todorokite visible au MET est tout à fait spécifique

II. Méthodes de caractérisation des oxydes de manganèse et présentation du corpus d'échantillons

et permet une identification quasi-immédiate sans nécessité d'indexer le cliché de diffraction d'électrons.

La description du corpus d'échantillons de référence et l'identification morphologique étant réalisées, nous avons étudié le comportement de ces échantillons sous l'influence d'un traitement thermique en four ou directement dans le microscope électronique en transmission (*in situ*) et enregistré les variations de morphologie, de composition chimique et de structure de ces références.

**Troisième partie : Comportement des
oxydes de manganèse sous l'effet d'un
traitement thermique**

III- COMPORTEMENT DES OXYDES DE MANGANESE SOUS L'EFFET D'UN TRAITEMENT THERMIQUE

III.1 Introduction

Nous avons déjà présenté les résultats concernant les pigments préhistoriques rouges obtenus par déshydratation de goethite, dans différents habitats et sites funéraires, il semble donc légitime de penser que si nos ancêtres connaissaient les propriétés du chauffage sur le rouge ils auraient pu tenter de les appliquer à d'autres matériaux et en particulier aux oxydes de manganèse. Le changement de couleur est l'objectif le plus évident, mais le chauffage peut induire des modifications des autres propriétés physiques tout aussi intéressantes pour la transformation d'un minéral en matière picturale. On observe, entre autre, lors de la déshydratation, une perte de cohésion de la matière, conduisant à une meilleure friabilité facilitant le broyage. Les propriétés mécaniques telles que le pouvoir couvrant, et le pouvoir colorant pourraient également être améliorées lorsque la matière est chauffée.

Ces hypothèses sont d'autant plus justifiées que des fragments d'oxyde de manganèse ont été trouvés à proximité ou directement dans les foyers de la grotte de Lascaux (Lascaux inconnu, 1979, p.68 : "*23, 24 : 5 plaquettes horizontales plaquées contre le rocher. Dessous lit de manganèse puis charbons en forme de demi-cercle à la partie centrale de la plaque 23*")

De nombreuses découvertes archéologiques sur divers matériaux (silex, bois de renne, os, galets ou autres blocs calcaires) ont révélé une utilisation étendue des propriétés du chauffage. On pourrait penser que certaines chauffes de rouge auraient pu être involontaires, mais la forte récurrence du phénomène confirme que les hommes du Paléolithique connaissaient les propriétés des matériaux qu'ils utilisaient quotidiennement et qu'ils en maîtrisaient les changements. Le traitement thermique a ainsi pu conduire à la transformation de matière première variée, comme l'éclatement des blocs de pierre, après échauffement puis refroidissement rapide. Selon le rendu souhaité (éclatement, durcissement, désagrégation, ...) une maîtrise du feu est vraiment nécessaire : la température ou le temps de cuisson doivent être adaptés, dans ce cas là il ne s'agit pas de chauffage involontaire [Perlès, 1977]. La découverte de preuves archéologiques permet d'approfondir les connaissances que nous avons des hommes préhistoriques du point de vue de leur savoir-faire et aussi de l'organisation de leurs tâches.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Enfin, l'hypothèse du chauffage de l'oxyde de manganèse est largement abordée par Michel Lorblanchet dans ces diverses études sur les noirs des grottes du Quercy [Lorblanchet, 2001 ; Guineau *et al.*, 2001 ; Lorblanchet *et al.*, 1990]. Nous allons donc chercher à connaître les modifications observables et les stigmates laissés par la chauffe sur les oxydes de manganèse.

Avant d'appliquer un protocole adapté à l'étude des pigments préhistoriques, il faut parfaitement comprendre les phénomènes mis en jeu lors d'un traitement thermique. Ainsi, l'influence d'un chauffage a été étudiée sur les oxydes de manganèse les plus couramment utilisés comme pigment dans les peintures pariétales (§ Etat de l'art). Les oxydes de type phyllomanganate n'ayant jusqu'à présent, jamais été rencontrés dans la matière picturale préhistorique, ne seront pas étudiés. Nous nous intéresserons donc plus précisément aux comportements des oxydes simples de type MnO_2 ainsi qu'aux oxydes mixtes de type $Ba_xMn_yO_z$.

Le protocole expérimental consiste dans un premier temps à utiliser l'ATD pour mesurer les pertes en masse et les variations d'enthalpie afin de visualiser les températures de changements de phases. Cette méthode a été appliquée à un grand nombre de minéraux de référence présentés auparavant (§ II.4 Corpus d'échantillons). Elle permet également de tester la réversibilité des réactions et le rôle du facteur temps.

Les températures de réaction ainsi déterminées, des expériences en four à l'air seront effectuées à des températures adaptées.

Chaque phase formée après chauffage est caractérisée par diffraction des rayons X pour déterminer la nature des phases majoritaires et par microscopie électronique en transmission (afin de suivre l'évolution morphologique et détecter éventuellement des stigmates de chauffe). Des mesures subséquentes par spectroscopie infrarouge permettent d'obtenir des informations structurales supplémentaires et de visualiser la perte en eau.

De ces expériences, nous présenterons en détail les résultats obtenus par ATD, par IR et par DRX. Ces résultats nous ont permis de comprendre les modifications subies par les différents oxydes de manganèse au cours du chauffage. Les observations morphologiques faites au MET et MET avec chauffage *in situ* seront également largement détaillées. Le suivi des modifications morphologiques et structurales effectué au MET *in situ* permettra de comprendre les mécanismes mis en jeu lors des changements structuraux pour les oxydes simples et mixtes.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

III.2 Modification par chauffage de la composition, la structure et la morphologie des oxydes de manganèse

III.2.1. Modification de la composition chimique et de la structure des oxydes de manganèse induite par le traitement thermique

III.2.1.1. Résultats d'ATD

L'approche par l'analyse thermique différentielle (ATD) est primordiale pour connaître les réactions et les transformations subies par les différents oxydes de manganèse étudiés. L'ensemble des résultats obtenus avec cette méthode est présenté et discuté à partir des observations contenues dans la littérature.

A l'issue de ces résultats, des températures seront choisies pour réaliser des chauffages en four sur des quantités de matière plus importantes.

Dans un premier temps, l'évolution de la manganite et des autres oxydes simples est présentée, puis celle de la romanéchite.

a) Transformation structurale de la manganite en fonction de la température.

La mesure de la perte de masse au cours du chauffage de manganite sous forme de poudre, présente une courbe avec 3 pertes successives à 320, 500 et 930 °C (température de début de perte) visualisées sur la Figure III.38. Ces pertes sont le reflet de réaction de transformation de la matière. La première perte est reliée à une perte en eau de structure suite à la réaction de déshydratation. La perte en eau adsorbée devrait se visualiser dès 100°C par une chute rapide, ce qui n'a pas été observé pour nos composés. Les deuxièmes et troisième pertes en masse sont liées à une perte d'oxygène moléculaire O₂, correspondant à deux réductions successives. Au total, la perte est environ de 13% pour la manganite en fin de chauffage à 1100°C.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

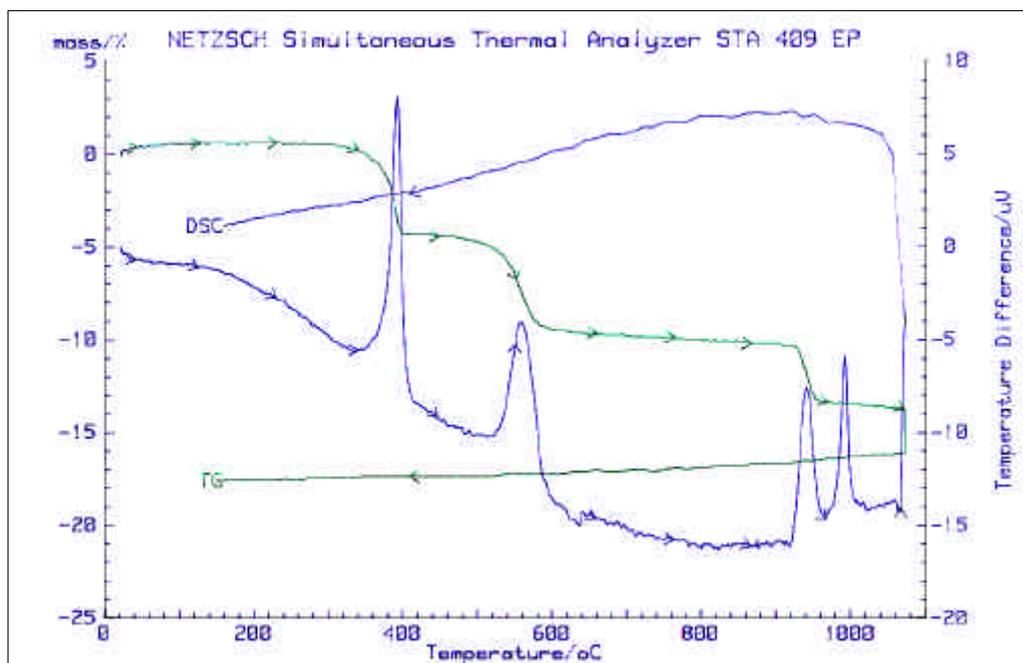


Figure III.38: Visualisation de la perte en masse (TG) et de la variation d'enthalpie (DSC) mesurées au cours d'une montée puis d'une diminution en température de manganite pulvérulente. Résultats obtenus par ATD.

Simultanément, la variation d'enthalpie caractéristique des réactions est mesurée (Figure III.38, DSC). Tous les pics observés sont endothermiques (consommation d'énergie visualisée par des pics orientés dans le sens des énergies positives). Deux pics sont observés à 950-980°C, alors qu'une seule perte en masse est visualisée. La proximité des réactions ne peut pas permettre de distinguer les deux étapes par variation de masse. Chaque pic correspond à une réaction chimique nécessitant un apport d'énergie. La réalisation de diffractogramme à chaque palier de température a permis de déterminer la nature des phases présentes. Ainsi, dès 320°C, la manganite MnOOH s'oxyde et se déshydrate en pyrolusite MnO_2 , puis à partir de 530°C, cette pyrolusite se réduit en bixbyite Mn_2O_3 et enfin à partir de 930°C deux étapes permettent d'obtenir l'hausmannite Mn_3O_4 .

Les mesures réalisées en montée et en descente de température permettent de dire que toutes les réactions observées jusqu'à 1000°C sont irréversibles, car aucune variation de masse ou d'enthalpie n'a été mesurée lors du refroidissement.

Les températures indiquées correspondent à la température de réaction (au maximum du pic d'enthalpie). Il est préférable de n'évoquer que des domaines de température de transformation.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Pour tester l'effet de la durée de chauffage sur la transformation des phases, des mesures ont été réalisées en effectuant un palier de 15h à une température fixée (250°C mais aussi 750°C, montée en température de 10°C/min avant stabilisation). Aucune modification de l'enthalpie et de perte de masse n'est mesurée durant cette période. Il semble donc qu'aucune autre réaction ne se produise et que ces transformations soient immédiates. Or, la diffraction des rayons X met en évidence un mélange de manganite et de pyrolusite à 250°C, alors qu'aucune perte en masse n'a été visualisée en ATD. A 750°C, il s'agit d'un mélange de bixbyite et d'hausmannite. Ces observations suggèrent que les transformations se produisent de manière progressive, ce qui est contradictoire avec les courbes d'ATD.

Un chauffage en ATD avec une vitesse de montée en température de 1°C/min nous a permis de constater que la vitesse n'influence pas la température de réaction, mais élargit le pic d'enthalpie. L'hypothèse de réactions progressives proposée à l'issue des résultats en DRX est alors confirmée. En effet, l'aire du pic représente l'énergie consommée par la réaction. Or, l'aire du pic d'enthalpie est identique quelle que soit la vitesse de réaction : donc l'énergie consommée lors de la réaction est également la même. Les réactions s'effectuent de manière progressive et non brutale, comme le montre cette expérience.

b) Transformation structurale de la pyrolusite, de la bixbyite et de l'hausmannite en fonction de la température.

L'évolution des autres composés en fonction de la température est tout à fait similaire à celle de la manganite. L'ensemble des courbes de perte de masse obtenues pour ses différents composés est représenté sur la Figure III.39.

La pyrolusite initiale présente une première réaction pour former la bixbyite à 530°C, puis à 950°C pour conduire à une phase d'hausmannite.

La bixbyite initiale se réduit en hausmannite à 950°C.

Dans le cas de l'hausmannite initiale, une légère augmentation de la masse est due à une oxydation à l'air, mais à plus haute température la phase obtenue se réduit à nouveau à 950°C.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

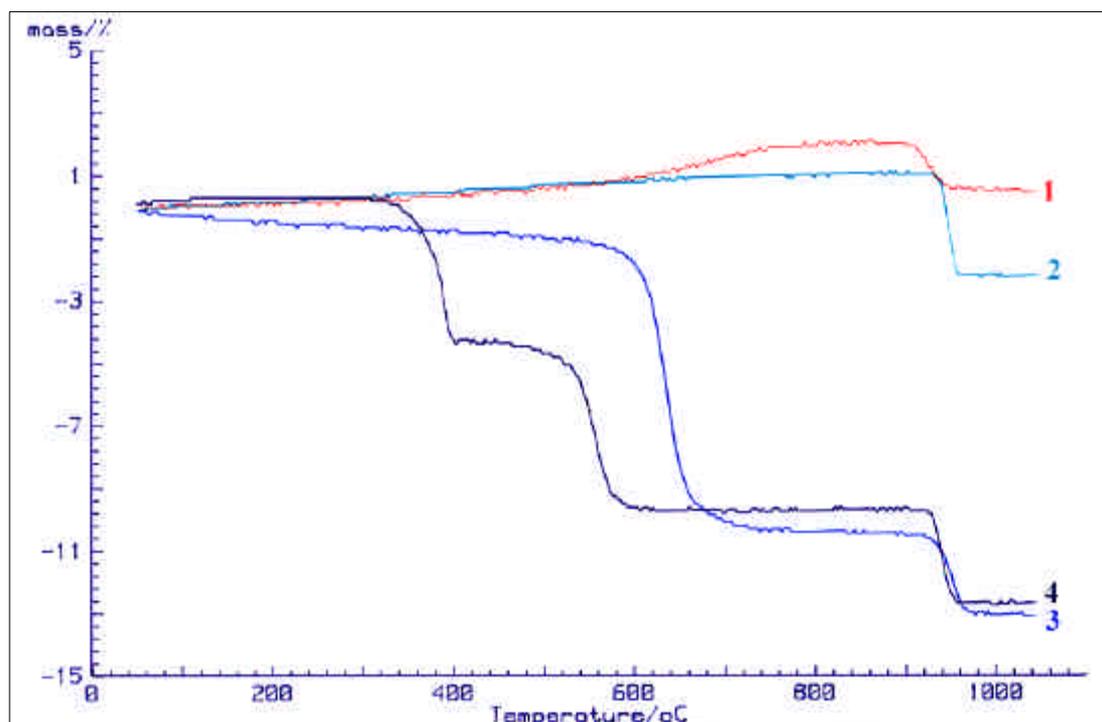


Figure III.39: Comparaison des courbes de perte de masse obtenues pour (1) l'hausmannite, (2) la bixbyite (3) la pyrolusite et (4) la manganite.

c) Transformation structurale de la romanéchite en fonction de la température.

Au cours de la montée en température, la romanéchite subit une perte en masse très progressive, un seul saut suivi d'un palier est observé à haute température (1000°C) sur la Figure III.40. La perte progressive de masse traduit la transformation vers la hollandite évoquée dans la littérature [Kulp et Perfetti, 1950 ; Bish et Post, 1989].

La mesure d'enthalpie ne présente aucune transformation jusqu'à 960°C, température à partir de laquelle on observe un pic endothermique. Celui-ci traduit le fait que la romanéchite évolue en hollandite sans aucune réaction chimique, ni changement d'état de valence du manganèse (IV dans les deux phases). Une diffusion progressive de l'eau moléculaire contenue dans les tunnels peut être à l'origine de la faible perte en masse. Le pic d'enthalpie correspond à une réaction chimique formant des phases identifiées ultérieurement par DRX et MET.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

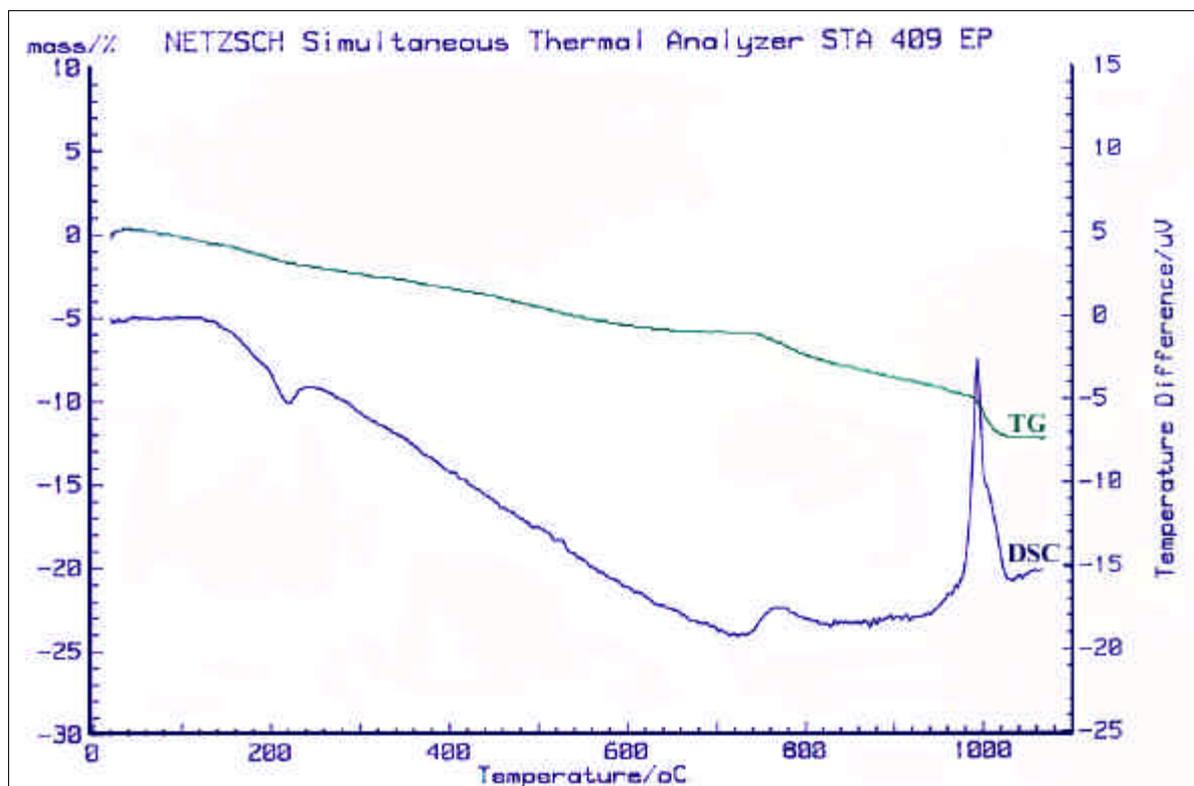


Figure III.40 : Perte en masse (TG) et variation d'enthalpie (DSC) au cours du traitement thermique de la romanéchine en poudre.

d) Commentaires

La détermination des phases après chaque transformation a été réalisée par diffraction des rayons X et ces résultats seront détaillés ultérieurement. Mais l'on peut déjà constater que la nature des phases obtenues est en accord avec la littérature (§ I.6).

On peut noter que la température de formation de la bixbyite dépend de l'oxyde initial : s'il s'agit de la manganite, donc d'une transformation à partir de pyrolusite dite "secondaire", la réaction s'observe à 580°C, alors que dans le cas de la pyrolusite, comme phase initiale, elle se produit à 630°C. On observe un décalage de plus de 50°C. Ce même phénomène est observé dans la littérature : une variation de plus de 40°C est visualisée [Gonzalès *et al.*, 1996]. Cette divergence peut s'expliquer par la présence de micropores dans une phase de pyrolusite "secondaire" – que nous avons observé en MET et que nous présenterons plus loin. Ces micropores permettent d'accélérer le processus de réduction (plus grande surface spécifique) dans le cas de la pyrolusite "secondaire" comparée à une pyrolusite primaire.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

On observe également une variation de la perte de masse selon la nature de l'oxyde initial : 5,9% pour la manganite et 8,8% pour la pyrolusite, soit une différence de 2,9%. Ce résultat peut être comparé à celui obtenu par Gonzalès *et al.* [1996] : à 620°C, la perte de masse est de 4,1% pour la manganite et de 6,8% pour la pyrolusite, soit une différence de 2,7%. Cette différence ne s'explique pas par une variation de stœchiométrie. La divergence de comportement entre une pyrolusite primaire et secondaire peut aussi être à l'origine de ce phénomène.

En ce qui concerne la romanéchite, la formation de la hollandite est en accord avec les résultats de la littérature, pour les phases obtenues à plus haute température, une étude détaillée par diffraction des rayons X est nécessaire. Par ailleurs, il faut noter que l'enregistrement d'un pic d'enthalpie endothermique vers 950°C est cohérent avec un certain nombre d'études antérieures [McMurdie et Golovato, 1948 ; Prasad et Patel, 1954, Rode, 1955 cités dans MacKenzie, 1957], alors que ce pic avait été considéré comme exothermique par Kulp et Perfetti [1950].

Ces mesures d'ATD nous ont permis de sélectionner différentes températures pour réaliser des tests de chauffage en four pendant 18h afin d'assurer une transformation complète. La cuisson a lieu dans l'air. Le refroidissement des échantillons se fait progressivement dans l'enceinte du four (environ 2h).

Chaque température correspond à un palier de perte en masse : 300°C correspond à la transformation en pyrolusite ; à 450°C, la pyrolusite est totalement formée ; à 600°C et 800°C, il s'agit de la bixbyite, à 960°C et 980°C sont observés 2 pics d'enthalpie conduisant à l'hausmannite (1100°C température maximale pouvant être obtenue dans notre four). Ces mêmes températures sont appliquées à l'étude de l'évolution de la romanéchite. Après chaque chauffage en four, des pesées sont réalisées sur chaque échantillon. Les pertes de masse mesurées sont comparées avec celle obtenue par ATD.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

III.2.1.2. Comparaison entre les pertes de masse mesurées en ATD et en four

Le Tableau III.14 présente les valeurs de perte de masse mesurées aux différentes températures lors des chauffages effectués en four et en ATD. Ces mesures sont comparées aux calculs théoriques.

Echantillon	Température	Perte en masse en four (300mg) %	Perte en masse en ATD (20mg) %	Perte en masse théorique %
Manganite	300	1,2	0	0
	450	5,7	4,9	1,14
	600	10,4	9,7	10,3
	800	10,3	9,7	
	960	13,1	13	13,7
	1100	12,2	13	
Pyrolusite syn	450	0	1	0
	600	6,5	1,6	0
	800	9,4	10,32	9,2
	1100	11,7	13,36	12,6
Romanéchite	300	2,1	2,72	
	450	4,8	4	
	600	5,2	5,6	
	800	7,2	7,68	
	960	7,37	9,28	
	1100	8,8	11,92	

Tableau III.14: Températures de traitement et pertes en masses correspondantes, respectivement en four, en ATD et théorique.

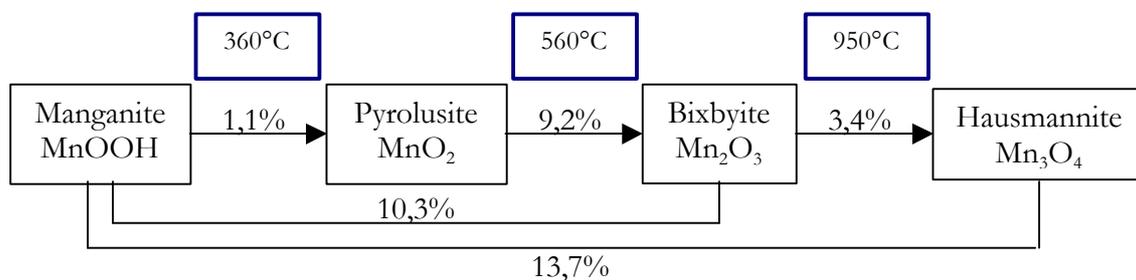
En premier lieu, on peut remarquer une différence entre les valeurs obtenues pour le chauffage en four et le chauffage en ATD, cette différence peut atteindre 35% pour la romanéchite à 1100°C. Les différences observées sont plus importantes pour les températures élevées. Elles peuvent s'expliquer par le fait que la pesée à la sortie du four s'effectue après refroidissement total alors qu'en ATD la mesure se fait de manière continue. Donc, lors du refroidissement, les oxydes de manganèse peuvent se réhydrater partiellement en surface. Ceci entraîne une plus faible perte de masse par rapport à celle obtenue en ATD, mais ce phénomène n'explique pas toutes les différences observées pour tous les oxydes.

Les différences de perte de masse entre l'ATD et le chauffage en four à une température donnée s'expliquent également par la quantité de matière mis en jeu : 20 mg (ATD) et 300

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

mg (four), respectivement. L'hydratation de surface peut varier de façon plus ou moins significative en fonction de l'état de division et de la surface spécifique.

Les valeurs de pertes de masse expérimentales sont à comparer aux valeurs estimées par la stœchiométrie. Les pertes de masse théoriques ne tiennent pas compte de l'hydratation superficielle du minéral, ce qui peut conduire à certaine différence comme on peut le constater dans le cas de la pyrolusite qui perd 1% de sa masse avant 300°C, correspondant à de l'eau adsorbée. Globalement, on constate que les ordres de grandeurs sont respectés. Les valeurs théoriques concernant les oxydes simples peuvent être résumées de la manière suivante :



Le calcul correspondant à la perte en masse de la romanéchite n'est pas réalisable, car il s'agit d'une transformation structurale sans changement de stœchiométrie. La perte en eau est difficile à prévoir car la teneur en eau initiale est variable d'un échantillon à l'autre et la diffusion de l'eau se produit de manière très progressive. Pour comprendre ce phénomène de diffusion de l'eau, des mesures en spectroscopie infrarouge ont été réalisées et seront présentées dans le paragraphe suivant.

Commentaires et discussion

Il semble évident que la quantité d'eau absorbée dépend de la surface spécifique d'un minéral et donc également de la taille des grains et de la quantité de matière. Cette hypothèse est en accord avec nos observations concernant la variation de masse entre les expériences en four et en ATD.

Certaines différences observées entre les valeurs expérimentales et théoriques peuvent s'expliquer par la présence de phase intermédiaire, dont la proportion à une température donnée est difficile à prévoir. En effet, nous avons évoqué dans le paragraphe I.6.2.1 la

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

formation d'une phase de Mn_5O_8 pouvant apparaître lors de l'oxydation de la manganite en pyrolusite mais aussi durant la réduction de la pyrolusite. Un mélange de bixbyite et de Mn_5O_8 déterminé par les études de Zaki *et al.* [1998] confirme notre hypothèse.

III.2.1.3. Etude de la déshydratation par spectroscopie infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) est complémentaire de l'ATD et permet de mieux comprendre les phénomènes de diffusion de l'eau lors du traitement thermique de la manganite et de la romanéchine. Il est possible de distinguer l'eau adsorbée de l'eau moléculaire par spectroscopie IR. Cette distinction permet alors d'associer à chaque perte en masse un phénomène précis de déshydratation.

Les poudres de minéraux ont été analysées avant et après chauffage en four.

a) La déshydratation de la manganite

Les spectres IR de la manganite initiale, à 300°C et à 450°C sont présentés sur la Figure III.41.

L'ensemble des spectres présente une large bande centrée autour de 500 cm^{-1} caractéristique de l'étirement des liaisons Mn-O [Feng *et al.*, 1998]. Les structures plus fines de cette bande permettent de différencier chacune des phases, mais aucune étude théorique ne permet de les expliquer [Farmer, 1974 ; White et Roy, 1964 ; Valarelli *et al.*, 1968].

Sur le spectre de la manganite initiale, trois groupements de bandes sont visibles vers 2600, 2000 et 1100 cm^{-1} . L'ensemble de ces raies est caractéristique des groupements OH contenus dans la structure de la manganite. La bande à 2663 cm^{-1} correspond aux vibrations de torsion ν_{HOH} , la bande à 2061 cm^{-1} à l'étirement ν_{OH} et enfin les bandes à 1153, 1115 et 1086 cm^{-1} au balancement τ_{OH} [Schwarzmann et Marsmann, 1966].

Aucune bande caractéristique de l'eau moléculaire n'apparaît vers 3400 cm^{-1} , ce qui signifie que l'échantillon de manganite n'est pas hydraté en surface malgré sa réduction en poudre. Cette remarque justifie la forme de la courbe d'ATD parfaitement rectiligne jusqu'à la première perte en masse due à la déshydratation en pyrolusite. Si l'échantillon avait été hydraté en surface, une perte en masse aurait été observée dès 100°C.

Dès 300°C, la totalité des bandes caractéristiques des groupements OH a disparu. Seule, une raie de faible intensité à 1086 cm^{-1} est toujours présente à 300°C comme à 450°C. Les

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

fines bandes à 2961 et 2850 cm^{-1} sont présentes quelle que soit la température. Elles sont certainement dues à des vibrations de liaison Mn-O.

Les spectres obtenus à plus haute température, bien que non présentés ici, présentent les mêmes caractéristiques.

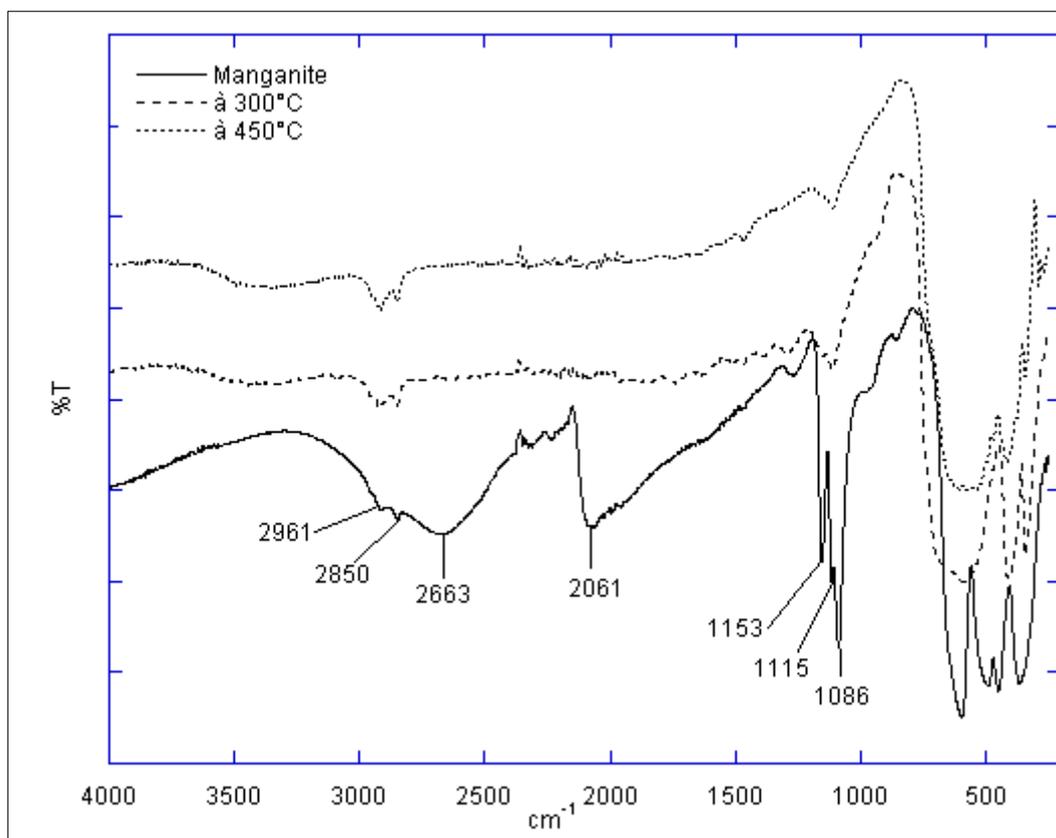


Figure III.41: Spectres infrarouges de la manganite au cours du traitement thermique (poudre en cellule diamant).

A partir de ces observations, on peut conclure que la déshydratation de la manganite se produit rapidement et que les phases issues de cette transformation ne présentent aucune forme d'hydratation (groupement OH, eau moléculaire ou encore eau adsorbée).

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

b) La perte en eau de la romanéchine

Dans le cas de la romanéchine, les mêmes expériences ont été réalisées et les spectres sont présentés sur la Figure III.42.

La large bande centrée vers 500 cm^{-1} est identique à celle observée sur le spectre de la manganite. On remarque cependant que celle-ci ne présente pas de variation de structure fine au cours du chauffage, contrairement à la manganite.

Les fines bandes situées à 1035 , 1611 , 2850 et 2961 cm^{-1} semblent être caractéristiques de la structure de l'oxyde : elles sont toujours présentes à plus haute température. Seule la bande à 1611 cm^{-1} diminue en intensité, ce qui peut s'expliquer par la transformation structurale de la romanéchine vers la hollandite. Par ailleurs, les bandes à 2850 et 2961 cm^{-1} (visibles également sur les spectres de la manganite) correspondent bien à des vibrations des liaisons Mn-O. Cependant, il n'est pas possible de déterminer l'origine structurale de ces vibrations.

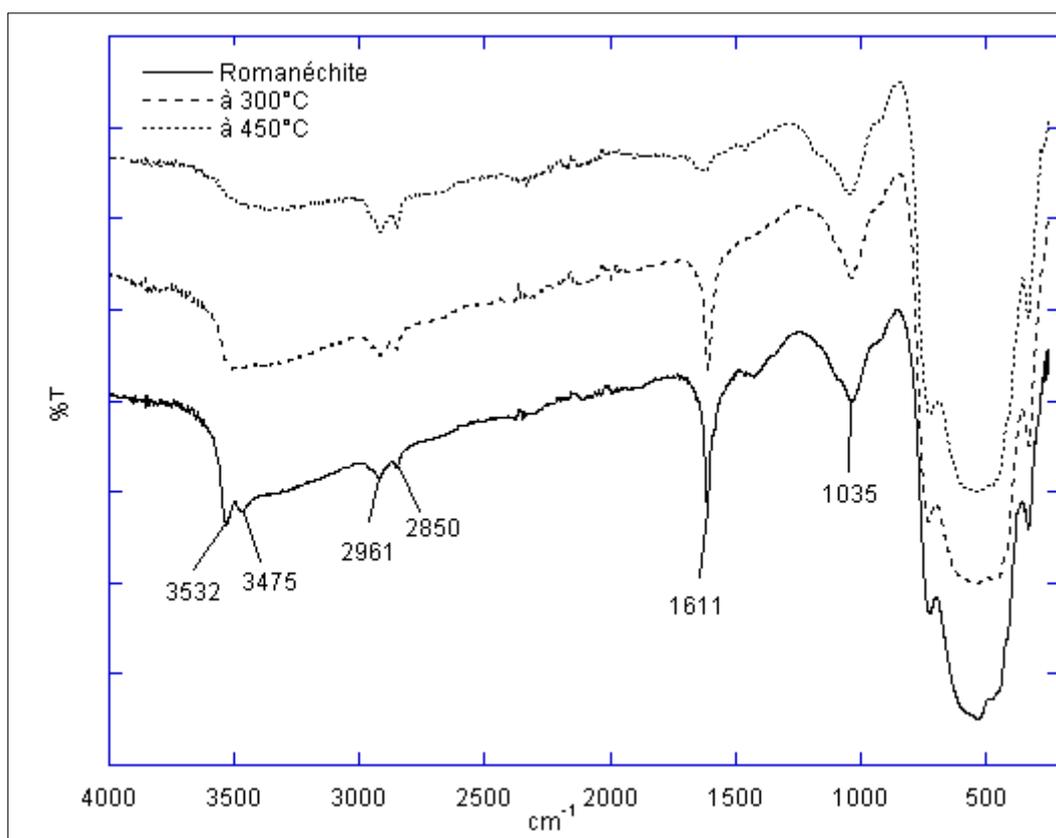


Figure III.42: Spectres infrarouges de la romanéchine au cours du traitement thermique (poudre en cellule diamant).

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

L'hydratation de la romanéchite se caractérise par deux fines bandes à 3532 et 3475 cm^{-1} associées aux vibrations de l'eau moléculaire [Farmer, 1974]. La faible intensité de celle-ci traduit la présence de molécule d'eau à l'intérieur des larges tunnels de la structure de la romanéchite et non pas par une simple hydratation de surface. Cette remarque est justifiée par la persistance de ces bandes à 300°C, température à laquelle l'eau absorbée serait déjà largement évaporée. On note donc une diminution progressive de l'intensité de ces bandes au cours de la montée en température, ce qui est en accord avec les observations réalisées sur la courbe de perte de masse. En conclusion, la diffusion de l'eau se produit de manière progressive.

Commentaires

Les deux bandes à 3532 et 3475 cm^{-1} observées sur nos spectres peuvent être comparées aux bandes à 3240 et 3430 cm^{-1} . Ces bandes ont été identifiées par Feng dans des phases de type hollandite. Il considère ces bandes comme les vibrations des groupements OH de l'eau de structure dans les tunnels [Feng, 1995].

Par contre, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'explication sur l'origine des fines bandes à 2961 et 2850 cm^{-1} .

La romanéchite et la manganite ont des comportements différents lors du traitement thermique. La perte en masse liée à la diffusion de l'eau se fait de manière progressive pour la romanéchite alors qu'elle est brutale pour la manganite, ainsi que pour les autres phases simples. La température à laquelle se produit cette diffusion est également propre à chacune des phases. Ces différences s'expliquent par la différence de structure (largeur de tunnel et présence de baryum), ce qui est conforme au variation du coefficient de diffusion de chacune des structures (bien que nous ne disposions pas de données quantitatives).

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

III.2.1.4. Etude structurale de la transformation par la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases obtenues au cours du traitement thermique effectué par ATD, dont les résultats ont été précisés précédemment. Dans ce paragraphe, nous aborderons une étude structurale plus détaillée obtenue sur les poudres chauffées en four à différentes températures. Il s'agit de comprendre l'évolution des paramètres de structure au cours du traitement thermique, mais surtout de voir s'il est possible de distinguer une phase naturelle d'une phase obtenue par chauffage.

a) Evolution de la manganite au cours du traitement thermique

La Figure III.43 présente les différents diffractogrammes obtenus à partir de la manganite chauffée à différentes températures. On observe une évolution structurale déjà mise en évidence avec les études précédentes.

La manganite initiale évolue rapidement dès 250°C en pyrolusite. A cette température, la manganite est toujours présente en faible quantité. A 450°C, on visualise un mélange de pyrolusite et de Mn_5O_8 . La bixbyite est parfaitement formée à 600°C. Deux types d'hausmannite quadratique ont pu être identifiés à 960 et 1100°C : une phase α et une β .

Les diffractogrammes mettent en évidence l'oxydation de la manganite en pyrolusite puis la réduction successive jusqu'à la formation d'hausmannite.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

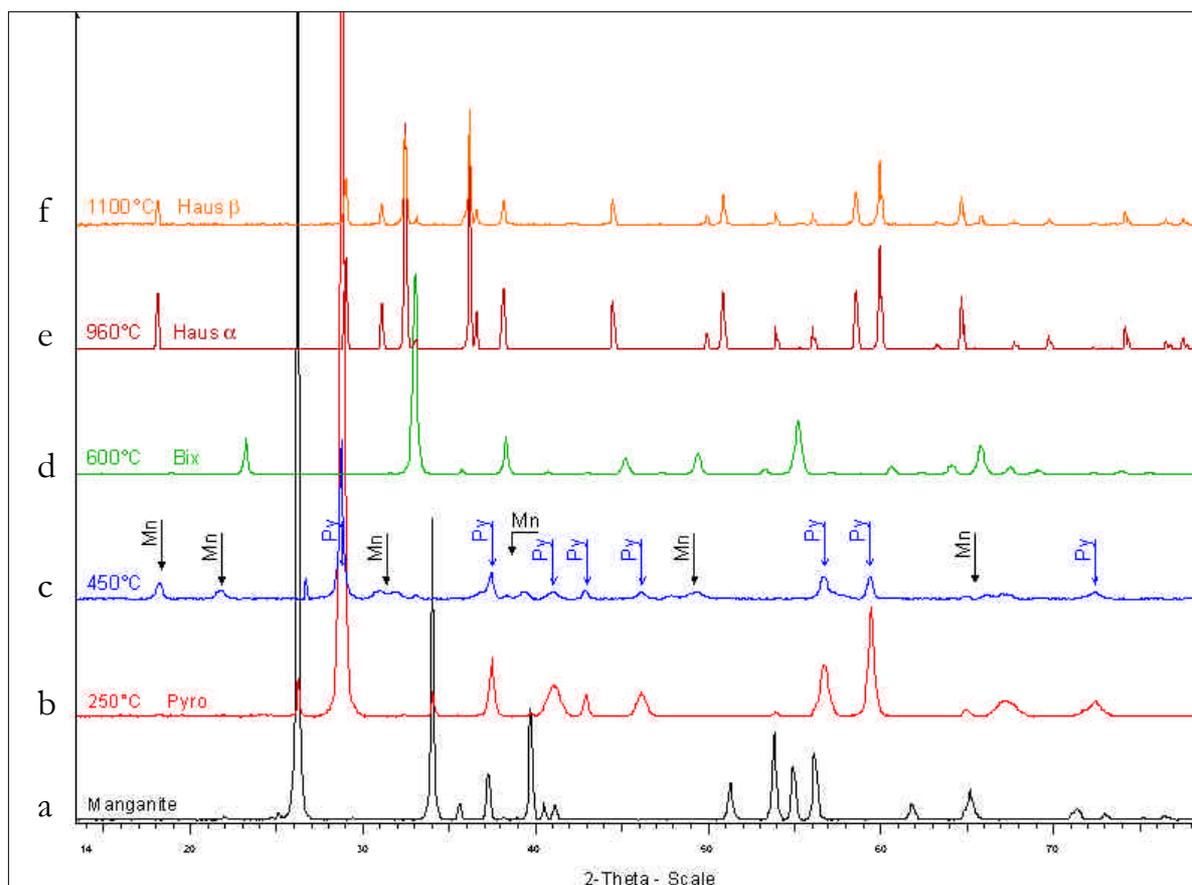


Figure III.43 : Diffractogrammes de la manganite portée à différentes températures pendant 18h à l'air : a) manganite initiale, b) à 250°C, c) à 450°C, d) à 600°C, e) à 960°C et f) à 1100°C. Py = pyrolusite, Mn = Mn_5O_8 , Bix = bixbyite, Haus = hausmannite.

Discussion

- Sur le diffractogramme, la pyrolusite est une phase majoritaire après chauffage de la manganite dès 250°C (Figure III.43.b) alors que la courbe d'ATD suggère que la réaction ne débute qu'à partir de 300°C. De la même façon, la mesure réalisée à 250°C pendant 15h en ATD ne nous a pas permis d'observer la réaction d'oxydation de la manganite par variation de masse ou d'enthalpie. Ceci ne prouve pas pour autant que la manganite ne se soit pas transformée de manière très progressive. Ces observations mettent en évidence que la transformation structurale peut se produire à plus basse température que la perte en masse (donc que l'élimination de l'eau). L'eau doit donc rester piégée dans la structure.
- La présence de la phase Mn_5O_8 (phase métastable) à 450°C est cohérente avec la littérature (cf. § I.6.2.1), mais elle n'est pas visible lors de la transformation de la

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

manganite vers la pyrolusite. Alors que la littérature affirme que la phase Mn_5O_8 est un composé intermédiaire, formé lors de l'oxydation en pyrolusite ou lors de la réduction de la pyrolusite en bixbyite.

- La détermination de deux types d'hausmannite quadratique a été confirmée par la diffraction des électrons en MET. Ces deux structures α et β sont très proches mais peuvent se différencier par leurs paramètres de maille (cf. § I.6.2.1). Le paramètre a diminue de 30% lors de l'évolution de la structure α vers la β et le paramètre c augmente de 0,5%.

b) Comparaison entre pyrolusites

Afin de savoir s'il est possible de faire la différence entre une pyrolusite naturelle et une pyrolusite obtenue par chauffage de manganite, nous allons comparer leur diffractogramme (Figure III.44)

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

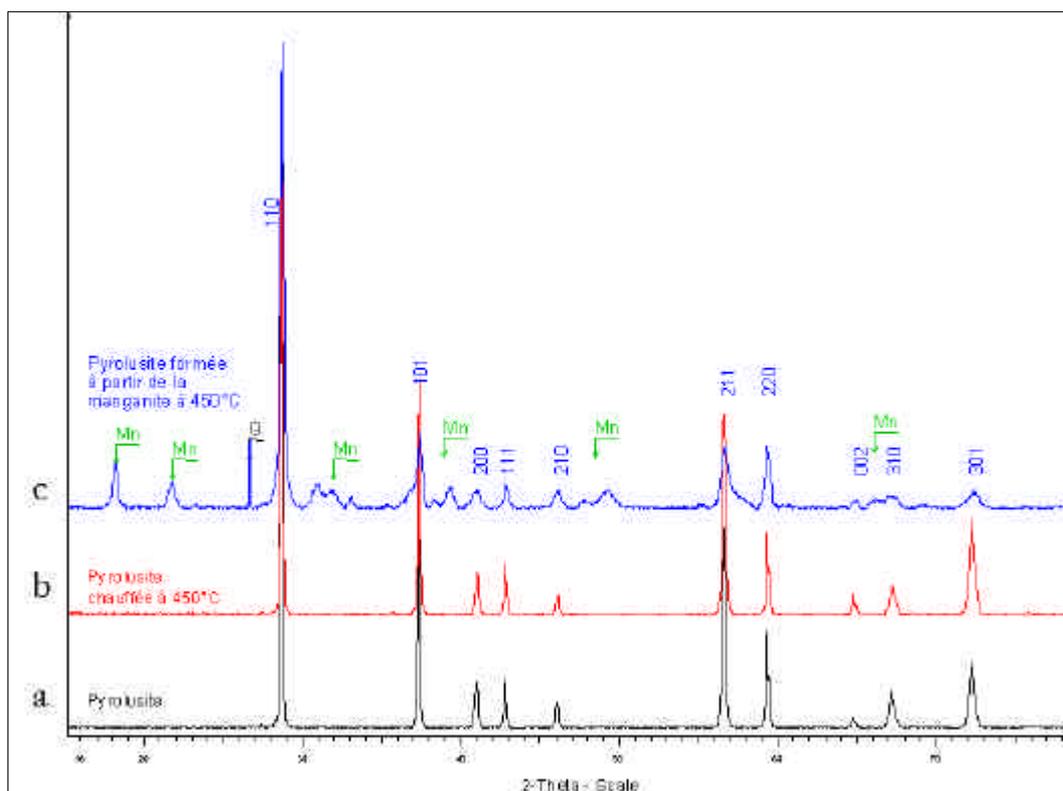


Figure III.44 : Diffractogrammes de diverses pyrolusites : a) pyrolusite synthétique , b) pyrolusite synthétique chauffée à 450°C, c) pyrolusite obtenue à partir de la manganite chauffée à 450°C. Mn = Mn_5O_8 , Q = quartz, 101 = indexation de raies de la pyrolusite

La pyrolusite synthétique n'est pas modifiée par un chauffage à 450°C : les intensités relatives et les largeurs des pics de la pyrolusite ne semblent pas avoir été modifiées au cours du chauffage. Aucune phase de Mn_5O_8 n'est obtenue, contrairement à la manganite chauffée à 450°C (Figure III.44.b).

Le diffractogramme de la manganite chauffée à 450°C présente plusieurs caractéristiques : tout d'abord la présence de la phase Mn_5O_8 , déjà évoquée auparavant. Ensuite, la base des raies semble élargie et les intensités relatives apparaissent modifiées (Figure III.44.c). La mesure des aires de chacune des raies spécifiques de la pyrolusite a été réalisée afin de les comparer entre elles. L'ensemble de ces aires est reporté dans le Tableau III.15.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Echantillon	Aire des raies (cps x 2-Theta)								
	110	101	200	111	210	211	220	002	301
MnO ₂	61,6	23,0	7,9	5,4	3,9	32,0	13,6	1,6	16,1
MnO ₂ à 450°C	48,4	26,8	7,0	6,6	3,0	32,2	11,4	2,8	22,9
Manganite à 450°C	91,1	17,6	5,6	4,0	4,4	25,4	15,1	1,6	6,4

Tableau III.15 : Mesures des aires des raies spécifiques de la pyrolusite sous ces différentes formes (synthétique, synthétique chauffée, issue du chauffage de la manganite)

Discussion

1. On peut remarquer que l'aire des raies sont assez différentes pour la pyrolusite synthétique chauffée et non chauffée, alors que les diffractogrammes semblaient être très similaires. Cette différence est encore plus marquante entre la pyrolusite synthétique chauffée à 450°C et la manganite chauffée à 450°C pour les raies 110 et 301 pour lesquelles l'aire varie respectivement de 45,4 à 91,1 et de 22,9 à 6,4. L'élargissement n'est pas isotrope, car il n'est pas équivalent pour toutes les raies. La mesure de la largeur au dixième de la hauteur renforce ces observations.

2. Dans le cas des oxydes de fer, un élargissement anisotrope de certaines raies de l'hématite obtenue par chauffage (par rapport à une hématite naturelle) constitue un indice de chauffe, mais en aucun cas une preuve [Pomiès, 1997]. Dans notre cas, la même hypothèse peut être avancée. La croissance de la taille des cristaux au cours du chauffage n'est donc pas le seul facteur influençant la variation de l'aire des raies. La présence conjointe de pyrolusite et de Mn₅O₈ peut constituer un second facteur. Il peut également s'agir d'un désordre local de la structure.

3. La phase de Mn₅O₈ a été considérée dans plusieurs articles comme une phase faiblement cristalline et difficilement détectable en diffraction des rayons X. Les principales études concernant ce composé ont d'ailleurs été réalisées en MET [Dent Glasser et Smith 1968 ; Rask et Buseck 1986]. Dans le cas où cette phase serait obtenue à des températures supérieures à 300°C, les particules sont mieux cristallisées, ce qui correspond à notre cas.

4. Dans le but de savoir s'il est possible de distinguer une pyrolusite naturelle d'une pyrolusite obtenue par chauffage, la présence de Mn₅O₈ peut être un critère, mais ne constitue pas une preuve suffisante. Bien que ce mélange n'existe pas couramment dans la nature, il a pourtant été identifié dans un échantillon naturel [Rask et Buseck, 1986]. De

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

même, le mélange manganite – pyrolusite, présent dans la nature, ne peut constituer une preuve suffisante.

c) Comparaison entre bixbyites

De même que pour la pyrolusite, une comparaison peut être réalisée entre une bixbyite synthétique et une bixbyite obtenue par chauffage. La bixbyite synthétique provient certainement d'une synthèse par voie aqueuse, telle que celle décrite dans Pascal [1960].

Les deux diffractogrammes représentés sur la Figure III.45 sont parfaitement similaires (excepté la présence d'un doublet à $36^\circ 2\theta$ pour la bixbyite synthétique, non prévu par la cristallographie, correspondant peut-être à une autre phase). La bixbyite obtenue par chauffage de la manganite à 600°C est parfaitement cristallisée, les raies ne présentent aucun élargissement et aucune variation de rapport d'intensité. Il semble donc qu'il soit impossible de distinguer une phase de bixbyite synthétique d'une phase obtenue par chauffage. Une approche microscopique semble alors nécessaire.

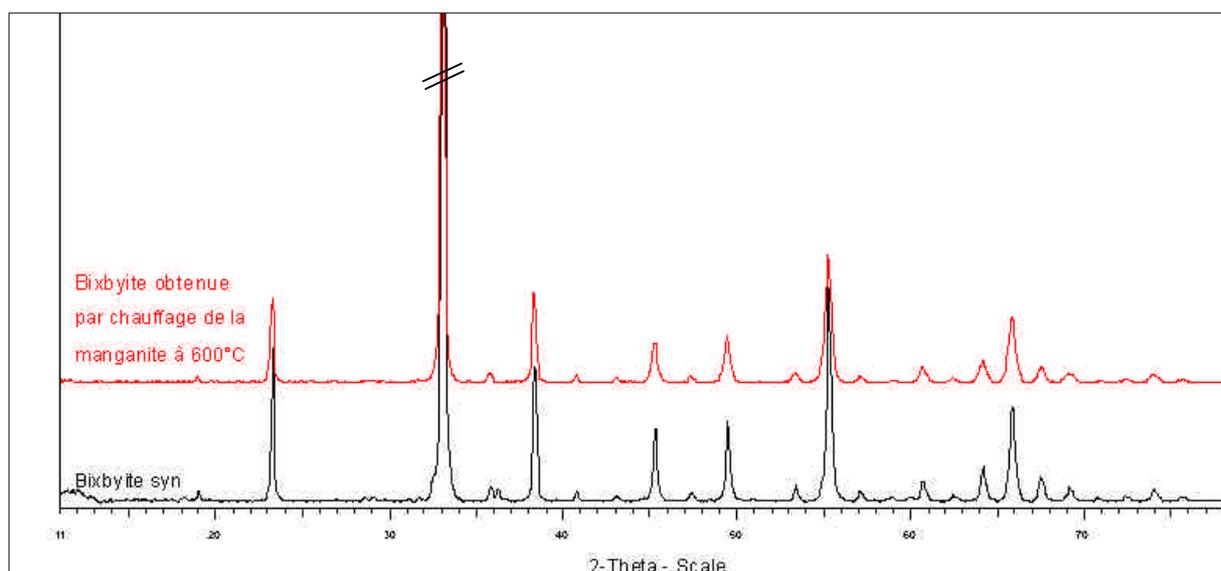


Figure III.45 : Diffractogrammes d'une bixbyite synthétique et d'une bixbyite obtenue après traitement thermique d'une phase de manganite à 600°C .

En outre, nous n'avons pu comparer les diffractogrammes d'une bixbyite naturelle et d'une bixbyite obtenue par chauffage, car la bixbyite naturelle dont nous disposons est un parfait monocristal que nous ne pouvions réduire en poudre. D'après les informations de la fiche JCPDS, il semble que les deux types de bixbyite sont difficiles à distinguer. Mais une simple

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

analyse chimique permet de faire la distinction grâce à la présence de fer, dans une importante proportion dans la phase naturelle.

d) Evolution de la romanéchite au cours du traitement thermique

Afin de compléter les informations fournies par les analyses ATD sur la romanéchite, l'étude des poudres chauffées aux différentes températures par DRX constitue une étape essentielle. L'évolution de la romanéchite en hollandite semble progressive d'après les courbes obtenues en ATD. La DRX permet-elle de mieux comprendre le processus réactionnel ? Par ailleurs, la DRX permet d'identifier la ou les phases formées vers 950°C, réaction visualisée par une variation d'enthalpie endothermique.

La Figure III.46 présente l'ensemble des diffractogrammes obtenus pour la romanéchite chauffée à chaque température :

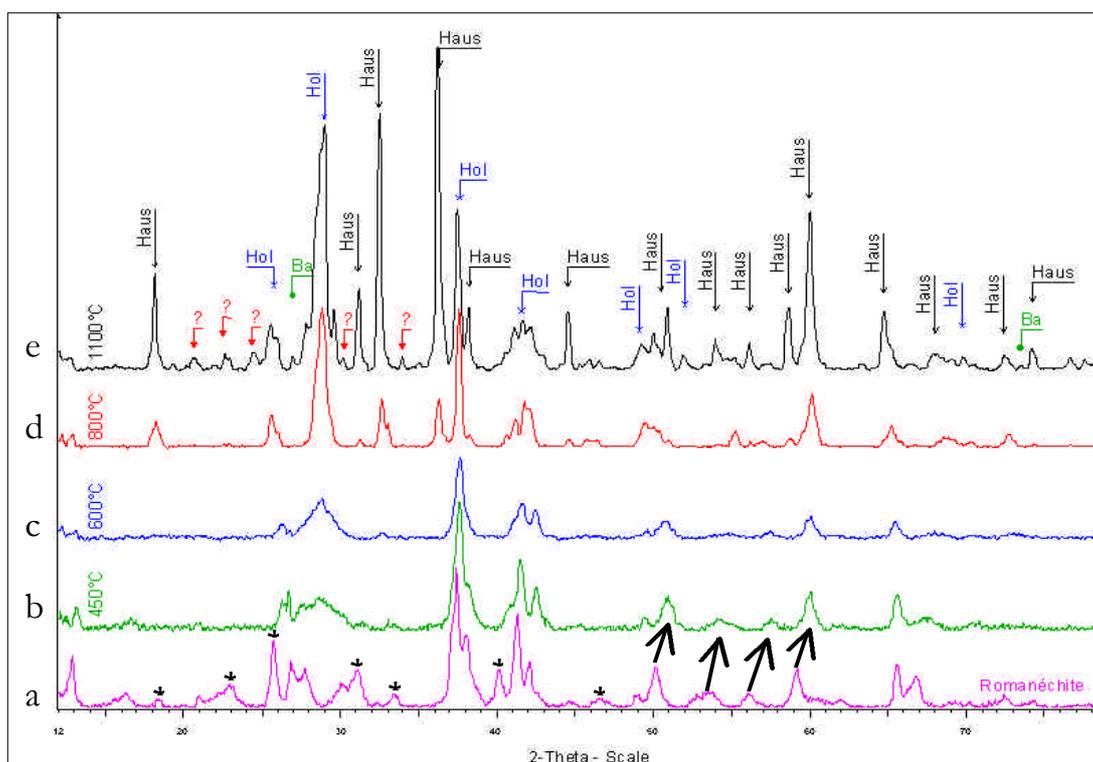


Figure III.46 : Diffractogrammes réalisés au cours du traitement thermique de la romanéchite à différentes températures pendant 18h à l'air : a) romanéchite initiale, b) à 450°C, c) à 600°C, d) à 800°C et e) à 1100°C. **Haus** = hausmannite, **Hol** = hollandite, **Ba** = BaO₂, **z** = phase non caractérisée, * = raie de la romanéchite disparaissant à 450°C, ↗ = raie subissant un décalage.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Le diffractogramme de la romanéchite ne présente aucune modification avant 450°C. A cette température la romanéchite reste la phase majoritaire et seulement quelques raies sont modifiées : certaines disparaissent (visualisées par * sur la Figure III.46.b, les principales se situent vers 23° 2 θ , 31° 2 θ et 40° 2 θ) et d'autres subissent des décalages en angle (visualisées par des flèches sur la Figure III.46.b). Cette évolution conduit à la formation d'une phase de hollandite à 600°C quasi-amorphe. L'importante perte de cristallinité se visualise par une diminution de l'intensité des raies et par l'élargissement de celles-ci. Il est difficile de confirmer qu'à cette température la romanéchite a totalement disparu, car un certain nombre de raies sont communes aux deux phases.

Au-delà de 800°C, la cristallinité de la hollandite augmente avec la température et une seconde phase apparaît : l'hausmannite, de structure de type spinelle et dépourvue de cations de baryum. A 1100°C, cette phase devient majoritaire et deux autres phases minoritaires se forment : un dioxyde de baryum BaO₂ et une phase non identifiée certainement riche en baryum également. A cette température, le mélange obtenu est complexe, ce qui rend délicate la détermination de la structure d'une de ces phases.

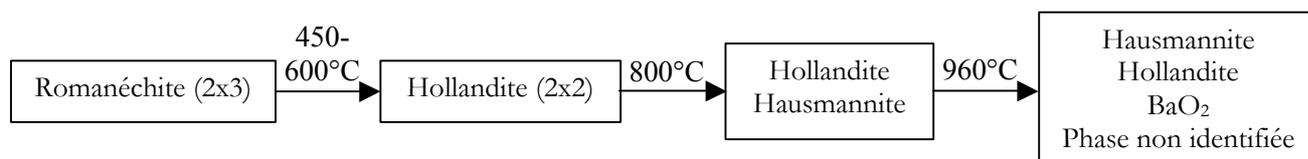
Discussion

- Nous pouvons constater que l'évolution progressive de la romanéchite vers la hollandite est cohérente avec les observations faites en ATD et en spectroscopie IR, correspondant à une lente élimination d'eau contrôlée par la diffusion le long des larges tunnels de la romanéchite. Cette remarque est cohérente avec les observations de Murray *et al.* [1984]. Les deux structures sont proches, ce qui explique la faible différence observée sur les diffractogrammes et justifie l'absence d'une réaction entraînant une importante variation d'enthalpie. Il s'agit donc bien d'une réaction topotactique (définition p.83). Comme l'ont montré Bish et Post [1989], on peut conclure à la réduction de la taille des tunnels (2x3) en (2x2) entre 450 et 600°C.
- La formation d'hausmannite est conforme à la littérature [Bish et Post, 1989 ; Murray *et al.*, 1984]. Bish et Post détectent la présence de bixbyite avant celle de l'hausmannite, ce qui n'est pas notre cas. Les températures choisies ne sont peut-être pas adaptées pour la visualisation de cette phase, ou bien celle-ci n'est-elle simplement pas formée (problème de cinétique, de germe de croissance ou encore de présence d'impuretés ?). Dans le cas de Murray *et al.*, les études réalisées sous vide n'ont pas mis en évidence la formation de bixbyite.
- Si la phase majoritairement formée, l'hausmannite, est dépourvue de baryum et que celui-ci ne peut s'évaporer au cours du chauffage, alors la formation d'un dioxyde de baryum ou d'une phase riche en baryum est tout à fait justifiée. Cette observation est

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

cohérente avec la formation de BaMnO_3 , observée par Murray *et al.* sous vide [1984]. De même, lorsque l'on chauffe une phase de coronadite, isostructurale de la hollandite contenant des ions Pb dans ses tunnels, il se forme une phase $\text{Pb}_{0,25}\text{MnO}_{1,99}$, un oxyde de plomb PbO et une phase non caractérisée [Bish et Post, 1989].

- Un bilan peut être réalisé concernant l'évolution de la romanéchite au cours du traitement thermique :



e) Comparaison entre hollandites

De la même manière que pour la pyrolusite et la bixbyite, il est important de reconnaître les stigmates laissés lors du traitement thermique de la romanéchite conduisant à une hollandite. Cette phase se distingue-t-elle facilement d'une phase naturelle ? Aucune étude à ce jour ne s'est jamais intéressée à distinguer une hollandite naturelle et une hollandite issue d'un traitement thermique. La Figure III.47 montre les diffractogrammes de différentes hollandites

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

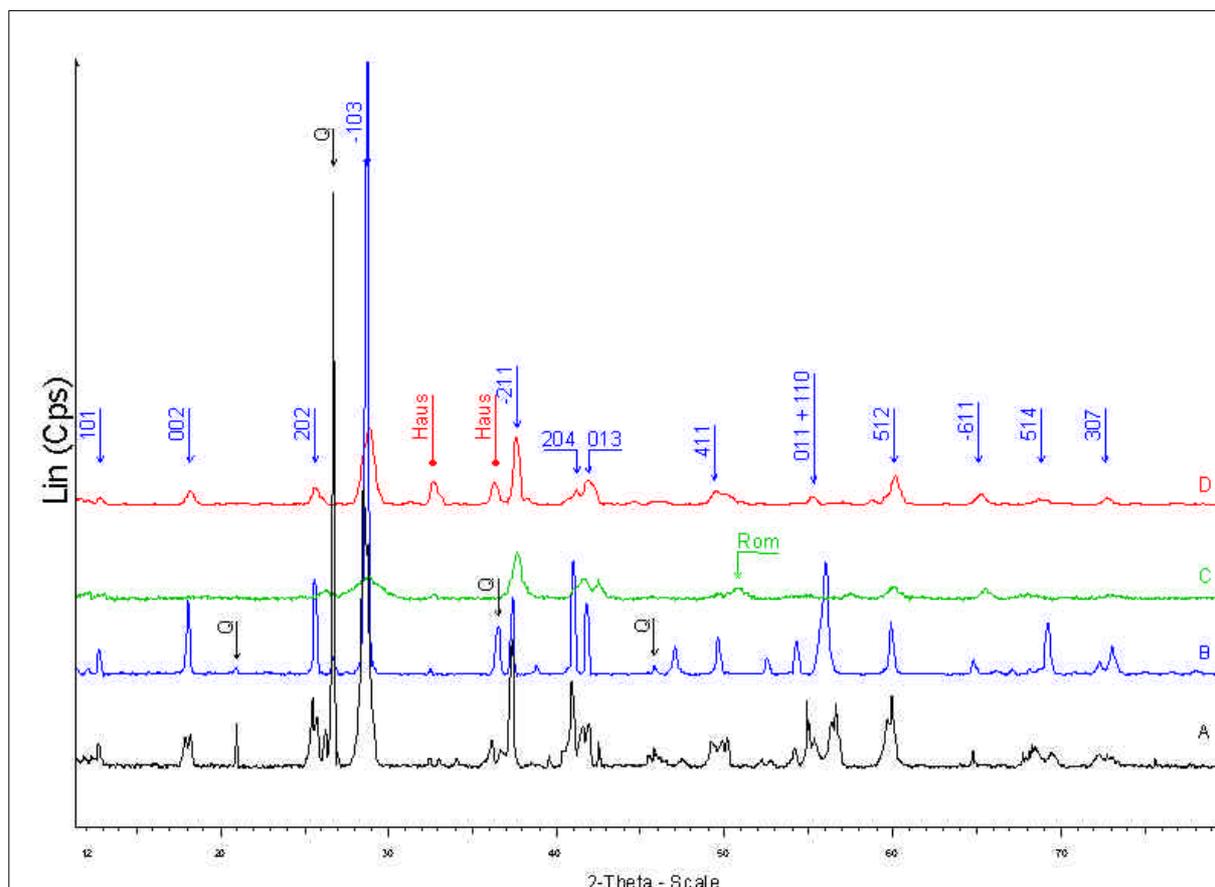


Figure III.47 : Diffractogrammes de diverses hollandites : A) hollandite naturelle , B) hollandite naturelle chauffée à 600°C, C) hollandite obtenue à partir de la romanéchite chauffée à 600°C, D) hollandite obtenue à partir de la romanéchite chauffée à 800°C. Q = quartz, 101 = indexation de raies de la hollandite, Rom = romanéchite, Haus = hausmannite.

L'échantillon de hollandite naturelle contient une quantité importante de quartz, réparti de manière hétérogène, observé sur le diffractogramme de la hollandite chauffée à 600°C (Figure III.47.B).

Au cours du chauffage à 600°C (Figure III.47.B) de la hollandite naturelle, l'état de cristallinité s'améliore (phénomène macroscopique), les raies semblent plus fines et le bruit de fond est diminué. Ce chauffage n'entraîne pas changement de phase de la hollandite (phénomène structurale).

En comparaison avec la hollandite naturelle, la phase formée à partir de la romanéchite à 600°C (Figure III.47.B), présente une moins bonne cristallinité et un élargissement important mais homogène de la largeur des raies. Certaines raies de faible intensité ne

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

peuvent se distinguer du bruit de fond. Nous avons considéré précédemment cette phase comme quasi-amorphe : il s'agit effectivement d'un état désordonné possédant de petits domaines de cristallisation ou une petite taille de domaines cohérents. Il faut considérer la phase obtenue à partir de la romanéchite chauffée à 600°C comme une phase intermédiaire conduisant de manière progressive à une hollandite bien cristallisée et ordonnée (à 800°C, Figure III.47.D). Cette progression se visualise très bien par rapport à la raie [-103], qui devient la raie la plus intense.

A 800°C, la phase de hollandite s'accompagne d'une faible quantité d'hausmannite. Des variations d'intensité semblent affecter le diffractogramme D, plus particulièrement pour la raie principale [-103], car la raie [-211] possède la même aire que la hollandite naturelle. Nous avons mesuré l'aire de chacune de ces raies rassemblée dans le Tableau III.16 et calculé leur rapport respectif. Cependant, sur le diffractogramme D, la résolution n'est pas suffisante pour séparer les raies [204] et [013], ce qui implique que certains rapports n'ont pu être calculés.

Echantillon	Aire des raies (cps x 2-Theta)			
hkl	-103	-211	204	013
Hollandite	85,5	17,1	13,2	9,7
Hollandite à 600°C	96,7	9,6	16,3	9,0
Romanéchite à 800°C	36,1	17,0		15,3

Tableau III.16 : Mesures des aires de certaines raies spécifiques de la hollandite sous ces différentes formes (naturelle, naturelle chauffée, issue du chauffage de la romanéchite)

Discussion

- Ce tableau met en évidence la variation des rapports d'intensité entre les différentes hollandites, principalement en ce qui concerne le rapport des raies [-103]/ [-211] qui varie de 2 à 10 selon la nature de la hollandite. Malgré la similitude du diffractogramme de la hollandite naturelle et de la hollandite chauffée à 600°C, les rapports d'intensité peuvent être significativement différents. Ces variations de rapport, liées à l'élargissement des raies, peuvent s'expliquer par une variation de l'état de cristallinité, comme dans le cas de la pyrolusite.
- La hollandite obtenue à 800°C se distingue par l'intensité de la raie principale [-103] beaucoup plus petite que pour la hollandite chauffée à 600°C (36,1 contre 96,7). Malgré le fait que les raies [-204] et [013] ne soient pas séparées, on constate que la somme de leurs aires est très inférieure à celle obtenue pour la hollandite naturelle.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

- Une hollandite obtenue par chauffage peut donc se différencier d'une phase naturelle, car en fonction de la température, elle est soit faiblement cristalline ($T < 800^{\circ}\text{C}$), soit associée à une phase de type hausmannite à une température suffisante ($T > 800^{\circ}\text{C}$).

f) Discussion et conclusion

Les caractérisations réalisées par DRX sont cohérentes avec les résultats de l'ATD et les mesures en spectroscopie IR, et également avec les résultats ponctuels de la littérature. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'étude complète sur le comportement des oxydes de manganèse sous l'effet d'un traitement thermique.

L'ensemble des observations réalisées sur les diffractogrammes permet de déterminer quelques indices permettant de différencier une phase naturelle d'une phase chauffée :

- La présence de la phase Mn_5O_8 atteste de la réduction de la pyrolusite en bixbyite. Sa cristallinité et sa concentration augmentent avec la température et le temps de chauffage, ce qui permet de s'assurer qu'il ne s'agit pas d'une phase naturelle.
- L'élargissement des raies et les variations du rapport des intensités des raies sont des conséquences de la croissance et du changement de la taille des grains.
- La faible cristallinité de la hollandite peut être caractéristique d'une hollandite obtenue par chauffage d'une romanéchte vers 600°C , alors qu'une hollandite bien cristallisée accompagnée d'hausmannite peut être obtenue à une température supérieure à 800°C .

L'état de cristallinité de minéraux naturels peut être très variable selon leur mode de formation, il existe donc dans la nature des phases d'oxydes de manganèse peu cristallines aussi bien que des phases très bien cristallisées.

L'approche par diffraction des rayons X est complétée par une observation nanométrique par MET (à l'échelle du cristal, nm) afin d'identifier des stigmates visuels d'un traitement thermique.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

III.2.2. Etude morphologique en MET des oxydes simples (de type MnO_2)

III.2.2.1. Observation de la manganite naturelle après un traitement thermique

A la suite des études par diffraction des rayons X, la manganite du Michigan, chauffée sous forme de poudre, a été observée en MET à chacune des températures (300°C, 450°C, 600°C, 800°C, 960°C, 980°C, 1100°C).

Voici la description des transformations sur le faciès (morphologie, taille, aspect) des cristaux par MET observées lors de la monter en température. L'évolution de la nature cristalline est contrôlée par diffraction des électrons.

Manganite initiale

Les cristaux de manganite se présentent sous forme de grandes plaquettes avec deux bords parallèles à l'axe b (planche I, a).

300°C

Bien que la température de début de la transformation ait été déterminée en ATD à 360°C, l'indexation des clichés de diffraction d'électrons montre la présence d'un mélange des deux phases, manganite et pyrolusite, déjà remarquée en DRX (cf. § III.2.1.4). A cette température la transformation est partielle et aucune modification morphologique n'apparaît : la réaction est dite "pseudomorphique".

450°C

A cette température, la manganite s'est entièrement déshydratée et transformée en pyrolusite avec une faible quantité de Mn_5O_8 issue de la réaction (3), également observée en DRX. La morphologie des cristaux est restée inchangée et ceux-ci ne présentent aucun pore dû à la déshydratation (au grossissement maximum x 200 000 sur le négatif de la planche I, b).

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche I

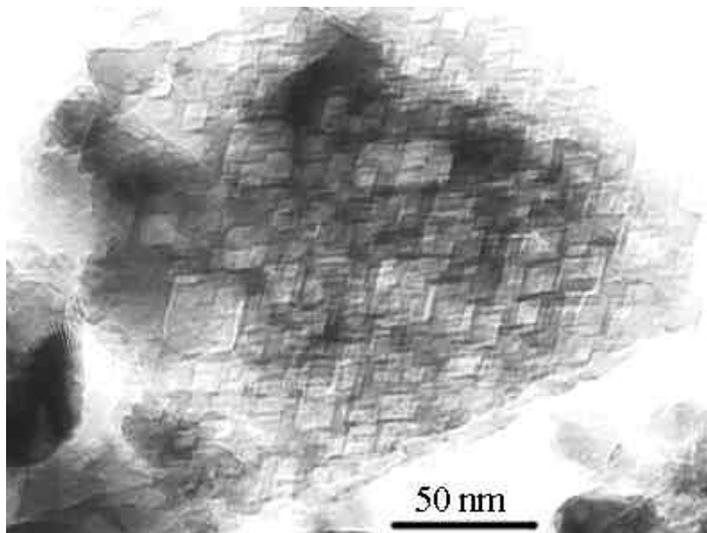
Manganite après traitement thermique en four



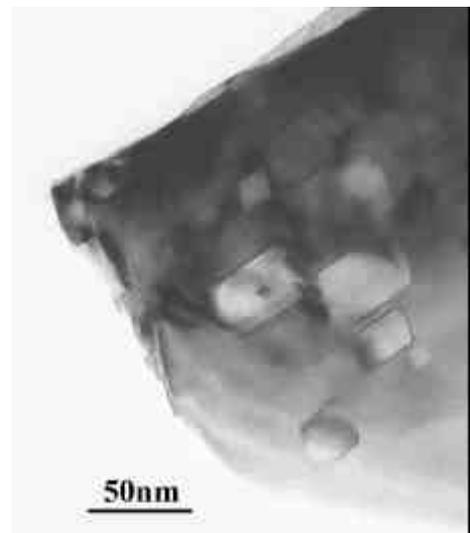
a) Monocrystal initial de manganite naturelle



b) Cristaux de pyrolusite obtenus après traitement thermique : 18h à 450°C



c) 18h à 600°C, apparition de pores cubiques dans un cristal de bixbyite



d) 15h à 700°C : diminution de la densité des pores (bixbyite)

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

600°C

L'unique phase cubique de bixbyite se présente sous la même forme de cristaux. La présence de larges pores est observée dont la taille varie de 20 à 70 nm. Ils sont alignés selon l'axe *b* mais sur des plans différents et possèdent une forme particulière : carrée légèrement déformée, avec deux angles opposés arrondis (planche I, c). Cette forme cubique doit être le reflet de la structure cubique de la bixbyite. Ces pores sont issus de la réduction de la pyrolusite en bixbyite conduisant à un dégagement d'oxygène moléculaire O₂.

700°C

Il s'agit toujours de bixbyite avec des pores de taille homogène toujours orientés et de densité moindre. Les cristaux possèdent la même morphologie (planche II, d).

800°C

Dans la bixbyite, les pores maintenant de forme hexagonale (50 nm de diamètre) ont quasiment disparu (planche II, e). La diffusion de l'oxygène et l'autodiffusion du manganèse ont fait disparaître les cavités formées par le dégagement d'oxygène moléculaire à plus basse température.

960°C

L'oxyde de manganèse présente majoritairement la structure de l'hausmannite quadratique centrée de type α , avec quelques cristaux de bixbyite. Les cristaux deviennent plus épais suite à la croissance qui s'opère dans les trois dimensions. Les bords s'arrondissent sous l'effet de la recristallisation (planche II, f). Quelques pores (< 10 nm) restent présents de manière très ponctuelle.

980°C

La morphologie des cristaux est similaire à celle observée à 960°C, mais il s'agit majoritairement de la phase d'hausmannite quadratique de type β avec quelques cristaux de bixbyite et d'hausmannite α très minoritaires. La transformation n'est pas complète, mais les pores ont totalement disparu des cristaux.

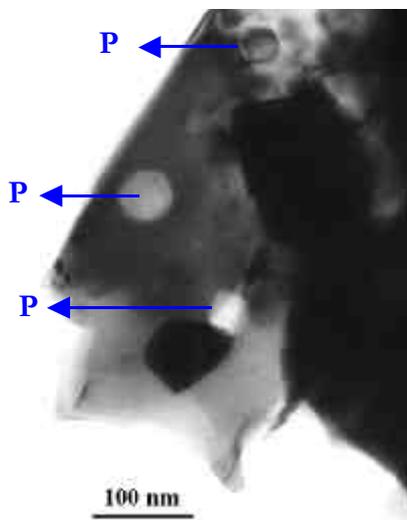
1100°C

La préparation contient uniquement de l'hausmannite de type β sous forme de grandes plaquettes monocristallines présentant des zones de fortes contraintes (planche II, g) ou des plaquettes polycristallines avec présence de joints de grains (planche II, h).

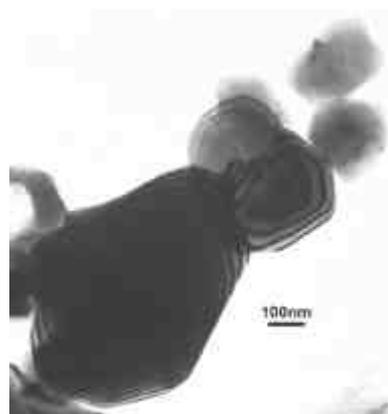
III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche II

Manganite après traitement thermique en four



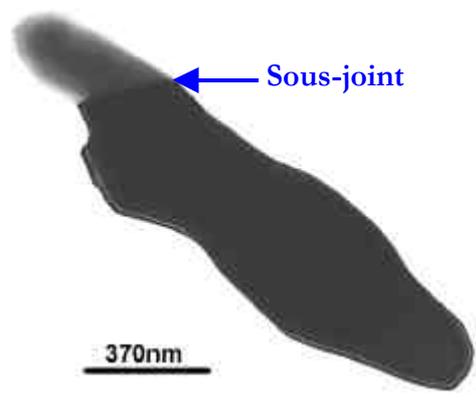
e) Pores hexagonaux (**P**) dans un cristal de bixbyite : 18h à 800°C



f) Hausmannite α . Cristal totalement recristallisé (18h à 960°C)



g) Cristal d'hausmannite β n'ayant subi aucune modification morphologique (18h à 1100°C)



h) Cristal d'hausmannite β dont les bords se sont arrondis suite à une diffusion en volume (18h à 1100°C)

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Discussion à propos du traitement thermique en four

- L'observation des cristaux de manganite à différentes températures permet de définir les grandes étapes de la transformation. Jusqu'à 450°C, la morphologie des cristaux reste identique, alors que la perte en eau issue de la déshydratation s'est déjà produite comme le montre la mesure de perte en masse. Les pores apparus, à partir de 600°C, proviennent de la réduction de la pyrolusite secondaire en bixbyite et doivent contenir l'oxygène moléculaire sous forme précipitée. A cette température, ils sont déjà nombreux et larges. La présence des pores peut être considérée comme des caractéristiques ou marqueurs de la réduction de l'oxyde en bixbyite. Au cours de la montée en température, la taille des pores passe par un maximum et leur nombre décroît rapidement puis les pores disparaissent lors de la recristallisation.
- Jusqu'à présent, aucune étude par MET n'avait mis en évidence la présence de pores issus de la réduction de la pyrolusite en bixbyite dans des phases formées autres que dans la pyrolusite.
- Les pores observés lors de ce traitement thermique ne correspondent pas aux pores, observés lors de la transformation de la déshydratation des autres oxyhydroxydes métalliques comme pour la goethite en hématite ($\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$) ou la diaspore en corindon ($\text{AlOOH} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$) [Pomiès, 1997 ; Watari *et al.*, 1979]. Les pores observés dans la bixbyite proviennent d'une réduction conduisant au dégagement et à la précipitation d'oxygène. Il ne s'agit pas non plus de nanopores observés dans la littérature dans la pyrolusite secondaire provenant de la déshydratation de la manganite, de taille inférieure à 100 Å, visibles uniquement en microscopie haute résolution [Champness, 1971 ; Rask et Buseck, 1986].

III.2.2.2. Observation de la manganite naturelle lors d'un traitement thermique *in situ*

L'observation lors du chauffage *in situ*, au microscope électronique en transmission, vient compléter les informations obtenues par une observation classique après chauffage en four. Une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu est alors possible.

La manganite a été préparée sur deux grilles d'or qui ont subi chacune une montée en température sur le porte-objet du MET (chauffage *in situ*). La première grille de manganite (Michigan, grille P1) a été observée jusqu'à 300°C puis refroidie en environ 10 min. La seconde grille de manganite (Allemagne, N9) a été chauffée jusqu'à 1000°C, afin d'observer

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

l'ensemble des transformations jusqu'à la recristallisation. La montée en température de chacune des expériences est présentée sur la Figure III.48.

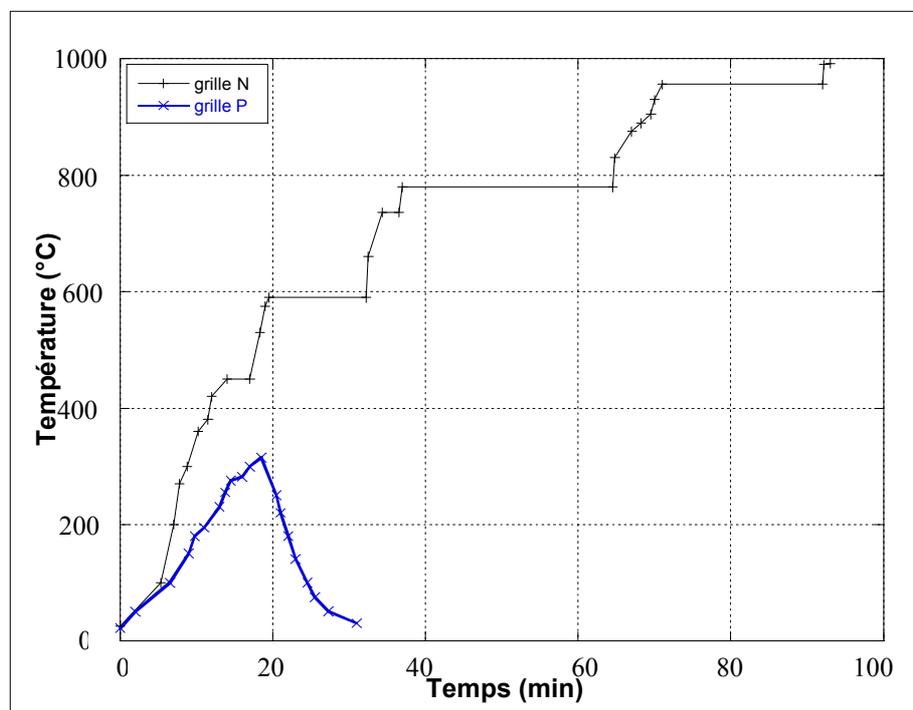


Figure III.48: Courbe de montée en température lors de l'expérience de chauffage *in situ* de la manganite sur le porte-objet du MET.

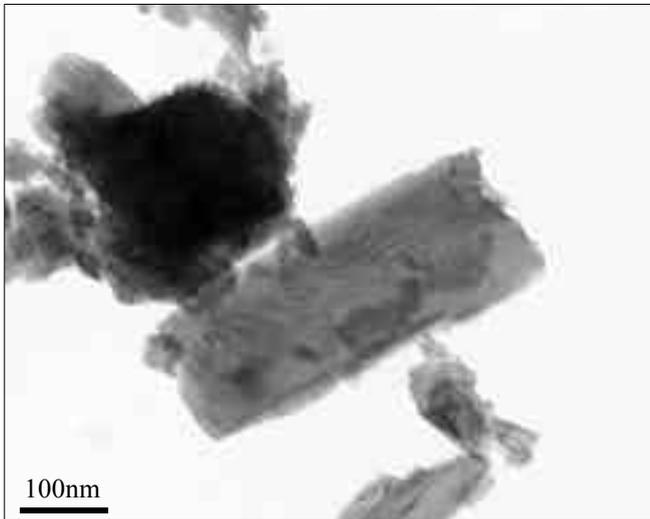
Grille P1

Un cristal de manganite bien isolé a été sélectionné pour cette expérience, il est présenté sur la planche III, a. Lors de la montée en température, des variations de contraste dans l'ensemble du cristal mettent en évidence la distorsion du cristal. Après 11min d'observation, le bord du cristal semble s'être amorphisé sous l'effet du faisceau (planche III, b) et une zone de contraintes internes est visible. A partir de 270°C, de petits points blancs (des prémisses de pores) apparaissent à l'intérieur du cristal. En quelques secondes, ces pores se multiplient et se densifient également sur les cristaux environnants (planche III, b). Ces pores bien individualisés et de taille inférieure à 5 nm sont alignés dans le sens de la longueur du cristal. Une expérience de refroidissement a été réalisée pour tester la réversibilité de la formation des pores. Jusqu'à 300°C puis au cours du retour à température ambiante (refroidissement *in situ*), la morphologie des pores et du cristal n'évolue pas. Sous le faisceau, la présence de pores s'est légèrement estompée après 1h20 d'observation continue. Mais l'observation de l'ensemble de la grille confirme la présence des pores et de canaux longitudinaux (planche III, c).

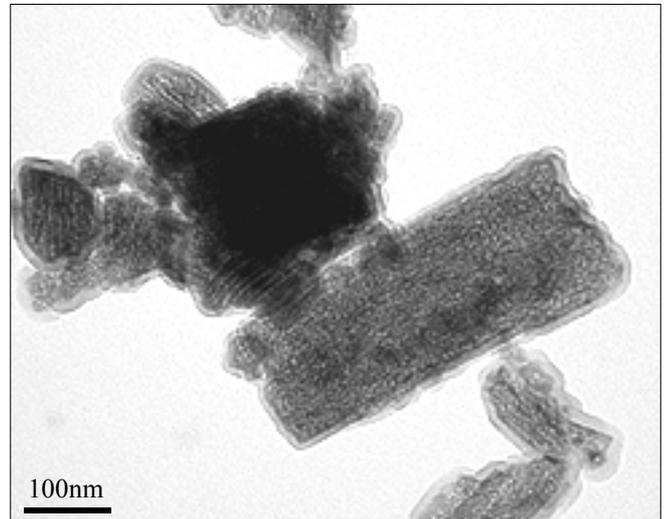
III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche III

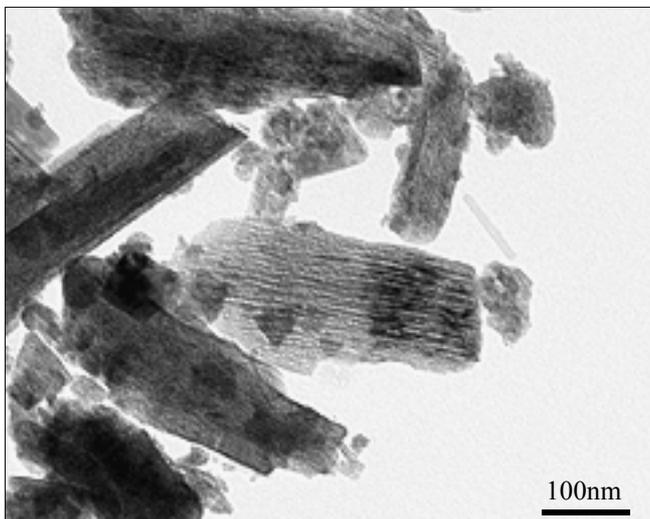
Observation de la manganite sous chauffage in situ jusqu'à 300°C - Grille P1



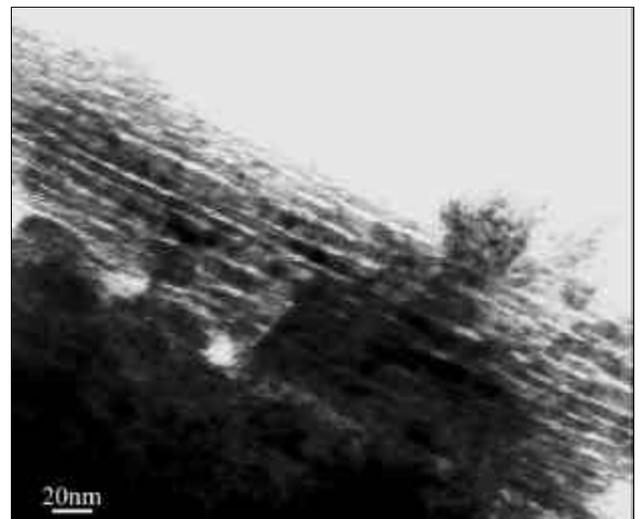
a) Grille P1, cristal initial de manganite



b) Grille P1, à 270°C, présence de petits pores dans le cristal de manganite et amorphisation des bords



c) Grille P1, cristal de manganite après refroidissement, depuis 300°C présence de canaux longitudinaux le traversant de part en part



d) Grille P1, en MET traditionnel, présence de pores longitudinaux dans un cristal de manganite

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

La grille P1 a été observée plus tard en microscopie MET traditionnelle. Les pores sont présents. On observe cependant des cristaux à différents stades de la transformation (planche III, d).

Interprétation

- Les petits pores observés lors de la montée en température sont issus de la déshydratation de la manganite et peuvent être comparés aux pores observés dans l'hématite ou le corindon obtenus par chauffage.
- La présence des pores remplis d'eau explique pourquoi on a observé la formation de la pyrolusite en DRX avant 300°C, sans pour autant visualiser la perte en masse en ATD. L'eau est retenue dans ces pores avant d'être totalement éliminée de la structure.
- Ces pores n'ont pas été observés lors des chauffages en four. Cette différence doit être due aux différences de condition d'observation (sous vide ou à l'air, quantité de poudre). Une comparaison détaillée des deux méthodes sera réalisée dans le paragraphe III.2.2.6.
- L'amorphisation du bord du cristal sous l'effet du faisceau est un phénomène observé dans d'autres études comme celles concernant les oxydes d'aluminium [Bouchet et Colliex, 2003]. Ces auteurs ont montré que l'irradiation pouvait avoir deux effets : (i) l'amorphisation de l'aire analysée et (ii) la métallisation par des modifications chimiques et structurales.
- Le retour à température ambiante n'apporte aucune modification de morphologie du cristal et la formation des pores est irréversible. L'observation du chauffage *in situ* permet d'accéder au temps court et aux phénomènes transitoires comme la formation de ces nanopores.

Grille N9

La seconde grille présente de fines baguettes de manganite (Allemagne). Lors de la montée en température, on retrouve les mêmes phénomènes que ceux décrits précédemment jusqu'à 300°C. De petits pores régulièrement alignés (< 5 nm) dans une grande aiguille s'orientent dans le sens longitudinal du cristal (axe *b*). La grande baguette observée conserve sa morphologie tout au long du chauffage. La taille des petits pores augmente légèrement à partir de 590°C (de 5 à 10 nm) mais ceux-ci n'ont pas de forme caractéristique, même à plus haute température (planche IV, a). Dans le cristal voisin, des pores plus gros (de 15 à 35 nm) et bien individualisés se remarquent à 590°C (planche IV,

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

a). Ils sont répartis de manière aléatoire mais orientés selon l'axe principal. Le diagramme de diffraction d'électrons du monocristal à 590°C nous confirme que le cristal a changé de structure, les distances sont spécifiques de la bixbyite et de la phase Mn_3O_8 (planche IV, b).

Au bout de 35 min, les pores de taille variable coexistent avec des zones de polygonisation⁹, la taille de ces zones augmente progressivement au cours de la montée en température. Après 1h07 d'observation, les deux phénomènes sont toujours observés : les grands pores (de 15 à 40 nm) et la polygonisation (planche IV, c). Ensuite, on observe un pore qui semble s'ouvrir sur l'extérieur, sur le grand bord gauche du cristal (planche IV, c). Puis vers 950°C, juste avant la recristallisation complète du cristal, la membrane de carbone se déchire. La fine baguette est toujours visible, elle est aciculaire et polycristalline. Les cristaux de petite taille au voisinage sont totalement recristallisés (planche IV, d).

Discussion

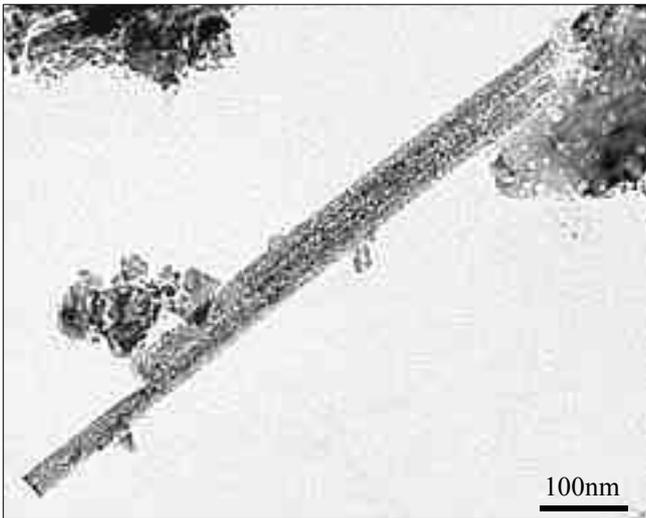
- Le suivi de l'évolution morphologique de quelques cristaux de manganite a été perturbé à 850°C par l'apparition d'une phase supplémentaire. Ce phénomène s'explique par un mécanisme d'évaporation - redéposition de l'or constituant la grille. Ceci est dû au fait que la pression superficielle de l'or de la grille est suffisante pour que celui-ci s'évapore et se redépose sur les cristaux d'oxyde de manganèse servant de germe. En effet, après refroidissement, la grille a été observée à nouveau et l'analyse élémentaire a confirmé la présence d'or avec celle du manganèse.
- Les observations jusqu'à 300°C sont cohérentes avec l'expérience précédente sur la grille P1 (jusqu'à 300°C) et celles réalisées au-delà de 300°C sont en accord avec les expériences en four. Avant 300°C, les nanopores apparaissent pour les deux expériences et au-delà de 300°C, les mêmes phases sont formées à des températures similaires *in situ* et en four. Pourtant, les conditions *in situ* et en four diffèrent au moins par l'absence ou la présence d'air (pression de 10^{-6} torr, soit environ 10^2 Pa dans la colonne du microscope).

⁹ Polygonisation : développement de petits grains dans le matériau ayant subi une transformation, faiblement désorientés les uns par rapport aux autres.

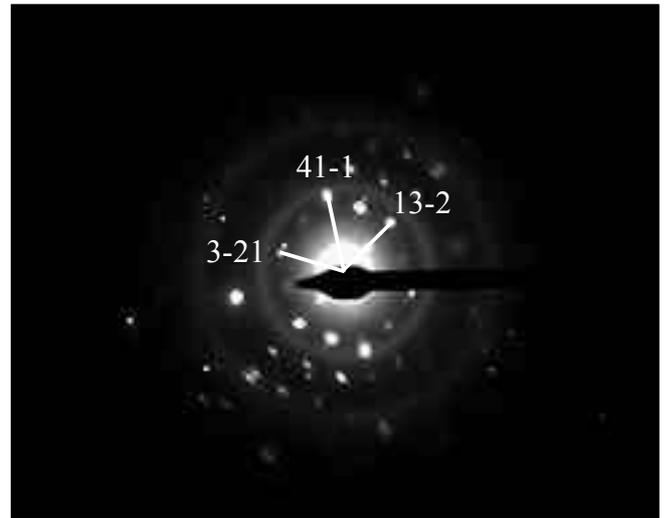
III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche IV

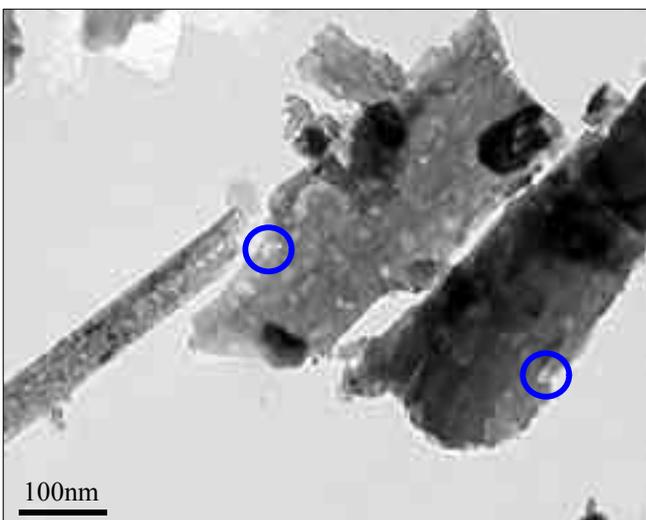
Observation de la manganite sous chauffage *in situ* jusqu'à 950°C - Grille N9



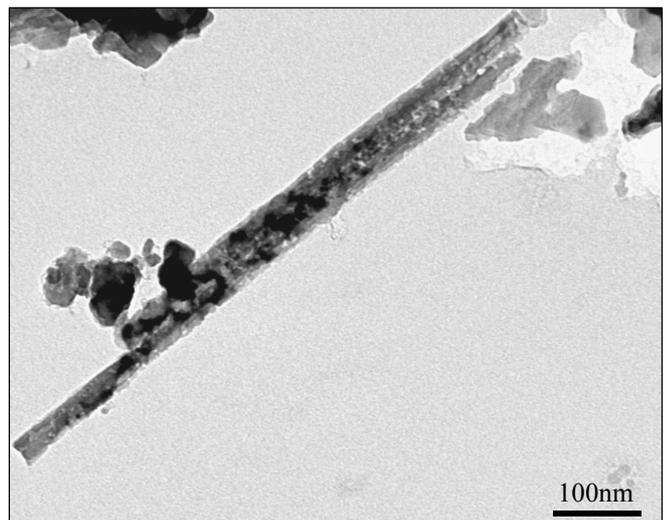
a) Grille N9, à 590°C, présence de larges pores dans une baguette de bixbyite



b) Diffraction à 590°C
Bixbyite cubique, axe de zone [1 7 11]



c) après 1h07, à 780°C, grands pores et domaines de recristallisation, phase de bixbyite
○ : pores s'ouvrant sur l'extérieur



d) à 950°C, petits cristaux d'hausmannite totalement recristallisés et grande baguette polycristalline

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Comparaison entre observation après chauffage classique et *in situ*

Les expériences réalisées en four et sous chauffage *in situ* dans le MET sont complémentaires. Celles-ci sont réalisées dans des conditions différentes : d'une part, la durée du temps du traitement thermique (18h en four et de quelques minutes à moins de 2h dans le MET), d'autre part la quantité de matière transformée (300 mg et quelques milligrammes) et leur "conditionnement" (en poudre dans des creusets, cristaux dispersés sur une grille). Il ne faut pas négliger également l'influence de l'irradiation du faisceau d'électrons, ainsi que les conditions intrinsèquement réductrices sous vide ou sous très faible pression partielle dans le microscope.

La présence de cristaux à divers stades de transformation sur la grille après traitement *in situ* s'explique par un temps de chauffe trop court pour permettre d'atteindre l'équilibre thermodynamique ; la taille et l'épaisseur des cristaux sont alors des facteurs limitants pour la diffusion de l'eau et l'autodiffusion.

Les phénomènes d'autodiffusion varient en fonction des conditions de pression. En effet, dans la littérature, on constate que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans MnO varie de plusieurs ordres de grandeur sous vide et à l'air [Goretta et Routbort, 1987]. L'oxygène interstitiel est l'espèce contrôlant l'autodiffusion de l'oxyde (c'est-à-dire le transfert de masse), donc l'autodiffusion va dépendre de la pression extérieure. Ceci implique qu'à plus basse pression, l'autodiffusion se produit plus lentement qu'à pression atmosphérique. Si l'on considère que le comportement dans MnO₂ est similaire à celui de MnO, on comprend alors que, sous vide, il est possible d'observer les pores grâce à leur temps de vie plus grand (autodiffusion plus lente). Au contraire, lors du chauffage en four, les nanopores, formés lors de la déshydratation de la manganite (planche III), se referment plus vite par autodiffusion.

La solubilité de l'eau dans l'oxyde est plus grande à l'air que sous vide, car elle dépend de la pression de vapeur saturante. Ainsi, on comprend qu'il existe une sursaturation de l'eau dans la colonne du MET (due à une faible solubilité) facilitant la précipitation de l'eau dans les pores. Il est alors plus facile d'observer les pores lors du chauffage *in situ* dans le MET, car la formation de ceux-ci est favorisée et parce qu'ils possèdent une durée de vie plus longue (problème d'autodiffusion).

Afin de mieux comprendre l'influence des facteurs irradiation et température, pouvant conduire à une modification structurale et/ ou morphologique lors de l'observation des cristaux d'oxyde de manganèse, nous avons réalisé une expérience dont les résultats sont

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

présentés dans le paragraphe suivant. En imposant un faisceau fortement condensé aux cristaux pendant un temps suffisant (45 min), nous avons pu observer les effets de l'irradiation.

III.2.2.3. L'effet de l'irradiation et chauffage de courte durée

Effet d'irradiation

Afin de s'assurer que les nanopores observés n'étaient pas dûs à un phénomène initié par le faisceau d'électrons, nous avons réalisé une expérience sur un cristal de manganite sous le faisceau condensé au maximum (conditions opératoires : 200 kV, spot 1, grandissement x 500 000, pendant 45 min).

La formation de micropores lamellaires a ainsi pu être mise en évidence comme dans le cas de l'expérience *in situ* (planche V, a). L'irradiation et l'échauffement local a donc favorisé la formation de défauts à l'origine de la germination des pores. De plus, la réalisation d'un champ sombre (planche V, b) permet de mettre en évidence la présence de microdomaines longitudinaux orientés selon l'axe *b* du cristal (de longueur de 20 à 25 nm et de largeur < 5 nm), confirmant le phénomène de polygonisation observé *in situ* (planche IV, c). La diffraction d'électrons permet d'identifier la pyrolusite secondaire, formée à la suite d'une déshydratation (planche V, c).

La stabilité de la manganite sous un faisceau d'électrons a déjà été testée par Rask et Buseck [1986]. Sous un faisceau de forte intensité, ils constatent que celle-ci se transforme rapidement en Mn_3O_8 . La quantité de Mn_3O_8 augmente lorsque l'échantillon est chauffé en dehors du microscope, il ne s'agit donc pas uniquement d'un artefact de l'observation au METHR.

L'observation de l'ensemble de la grille en "focalisation standard" nous permet de s'assurer que les autres cristaux de manganite ne sont pas transformés. La manganite est stable sous un faisceau d'intensité modérée.

Le phénomène global de déshydratation observé *in situ* n'est pas dû à l'effet d'irradiation mais uniquement à celui de la température. Pourtant, l'autodiffusion induite par le traitement thermique en four est un facteur limitant l'observation du phénomène transitoire de la formation de nanopores.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Afin de vérifier cette dernière hypothèse nous avons tenté de reproduire des chauffages en four à 300°C avec des temps de chauffe suffisamment courts (10, 15 et 30 min). Des grilles de cuivre préparées avec de la poudre de manganite ont été disposées directement dans le four chaud. Ces expériences permettent-elles de mettre en évidence la formation de nanopores dans la manganite ?

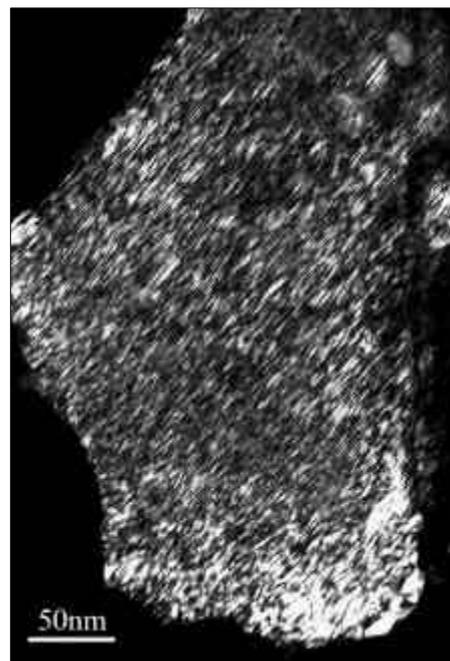
III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche V

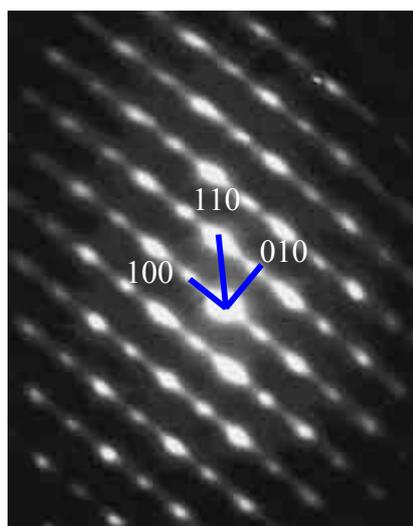


Manganite sous irradiation, après 45 min d'observation sous faisceau d'électrons de 200 kV

a) Champ clair : Apparition de micropores lamellaires dans un cristal de manganite

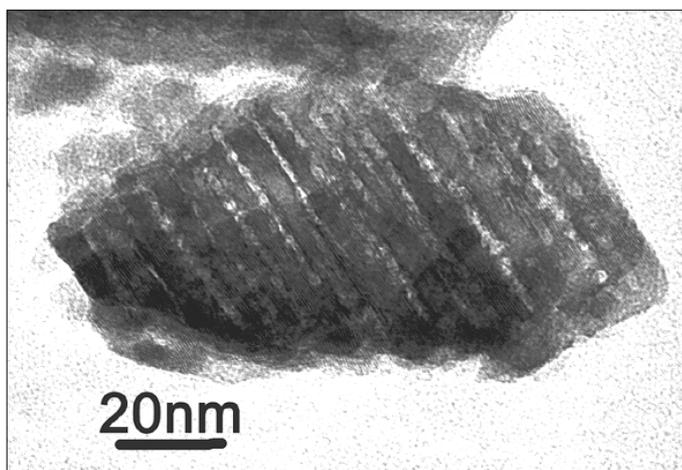


b) Champ sombre du même cristal de manganite contenant des micro-domaines orientés.



c) Microdiffraction correspondante, structure de la pyrolusite, axe de zone [001]

Manganite sous traitement thermique court



d) Manganite chauffée à 300°C pendant 15 min. en four.

Canaux longitudinaux parallèles à l'axe (012)

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Chauffage de courte durée

Bien que les réactions de transformation se produisent dans des gammes de températures similaires entre les expériences en four et *in situ*, aucun pore n'est observé après chauffage en four de la manganite à 300°C, alors que ce phénomène est visible *in situ* dès 270°C.

Si l'on considère que les observations après chauffage en four représentent le temps long par rapport aux observations *in situ* caractéristiques de phénomènes transitoires, on peut supposer que ces petits pores formés *in situ* se referment après un chauffage prolongé.

Après 10 minutes de chauffage à 300°C, la manganite ne présente aucun pore, ni aucune modification structurale.

Au bout de 15 minutes, des pores longitudinaux sont observés uniquement dans les cristaux les plus fins et les plus petits (planche V, d). Il s'agit toujours d'une phase de manganite. Les nanopores longitudinaux sont parallèles entre eux et alignés dans la même direction. Leur largeur varie de 0,6 à 1,2 nm. Ils traversent de part et d'autre la largeur du cristal tels des canaux longitudinaux. Le même type de canaux a été visualisé sur la grille P1 après refroidissement (planche III, c).

Après un traitement thermique de 30 min, les cristaux sont toujours sous forme de manganite, aucune modification structurale ni morphologique n'est visualisée. Les pores se sont probablement refermés sous l'effet de l'autodiffusion.

Ces expériences mettent en évidence la difficulté de visualisation des nanopores dûs à la déshydratation. Ce phénomène se produit dans une gamme de température réduite et est surtout visible sur les cristaux minces. Le temps de formation et de stabilité de ces pores est également réduit, il est donc plus aisé de les observer lors d'une montée rapide en température.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

III.2.2.4. Observation de pyrolusite synthétique après un traitement thermique

Il s'agit d'une pyrolusite synthétique sous forme de poudre chauffée pendant 18h à des températures et des conditions similaires à celles de la manganite.

La pyrolusite initiale

La pyrolusite se présente sous forme de grandes plaquettes sans caractéristique particulière. Les cristaux sont peu épais et présentent de nombreux contrastes cristallins dûs à des défauts structuraux.

450°C

La morphologie des cristaux de pyrolusite reste identique.

600°C

Sous forme de bixbyite, les cristaux présentent des pores cubiques de formes géométriques de taille moyenne comprise entre 10 et 20 nm. Ils sont orientés selon les axes *a*, *b* et *c* (planche VI, a) et sont surtout visibles sur les parties minces des cristaux. Ils sont beaucoup moins nombreux que ceux formés lors du chauffage de la manganite à la même température.

800°C

Les pores sont toujours présents dans la bixbyite et sont de taille similaire à ceux obtenus à 600°C. Mais ils sont de forme plus arrondie (planche VI, b). Ceci est dû à la minimisation de l'énergie par diffusion superficielle à l'intérieur des pores.

A température plus élevée, le phénomène de recristallisation se produit de la même manière que dans la manganite chauffée. La diffusion superficielle entraîne un arrondissement de bords externes des cristaux.

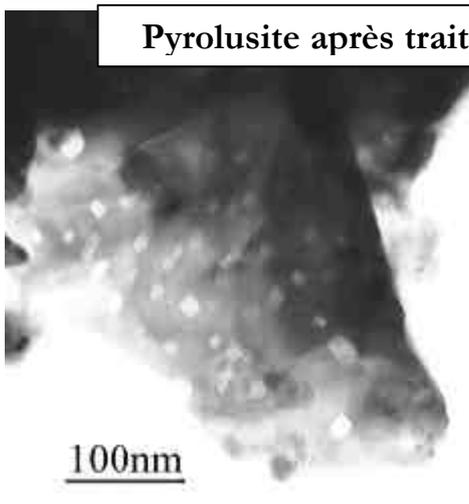
Interprétation

Nous avons déjà mis en évidence la divergence de comportement entre une pyrolusite primaire (synthétique) et une pyrolusite secondaire issue de la transformation de la manganite, en particulier en ce qui concerne les températures de changements de phase. Une seconde différence apparaît lors de la formation de pores à 600°C : les pores sont beaucoup plus nombreux dans la bixbyite issue d'une pyrolusite secondaire. Ceci s'explique par le fait que celle-ci contient initialement des micropores pouvant croître et se multiplier plus facilement que dans le cas d'une pyrolusite primaire.

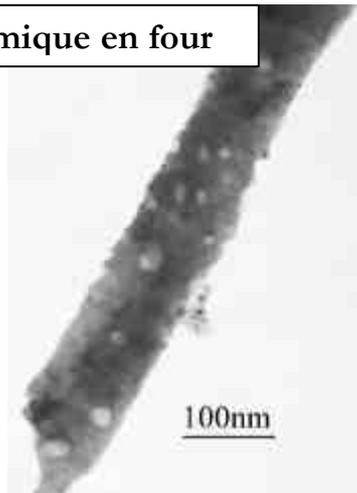
III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche VI

Pyrolusite après traitement thermique en four

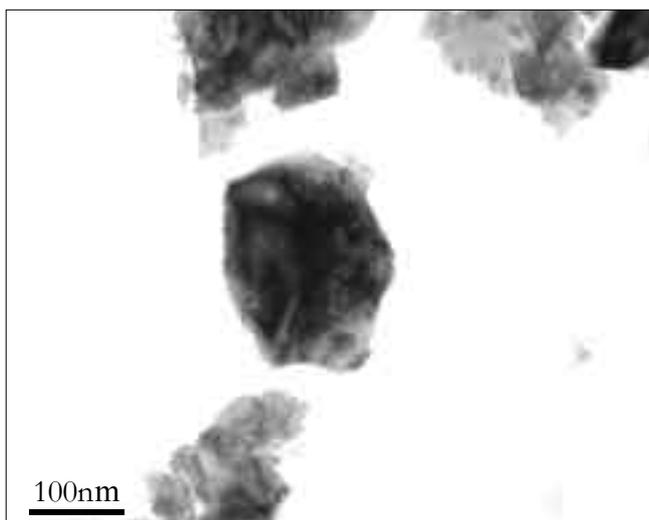


a) 18h à 600°C, pores cubiques dans un cristal de bixbyite

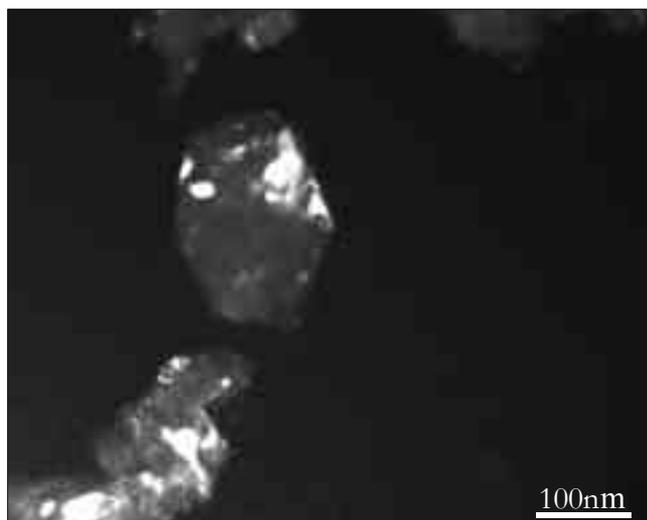


b) 18h à 800°C, pores arrondis dans un cristal de bixbyite

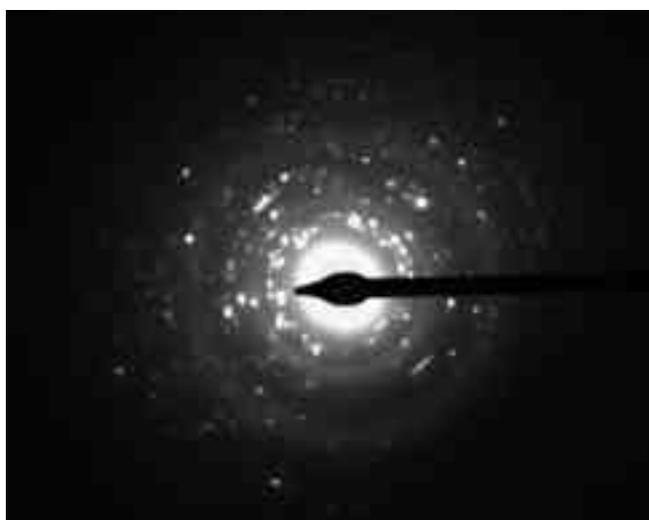
Pyrolusite sous chauffage in situ en MET



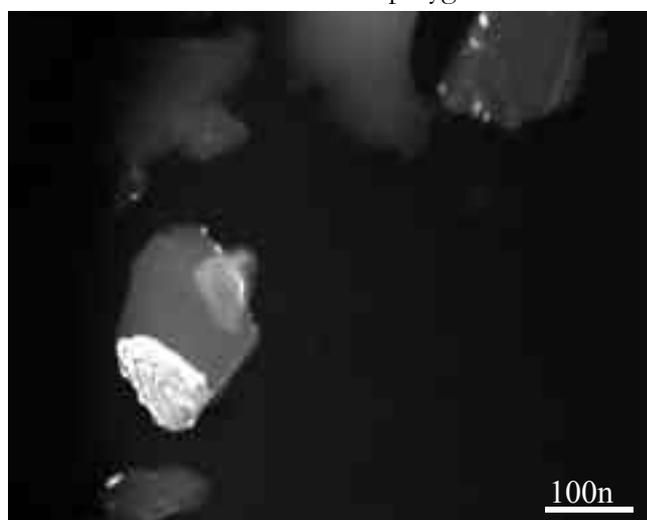
c) Cristal initial de pyrolusite



d) Champ sombre du même cristal à 475°C, mettant en évidence de polycondensation



e) Diffraction d'électrons à 475°C : mélange probable de pyrolusite, bixbyite et Mn_5O_8



f) Champ sombre du cristal polycristallin transformé en bixbyite, à 710°C

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

III.2.2.5.Observation de la pyrolusite synthétique lors d'un traitement thermique *in situ*

Une grille de pyrolusite synthétique a été observée de la même manière que la manganite. La montée en température est présentée sur la Figure III.49. Le cristal initial est de forme hexagonale (planche VI, c).

Dès 3 minutes de chauffage, les contrastes internes se déplacent dans l'ensemble du cristal, on observe alors une distorsion générale du cristal. Au bout de 6 minutes, le bord gauche du cristal s'amincit : il s'agit d'une redistribution locale de matière, mais pas d'une formation de pores longitudinaux. Vers 475°C, le cristal n'a pas subi d'évolution particulière. Mais l'observation en champ sombre révèle un polycristal avec différentes zones orientées, de taille variant de 10 à 36 nm (planche VI, d) : il s'agit du phénomène de polygonisation. Le cliché de diffraction (de type diagramme de poudre) présente les distances réticulaires correspondant à un mélange de pyrolusite, de Mn_5O_8 et de bixbyite (planche VI, e). La formation de bixbyite se fait, petit à petit, par formation de microdomaines. A 710°C, le diagramme correspond à une phase de bixbyite. La réalisation d'un cliché en champ sombre permet de mettre en évidence la polycristallinité (planche VI, f). La recristallisation se fait de manière progressive.

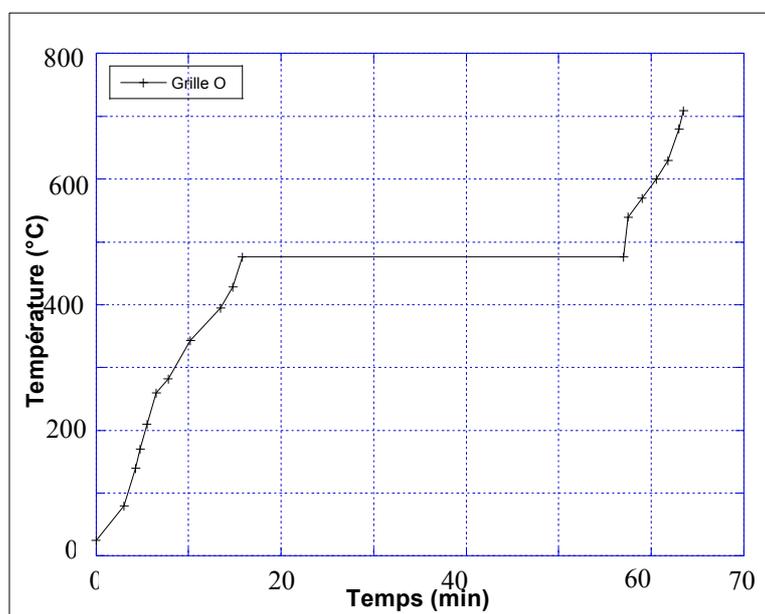


Figure III.49: Courbe de montée en température lors de l'expérience de chauffage *in situ* de la pyrolusite.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Interprétation

- La redistribution locale de matière observée dès 6 min de chauffage est certainement due à un effet d'irradiation du faisceau, plus qu'à l'effet de la température (environ 200°C).
- Le phénomène de formation de pores cubiques n'apparaît pas dans les conditions de *in situ*, contrairement aux observations après chauffage en four. Ceci peut être dû au choix de cristal peu adapté car trop petit, mais aussi à un artefact de l'irradiation. Nous avons vu que l'irradiation pouvait permettre la formation de défauts dans les cristaux, mais, à 600°C, la température est suffisante pour que ceux-ci s'éliminent rapidement empêchant la germination des pores. L'oxygène, issu de la réduction de la pyrolusite, diffuse dans l'oxyde sans se concentrer dans des pores. Il semble cohérent que la diffusion de l'oxygène soit aussi facile de l'intérieur vers l'extérieur du cristal que de l'extérieur vers l'intérieur, étant donné la facilité d'oxydation de la manganite. Seules des données concernant la diffusion de l'oxygène dans MnO trouvés dans la littérature semblent confirmer cette hypothèse, dans la mesure où les comportements sont similaires entre MnO₂ et MnO [Goretta et Routbort, 1987]. La non-formation de pores cubiques dans la bixbyite formée à partir de pyrolusite *in situ* peut s'expliquer par la différence de taille et d'épaisseur des cristaux et par un problème de cinétique de réaction.
- La détermination de la présence conjointe de pyrolusite, bixbyite et Mn₅O₈ est tout à fait cohérente avec les résultats de DRX. Par ailleurs, l'observation du phénomène de polygonisation permet de mieux comprendre les mécanismes d'évolution d'une phase vers l'autre.

III.2.2.6. Discussion et conclusions sur le traitement thermique des oxydes simples

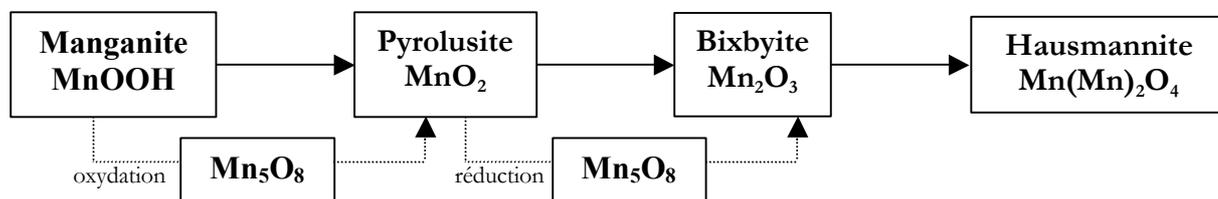
Bilan

A partir de l'ensemble des résultats obtenus en ATD, spectroscopie IR, DRX et les observations réalisées en MET classique et avec un traitement *in situ*, un bilan peut être établi concernant l'évolution des oxydes de manganèse simples de type MnO₂ sous l'influence d'un traitement thermique dans l'air.

On observe une oxydation des oxydes de "bas" degré d'oxydation (Mn^{III}OOH) vers des états de valence plus élevés (Mn^{IV}O₂), puis une réduction vers un autre état de valence

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

inférieur ($\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_4$). L'ensemble des transformations à l'air de la manganite vers l'hausmannite peut être résumé ainsi :



Au cours de la montée en température, différents marqueurs de la chauffe permettent de distinguer les phases naturelles des phases obtenues par chauffage. Voici l'ensemble de ces stigmates en fonction des domaines de température délimitée sur la Figure III.50 :

- Zone 1 : apparition de nanopores parallèles dûs à la déshydratation dans la manganite. Entre 270 et 300°C, les nanopores de la manganite contiennent encore l'eau issue de la déshydratation. Cette remarque se justifie par le fait qu'à cette température, l'ATD montre le tout début de la perte en masse.
- Zone 2 : présence de Mn_5O_8 avec la pyrolusite. Aucun pore ou craquelure n'a été mis en évidence dans la pyrolusite secondaire, contrairement à ce qui est reporté dans la littérature (probablement lié à l'origine des échantillons).
- Zone 3 : apparition de pores cubiques dans la bixbyite Mn_2O_3 . Cette phase synthétique n'existe pas à l'état naturel (ou, du moins si rare qu'elle n'a pas encore été signalée). Ces pores sont vraisemblablement issus du dégagement de l'oxygène formé lors de la réduction de la pyrolusite en bixbyite.
- Zone 4 : les cristaux d'hausmannite quadratique α ou β possèdent un aspect recristallisé après un long temps de chauffage.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

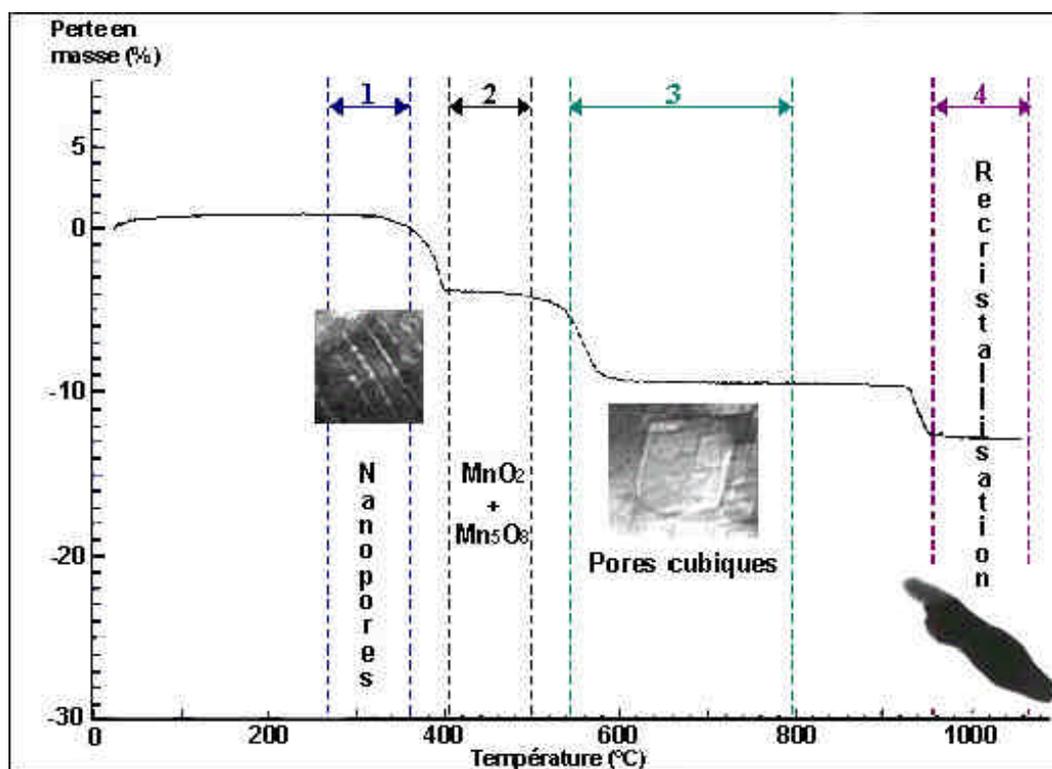


Figure III.50 : Délimitation des zones (1, 2, 3, 4) de transformation de la manganite au cours d'un traitement thermique à partir de la variation de masse mesurée par ATD.

Mécanismes de réaction

Au vue de ces différentes remarques, un mécanisme réactionnel peut être proposé, et les différentes étapes de transformation schématisées sur la Figure III.51 :

A) Dans un premier temps, il s'agit d'une **déshydratation** et d'une **oxydation** conduisant la manganite à se transformer en pyrolusite. Cette déshydratation peut se comprendre à partir de comparaisons réalisées avec les mécanismes identifiés lors de la déshydratation d'autres oxyhydroxydes, tels la goethite FeOOH , le diaspore AlOOH ou la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En effet, ces phénomènes sont analogues, bien que dans le cas des oxydes de manganèse, la déshydratation s'accompagne d'une oxydation.

- a- Figure III.51, a : Les nanopores se créent entre 270 et 300°C sous l'effet de la précipitation de l'eau formée par déshydratation (phénomène de sursaturation). L'autre partie de l'eau formée diffuse rapidement sous forme ionique (OH^- et H^+) dans la structure de la manganite. H^+ et OH^- se condensent à la surface du cristal pour former de l'eau qui s'élimine du cristal.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

- b- Figure III.51, b : La croissance des pores entraîne la formation de canaux longitudinaux pouvant traverser de part en part le cristal (largeur 0,6 à 1,2 nm). Ceux-ci permettent à l'eau de diffuser jusqu'à la surface externe du cristal, où elle s'évacue. L'élimination se produit à partir de 300°C. Ces mêmes pores lamellaires ont été observés par Amouric *et al.* en HRTEM dans une pyrolusite secondaire naturelle [1991]. L'eau peut s'éliminer le long de sous-joints délimitant les domaines de polygonisation. On peut alors supposer que la plus grande partie de l'eau s'élimine sous forme ionique et que seule une faible partie se trouve emprisonnée dans les pores. Ceci entraîne une faible pression interne dans ces pores qui se referment au cours de la montée en température et du temps de chauffage.
- c- Figure III.51, c : L'autodiffusion entraîne la fermeture des canaux dès la fin de l'élimination totale de l'eau (environ 400°C). La minimisation de l'énergie de surface est aussi un facteur conduisant à la disparition des pores lamellaires. Les domaines de polygonisation longitudinaux (longueur 20 à 25 nm et largeur < 5 nm) sont toujours présents ; mais, globalement, le cristal est toujours monocristallin.

Ce mécanisme de déshydratation semble justifié car l'eau sous forme moléculaire est très peu soluble dans les oxydes. La faible solubilité ne permet pas le transport rapide de l'eau moléculaire dans la structure cristalline et donc son élimination. La disparition des pores observée *in situ* est plutôt rapide. Ce phénomène est considéré comme transitoire.

Comparaison avec la littérature

La présence des micropores observés dans des cristaux de pyrolusite en HRTEM par Rask et Buseck est interprétée comme facilitant l'élimination de l'eau formée lors de la réaction de déshydratation et favorisant la migration de l'oxygène permettant l'oxydation de la manganite [Rask et Buseck, 1986]. L'hypothèse est en accord avec nos propres conclusions.

Dans le cas de la déshydratation des oxydes de type AlOOH , FeOOH , $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2$, il a été supposé que les molécules d'eau, plutôt que de diffuser vers l'extérieur du cristal, coalescent au niveau de défauts pour former des pores [Phillips *et al.*, 1978]. Dans notre cas, une partie de l'eau précipite et forme des pores de manière similaire.

Une autre hypothèse, celle de l'effondrement, propose l'élimination de l'eau par condensation interne des ions H^+ et OH^- entre les couches. Une fois l'eau évacuée, il se produirait un effondrement de la structure au cours duquel il y a un réarrangement des plans compacts d'oxygènes et des cations pour aboutir à la structure du produit final. La formation de micropores est alors assimilée à l'apparition de craquelures dues aux efforts

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

exercés sur le réseau pendant le processus d'effondrement. La condensation interne des ions H^+ et OH^- est tout à fait vraisemblable dans notre cas, mais la formation de pores n'est pas issue d'un effondrement mécanique.

Le mécanisme mis en évidence lors de la déshydratation et l'oxydation de la manganite en pyrolusite est une combinaison des mécanismes proposés pour la déshydratation des autres oxydes métalliques.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

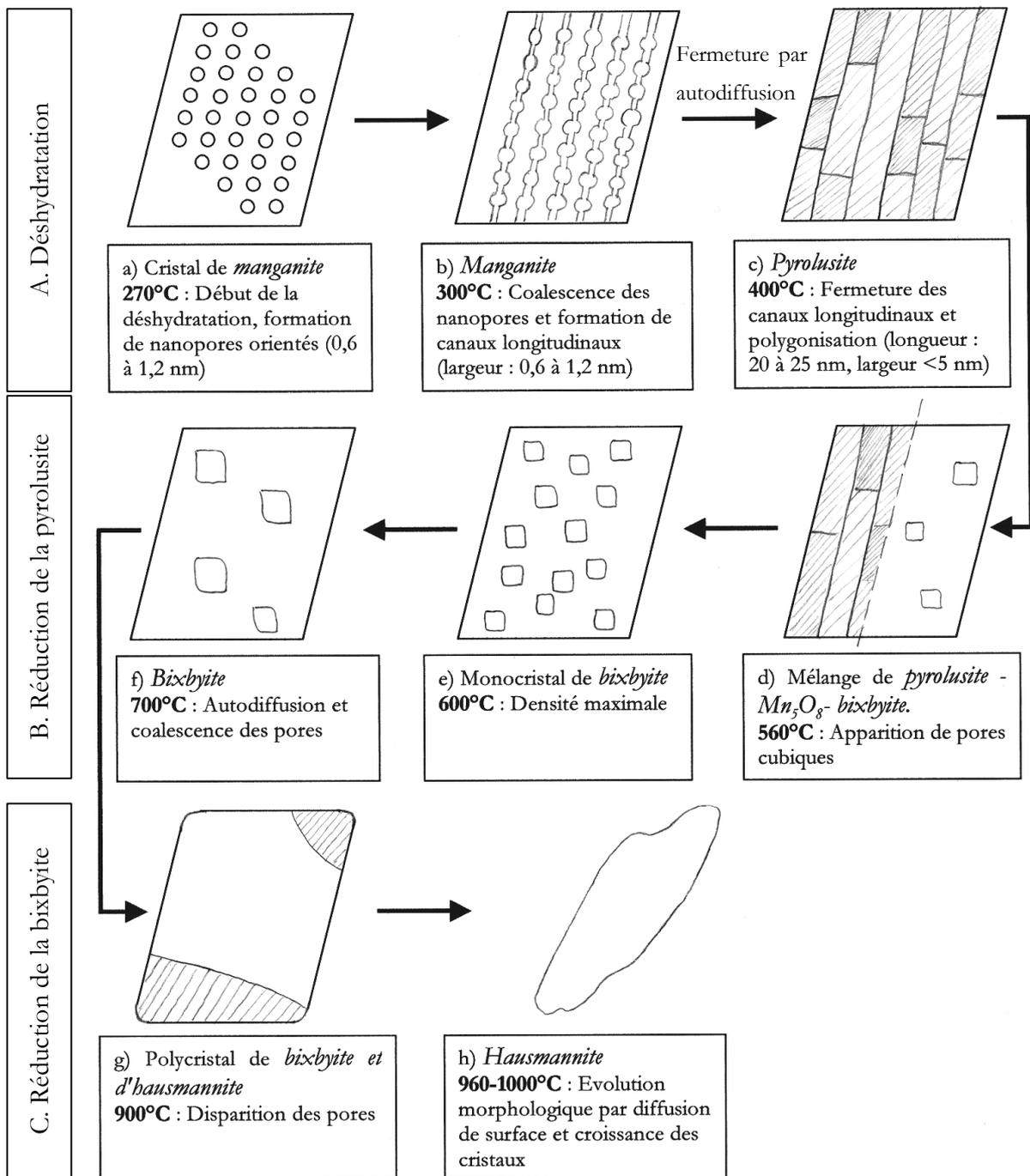


Figure III.51 : Schéma des phénomènes structuraux au cours du traitement thermique d'un cristal de manganite.

B) Une fois la pyrolusite formée, celle-ci est **réduite en bixbyite** en passant par une phase intermédiaire de Mn_5O_8 . Les réductions successives entraînent un dégagement

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

d'oxygène qui se concentre dans de larges pores quasi-cubiques. Simultanément, les petits domaines de polygonisation croissent par migration de sous-joints jusqu'à former un polycristal avec intercroissance de phases initiale, intermédiaire et finale.

d- Figure III.51, d : La réduction de la pyrolusite conduit à un dégagement de l'oxygène moléculaire vers l'extérieur. L'oxygène précipite en formant des pores cubiques lors d'une première étape avant 560°C, température de début de perte en masse. A la même température, on trouve des cristaux dont les domaines de polygonisation précédemment formés présentent un mélange de phases de pyrolusite, Mn_5O_8 et de bixbyite.

e- Figure III.51, e : La croissance de ces pores se fait rapidement jusqu'à 600°C. Ces pores sont orientés selon les trois axes du cristal de structure cubique. La densité de ces pores est maximale à 600°C.

f- Figure III.51, f : Ensuite l'oxygène diffuse rapidement de l'intérieur de la structure vers l'extérieur pour disparaître totalement. L'autodiffusion et la minimisation de l'énergie de surface entraînent une coalescence des pores qui deviennent plus gros et moins denses. Après une durée suffisante, les zones du polycristal se sont entièrement transformées, les joints de grains disparaissent pour former un nouveau monocristal de forme similaire.

C) A plus haute température, la **réduction** de la bixbyite en hausmannite se produit également par diffusion d'oxygène moléculaire dans l'oxyde, en parallèle avec la diffusion superficielle.

g- Figure III.51, g : A 900°C les pores ont totalement disparu. L'oxygène moléculaire libéré lors de la réduction de la bixbyite en hausmannite s'élimine rapidement de la structure par diffusion. La perte en masse se produit entre 900 et 980°C. La transformation d'une phase à l'autre se produit par la formation d'un polycristal.

h- Figure III.51, h : L'autodiffusion devient un phénomène prédominant et conduit à une restructuration morphologique dans les trois dimensions du monocristal d'hausmannite. Cette évolution est due à une minimisation de l'énergie de surface.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

III.2.3. Etude morphologique en MET des oxydes mixtes de type $Ba_xMn_yO_z$

III.2.3.1. Observation de romanéchite naturelle après un traitement thermique

Une romanéchite provenant de Romanèche (Saône et Loire) a été réduite en poudre avant d'être chauffée à différentes températures pendant 18h (mêmes conditions que précédemment). Une observation par MET a été réalisée pour chacune de ces températures.

Romanéchite initiale

Elle est constituée de baguettes de taille variable, aux extrémités franches certainement issues d'une cassure. Les cristaux observés sont fins avec une orientation des contrastes dans le sens de la baguette, axe b (planche VII, a). Il s'agit d'une romanéchite monoclinique contenant en moyenne 11,4% (atomique) de baryum pour 88,6% de manganèse (valeurs provenant de l'analyse élémentaire, EDS, couplée au MET).

Voici les observations détaillées à chaque température :

300°C

La morphologie des cristaux, ainsi que leur nature n'ont pas évolué. La romanéchite contient en moyenne 11,7% de baryum (variation non significative par rapport au 11,4% de baryum contenu initialement dans la romanéchite).

450°C

L'indexation des clichés de diffraction permet d'identifier deux phases : la hollandite sous la même forme que les cristaux initiaux et avec la même teneur en baryum (aux erreurs près), la romanéchite initiale minoritaire.

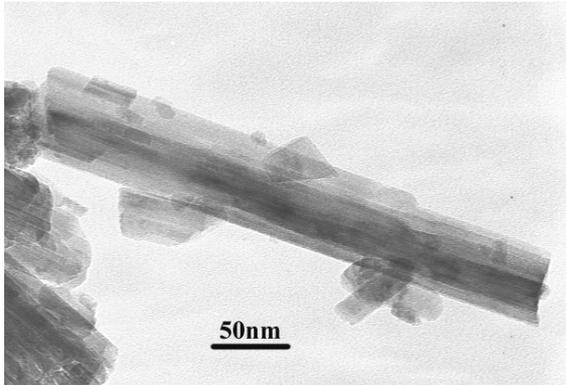
600°C

La romanéchite est totalement transformée en hollandite monoclinique. Les cristaux restent aciculaires sans contrainte interne particulière. Le pourcentage atomique de baryum n'a pas évolué (11,6%).

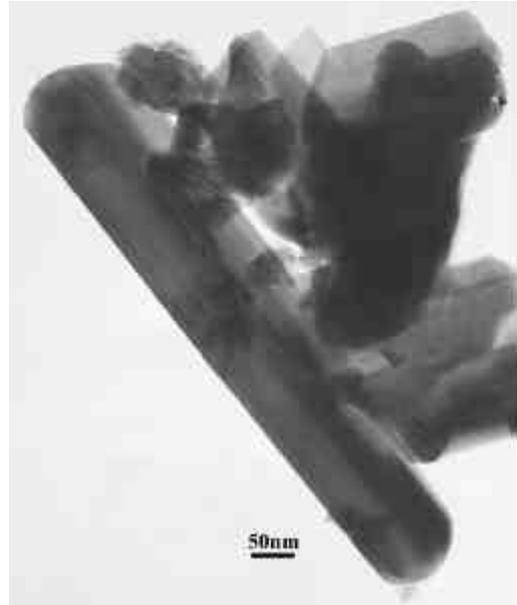
III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche VII

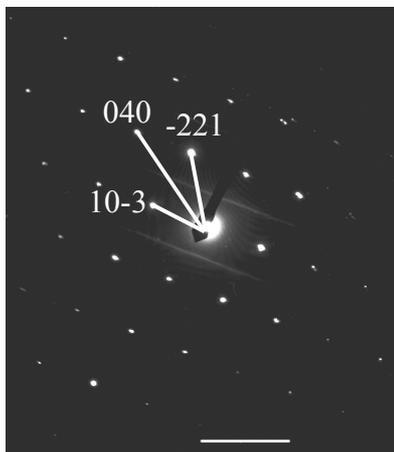
Romanéchite après traitement thermique en four



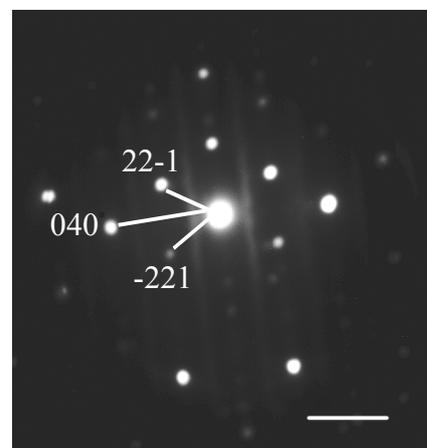
a) Baguette initiale de romanéchite



b) 18h à 800°C : phase de hollandite



c) 18h à 800°C
Hollandite monoclinique,
axe de zone [6-12]



d) 18h à 960°C
Hollandite monoclinique,
axe de zone [102]

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

800°C

Les clichés de diffraction avec leurs "lignes diffuses" confirment la présence de hollandite monoclinique. La diffusion superficielle a transformé les extrémités franches initiales en bords arrondis, mais la forme en baguettes est conservée (planche VII, b). On mesure une augmentation de la moyenne du pourcentage de baryum jusqu'à 13,2%. Tous les clichés de diffraction présentent deux "lignes diffuses" d'intensité variable parallèle à l'axe c (planche VII, c).

960°C

A côté de la phase hollandite, apparaît une phase d'hausmannite quadratique α , avec un faible pourcentage de baryum ($< 2\%$). L'aspect du cristal d'hausmannite reflète une modification des contours par diffusion de surface. Les baguettes de hollandite aux bords arrondis possèdent environ 12,6% de baryum. Les "lignes diffuses" sont toujours présentes sur les diagrammes de diffraction d'électrons de la phase de hollandite (planche VII, d).

980°C

On retrouve majoritairement une phase d'hausmannite α (planche VIII, e) sous forme de petits cristaux recristallisés ou de grandes plaquettes avec un faible pourcentage de baryum ($< 2\%$). Il existe encore une phase de hollandite contenant environ 11,3% de baryum. Un cristal d'oxyde de manganèse contenant jusqu'à 22% de baryum a été observé (planche VIII, f), son cliché de diffraction d'électrons présente d'intenses "lignes diffuses". Mais l'indexation du cliché de diffraction n'a pas permis l'identification du composé correspondant.

1100°C

La phase de hollandite est maintenant minoritaire et l'hausmannite β majoritaire se présente sous forme de cristaux atypiques mais d'aspect recristallisé (planche VIII, g) pouvant parfois contenir un faible pourcentage de baryum. Aucun cristal d'une phase enrichie en Ba n'a été observé.

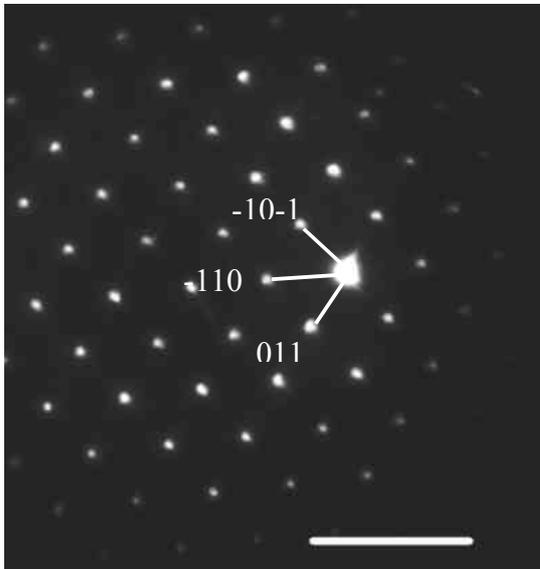
Remarque

Le cristal contenant un fort pourcentage de baryum non caractérisé correspond certainement à la phase non caractérisée en DRX. Cette phase n'étant pas répertoriée dans la littérature, une étude structurale complète n'a pas été envisagée.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche VIII

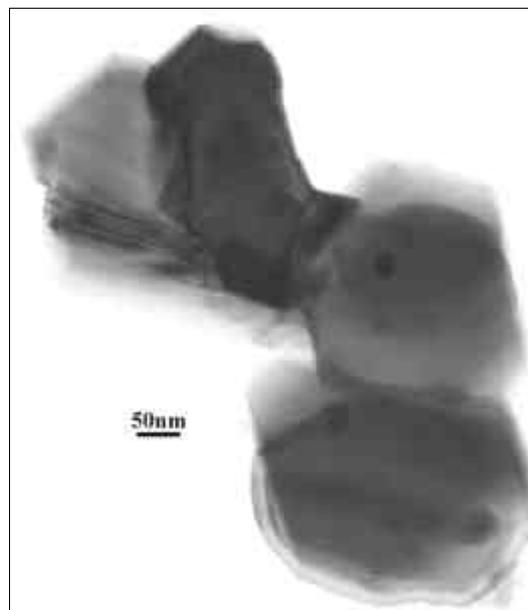
Romanéchine après traitement thermique en four



e) 18h à 980°C
Hausmannite quadratique α ,
axe de zone [11-1]



f) 18h à 980°C
Phase riche en baryum, non
identifiée



g) 18h à 1100°C
Cristaux d'hausmannite quadratique β

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Discussion à propos du chauffage en four

- Par l'observation de ces grilles à chaque température, on s'aperçoit que le changement de structure n'influe pas sur la morphologie des cristaux avant que la température soit suffisante pour permettre une recristallisation. L'évolution de la romanéchite vers la hollandite est donc pseudomorphique et également topotactique. Ces observations sont cohérentes avec les remarques réalisées à partir des données de DRX : la romanéchite évolue en hollandite qui, elle-même, se transforme en hausmannite sans former une phase de bixbyite intermédiaire.
- La transformation ne conduit pas à la formation de pores comme dans le cas de la manganite. Ce phénomène se justifie par le fait qu'il ne s'agit pas d'une déshydratation proprement dite. En effet, l'eau contenue dans les tunnels diffuse et doit s'éliminer de façon progressive, sans sursaturation de l'eau.
- Il faut bien remarquer que les proportions de baryum données ici concernent uniquement les cristaux analysés, la représentativité est donc limitée. L'analyse élémentaire dépend également de nombreux facteurs (épaisseur, densité), ce qui peut faire varier légèrement les pourcentages obtenus. Pourtant, on peut remarquer que certains cristaux s'enrichissent en baryum alors que la phase d'hausmannite en est dépourvue. Nous avons constaté par DRX qu'une phase de dioxyde de baryum s'était formée à haute température. Cette phase très minoritaire n'a pu être décelée par diffraction d'électrons.
- Lors de la formation de la hollandite, nous avons remarqué la présence de "lignes diffuses" perpendiculaires à l'axe c (axe des tunnels) sur les diagrammes de points, quelle que soit l'orientation du cristal. Il semble que ces lignes soient présentes de manière systématique et de forte intensité par rapport au diagramme de points d'une hollandite naturelle. Ce phénomène sera discuté ultérieurement de manière détaillée (§ III.2.3.3).

III.2.3.2. Observation de romanéchite naturelle lors d'un traitement thermique *in situ*

Les expériences réalisées en four sur la romanéchite présentent un certain nombre de limitations. En effet, elles ne permettent pas de comprendre tous les mécanismes de transformation de la romanéchite en hollandite et aucun stigmatisme de chauffe n'est observé. L'observation en MET lors du chauffage *in situ* devrait permettre de compléter ses

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

informations. Les conditions et préparations d'échantillon sont identiques à celles utilisées pour la manganite.

La montée en température de la romanéchite (au cours du chauffage *in situ*) est présentée sur la Figure III.52.

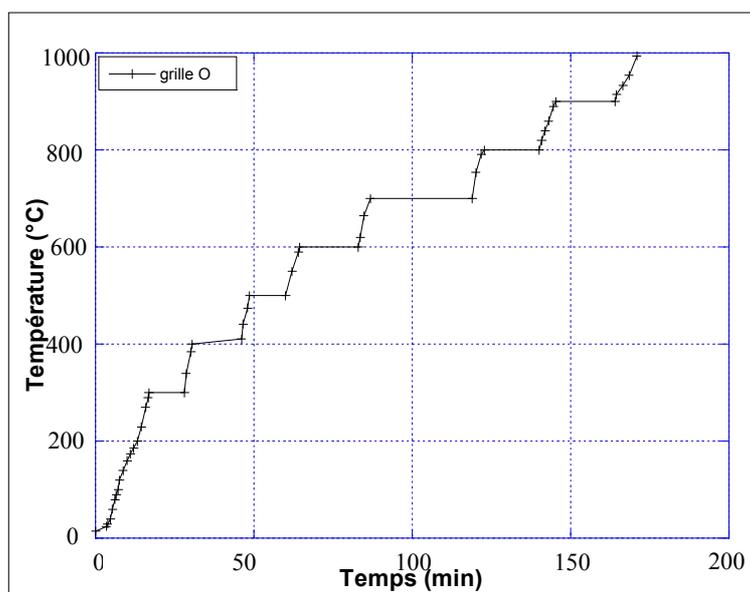


Figure III.52: Courbe de montée en température lors de l'expérience de chauffage *in situ* de la romanéchite en MET.

Le suivi de l'évolution de la morphologie a été effectué en parallèle du suivi structural, nécessitant la stabilisation de la température pour réaliser les diagrammes de diffraction. Ceci explique les paliers de la Figure III.52.

D'un point de vue morphologique, aucune évolution n'est observée jusqu'à 500°C (planche IX, a). Aucun changement de contraste interne n'apparaît, indicateur d'une éventuelle distorsion du cristal. Dès cette température, une légère porosité apparaît, laissant supposer le départ de matière ou d'eau qui s'accroît au cours de la montée en température (planche IX, b). A 700°C, l'image en champ sombre (planche IX, c) met en évidence la présence de microdomaines en position de diffraction (taille variant entre environ 7 et 30 nm) : ceci est le reflet d'une polygonisation. La morphologie générale du cristal est maintenue, mais le cristal semble être ajouré. A 860°C, la taille des domaines de polygonisation augmente par coalescence et le cristal s'opacifie. A 900°C, le cristal présente d'importants contrastes, les bords se sont amorphisés et évaporés après quelques minutes certainement à cause de l'effet d'irradiation (planche IX, d). Ce phénomène est renforcé par l'évaporation - redéposition de l'or de la grille, déjà observé dans le cas de la manganite. A partir de cette

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

température, la matière se désagrège complètement, le phénomène de recristallisation n'est pas mis en évidence ici. Malgré la perturbation de la transformation à haute température, on peut observer sur l'ensemble de la grille que les cristaux aciculaires ont gardé leur forme initiale et que plusieurs zones de recristallisation sont visibles.

D'un point de vue structural, l'évolution des diagrammes de points est présentée sur la planche X. Lors de la montée en température, l'orientation du porte-objet a dû être modifiée manuellement pour obtenir des clichés de diffraction parfaitement orientés. La désorientation est due principalement à la déformation de la membrane support. Pourtant, les variations d'angle par rapport à l'axe longitudinal du cristal sont infimes.

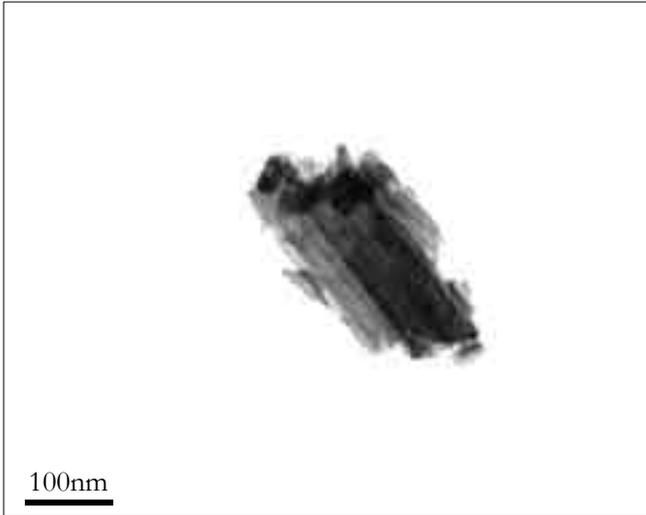
Le diagramme du cristal initial correspond à la romanéchite monoclinique orientée selon l'axe de zone [001] (planche X, a). Au cours du chauffage, l'orientation du cristal reste identique, mais les distances et les intensités varient permettant de visualiser l'évolution structurale de la romanéchite vers la hollandite. Ceci confirme qu'il ne s'agit pas d'une réaction brutale mais bien d'une évolution des paramètres cristallographiques. Jusqu'à 411°C, le diagramme présente les distances d'une quasi-romanéchite (planche X, b). A 600°C, il s'agit bien de hollandite (planche X, c). Les clichés de diffraction d'électrons correspondent toujours à celui d'un monocristal. A 700°C, les deux anneaux intenses correspondent au carbone amorphe de la membrane, et des taches caractéristiques de la bixbyite sont présentes (planche X, d). On a donc intercroissance des deux phases, hollandite et bixbyite, dans le même cristal avec des microdomaines de polygonisation visibles en champ sombre. A 900°C, il y a intercroissance de trois phases (hollandite, bixbyite et hausmannite) présentant les mêmes caractéristiques que précédemment (planche X, e). La composition chimique doit alors varier localement dans le cristal. Malgré la disparition progressive du cristal, le diagramme à 997°C présente des distances d'hausmannite proche du cubique centré (planche X, f).

L'observation de l'ensemble de la grille après refroidissement présente des cristaux à tous les stades de la transformation. Les plus petits paraissent bien cristallisés et semblent avoir subi des évolutions structurales. Les plus grandes baguettes ont gardé leur morphologie et présentent d'importants contrastes. Une analyse élémentaire, sur un certain nombre de ces cristaux, permet d'identifier la présence d'or associée à celle du manganèse ; par ailleurs, les quantités de baryum détectées sont généralement très faibles.

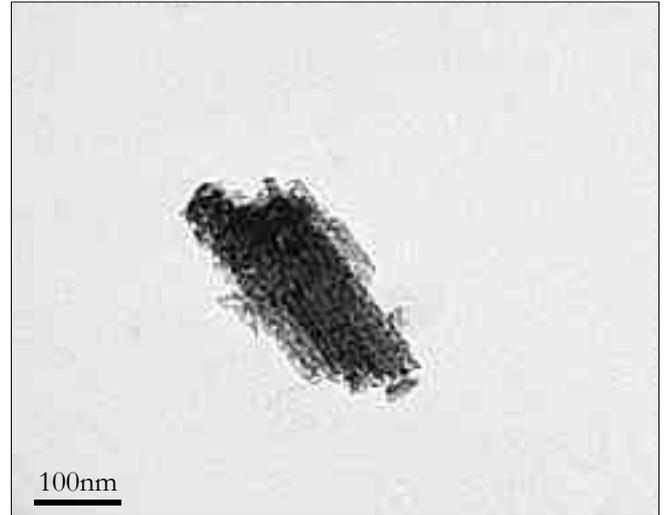
III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche IX

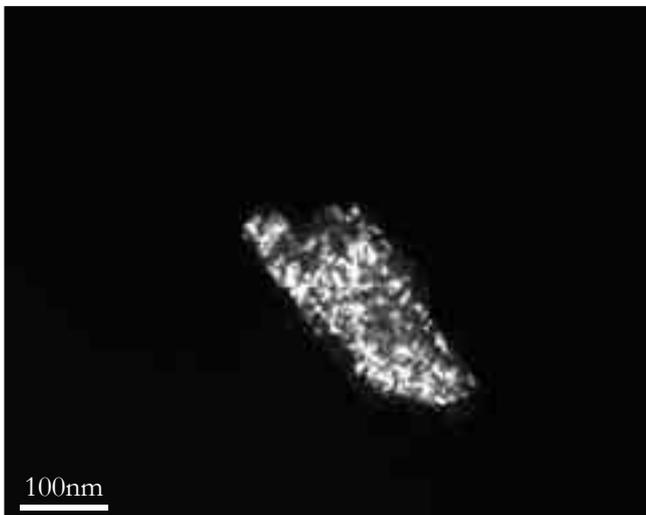
Observation de la romanéchite sous chauffage in situ



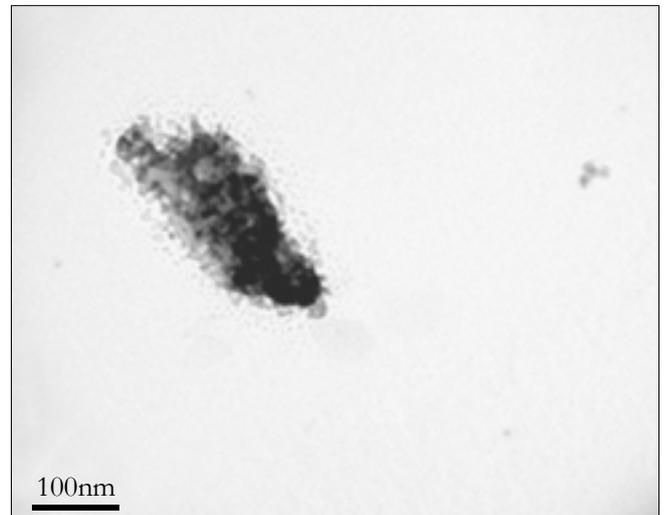
a) Cristal de romanéchite à 180°C



b) à 600°C, présence de petits pores



c) Champ noir à 700°C, domaines de polygonisation

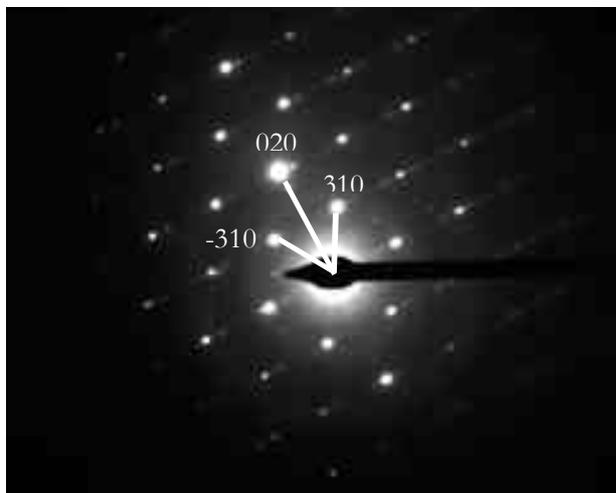


d) à 900°C, évaporation des bords du cristal

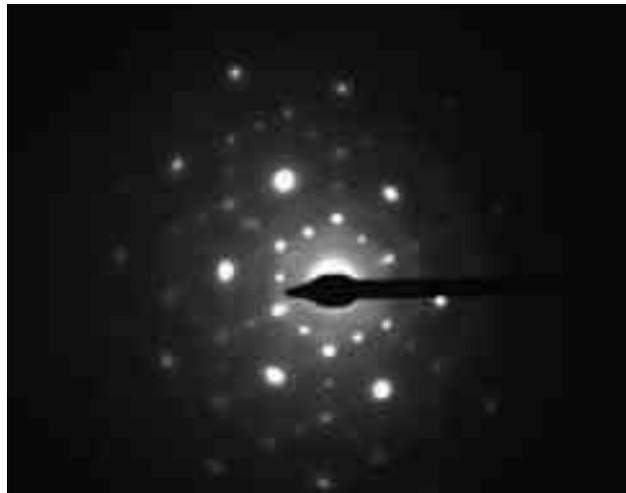
III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Planche X

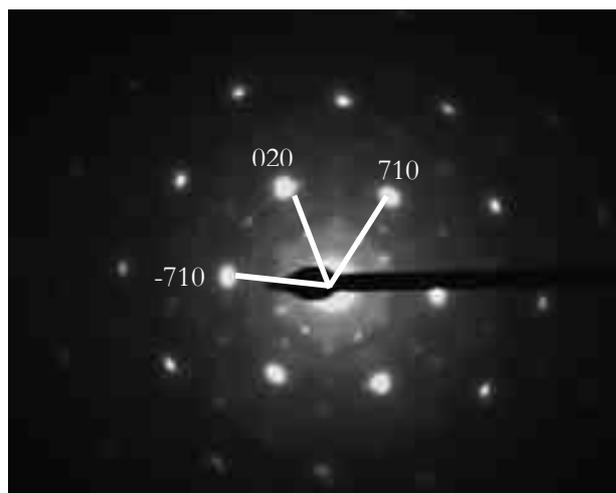
Diffraction électronique d'un monocristal de romanéchte sous chauffage in situ



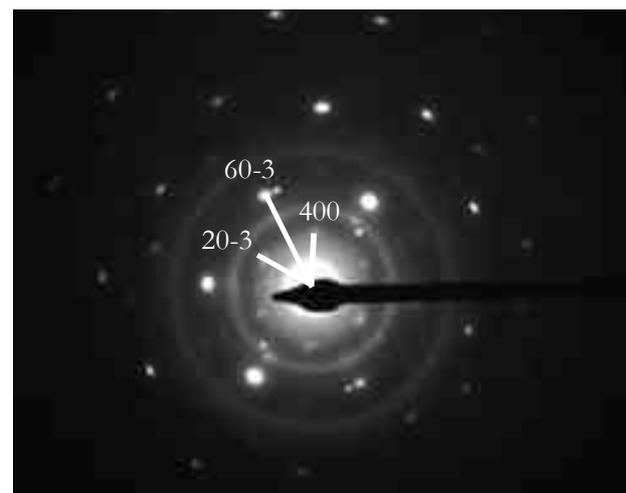
a) Romanéchte monoclinique initiale,
axe de zone [001]



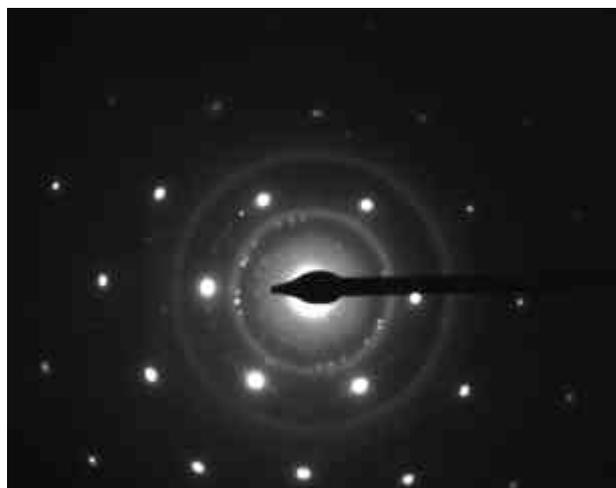
b) à 410°C, phase intermédiaire,
axe de zone [001], quasi-romanéchte



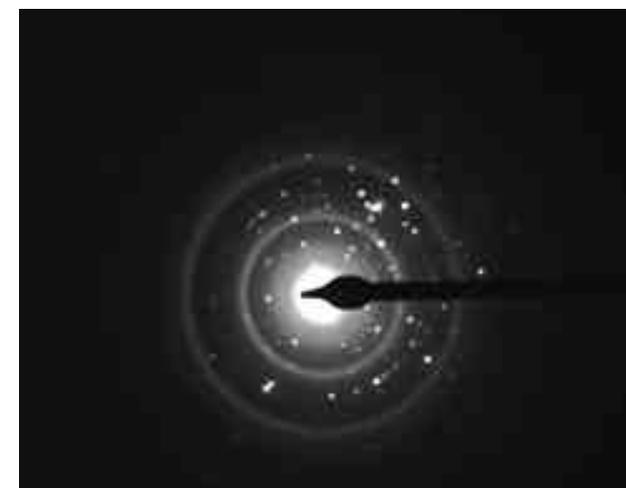
c) à 500°C, phase intermédiaire,
axe de zone [001]



d) à 700°C
Hollandite monoclinique + bixbyite



e) à 900°C, mélange hollandite, hausmannite, 202 -
bixbyite



f) à 1000°C; hausmannite proche cubique
centré, axe de zone [-211]

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

Discussion

- Les mêmes remarques que celles réalisées pour le traitement thermique de la manganite et de la pyrolusite peuvent être établies à propos des limitations de la microscopie avec chauffage *in situ*. Il faut être très prudent quant à la distinction des phénomènes, afin de comprendre quelle est l'influence de la température. Effectivement, les effets d'irradiation peuvent renforcer certains effets de la température ou les modifier. Les perturbations observées à haute température sont principalement dues à l'évaporation de la grille en or. D'après les analyses réalisées après refroidissement de la grille, l'or s'est déposé sur les cristaux d'oxyde de manganèse et a pu former des alliages Au-Mn. Nous n'avons pas cherché à les identifier.
- Une certaine porosité est apparue dans le cristal observé. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas d'un chauffage en four. Cette divergence peut s'expliquer par la différence de conditions entre le chauffage *in situ* et le chauffage en four évoqué précédemment (cf. § III.2.2.2) : la solubilité de l'eau plus réduite et l'autodiffusion plus lente sous vide favorise la formation et prolonge la durée de vie des pores, issus de la perte en eau contenue dans les tunnels de la romanéchite. Ceux-ci sont visibles uniquement en chauffage *in situ*, comme dans le cas de la manganite. La température à laquelle apparaissent les pores (500°C), est cohérente avec la diffusion progressive déduite des mesures en ATD et IR.
- La présence de petits domaines de polygonisation à 700°C est cohérente avec les observations réalisées pour la manganite. Dans ce cas, il s'agit d'une coexistence de phases : une phase majoritaire de hollandite et une phase minoritaire de bixbyite.
- La présence de bixbyite, bien que non détectée après chauffage en four, est en accord avec les données de la littérature. Il est probable que les températures choisies pour les chauffages en four n'étaient pas adaptées à l'observation de la formation de cette phase. D'une part, elle est minoritaire et, d'autre part, le domaine de température pour lequel elle existe est réduit. Pourtant, les mesures de variation d'enthalpie et de masse auraient dû être sensibles à une telle réaction.
- Nous avons remarqué que la hollandite se réduisait en hausmannite. Ceci implique une destruction de la structure de type tunnel pour former une structure de type spinelle et une élimination des ions baryum. Nous avons pu constater après chauffage en four que certains cristaux de hollandite s'étaient enrichis en baryum, que certains cristaux d'hausmannite pouvaient contenir un faible pourcentage de baryum et qu'une phase de dioxyde de baryum s'était formée. Or après l'expérience de chauffage *in situ*, l'analyse élémentaire nous indique une nette diminution de la quantité de baryum et aucune phase de type oxyde de baryum ou très enrichie en baryum n'a pu être détectée. Lors

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

du chauffage *in situ*, le cristal évolue vers 900°C en un mélange de hollandite – hausmannite puis en hausmannite seule ce qui implique une perte des ions baryum. Ces ions, dans les conditions particulières de vide de la colonne du microscope, ont pu s'évaporer. Cette hypothèse est cohérente avec celle avancée lors d'une étude sur l'influence du traitement thermique sur une phase de cryptomélane [Vasconcelos *et al.*, 1994]. Dans le cas du chauffage de poudre en four ce phénomène est impossible car l'ion baryum est peu volatil en regard des conditions de température et des cinétiques. Le vide joue alors un rôle essentiel. Une analyse élémentaire réalisée par PIXE en faisceau extrait (donc à l'atmosphère ambiante) sur la poudre de romanéchite avant et après chauffage confirme qu'il existe autant d'ions baryum avant et après le traitement thermique, il n'y a donc pas évaporation significative du baryum dans l'air.

- Les "lignes diffuses" observées sur les cristaux après chauffage en four n'ont pas été mises en évidence lors de l'expérience *in situ*. Ceci doit être dû au choix du cristal initial et surtout à celui de son orientation (axe de zone [001]). L'origine de ces lignes est discutée dans la paragraphe suivant.

III.2.3.3. Problème des "lignes diffuses"

Lors de la description des minéraux naturels de référence, nous avons évoqué la présence de "lignes diffuses" sur certains clichés de diffraction d'électrons. D'après un certain nombre d'études antérieures (cf. § I.3.3), ces lignes sont liées à la périodicité du baryum et des molécules d'eau dans les larges tunnels. Ces "lignes diffuses" ont également été observées lors du traitement thermique de la romanéchite. Bien que celles-ci ne s'observent que selon certaines orientations spécifiques et que leur intensité dépende de la quantité de baryum présent et également de l'orientation, il semble que l'intensité augmente en fonction de la température. Ce phénomène pourrait traduire un enrichissement des ions baryum dans la phase de hollandite lors de sa transformation en hausmannite dépourvu de baryum. Plus les tunnels contiennent de cations, mieux ces derniers sont ordonnés et, donc, plus les lignes sont intenses.

De manière générale, l'intensité des lignes est plus grande que celle des lignes observées sur une hollandite naturelle. Dans le cas de la romanéchite, ces lignes sont moins faciles à mettre en évidence qu'elle soit naturelle ou chauffée.

Pour nous assurer qu'un enrichissement en baryum était possible dans la hollandite au cours du chauffage, nous avons réalisé un enrichissement par voie aqueuse. De la poudre d'oxyde de manganèse a été dispersée dans une solution saturée en bromure de baryum

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

(sous agitation, à température ambiante, 100 mg de poudre dans 100 ml + 1 g de BaBr₂). Différents oxydes ont subi ce traitement : de la hollandite naturelle, de la romanéchte naturelle et de la pyrolusite synthétique. La taille de tunnel de la pyrolusite (2,2 x 2,2 Å) est suffisante pour contenir les ions baryum (253 pm). Après plusieurs jours de synthèse, la poudre a été récupérée, analysée en PIXE et observée au MET.

D'après les résultats PIXE, la hollandite n'a subi aucun enrichissement en ion baryum. Ceci s'explique par le fait que le taux de remplissage initial des tunnels était déjà au maximum (taux = 1). Aucune différence n'a donc été observée en MET.

En ce qui concerne la romanéchte et la pyrolusite, une augmentation de la quantité de baryum par rapport aux phases initiales a été observée. Le taux d'occupation en baryum des tunnels de la romanéchte a ainsi augmenté de 10% (de 0,30 à 0,33). Pour la pyrolusite dépourvue de baryum initialement, le calcul du rapport Ba/Mn indique une valeur de $6,5 \cdot 10^{-2}$ (ce rapport est de 2/5 pour la romanéchte et de 1/8 pour la hollandite). Il faut noter que la présence de l'ion Br⁻ n'a été détectée qu'à l'état de trace (< 300 µg/g), il ne s'agit donc pas d'une précipitation en surface du sel de BaBr₂, ou d'une insertion des deux ions. Cette remarque est également justifiée par les observations faites en MET : d'intenses "lignes diffuses" ont été observées sur les clichés de diffraction d'électrons de la romanéchte et de la pyrolusite enrichies par voie chimique.

Bien que la hollandite naturelle n'ait pas pu être enrichie en baryum par voie aqueuse, l'expérience nous montre qu'un enrichissement est possible pour des oxydes dont le taux de remplissage n'est pas maximal et que même d'étroits tunnels comme ceux de la pyrolusite peuvent contenir des cations. Les "lignes diffuses" observées confirment donc l'hypothèse d'une périodicité des ions baryum dans les tunnels et que leur intensité varie en fonction du taux d'occupation.

Dans le cas de la hollandite obtenue par chauffage, la présence des intenses "lignes diffuses" peut donc constituer un indice mais pas une preuve suffisante de traitement thermique. D'un point de vue expérimental, il semble difficile de pouvoir quantifier l'intensité de ces lignes pour établir un "étalonnage" en fonction de la température.

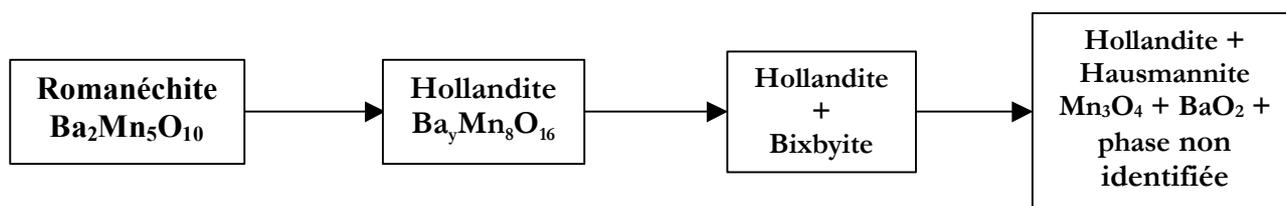
III.2.3.4. Discussion et conclusions

Bilan

A partir de l'ensemble des informations rassemblées grâce aux mesures en ATD, en IR, en DRX et aux observations en MET classique et *in situ*, il est possible de faire un bilan sur

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

l'influence d'un traitement thermique sur les oxydes de manganèse mixtes, telle la romanéchite. Lors du chauffage, la romanéchite se transforme progressivement en hollandite sans modification de la composition chimique et du degré d'oxydation. Cette évolution se produit entre environ 400 et 700°C et entraîne une diminution de la taille des tunnels de (2x3) à (2x2). Ensuite, la hollandite se réduit partiellement en bixbyite avant de former une phase majoritaire d'hausmannite à environ 900°C. A plus haute température, cette phase s'accompagne de hollandite enrichie en baryum, d'une phase d'oxyde de baryum et d'une phase non caractérisée. L'ensemble de ces réactions est résumé ainsi :



Mécanismes

Au cours de cette évolution, un certain nombre de mécanismes entrent en jeu, en particulier celui de la diffusion de l'eau contenue initialement dans les tunnels de la romanéchite.

La romanéchite évolue progressivement avec la température. Nous avons pu constater en DRX et en MET *in situ* que les paramètres structuraux ne subissaient pas de changements brutaux mais continus. Il s'agit donc d'un réarrangement atomique progressif. Pendant la restructuration, l'eau contenue dans les tunnels diffuse lentement en raison de l'encombrement stérique et de la présence des ions baryum. La diffusion conduit à une perte de masse progressive visualisée en ATD et en IR. Les larges tunnels jouent le même rôle que les canaux longitudinaux formés au cours de la déshydratation de la manganite. L'eau étant insoluble dans l'oxyde, elle peut également précipiter sous forme de micropores, avant de s'éliminer totalement de la structure. Ces micropores sont délicats à mettre en évidence car la quantité d'eau mise en jeu est faible et l'autodiffusion entraîne une rapide restructuration de la matière, faisant disparaître ces pores.

A partir de 700°C, la structure en tunnel se rompt laissant ainsi s'échapper les cations contenus dans la hollandite formée pour former une phase de bixbyite puis d'hausmannite. L'ensemble de ces phases coexiste dans un même cristal. De petits domaines de polygonisation orientés sont ainsi créés dont la taille augmente en fonction de la température. Globalement, le cristal garde sa morphologie et sa diffraction est caractéristique d'un monocristal jusqu'à 900°C. Au-delà, un chauffage prolongé conduit à

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

une modification de la morphologie par diffusion de surface. La minimisation de l'énergie de surface induit un arrondissement des bords des cristaux aciculaires et à la formation de cristaux hexagonaux d'hausmannite, il s'agit alors d'une recristallisation.

En formant l'hausmannite, la hollandite peut s'enrichir en cations mais ceux-ci peuvent aussi former une phase secondaire comme l'oxyde de baryum dans des conditions de chauffage en four.

Distinction entre une hollandite naturelle et une hollandite obtenue par chauffage

L'évolution de la romanéchite au cours de la montée en température est désormais connue, mais afin de répondre à notre problématique concernant le chauffage des pigments noirs préhistoriques, il est important de savoir comment distinguer une phase naturelle d'une phase obtenue par chauffage. Un certain nombre de critères peuvent être pris en compte comme les stigmates morphologiques, les mélanges de phase, la composition chimique, la teneur en eau ou encore la présence de "lignes diffuses" sur les diffractions d'électrons. Nous allons discuter de la validité de l'ensemble de ces critères.

1. En ce qui concerne les stigmates morphologiques, l'observation des cristaux de hollandite obtenus par chauffage n'a pas mis en évidence de pores comme dans le cas de la bixbyite formée à partir de manganite ou pyrolusite dans les mêmes gammes de température. Ceci s'explique par le fait que la hollandite n'est pas formée suite à une déshydratation ou à une réduction pouvant créer une porosité. Il n'existe donc pas de stigmate morphologique permettant de distinguer une hollandite naturelle d'une hollandite chauffée, sauf dans le cas d'un chauffage à plus haute température ou pendant plusieurs heures. Ce traitement conduit à la formation de cristaux d'aspect recristallisé avec des bords arrondis. Peut-on espérer trouver de telles caractéristiques dans des échantillons archéologiques ? Les températures atteintes dans un foyer préhistorique sont-elles suffisantes ?
2. Au cours du chauffage, la romanéchite évolue progressivement en hollandite, ce qui implique un mélange de ces deux phases. La hollandite formée est alors peu cristalline comme l'a montré la DRX. La présence d'une phase quasi-amorphe peut ainsi être un indice d'un traitement thermique supérieur à 450°C. Au-delà de 600°C, la hollandite s'accompagne d'une phase d'hausmannite et à partir de 900°C, s'ajoute une phase de dioxyde de baryum. Ces mélanges pourraient être des critères pour connaître la température d'un traitement thermique éventuel. Il faut cependant être prudent car la plupart d'entre eux existent à l'état naturel.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

3. La composition chimique de la hollandite obtenue par chauffage diffère d'une hollandite naturelle. Comme nous l'avons déjà signalé, les quantités de baryum et d'eau ne sont pas stœchiométriques et dépendent de l'origine du minéral. La phase de hollandite $Ba_yMn_8O_{16}$ issue de la transformation structurale de la romanéchite contiendra la même quantité de baryum que la phase initiale ($Ba_2Mn_5O_{10}$). La taille des tunnels étant plus petite, on aura un enrichissement en baryum par rapport à une hollandite naturelle. En effet, pour une hollandite naturelle ($y=1$), le rapport Mn/Ba est au maximum de 8 (valeur théorique par rapport au taux d'occupation maximal pour $Ba_yMn_8O_{16}$). Alors, que pour une hollandite obtenue par chauffage ($y=3,2$), le rapport est au maximum de 2,5 (celui de la romanéchite de départ). Même s'il existe une diffusion des molécules d'eau le long des tunnels pendant le chauffage puis évaporation, le baryum doit être retenu dans la structure par des forces électrostatiques. On peut donc supposer qu'une hollandite riche en baryum peut être issue d'un traitement thermique, mais ceci ne constitue pas une preuve suffisante.
4. La hollandite naturelle et sa famille isostructurale peuvent contenir dans leurs tunnels des cations de nature très variable comme le fer, le plomb, le potassium, et (entre autres) le sodium. Ces cations ne sont pourtant pas présents dans les tunnels de la romanéchite. Donc la hollandite obtenue par chauffage d'une romanéchite ne peut pas contenir une grande variété de cations. On peut donc affirmer, dans le cas de l'identification d'une hollandite contenant du Fe, Pb, K, Na, ... qu'il s'agit d'une phase naturelle.
5. La romanéchite contient initialement une certaine quantité d'eau, très variable selon les gisements. L'eau diffuse et s'élimine au cours du chauffage, donc la hollandite formée est dépourvue d'eau. La présence ou l'absence d'eau pourrait nous permettre de faire la distinction entre une hollandite naturelle et une hollandite chauffée ou obtenue par chauffage de la romanéchite. Cependant, il est probable qu'une hollandite obtenue par chauffage puisse se réhydrater partiellement au cours du temps dans un environnement humide comme dans les grottes. Même si la spectroscopie IR permet de faire la distinction entre les molécules d'eau contenues dans les tunnels et l'eau d'adsorption, ce critère de distinction ne semble pas valable. Bien que l'absence d'eau puisse être un indice de chauffe, elle ne constitue en aucun cas une preuve.
6. Enfin, nous avons déjà évoqué la présence de "lignes diffuses" sur les clichés de diffraction électronique et de l'augmentation de l'intensité de celle-ci au cours du chauffage. Pour résumer, la présence de celles-ci peut être un indice de chauffe mais en aucun cas une preuve.

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

III.2.3.5. Comparaison avec le comportement des oxydes simples

Nous avons pu remarquer au cours des expériences de traitement thermique qu'il existait un certain nombre de différences de comportement entre les oxydes de manganèse simples et les oxydes mixtes. Pourtant, leur structure ne diffère que par la taille des tunnels, stabilisés pour les plus larges, par la présence de cations et de molécules d'eau. Cette simple différence n'est pas négligeable et influe fortement le comportement lors du chauffage. Voici la liste de ces divergences :

1. Le chauffage de la romanéchite ne conduit pas à une modification de composition chimique en comparaison avec les phases de manganite, pyrolusite et bixbyite, pour lesquelles la stœchiométrie et la structure évoluent de manière radicale.
2. La diffusion de l'eau lors de la déshydratation est limitée dans le cas des oxydes mixtes. L'eau s'évacue par les tunnels remplis par des cations stabilisés par l'encombrement stérique et l'électroneutralité, ce qui ralentit l'élimination. Au contraire, pour les oxydes simples, des canaux longitudinaux se forment, facilitant l'élimination. Cette différence a été particulièrement mise en évidence lors des mesures de perte de masse et des mesures en IR.
3. Aucune phase intermédiaire avec une structure définie n'apparaît lors de la transformation de la romanéchite en hollandite, comme la phase Mn_5O_8 qui se forme pour les oxydes simples. Les paramètres de maille évoluent progressivement sans former de phase indépendante.
4. La formation de micropores, observée lors de la perte en eau de la romanéchite, pourrait être comparée à la formation de canaux longitudinaux dans la manganite, bien que ceux-ci apparaissent de manière moins systématique.
5. L'étape de formation de pores dans la bixbyite n'a aucun équivalent pour les oxydes mixtes. Pourtant, le manganèse subit une réduction dans les deux types d'oxydes. La phase de bixbyite n'est qu'une phase minoritaire associée à la hollandite, alors qu'elle est majoritaire lors de la réduction de la pyrolusite.
6. On observe une rupture de la structure tunnel dans les deux cas, lors de la formation de la bixbyite et de l'hausmannite. Pourtant, dans le cas des oxydes mixtes, la hollandite avec sa structure en tunnel (2x3) persiste à haute température, stabilisée par la présence de cations (Ba).

III. Traitement thermique des oxydes de manganèse

7. A haute température (supérieur à 900°C), les oxydes mixtes conduisent à la formation d'un mélange complexe de phases alors qu'une unique phase d'hausmannite est formée lors du chauffage d'oxyde simple.

Malgré ces différences, il existe également des points communs, particulièrement pour les phénomènes d'autodiffusion. En effet, l'autodiffusion conduit dans tous les cas à une restructuration de la morphologie, à haute température afin de minimiser l'énergie de surface. Le phénomène de polygonisation a été mis en évidence pour les deux types d'oxyde, il en est de même pour la formation de polycristaux.

Le comportement de ces deux types d'oxyde de manganèse sous l'influence d'un traitement thermique a été étudié du point de vue chimique, morphologique et structural. Nous avons identifié un certain nombre d'indices permettant de différencier un oxyde naturel et un oxyde obtenu par chauffage. L'ensemble des critères permettant de faire cette distinction sera donné lors de la description du protocole d'analyse des échantillons archéologiques. Cette description doit être complétée par une approche expérimentale cherchant en particulier à comprendre pourquoi les hommes préhistoriques ont pu avoir recourt à un tel traitement. La réalisation de matière picturale noire permettra également de reconstituer les étapes de la conception de la peinture et de tester la validité de certaines hypothèses.

La distinction entre phases naturelles et phases obtenues par chauffage sera réalisée sur les prélèvements de matière picturale préhistorique. Ainsi, il sera possible de répondre à l'interrogation des archéologues concernant le chauffage des pigments noirs.

Quatrième partie : Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

IV. Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

L'étude des matériaux du patrimoine consiste dans un premier temps à connaître la nature du matériau puis à identifier les traces donnant des réponses aux interrogations des archéologues. Ces traces peuvent être des stigmates ou des témoins de divers événements, il peut s'agir d'éléments chimiques (seuls ou associés) ou des caractéristiques visuelles.

Les traces peuvent dépendre de l'origine des constituants, ou provenir d'une dégradation naturelle, d'une pollution, elles peuvent aussi être dues à la transformation volontaire par l'homme. Elles sont alors la mémoire de l'action de l'homme sur la matière.

L'observation et l'analyse de prélèvements permettent de détecter les traces pour remonter à la chaîne opératoire ayant permis la réalisation de la matière picturale.

La première étape de la chaîne opératoire concerne l'approvisionnement des minéraux. Nous allons tenter de déceler s'il existe des traces géologiques permettant de remonter à une source potentielle de minerais.

La seconde étape concerne la préparation de la matière picturale, proprement dite. Nous allons voir s'il est possible de distinguer un pigment brut d'une préparation intentionnelle. Après avoir étudié le comportement des oxydes de manganèse au cours d'un traitement thermique, un protocole d'identification de pigment chauffé pourra être établi. L'expérimentation permettra également de comprendre l'intérêt d'un tel traitement en comparant les propriétés des pigments avant et après chauffage. L'application de la matière picturale est également prise en compte lors de l'expérimentation, permettant de tester la pouvoir colorant et couvrant.

Un protocole d'analyse a été appliqué à l'étude de divers prélèvements de peinture et de blocs colorants de différents sites archéologiques pour répondre aux problématiques propres de ces sites et pour accroître les connaissances générales sur les pigments noirs. Les différents prélèvements proviennent du site de Lascaux (Dordogne, Magdalénien), de ses peintures pariétales et des blocs de colorants trouvés en fouille, du site d'Ekain (Pays basque espagnol, Magdalénien), de la grotte de Labastide (Hautes-Pyrénées, Magdalénien), de la grotte de Gargas (Hautes-Pyrénées, Magdalénien) et enfin du site de Combe Saunière (Sarliac-sur l'Isle, Dordogne, du Moustérien au Magdalénien) (Figure IV.53). Les résultats obtenus permettent d'avoir un aperçu assez large sur l'utilisation de la matière picturale noire au Paléolithique supérieur.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

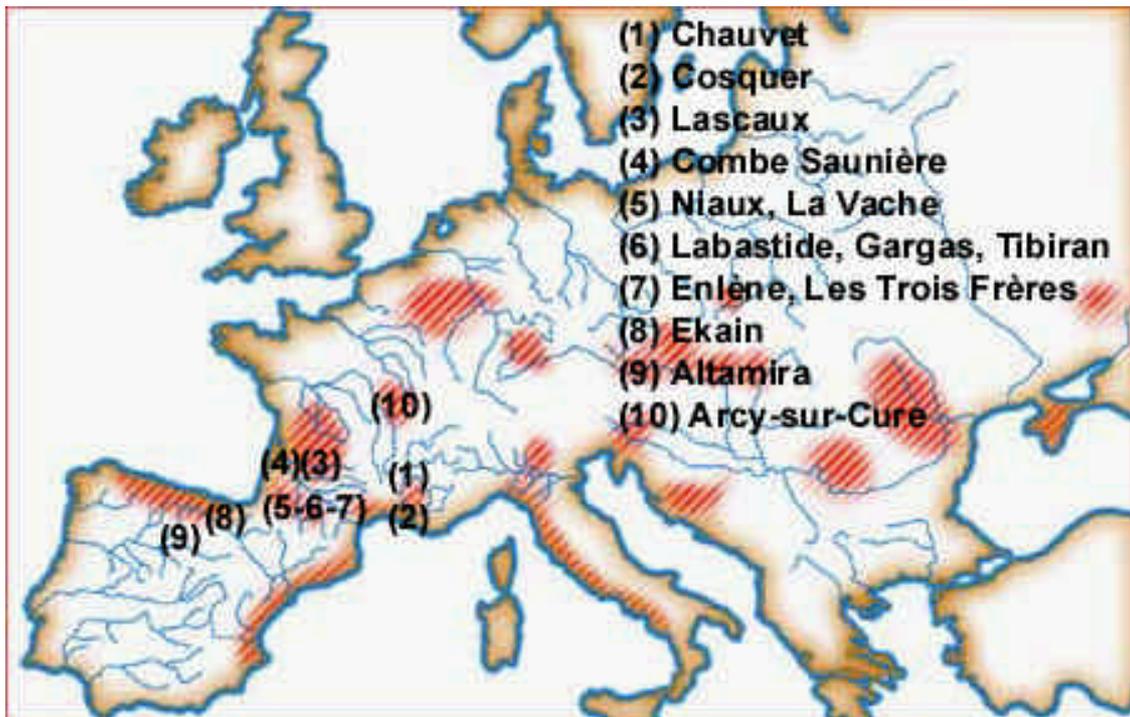


Figure IV.53 : Localisation géographique des sites étudiés (3-4-6-8) et autres sites majeurs.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

IV.1. Protocole de caractérisation

IV.1.1. Identification de la provenance par l'étude des traces

IV.1.1.1. Problématique archéologique

L'origine géologique d'un matériau est l'une des questions posées par les archéologues. Rechercher des relations éventuelles entre les gîtes minéraux et les matériaux archéologiques permet de comprendre la relation existant entre la matière et l'homme, ses habitudes de déplacement et/ ou de commerce. Quelles étaient les liaisons entre les sites d'habitat et les sites d'extraction ?

Les matières colorantes sont très répandues dans la nature. Les oxydes de manganèse et les oxydes de fer sont présents dans des gîtes d'altération à l'intérieur des grottes calcaires, ainsi qu'à l'extérieur, comme nous l'avons précisé dans le paragraphe I.4 (géologie et formation). Pour rechercher la localisation des sites d'extraction, nous disposons des données d'exploitations minières industrielles du 19^{ème} et 20^{ème} siècles (mais aussi celles des Romains, du Moyen Age, etc.), bien qu'elles aient pu bouleverser les gîtes exploités par les Préhistoriques et qu'il faille reconsidérer la configuration de l'espace à la période glaciaire. En particulier, la région du Périgord a été, depuis le 16^{ème} siècle, un centre important pour l'extraction du manganèse, jusqu'au début du siècle dernier [Aujoulat, 2002].

Une première identification de gîtes de minerais a été réalisée en Ariège [Couraud, 1978] et en Dordogne autour de Lascaux (Figure IV.54) [Couraud *et al.*, 1979 ; Vouvé *et al.*, 1992]. Mais l'étude minéralogique et chimique de ces gîtes n'a jamais été réalisée.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

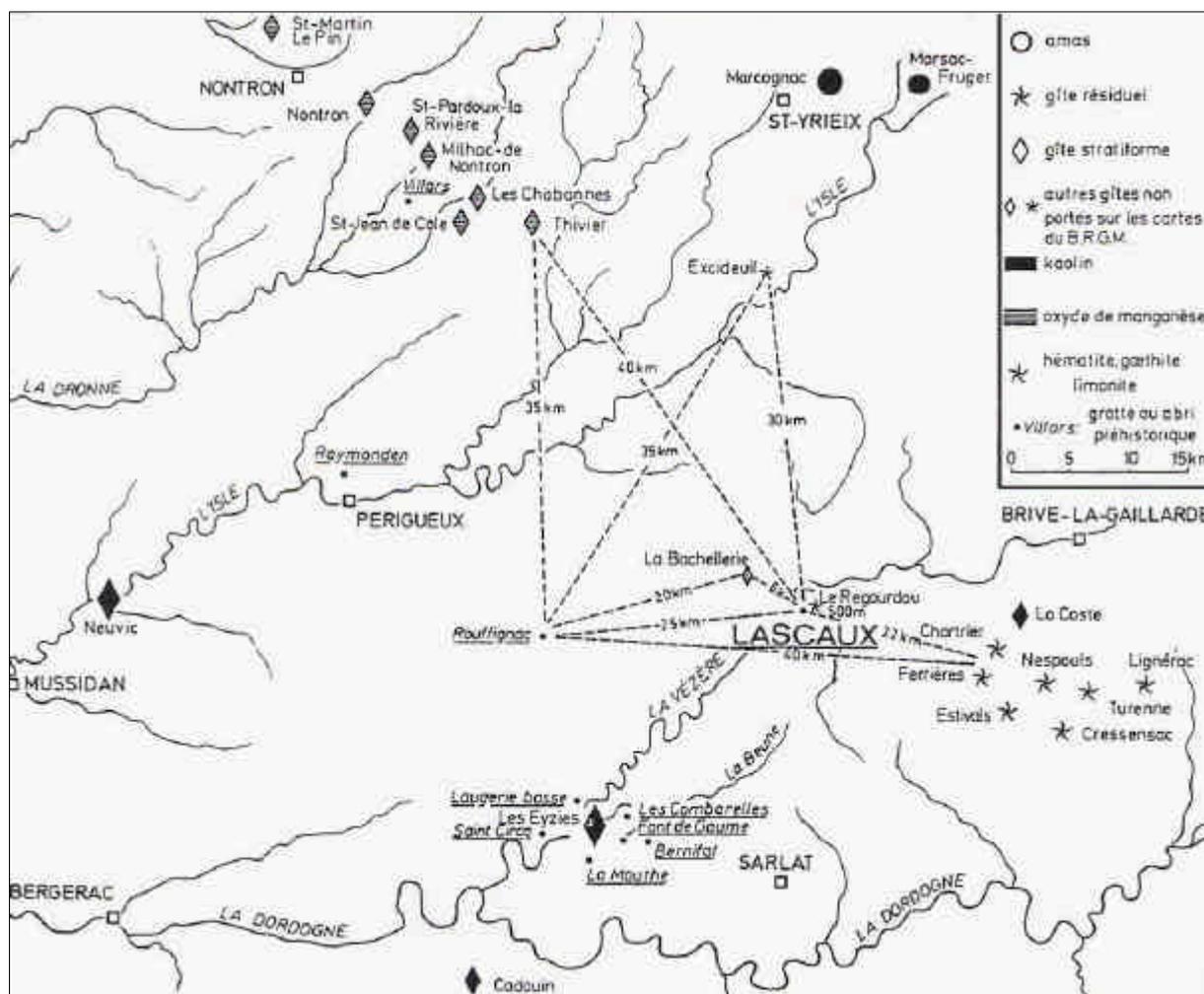


Figure IV.54 : Carte de répartition des gîtes de colorants autour de Lascaux et Rouffignac (Couraud, 1979, p.32).

Quelques études utilisant la présence d'éléments-traces ont précédemment été réalisées sur les ocres¹⁰, l'oxyde de fer et d'autres types de minéraux (obsidienne, silex) [Menu *et al.*, 1992 ; Pomiès *et al.*, 2000]. En Australie, les ocres et l'hématite trouvés dans les niveaux archéologiques datant de 40 000 à 60 000 ans ont fait l'objet d'analyses [Collectif, 2001]. Ces études n'ont pas réellement permis de déterminer la provenance précise des minéraux retrouvés en contexte archéologique. Dans certaines régions d'Europe, la présence de coquillages attestée dans des régions éloignées des côtes et celle de silex dans des régions dépourvues de ce minéral suggère un probable échange ou de longs déplacements. Des comportements similaires peuvent être envisagés à propos des pigments.

¹⁰ Ocre : argile riche en oxyde de fer, lui conférant sa couleur rouge, dans le cas d'ocre brune, il s'agit d'un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

Bien que les méthodologies de traçage par éléments-traces soient délicates à entreprendre et requièrent une réelle connaissance de la géochimie de l'élément, des paragenèses minéralogiques associées et des différentes phases géodynamiques que le gisement a subies depuis sa formation, nous avons, dans notre étude, cherché à savoir si la présence de certains éléments chimiques pouvait nous permettre de remonter à une source potentielle d'approvisionnement. L'utilisation de la méthode PIXE (proton-induced X-ray emission) permet de connaître la composition chimique en éléments majeurs, mineurs et plus spécifiquement des traces des matériaux étudiés (technique détaillée dans le paragraphe II.3.2). Les analyses ont été réalisées sur différents minéraux de référence, de provenance très variable et sur des échantillons archéologiques afin d'en déterminer les éléments chimiques caractéristiques.

Nous présenterons les caractéristiques de quelques minéraux soigneusement sélectionnés.

IV.1.1.2. L'identification des traces dans les minéraux de référence

Dans le but d'identifier les éléments chimiques pouvant être traceurs d'un gisement ou caractéristiques d'un type de minéral, nous avons analysé par PIXE nos 11 échantillons de référence. Des comparaisons sont effectuées entre 3 pyrolusites de provenances différentes : Sinä , Mexique et Tarn (Tableau IV.17), entre 4 manganites : Allemagne, Michigan et Ontario (Tableau IV.18) et entre 3 romanéchites : Romanèche et Suquet, Saint Martin et Grolet en Dordogne (Tableau IV.19).

a) Généralités

Sur l'ensemble des mesures PIXE réalisées sur ces différents minéraux, on s'aperçoit que chacun des minéraux étudiés de même nature possède une signature en éléments-traces différente selon leur provenance. Il semble donc que la présence de certains éléments chimiques et leur teneur soient assez caractéristiques d'un site. Pour étudier de manière précise un site, il est important de s'assurer de l'homogénéité de la répartition des éléments.

D'une phase à une autre, la comparaison de la composition chimique est possible mais on remarque qu'il n'existe pas d'élément-trace spécifique d'un type d'oxyde de manganèse.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

b) Les éléments non caractéristiques

Les tableaux suivants (IV.1, IV.2 et IV.3) présentent uniquement la composition en éléments mineurs et traces associés à l'oxyde. Un certain nombre d'éléments chimiques n'est pas présenté car leur présence ne dépend pas de la nature de l'oxyde de manganèse, il s'agit d'éléments récurrents et dont la proportion ne peut apporter de renseignement sur le gisement. Parmi eux on retrouve des éléments classiquement majeurs dans la croûte terrestre comme l'aluminium, le silicium, le calcium, le potassium, le magnésium, le fer et le sodium pouvant provenir de minéraux constitutifs de roches endogènes ou exogènes communes couramment en mélange avec les oxydes de manganèse tels les argiles chargées en K, Fe, Mg, la calcite et le quartz. Le baryum, caractéristique de la composition chimique d'une famille d'oxydes de manganèse, n'est pas présenté dans les tableaux. La teneur en titane figurée dans les tableaux n'est pas vraiment caractéristique car elle correspond à la présence d'oxyde de titane (rutil ou anatase) très fréquent en mélange avec les oxydes de fer comme avec les oxydes de manganèse. De même le chlore ne présente aucune spécificité.

c) Les éléments fréquents

Ainsi pour l'ensemble des phases étudiées, on observe la présence récurrente de certains éléments comme les métaux de transition Co, Zn, Cu et Ni, éléments de transition typiques de formation hydrothermale de température variées (chaudes : nickel/cobalt à moyenne : cuivre/zinc) auxquels le manganèse s'associe. Mais il se peut aussi que ces éléments s'absorbent sur les oxyhydroxydes de Mn en lessivage tardif. C'est leur spéciation dans les phases de Mn (par méthode EXAFS, par exemple) qui pourrait nous renseigner sur leur origine : inclusions de minéraux primaires (genre sulfures) ou absorption/co-précipitation en conditions exogènes (phases oxydes peu organisées d'un point de vue structural).

La présence de plomb est également fréquente. Les quantités de plomb atteignent 2,5% pour la pyrolusite du Mexique et seulement 229 µg/g pour la manganite de l'Ontario. Dans la coronadite, phase isostructurale de la hollandite, le plomb, élément majoritaire, est contenu dans les tunnels (2x2). Il est également fréquent de trouver du Pb dans les phases de hollandite. Mais les proportions très variables de Pb dans les phases de manganite et pyrolusite suggèrent que sa présence est plutôt caractéristique du gisement.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

On retrouve également fréquemment des éléments tels que le vanadium, le phosphore, l'argent, le soufre, le strontium, le chrome, le rubidium ainsi que l'arsenic. Leur proportion est variable d'une origine à l'autre, mais il semble difficile de considérer l'absence ou la présence d'un de ces éléments comme spécifique d'un gisement. Les proportions de chacun de ces éléments constituent une sorte "d'empreinte digitale" de la zone spécifique du gisement ou l'échantillon a été trouvé, en raison des paragenèses qui, dans certains cas, sont extrêmement variables au sein d'un même gisement (souvent constitués d'amas d'origines très différentes comme aux Malines dans le Gard ou Salsigne dans l'Aude).

La présence d'argon est quasi-systématique. Les mesures étant réalisées en faisceau extrait avec un flux d'hélium, la présence d'argon pourrait s'expliquer par les impuretés contenues dans le flux d'hélium. Mais dans ce cas, la quantité détectée aurait dû être constante, ce qui n'est pas le cas. L'argon est donc bien contenu dans les différents minéraux. L'argon provient plutôt de la dégénérescence du potassium et sa présence a été utilisée pour des datations par la méthode $40\text{K}-40\text{Ar}$ et $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ pour connaître l'âge de la formation de ces minéraux [Vasconcelos *et al.*, 1992].

d) Les éléments plus rares

En observant attentivement les quantités et la présence de certains éléments, on s'aperçoit que certains d'entre eux sont présents dans de très faibles quantités (quelques dizaines de $\mu\text{g}/\text{g}$) et semblent assez spécifiques. Il s'agit de l'Y, l'U, le Br, le Mo et le Zr. De tels éléments chimiques peuvent être considérés comme des marqueurs géologiques. La présence de Y et Mo traduit une origine endogène forte car ces éléments ne font pas partie des cycles exogènes. La présence de Br est plutôt d'origine sédimentaire (liée aux gisements exogènes de sel de type évaporites¹¹). En ce qui concerne l'U, son origine dépend du degré d'oxydation de celui-ci ($4+$ = endogène/exogène : $6+$ = exogène uniquement).

¹¹ Ce sont des roches qui se sont formées par une évaporation intense de l'eau de mer. Ces roches se forment présentement en bordure du Golfe persique et de la mer Rouge.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

Pyrolusite	15 P K	16 S K	17 Cl K	18 Ar K	22 Ti K	23 V K	24 Cr K	27 Co K	28 Ni K	29 Cu K
Sinä	333,2	2110,2	685,6	62,7	0,0	154,5	1382,3	18,2	228,6	181,2
Mexique	144,6	238,4	87,9	48,3	79,3	867,6	1959,4	148,6	61,8	1231,6
Tarn	137,5	1092,0	44,6	92,4	48,8	54,9	1796,3	247,0	174,9	2163,9

Pyrolusite	30 Zn K	33 As K	35 Br K	38 Sr K	39 Y K	48 Cd LA	56 Ba K	82 Pb LA	92 U LA
Sinä	1060,8	57,3	11,2	432,9	4,4	138,4	8035,8	30,1	39,5
Mexique	216,1	284,6	0,0	130,7	49,7	158,4	1609,2	25266,8	34,5
Tarn	71,0	10,2	14,6	70,7	9,2	117,6	1307,4	13,8	4,4

Tableau IV.17 : Eléments-traces présents dans les différents échantillons de pyrolusite ($\mu\text{g/g}$) (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).

Manganite	15 P K	16 S K	17 Cl K	18 Ar K	22 Ti K	23 V K	24 Cr K	27 Co K	28 Ni K	29 Cu K	30 Zn K	31 Ga K
Ontario	268,7	100,9	928,5	11,8	19,2	29,3	1410,1	50,4	744,2	56,1	73,2	13,8
Allemagne	71,7	68,1	67,6	78,5	6,0	64,6	1550,8	71,4	36,1	225,6	31,1	21,7
Michigan	482,3	32,1	464,0	153,6	110,6	86,4	1622,8	38,5	191,1	229,6	118,3	25,4
Michigan	331,3	48,8	638,4	44,0	22,8	68,7	1276,7	6,8	43,6	92,5	37,8	6,2

Manganite	33 As K	35 Br K	38 Sr K	39 Y K	40 Zr K	42 Mo K	47 Ag K	48 Cd LA	56 Ba K	82 Pb MA	92 U LA
Ontario	58,8	2,8	9,0	19,8	9,1	27,6	2,4	130,4	0,0	223,9	13,1
Allemagne	9,3	2,2	1,4	6,7	2,8	3,6	6,1	35,2	79,9	68,2	11,0
Michigan	54,9	11,0	94,7	16,9	2,9	121,5	17,7	321,4	844,0	61,1	17,3
Michigan	64,5	2,6	97,1	6,8	0,0	34,3	1,3	94,5	868,5	66,6	12,4

Tableau IV.18 : Eléments-traces présents dans les différents échantillons de manganite ($\mu\text{g/g}$) (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

<i>Romanéchite</i>	15 P K	16 S K	17 Cl K	18 Ar K	22 Ti K	23 V K	24 Cr K	27 Co K	28 Ni K
Romanèche	0,0	1345,3	41,0	84,3	0,0	2546,2	0,0	2243,4	199,5
St Martin	855,1	372,0	202,5	0,0	0,0	0,0	1367,9	0,0	749,6
Suquet	0,0	233,5	116,3	95,5	0,0	106,9	652,3	511,1	203,3
Grolet	87,6	262,8	53,5	20,8	2505,1	70,5	1647,7	0,0	639,8

<i>Romanéchite</i>	29 Cu K	30 Zn K	33 As K	37 Rb K	38 Sr K	39 Y K	47 Cd K	82 Pb LA	92 U LA
Romanèche	119,5	593,5	0,0	87,4	4324,2	11,5	0,0	769,0	0,0
St Martin	521,5	4904,4	36,0	32,2	5775,1	35,6	276,4	327,3	175,2
Suquet	54,8	1066,7	161,4	19,6	1206,9	88,5	0,0	347,4	20,0
Grolet	0,0	0,0	32,7	199,0	3252,7	857,3	0,0	17,1	1,9

Tableau IV.19 : Eléments-traces présents dans les différents échantillons de romanéchite ($\mu\text{g/g}$) (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

IV.1.1.3. Les gisements des environs de Lascaux

Les prospections menées par Norbert Aujoulat dans les environs de Lascaux pour identifier des sources potentielles de pigment l'ont conduit sur trois sites. Ces gisements sont localisés sur la carte de la Figure IV.55 et sont désignés par le nom du lieu-dit ou de la commune à laquelle ils appartiennent : **Pech de Bord**, **le Theil** et **la Pagésie**.

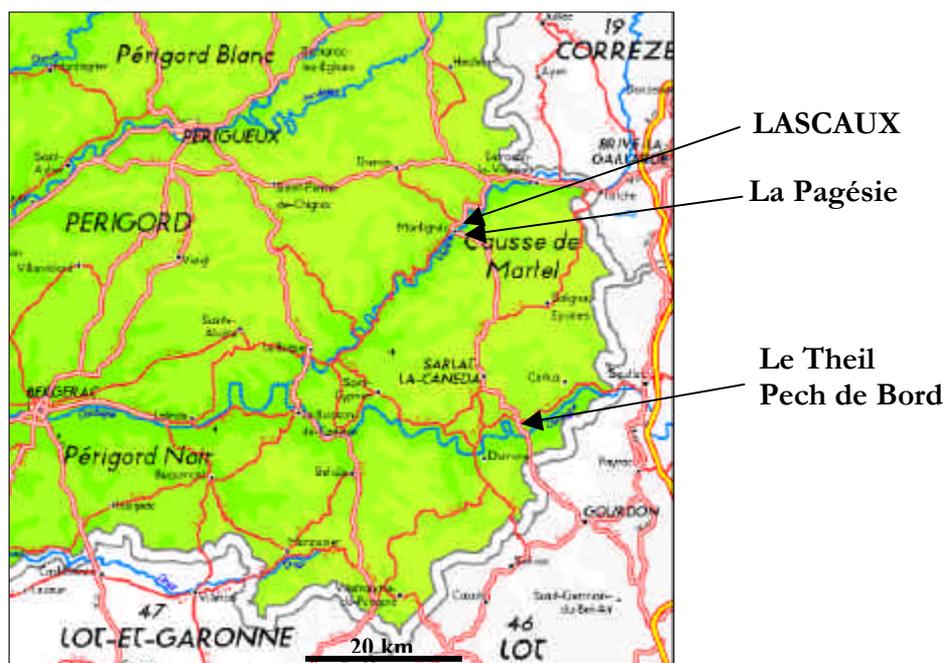


Figure IV.55 : Carte de la région de la vallée de la Vézère et de la vallée des Beunes avec la localisation des différents gisements (Pech de Bord, le Theil, la Pagésie).

Le Theil et Pech de Bord se situent tous deux dans la vallée des Beunes, dans la commune de Montfort. Ce sont deux gisements anciennement exploités par les industriels à la fin du XIX^{ème}, début XX^{ème}.

De l'exploitation du **Pech de Bord**, il ne reste qu'un monticule laissé au milieu de la forêt et maintenant recouvert de végétation. L'environnement de ce minerai extrait ne correspond donc pas à son contexte géologique initial. Mais on peut identifier un karst¹² profond.

Dans le cas du **Theil**, il s'agit d'une diaclase mise au jour sur plusieurs mètres de long et d'une profondeur d'environ 2 m. Tout l'oxyde de manganèse a été extrait et il ne reste plus que quelques concrétions dures cristallisées contenant beaucoup de calcite ou de l'oxyde plus tendre

¹² karst : ensemble de formes de relief lié à l'action particulière de l'eau sur des roches calcaires, ces dernières faisant l'objet d'un processus de dissolution chimique.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

sous une couche argileuse. C'est une couche d'oxyde de manganèse de surface dans un milieu karstique.

Le gisement de la **Pagésie**, qui se situe à proximité de Montignac, est à 1,5 km à l'ouest de la colline de la grotte de Lascaux, sur la rive droite de la Vézère. Il se présente sous forme d'une petite cavité (40 x 40 cm) facilement accessible en milieu karstique.



Figure IV.56 : Photographies des gisements a) de la Pagésie, Dordogne, vallée de la Vézère, b) du Theil, vallée des Beunes © CNP, Aujoulat N.

Les matériaux récoltés ont été analysés par diffraction des rayons X, MEB, MET et PIXE (ces analyses ont fait l'objet d'un rapport interne C2RMF).

De manière générale, ces matériaux contiennent une faible teneur en oxyde de manganèse qui suffit à leur conférer une intense couleur noire et un bon pouvoir colorant. Par contre, les propriétés mécaniques de ces matériaux sont liées à celles de la calcite ou du quartz, phases majoritaires.

Nous avons cherché à savoir si certains éléments chimiques présents à l'état de traces pouvaient être considérés comme des traceurs géologiques nous permettant de faire un lien avec les pigments noirs de Lascaux.

L'analyse a été réalisée en différents points sur chacun des minéraux afin de s'affranchir de l'hétérogénéité de ceux-ci. Les teneurs en éléments majeurs et mineurs sont rassemblées dans le Tableau IV.21 et la moyenne des éléments-traces pour les différents points de mesure apparaît dans le Tableau IV.20.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

a) Nature des matériaux

Les blocs noirs ramassés dans le gisement de La Pagésie sont constitués principalement d'une phase de quartz, de calcite, de goethite, de romanéchine et d'une phase minoritaire pyrolusite.

Concernant les blocs du Theil, la phase majoritaire est constituée de quartz et de calcite et l'oxyde de manganèse très minoritaire est une phase de romanéchine.

Le gisement du Pech de Bord est plus riche en oxyde de manganèse principalement sous forme de romanéchine, mais on note aussi la présence de pyrolusite avec un peu de calcite et du quartz.

b) Homogénéité des matériaux

L'homogénéité des matériaux est testée en réalisant plusieurs points de mesures PIXE, sur le même bloc et sur des blocs différents. Le Tableau IV.20 nous montre que la composition chimique des éléments majeurs peut varier considérablement d'un point à un autre, même si les proportions relatives sont à peu près conservées. Cette hétérogénéité reflète la répartition des phases les unes par rapport aux autres, déjà visualisée sur des coupes observées à la loupe binoculaire ainsi qu'au MEB. Certaines zones contiennent davantage d'argile ou de calcite que d'autres. La combinaison de certaines de ces phases peut renseigner sur les conditions géologiques, comme l'association argile, quartz et calcite indique un gisement sédimentaire dont le karst.

En réalisant un certain nombre de points de mesure et en réalisant la moyenne de ceux-ci, on peut avoir une bonne approximation de la composition chimique générale.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

Le Theil	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	19 K	20 Ca	25 Mn	26 Fe	56 Ba
	891,7	1363,5	0,0	554,0	0,0	595642,9	81419,9	673,4	26253,3
	1173,2	1659,5	252,7	1551,9	0,0	480853,5	161757,1	3725,2	49588,5
	944,6	1613,3	0,0	2889,5	0,0	580452,1	88915,7	1669,7	28837,1
	0,0	0,0	1107,5	1219,5	0,0	612889,9	64633,0	1561,7	24503,6
	0,0	355,8	0,0	3950,8	0,0	608924,4	68761,2	1125,5	22868,7
	1755,5	2074,5	0,0	735,7	0,0	550253,8	110516,2	0,0	39332,8
	0,0	878,6	0,0	1134,9	0,0	538091,4	120408,0	1887,9	41941,2
	0,0	829,7	408,6	0,0	0,0	526073,1	124340,5	1323,6	53744,0
	0,0	1726,7	944,0	540,9	0,0	529057,0	120667,4	2038,7	49789,0
Moyenne	529,4	1166,8	301,4	1397,5	0	558026,5	104602,1	1556,2	37428,7
Pech									
	1924,7	918,5	3047,9	5827,6	0,0	309927,5	267659,5	1598,3	101608,8
	1588,8	311,4	5211,5	5137,5	116,3	364808,0	232963,9	2592,5	80984,8
	1243,0	578,4	10810,6	17790,1	433,5	372090,4	200390,6	7291,1	77307,7
	0,0	0,0	13390,5	94521,3	834,7	327721,1	149186,7	7373,8	55587,4
	0,0	0,0	34726,7	68341,0	2181,4	263019,4	194819,4	12442,8	74525,2
	0,0	0,0	18130,5	70159,0	1262,7	367289,6	142358,3	9612,2	50752,4
	0,0	503,5	8833,3	10905,1	693,9	286161,6	270275,3	4083,1	107132,0
	0,0	385,7	19031,8	47795,9	2244,8	457043,4	92491,5	21468,3	33768,3
	0,0	567,6	52488,1	64209,9	4042,9	329629,4	129002,5	25343,7	44890,7
Moyenne	528,5	362,8	18407,9	42743,0	1312,2	341965,6	186572,0	10200,6	69617,5
La Pagésic									
	0,0	2293,4	14431,1	43534,9	1674,6	385233,8	137317,3	51210,5	36196,2
	0,0	1569,6	10052,2	42696,6	707,3	438326,7	87860,6	73528,5	21893,0
	0,0	1793,9	12256,0	52547,8	890,7	400519,3	114791,0	56529,1	29490,1
Moyenne	0,0	1885,6	12246,4	46259,8	1090,9	408026,6	113323,0	60422,7	29193,1

Tableau IV.20 : Eléments majeurs et mineurs (en µg/g) composant le bloc provenant du Theil, du Pech et de la Pagésic.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

	15 P K	16 S K	17 Cl K	18 Ar K	22 Ti K	23 V K	24 Cr K	27 Co K	28 Ni K	29 Cu K	30 Zn K
Le Theil	0,0	362,9	286,2	143,7	0,0	756,5	336,7	456,4	167,3	90,4	264,0
Pech	243,4	48,8	250,8	63,2	1048,4	1066,9	485,3	0,0	145,0	176,8	202,1
La Pagésie	0,0	0,0	163,1	112,4	870,0	870,0	458,9	0,0	192,5	65,6	106,4

	33 As K	37 Rb K	38 Sr K	39 Y K	40 Zr K	42 Mo K	48 Cd LA
Le Theil	11,6	0,0	62,7	0,0	8,8	32,0	756,3
Pech	74,9	27,5	128,1	17,7	17,5	52,1	9,4
La Pagésie	238,6	10,7	545,9	3,0	0,0	10,2	7,9

Tableau IV.21 : Eléments-traces (en µg/g) composant le bloc provenant du Theil, du Pech et de la Pagésie (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).

Lascaux	15 P K	16 S K	17 Cl K	18 Ar K	22 Ti K	23 V K	24 Cr K	27 Co K	28 Ni K	29 Cu K	30 Zn K
glas58	0,0	0,0	106,5	59,3	895,4	85,5	101,3	126,6	28,2	20,6	120,2
glas65	37,6	493,3	1062,3	40,7	1883,8	383,7	437,7	353,6	88,9	56,6	145,7
bloc 8	559,4	1462,3	2446,7	125,0	2237,0	2291,1	261,8	311,6	85,8	289,2	223,1
bloc 6	326,5	484,9	4530,9	145,9	118,9	1297,9	971,4	1460,1	622,0	14,0	751,2
bloc 43	682,7	126,1	898,8	63,0	3311,3	461,7	766,1	87,6	327,0	80,1	332,8
bloc 39	2540,4	199,0	209,3	335,8	1209,7	930,1	1226,7	4783,2	267,3	206,8	602,3
bloc 37	10388,7	208,3	162,5	573,1	734,7	604,4	19,8	3,8	13,3	1336,6	399,1

Lascaux	33 As K	37 Rb K	38 Sr K	39 Y K	40 Zr K	42 Mo K	48 Cd LA	82 Pb LA	90 Th LA
glas58	7,0	2,5	1256,5	7,6	7,1	0,0	0,0	13,0	5,6
glas65	88,7	0,0	2838,6	31,7	95,1	6,8	396,2	239,6	115,0
bloc 8	0,0	3,3	2800,6	0,3	5,0	8,9	454,2	0,0	1,3
bloc 6	175,9	5,5	602,1	29,2	4,4	105,4	284,1	224,8	16,3
bloc 43	731,7	115,4	521,7	101,6	156,8	7,2	323,7	53,8	20,9
bloc 39	106,6	85,7	1501,5	73,8	179,4	11,4	1047,8	6349,9	57,7
bloc 37	4,8	0,3	0,0	0,7	0,6	0,0	421,2	2,7	0,0

Tableau IV.22 : Eléments-traces (µg/g) de plusieurs prélèvements de Lascaux (peinture : glas58 et 65, blocs : 8, 6, 43, 39, 43, 37) (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

c) *Éléments-traces dans les prélèvements pariétaux de la grotte de Lascaux*

Afin de savoir si les gisements de la région de Lascaux ont pu servir de source d'approvisionnement aux hommes préhistoriques pour réaliser leurs fresques, nous allons comparer la présence des éléments-traces dans les oxydes bruts et dans les prélèvements des peintures et blocs de colorants de Lascaux. La nature des prélèvements ne sera pas discutée dans cette partie, mais détaillée dans le paragraphe IV.3.1.

Présentées en parallèle, le Tableau IV.21 rassemble les teneurs en éléments-traces et mineurs des minéraux de prospection et le Tableau IV.22 celles des prélèvements du *rhinocéros* de la Scène du puits (glas 58), du chignon du *grand taureau* (glas 65), des blocs noirs (8, 6, 43, 39 et 37), tous étant constitués majoritairement d'oxyde de manganèse.

De même que pour les minéraux de référence, on peut noter que certains éléments ne sont pas spécifiques aux gisements, en particulier les éléments de transition Ni, Cu, Zn et Cr. La présence de Cl est également non représentative. Une remarque similaire peut être faite à propos des prélèvements de Lascaux.

Le gisement du Pêche est riche en vanadium, phosphore et titane. Celui du Theil contient des teneurs plus élevées en cobalt et en cadmium. Enfin, les échantillons du site de la Gésie se différencient par des teneurs plus importantes en strontium et en arsenic.

Certains prélèvements se distinguent par la présence d'éléments chimiques à de fort pourcentage comme le bloc 37 contenant beaucoup de phosphore et de cuivre par rapport aux autres prélèvements. De même, le bloc 39 contient beaucoup de cobalt et de plomb. On remarque donc que les prélèvements n'ont pas la même "empreinte" chimique, ce qui laisserait à penser qu'il existerait plusieurs sources d'approvisionnement.

Cependant, la comparaison entre les prélèvements archéologiques et les gisements montre qu'il n'existe pas "d'empreinte" commune avec les mêmes proportions d'éléments-traces, sur la base de nos connaissances et nos échantillonnages. Elle n'apporte pas de réponse quant à l'origine des pigments.

Conclusions

Les matériaux récoltés dans la région de la grotte de Lascaux sont un premier échantillonnage des gisements potentiels accessibles par les hommes préhistoriques et ne sont donc pas représentatifs de l'ensemble des gîtes de la région et de leur paragenèse, quelquefois complexe et peu connue si le gisement a été largement exploité depuis les "temps anciens" (Romains, Moyen-Age, époque

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

classique, ère industrielle, etc.). Malgré leur couleur noire et leur fort pouvoir colorant, leur teneur en oxyde de manganèse est faible. Il semble donc peu probable que ces matériaux aient été utilisés à l'époque préhistorique comme pigment étant donné leur grande hétérogénéité.

Cette hypothèse se confirme par l'étude des traces de matériaux provenant des gisements à proximité de Lascaux et de certains prélèvements de la grotte de Lascaux. La comparaison de ces éléments-traces ne montre pas de corrélation (validée géochimiquement) entre les compositions chimiques. Cependant cette étude n'est pas exhaustive, et ne concerne qu'un petit nombre de prélèvements par rapport à la quantité de matière utilisée à Lascaux. De plus, il doit exister de nombreux autres gisements d'oxydes de manganèse dans les environs de la grotte de Lascaux non encore répertoriés.

La recherche de gîtes potentiels ne permet pas, dans l'état actuel des recherches, de résoudre le problème sur la provenance exacte des matériaux. Il existe pourtant des spécificités des modes de sédimentation, dépendant, entre autres, des processus de karstification et du domaine géographique étudié.

IV.1.1.4. Discussion des différentes étapes pour l'étude des traces d'un gisement

Rechercher les sources potentielles de pigments et autres minéraux est une étape importante dans la connaissance des sociétés préhistoriques, et plusieurs méthodes doivent être employées pour tenter d'y aboutir. L'analyse des traces est l'une de ces méthodes, mais nous venons de voir à travers l'étude de minéraux de référence et à travers l'exemple des prélèvements de Lascaux, qu'il faut procéder à une étude rigoureuse et rassembler un certain nombre d'informations, pour pouvoir corréler tous les résultats.

Cette prospection de gisements de matière première dans une région bien définie débute avec une étude des archives minières et se poursuit avec une recherche sur le terrain.

Ensuite, il faut connaître le contexte géochimique de chacun des gisements, réaliser une identification minéralogique et tenter de distinguer des éléments caractéristiques du ou des mode(s) de formation (hydrothermale ou sédimentaire et pour chacun de ces modes, les différentes paragenèses possibles). Une étude géochimique et minéralogique permet de connaître l'origine de chacun des éléments-traces liés au minéral étudié (liés au mode de formation, à la paragenèse, ou encore au milieu d'enfouissement...).

Enfin, il faut procéder à des comparaisons systématiques entre les gisements potentiels et les prélèvements archéologiques.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

L'analyse des éléments-traces pour déterminer la provenance des pigments peut être complétée par d'autres études telles que la méthode des rapports isotopiques. Celle-ci a déjà été utilisée pour identifier les gîtes d'ocre en Australie, à partir du rapport entre le taux des isotopes ^{18}O et ^{16}O de l'oxygène contenus dans le quartz, compris dans les ocres d'origines diverses [Smith *et al.*, 1997].

L'étude des traces est délicate car nous ne connaissons pas les conditions de gisement et de formation de chacun des minéraux étudiés. De plus l'origine de chacune des traces peut être variable ainsi que la forme sous laquelle elle se présente. Il peut s'agir de cations contenus dans les tunnels des oxydes de manganèse (même les plus étroits 2,2 x 2,2 Å), de précipités à la surface des minéraux, de phase en intercroissance, d'inclusions, etc..

Il s'agit d'une étude préliminaire qui devrait être poursuivie par une prospection systématique autour des sites archéologiques. Une telle approche a été amorcée par Norbert Aujoulat dans les environs de la grotte de Lascaux et doit se faire en collaboration avec des métallochimistes et géodynamiciens dont les connaissances permettent d'apporter des informations essentielles sur les sources dont le minéralogiste ou l'archéologue ne peuvent, à eux seuls, prétendre.

IV.1.2. Caractérisation de la matière picturale et de ses transformations

La seconde question posée par les archéologues concerne la détermination du procédé de préparation des matières picturales. Ce point a été évoqué dans la partie introductive de l'état de l'art sur l'analyse des pigments préhistoriques. Nous avons pu constater que plusieurs recettes ou modes de préparation avaient été mis en évidence particulièrement dans les grottes de l'Ariège (Niaux, Gargas...). La détermination des différents constituants de la matière picturale est une première étape, mais elle ne suffit pas à comprendre la chaîne opératoire conduisant le matériau brut à son utilisation.

Dans cette partie, nous allons présenter un protocole d'étude des matières picturales afin de détecter les traces laissées au cours de la préparation de la peinture et de son application. Un certain nombre de méthodes est utilisé pour étudier les prélèvements de peintures pariétales ou de blocs de colorants. En fonction de la quantité de matière disponible, elles ne sont pas toutes applicables. Notre protocole sera particulièrement centré sur l'identification d'un traitement thermique des oxydes de manganèse pour lequel nous avons déterminé les critères d'identification (partie III).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

IV.1.2.1. Protocole de caractérisation

La caractérisation de la matière picturale présente sur les peintures pariétales ou formant les blocs trouvés en fouilles est réalisée grâce à un ensemble de techniques complémentaires (Figure IV.57 et Figure IV.58). Une approche microscopique permet d'atteindre différentes échelles d'observation (du mm au nm). Cette approche est complétée par une analyse élémentaire et par une étude structurale permettant d'identifier chacun des composants.

Les prélèvements réalisés avec une fine lame de scalpel sur les peintures sont de taille sub-millimétrique (une moitié de tête d'épingle) et se présentent souvent sous forme de petits grains friables. Ces grains sont observés à la loupe binoculaire dans un premier temps, il est alors possible de distinguer les différents constituants par leur couleur. Dans un deuxième temps, le microscope électronique à balayage (MEB) - couplé à l'analyse élémentaire - permet de distinguer les différents constituants par leur composition chimique et les oxydes de manganèse par leur morphologie. Les phases telles que la romanéchine, la hollandite, la cryptomélane et la todorokite présentent une morphologie aciculaire ou en fins feuillets. Les cristaux plus massifs et prismatiques sont caractéristiques de la pyrolusite et de la manganite. Dans une dernière étape, l'échantillon peut être préparé pour être observé en microscopie électronique en transmission (MET). Il est alors possible de caractériser la structure précise de chacun des cristaux composant la matière.

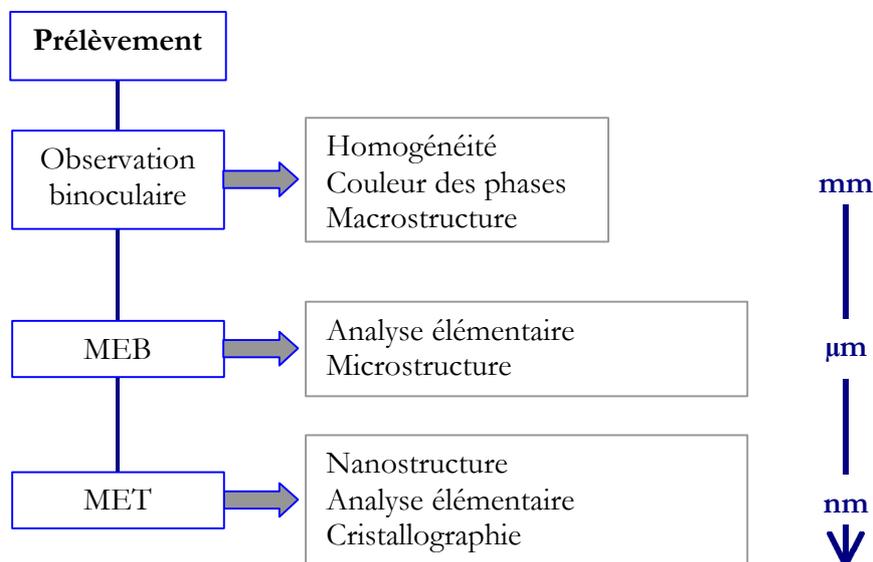


Figure IV.57 : Protocole d'analyse appliqué à un prélèvement de matière picturale

Dans le cas où la taille et l'aspect de l'échantillon le permettent, une inclusion sous résine peut être envisagée afin d'en réaliser une coupe transversale. Cette coupe permet d'accéder à une information supplémentaire sur la répartition des composés et l'homogénéité de ceux-ci. Il est ainsi possible de distinguer la couche picturale de son support et d'évaluer l'épaisseur du dépôt

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

par observation à la loupe binoculaire puis au MEB. Une succession de couches peut éventuellement être mise en évidence. Des cartographies de la répartition des différents éléments chimiques peuvent être réalisées au MEB. La répartition des différents constituants peut éventuellement permettre de distinguer un matériau brut d'un mélange intentionnel. La détermination de la nature cristalline n'est alors pas réalisable par MET ou par DRX. L'utilisation de la spectroscopie μ XANES (X-ray absorption near edge structure) permet alors de réaliser des cartographies du Mn et de déterminer l'environnement chimique du Mn à courte distance, ainsi que son degré d'oxydation dans les minéraux cristallins et/ ou mal cristallisés. Cette méthode vient donc compléter la caractérisation cristalline des pigments noirs en particulier pour les échantillons inclus dans la résine et polis et pour les matériaux peu cristallins.

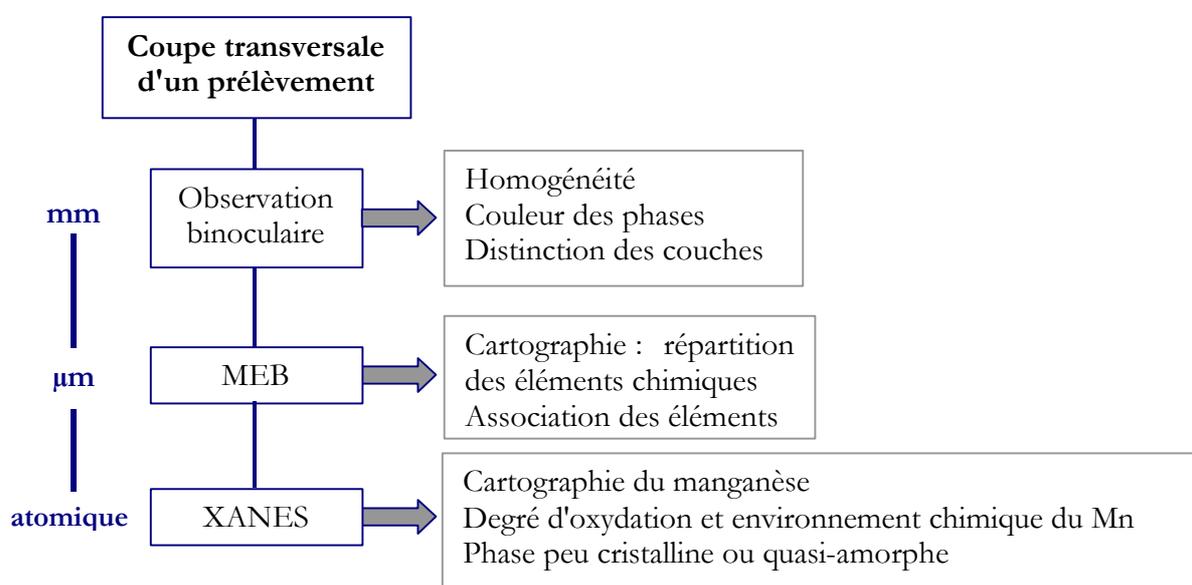


Figure IV.58 : Protocole d'analyse appliqué à une coupe transversale d'un prélèvement de matière picturale sous résine.

La diffraction des rayons X est peu utilisée pour les prélèvements de peintures pariétales mais peut être plus facilement utilisée pour l'étude des blocs de matière colorante. De manière générale, la DRX présente un certain nombre de limites pour l'étude de la matière colorante.

Tout d'abord, la taille sub-millimétrique des échantillons peut présenter des difficultés de mesure. La préparation éventuelle de capillaire implique le broyage de l'échantillon.

Ensuite le pigment est rarement pur : il se présente souvent sous forme d'un mélange avec des minéraux tels que la calcite, le quartz, l'argile (entre autres). Ceux-ci peuvent provenir d'un mélange intentionnel, d'un matériau brut très hétérogène ou encore d'une pollution due au support. Le signal des oxydes de manganèse, souvent diffus à cause de leur mauvaise cristallinité, est alors noyé dans le bruit de fond. Les oxydes de manganèse peuvent induire de la fluorescence (avec l'utilisation d'une anticathode au Cu ou au Co) et la mauvaise cristallinité conduit à une mauvaise résolution des raies du diffractogramme malgré une optimisation des conditions

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

expérimentales (souvent délicates). L'utilisation du rayonnement synchrotron permet d'analyser des matériaux à l'échelle submillimétrique quel que soit son état de cristallinité. Cette méthode est donc complémentaire de la caractérisation grain par grain par MET.

IV.1.2.2. Préparation de la matière picturale

La préparation de la matière picturale consiste en une succession d'étapes pour aboutir à un matériau fini et prêt à l'emploi. Celui-ci peut cependant être ramassé et utilisé directement. L'utilisation d'un charbon issu d'un foyer comme fusain en est un exemple. Dans ce paragraphe nous allons tenter d'énoncer toutes les techniques de préparation possibles et de présenter les traces détectables de ces actions sur le matériau. La chronologie ou l'organisation des étapes pouvait être variable en fonction du but recherché et donc certainement différente par rapport à l'ordre de présentation de celles-ci.

a) Le tri

La première étape de préparation peut être le tri : le matériau brut peut être un mélange de différentes phases qui peuvent être séparées les unes des autres par un tri parfois fastidieux ou par une sélection par gravimétrie. Aucune preuve d'action de tri ne peut être avancée par les moyens actuels, il ne peut s'agir que d'hypothèses, comme le tri par décantation dans le cas de sédiments ocrés pour éliminer le maximum de grains de sable (tri par gravimétrie).

b) Le broyage ou la réduction en poudre

Le broyage ou raclage constitue l'une des étapes essentielles pour transformer un minéral natif en poudre afin d'être mélangé à d'autres minéraux ou d'être utilisé comme pigment associé à un liant avant l'application. La réduction en poudre peut être réalisée par grattage ou raclage au silex de blocs ou par percussion ou pression avec des outils variés.

Le broyage peut être décelé par différentes caractéristiques selon l'échelle d'observation :

- A l'échelle macroscopique, le broyage peut se visualiser par la présence d'éclats (os ou résidus de meule de grande dureté) ou par des traces de raclage, la taille des agglomérats dépend de la qualité du broyage.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

- A l'échelle microscopique, le broyage induit des déformations dans les cristaux comme une distribution particulière de dislocations, comme cela a été observé pour les cosmétiques égyptiens (sulfure de plomb)[Martinetto *et al.*, 2002].

La présence de meules, mortiers ou autres objets possédant des traces de couleur dans les fouilles à proximité de l'utilisation de pigment est autant de preuves indirectes de l'action de broyage des pigments.

La réalisation d'un broyage prolongé de romanéchérite constituée par de fines aiguilles et la caractérisation de la poudre obtenue par MEB ont permis de constater que le broyage ne modifiait ni la structure fine de l'oxyde de manganèse, ni la morphologie, mais pouvait réduire la taille des agglomérats de cristaux.

c) Le mélange

Le mélange avec d'autres minéraux peut être naturel ou intentionnel. Lorsqu'il est intentionnel, le mélange consiste en une association d'un ou plusieurs pigments à une ou plusieurs charges pour modifier les propriétés adhésives, de recouvrement, de conservation, pour changer la texture, la consistance, la cohérence de la matière picturale. Le liant peut être ajouté soit lors de la préparation de la matière picturale afin d'obtenir un mélange homogène soit au moment de l'application pour permettre une facilité de dépôt. Les minéraux mélangés peuvent être dans différentes proportions selon le rendu souhaité.

Certains minéraux peuvent jouer à la fois le rôle de charge et de liant, comme l'argile lorsque celle-ci est bien hydratée et la biotite.

Il faut pouvoir distinguer les mélanges naturels des mélanges intentionnels, ainsi que les résidus du support. Une coupe transversale d'un prélèvement de peinture permet de faire la distinction entre les éventuelles charges et le support, si celle-ci présente une stratigraphie lisible.

La distinction entre une association naturelle et anthropique peut être faite par la présence de deux phases incompatibles naturellement, par la répartition des phases et leur proportion. Les minéraux étant susceptibles d'être d'origine anthropique sont :

- **I'os**, (hydroxylapatite carbonatée : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$) caractérisé au MEB par l'association de P, Ca et C et par la très petite taille des esquilles mal cristallisées ; dans ce cas il s'agit d'os chauffé pour en faciliter le broyage. Il ne faut pas confondre la présence d'os avec celle de l'apatite minérale $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ présente naturellement avec l'oxyde de manganèse, mais sous forme prismatique et bien cristallisée.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

- **le talc**, $(Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4)_n$, minéral blanc fréquent à Trimouns en Ariège, se réduisant très facilement en poudre.
- **le gypse**, $(CaSO_4)_n$, minéral translucide sous forme de bloc, assez commun dans de nombreux sédiments tertiaires, assez dur donnant une poudre blanche après broyage.
- **la biotite**, mica noir ferro-magnésien $(K_2(Mg, Fe, Al)_6Si_6Al_2)_n$, sans pouvoir colorant, bon pouvoir couvrant, constitué de petites paillettes (5 à 10 μm) : finement broyée, elle se présente sous l'aspect d'une matière "grasse" de couleur brun à mordoré. Après séchage et application de la matière picturale, la présence de biotite évite les fissurations et améliore l'adhésion [Buisson *et al.*, 1989]. Ce minéral est courant dans les granites du bas Limousin en bordure du Périgord mais aussi dans les rivières en aval qui traversent le Périgord.
- **les feldspaths potassiques** $(KAlSi_3AlO_8)_n$, roches formées de mélanges à base de silico-aluminates alcalins et calciques, ce sont des minéraux très répandus et de même origine que la biotite.

Les autres minéraux se trouvant fréquemment en mélange avec le pigment sont l'argile, la calcite ($CaCO_3$), le quartz (SiO_2). Tous peuvent se trouver naturellement en mélange avec les différentes variétés d'oxyde de manganèse.

En ce qui concerne la détermination de la nature du liant, les techniques analytiques utilisées au cours de cette étude ne permettent pas de savoir si un liant a été utilisé lors de la préparation de la matière picturale ou lors de son dépôt. La nature du liant peut être variée et seules des hypothèses vérifiées par l'expérimentation ont suggéré l'eau comme le liant le plus probable. Cependant, les graisses animales et les huiles végétales sont de bons candidats pour réaliser un genre de peinture à l'huile [Couraud, 1979 et 1988]. La présence de ces matières organiques pourrait être détectée par chromatographie en phase gazeuse, si celle-ci ne s'est pas totalement désagrégée et si leur concentration est suffisante.

d) Le chauffage

L'étape intentionnelle de chauffage lors de la préparation de la matière picturale n'est à l'heure actuelle qu'une hypothèse, bien que des traces de chauffe aient déjà été attestées pour le rouge. Mais rien ne prouve, pour l'instant, que cette transformation ait été délibérée. Par ailleurs, on ne sait pas à quel moment de la chaîne opératoire de préparation de la matière picturale pouvait se situer le chauffage éventuel des pigments. Le chauffage pouvait être réalisé sur les blocs bruts, sur la poudre ou encore sur les blocs préparés.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

A partir des résultats obtenus dans la partie III (question de chauffage), nous allons proposer un protocole permettant de distinguer les pigments naturels des pigments obtenus par chauffage. Ce protocole, présenté sur la Figure IV.59 conduit également à une caractérisation précise des oxydes de manganèse utilisés. Afin de mieux juger de la pertinence des conditions de chauffage et de pouvoir les replacer dans un contexte archéologique, il faut préciser que la température moyenne d'un feu, tel qu'il pouvait être réalisé par les hommes préhistoriques sans maîtrise particulière atteint environ 600°C [Coudret et Larrière, 1986].

La première étape consiste à différencier les oxydes "simples" (tel que la manganite, la pyrolusite, l'hausmannite, ...) des oxydes dits "mixtes" (tels que la romanéchine (Ba), la hollandite (Ba), la cryptomélane (K), la todorokite (Ca, K, Na, Ba, ...)) à partir de l'observation au MEB et de l'analyse élémentaire. Une composition chimique impliquant uniquement du Mn et de l'O associé à un faciès prismatique est caractéristique d'oxyde simple. De fines aiguilles ou feuillets contenant du Mn associé à de cations tels que le Ba, le K correspondent aux oxydes mixtes.

La seconde étape consiste en l'observation au MET et la diffraction des électrons permettant d'identifier précisément la nature cristalline, cristal par cristal, de chacun des oxydes et également de détecter les stigmates d'un éventuel chauffage.

Oxydes simples

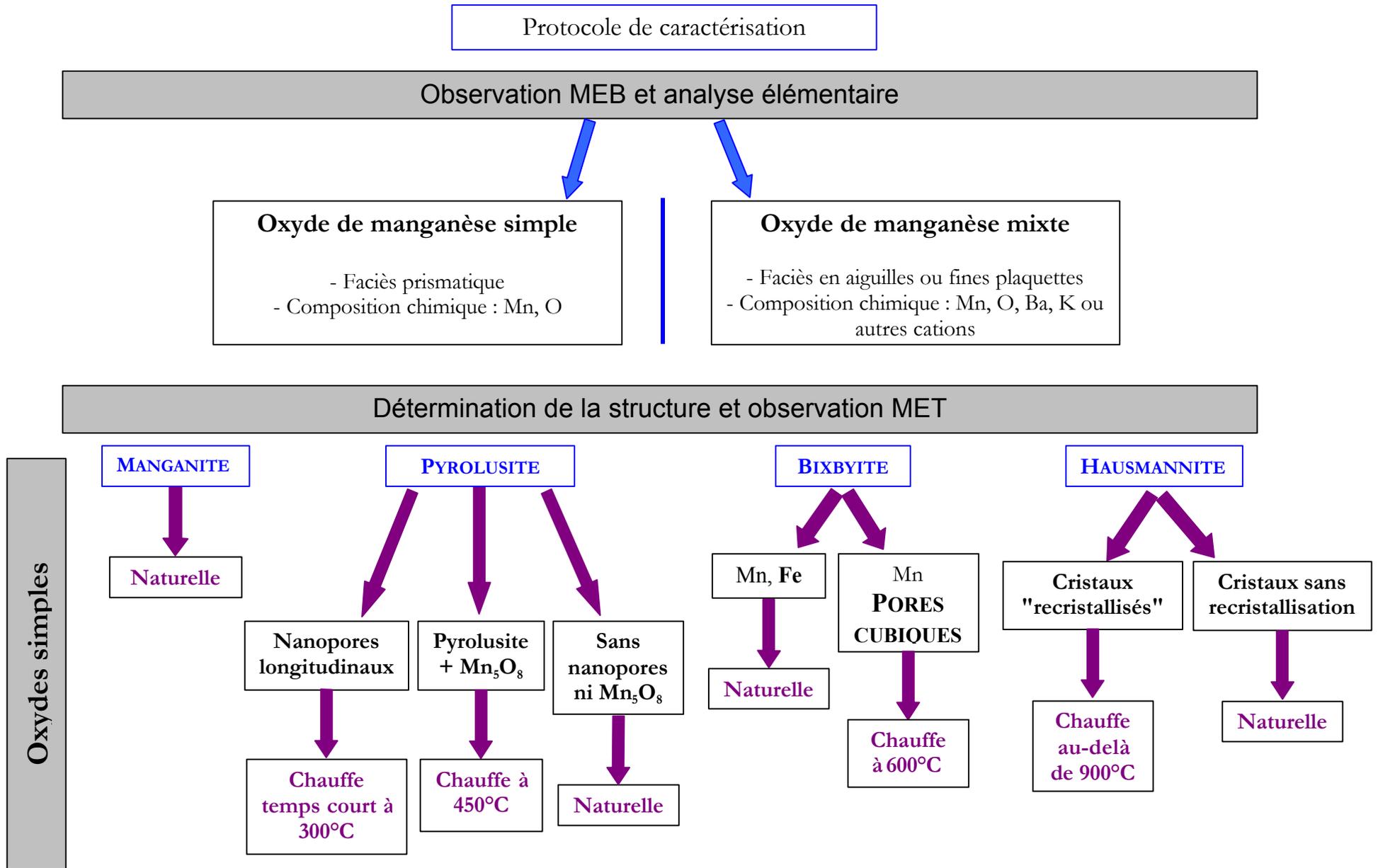
- La détermination d'une phase de *manganite* permet d'affirmer que le pigment est naturel et qu'il n'a pas subi de traitement thermique au-delà de 300°C.
- Dans le cas de l'identification d'une phase de *pyrolusite*, trois cas différents sont envisageables :
 - La présence de nanopores longitudinaux est caractéristique d'un chauffage à 300°C pendant un temps très court. Ils sont assez délicats à mettre en évidence
 - Le mélange de pyrolusite avec une phase de Mn_5O_8 atteste que la pyrolusite est en cours de réduction. Cette réduction est obtenue après un chauffage à 450°C à l'air.
 - Sinon, la pyrolusite est un minéral naturel. Elle ne présente alors aucun pore longitudinal, ni présence de Mn_5O_8 .
- Dans le cas de la *bixbyite*, on distingue deux cas de figure :
 - La présence de bixbyite contenant un fort pourcentage de fer atteste l'utilisation d'un minéral naturel très rare, car typique d'un environnement volcanique de type subductif récent, fortement étranger aux régions concernées.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

Oxydes simples

- Dans le cas où cette bixbyite contient uniquement du Mn, des pores cubiques sont visibles par MET. Ceux-ci sont issus de la réduction de la pyrolusite obtenue à une température comprise entre 600°C et 800°C. La densité de ces pores diminue lorsque la température augmente.
- L'*hausmannite* peut être :
 - Obtenue par chauffage au-delà de 900°C, dans ce cas, les cristaux présentent une morphologie d'aspect "recristallisé", c'est-à-dire que les bords des cristaux sont arrondis. L'obtention d'*hausmannite* par traitement thermique par l'homme préhistorique semble peu probable étant donnée la température nécessaire.
 - Naturelle, si les cristaux ne présentent aucun aspect de recristallisation.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur



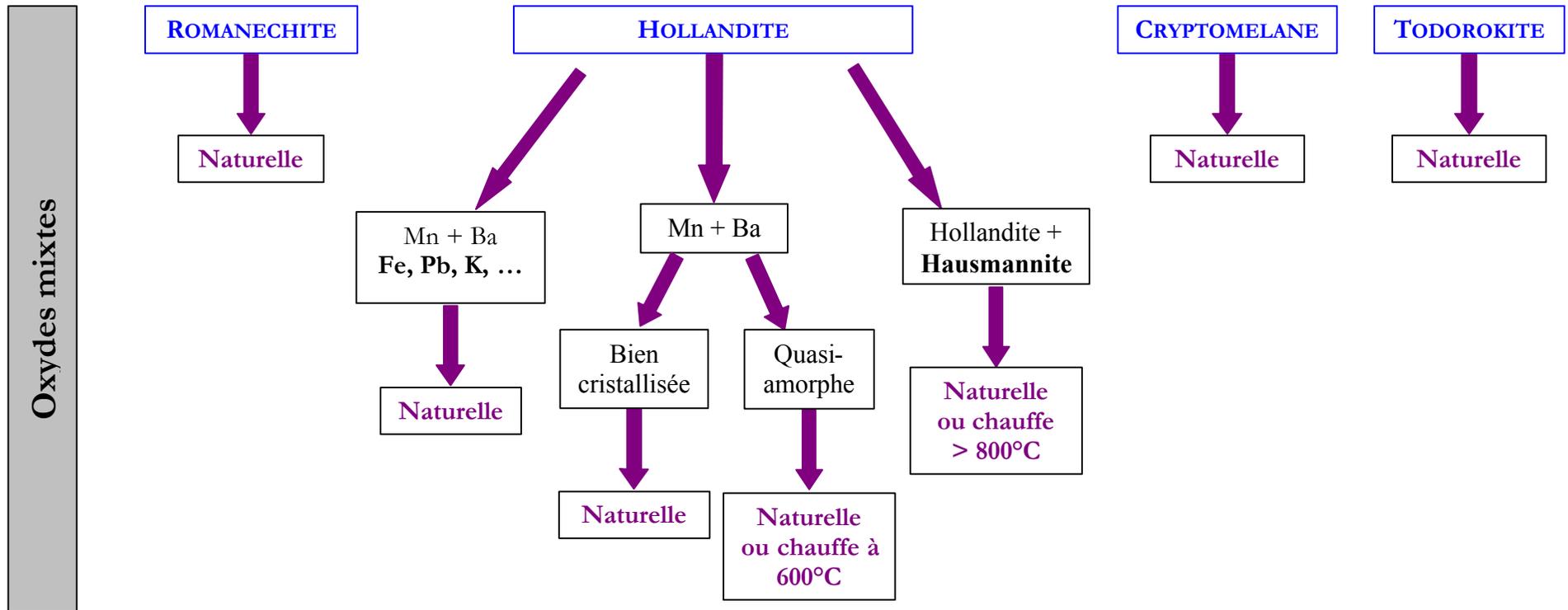


Figure IV.59 : Protocole de caractérisation des oxydes de manganèse et détection d'une chauffe

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

Oxydes mixtes

- La détermination d'une phase de *romanécbite* confirme l'utilisation d'un minéral naturel. Celui-ci n'a pu subir de traitement thermique au-delà de 450°C car il aurait évolué vers une phase de hollandite
- L'identification de *hollandite*, contenant des ions Ba dans ces tunnels, conduit à plusieurs réflexions nécessitant une observation plus minutieuse :
 - A l'état naturel, la hollandite peut contenir d'autres cations dans ces tunnels autres que le Ba, on peut alors trouver fréquemment du potassium et du plomb. Le fer peut également se substituer au manganèse dans les octaèdres. La composition chimique de la hollandite peut alors nous confirmer qu'il s'agit d'une phase naturelle.
 - Si la hollandite contient uniquement du Ba et que celle-ci est très bien cristallisée, alors on peut supposer qu'elle est naturelle. Elle peut provenir d'une formation hydrothermale, avec métamorphisme de haute température.
 - Si la hollandite contient uniquement du Ba et que celle-ci est mal cristallisée, qu'elle présente de très petits cristaux, alors celle-ci peut être naturelle ou obtenue par chauffage de romanécbite vers 600°C.
 - Enfin, un mélange de hollandite et d'hausmannite laisse supposer un traitement thermique au-delà de 800°C à partir de la romanécbite. Cependant un tel mélange peut exister à l'état naturel.
- La présence de *cryptomélane* et de *todorokite* est typique d'une utilisation d'un matériau naturel comme dans le cas de la romanécbite. Seul un traitement thermique au-delà de 450°C pourrait induire une modification structurale.

Nous venons de détailler le mode opératoire supposé pour préparer de la matière picturale tout en précisant les moyens analytiques pour reconnaître l'ensemble de ces procédés. Dans la partie suivante, nous allons confirmer ces actions en réalisant des expérimentations pour fabriquer de la matière picturale à la manière des Préhistoriques. Nous tenterons de comprendre l'intérêt de chacun de types de charges utilisés, ainsi que l'intérêt d'un traitement thermique. Quelles sont les propriétés du pigment modifiées lors de la transformation en peinture ? Nous comparerons également les différents pigments noirs.

IV.2. Préparation de peintures noires : approche expérimentale

IV.2.1. Problématiques

L'expérimentation a pour rôle, à partir de données archéologiques, de tester et de préciser des hypothèses formulées lors d'analyses antérieures au sujet des préparations de peintures pariétales.

Le but de ces expérimentations en matière de peinture pariétale est la re-mémorisation des choix des artistes du Paléolithique supérieur, celles-ci se basent sur des analyses physico-chimiques approfondies préalablement réalisées sur des matériaux archéologiques. Nous traiterons ici de certains aspects techniques de constitution des peintures noires à base d'oxydes de manganèse, mais aussi à base de pigment organique comme le charbon de bois ou d'os. Nous allons nous attacher à rechercher les propriétés acquises par les pigments lorsqu'on y ajoute des charges diverses en quantité variable et les propriétés induites par le chauffage. Par ailleurs, nous nous attacherons à reconnaître des situations déjà rencontrées au cours d'analyses ou à confirmer et infirmer des hypothèses sur des gestes de préparation de peintures par les hommes préhistoriques. Dans notre cas, il ne s'agit pas d'une reconstitution proprement dite des gestes et du contexte de l'homme préhistorique mais d'expérimentation critique cherchant à comprendre les choix lors de la préparation de la matière picturale.

L'expérimentation a également pour but de comparer les propriétés de l'oxyde de manganèse avec celles du charbon de bois et autres pigments noirs, et ainsi comprendre si ce choix est délibéré ou lié à l'environnement de l'homme préhistorique. De plus, il semble que l'utilisation de l'un ou l'autre des pigments dépende du rendu souhaité. En effet, on parlera de dessin au charbon de bois alors qu'il s'agira de peinture à base d'oxyde de manganèse.

Pour ces expérimentations, la matière colorante est préparée selon différentes recettes et procédés déjà rencontrés dans les peintures pariétales. Mais d'autres procédés hypothétiques ont été testés tel que le chauffage. Ainsi les différences éventuelles de propriétés entre les oxydes de manganèse naturels et chauffés ont été déterminées. Certains critères ont été choisis afin d'évaluer - de manière qualitative - "la réussite" d'une application de peinture (la couleur, l'adhérence, le recouvrement, etc.). La mesure de la couleur permet de quantifier la variation de teinte et de pouvoir colorant au cours du chauffage.

Ces expérimentations ont été réalisées au cours du stage de maîtrise en Archéologie d'Hélène Salomon. Le protocole et les résultats sont présentés en détail dans son mémoire, nous présenterons ici les grandes lignes du protocole expérimental ainsi que les résultats significatifs nous permettant de mieux comprendre les gestes de préparation de la matière picturale.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

IV.2.2. Protocole

IV.2.2.1. Les matières colorantes

Le principal pigment utilisé lors de ces expérimentations est l'oxyde de manganèse sous diverses formes minérales : *pyrolusite*, *romanécbite*, *manganite* et un *minerai* de manganèse provenant d'une société d'importation (OXIMINE). Ces mêmes minéraux ont été chauffés à 600°C à l'air en four afin de tester les différences de propriétés physiques, optiques et mécaniques pouvant être induites par un tel traitement.

Les autres colorants noirs utilisés sont le charbon de bois, le charbon d'os, le graphite et la suie.

IV.2.2.2 Les charges et les liants

Nous avons tenté d'utiliser un maximum de charges mentionnées dans les études des peintures pariétales. Ainsi nous avons ajouté aux pigments de la calcite, du gypse, de l'os chauffé, du granite chauffé, de la stéatite, du quartz et deux types d'argiles (AR1 et AR2). Les os qui ont servi de charge ont été chauffés pour rendre plus aisé leur broyage.

Les charges ont été mélangées au pigment (minerai et charbon uniquement) dans des proportions variables (25, 50, 75%) afin d'étudier l'influence de la quantité et de la qualité de la charge sur la couleur, sur les qualités de recouvrement et la cohésion du mélange.

D'après les expérimentations tendant à reproduire les modes de préparation des peintures pariétales, l'eau a été déclarée comme étant le meilleur liant, car la peinture n'est pas détériorée par des moisissures après application sur la roche [Couraud, 1988]. De plus, l'eau chargée en calcite présente l'avantage de cristalliser la préparation picturale et de la faire adhérer dans de très bonnes conditions à la paroi. Nous avons utilisé uniquement de l'eau courante pour nos applications.

IV.2.2.3. Matériel d'application

Pour l'application, nous avons choisi d'essayer trois méthodes différentes. La première consiste à appliquer directement, le cas échéant, le pigment ou la matière picturale sur le support en s'en servant comme d'un crayon. La seconde est une application au doigt du pigment broyé ou de la matière picturale et la troisième est réalisée au pinceau, obtenu dans du bois de bouleau.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

Ces applications ont été réalisées sur un support calcaire, beige clair, assez poreux et très absorbant. Les applications ont toujours été effectuées en double sur le support sec, mais les quantités d'eau ajoutées à la matière picturale ont été optimisées à chaque préparation.

IV.2.2.4. Evaluation des préparations et des applications

L'ensemble de ces choix de pigment, charge, mode de dépôt a conduit à la réalisation de 212 applications. Voici présenté sur la photographie suivante (Figure IV.60), l'exemple d'une face peinte avec le minéral mélangé aux argiles. Le Tableau IV.23 correspond à la description des applications réalisées sur cette même plaque. Les autres faces sont représentées en annexe 4.



Figure IV.60 : Plaque "UVWXY" peinte avec le minerai ou le charbon mélangé aux argiles.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

	U	V	W	X	Y
1	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 directe	X
2	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 directe	X
3	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 doigt
4	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 doigt	X
5	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 directe	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 pinceau	$\frac{1}{3}$ charbon + $\frac{2}{3}$ Ar2 doigt
6	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 directe	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 pinceau	$\frac{1}{3}$ charbon + $\frac{2}{3}$ Ar2 doigt
7	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 directe	$\frac{1}{3}$ charbon + $\frac{2}{3}$ Ar2 pinceau
8	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 directe	$\frac{1}{3}$ charbon + $\frac{2}{3}$ Ar2 pinceau
9	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 pinceau	X	$\frac{1}{3}$ charbon + $\frac{2}{3}$ Ar2 directe
10	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 pinceau	X	$\frac{1}{3}$ charbon + $\frac{2}{3}$ Ar2 directe

Tableau IV.23 : Mélange de pigments noirs avec de l'argile déposée sur la plaque "UVWXY".

La qualité des dépôts a été caractérisée de manière qualitative en prenant en compte :

- l'homogénéité du mélange, testée avant dépôt et définie par le caractère hydrophile et la texture "souple" de la peinture,
- la couleur, qui doit rester la plus proche du pigment initial non appliqué, nous avons ainsi pu tester le pouvoir colorant des pigments,
- le pouvoir couvrant, considéré comme très bon lorsque la densité de pigment est maximale,
- l'adhérence, en réalisant un test d'arrachement après séchage des applications.

Des mesures de colorimétrie ont été réalisées sur les poudres de pigment seul ou mélangé avec de la calcite afin d'évaluer les différences de couleur entre chaque pigment et mesurer le pouvoir colorant de ceux-ci.

L'évaluation de la couleur après application a été obtenue par comparaison avec les couleurs signalées dans la Charte Munsell (Rock color Chart, 1991), prenant en compte la teinte, la saturation et la clarté de couleurs.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

La qualité de recouvrement de la peinture dépend indubitablement des proportions d'eau. Lorsqu'il y a trop d'eau, l'application ressemble à de l'aquarelle et dans le cas contraire, la peinture est trop pâteuse pour être étalée.

IV.2.3. Résultats et discussion

IV.2.3.1. Comparaison entre charbon et oxyde de manganèse

La comparaison entre les deux pigments noirs les plus fréquents dans l'art pariétal a été réalisée de manière quantitative par mesure de couleur et détermination du pouvoir colorant et de manière qualitative en fonction du recouvrement et de l'adhésion du dépôt.

La mesure de la couleur sur le pigment en poudre ne permet pas de distinguer de façon catégorique le charbon de l'oxyde de manganèse (minéral). En effet, les spectres de la Figure IV.61 présentent une faible différence de réflectance et une faible variation de pente à partir de 450 nm. A 750 nm, on observe un artefact instrumental uniquement lors de la mesure de couleur noire.

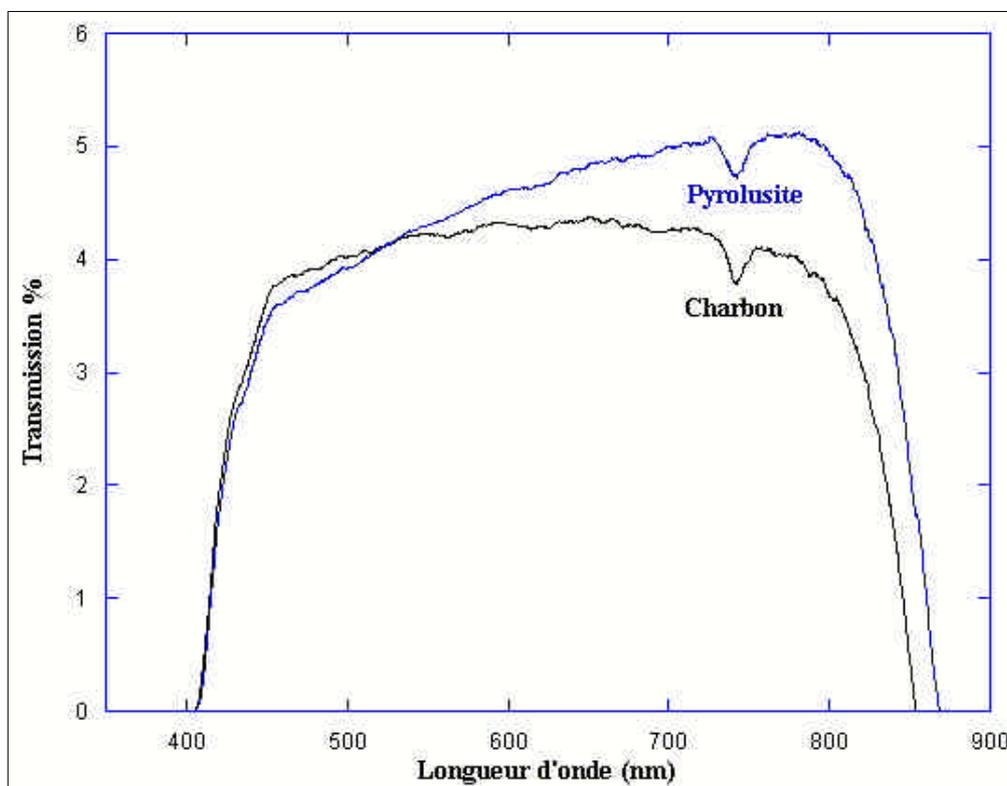


Figure IV.61 : Spectres colorimétriques du charbon de bois et de l'oxyde de manganèse

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

La définition du pouvoir colorant est donnée par la norme française T 30-001 : « Propriété qu'offre un pigment de communiquer à son mélange avec d'autres pigments une teinte générale se rapprochant de sa propre teinte » [Champetier et Rabaté, 1962].

Nous choisirons de calculer le pouvoir colorant en mélangeant le pigment à du carbonate de calcium blanc dans différentes proportions (0, 25, 50, 75 et 100%) et en mesurant les valeurs $L^*a^*b^*$ pour chacun des mélanges. Ce calcul est alors défini comme suit [Frank, 1997] :

$$C = 100 \times \left(1 - \frac{(d_{25\%} + d_{75\%})/2}{d_{0\%}} \right) \quad (1)$$

$$\text{avec } dx\% = \sqrt{(L_{100\%} - L_{x\%})^2 + (a_{100\%} - a_{x\%})^2 + (b_{100\%} - b_{x\%})^2} \quad (2)$$

où $d_{x\%}$ représente la distance de la couleur du mélange contenant $x\%$ de pigment à celle du pigment pur et $d_{0\%}$ la distance de la couleur du pigment pur à celle du carbonate de calcium.

Ces calculs conduisent à une valeur de 87% pour le charbon de bois et de 93% pour l'oxyde de manganèse. Ces deux valeurs sont significativement différentes mais se situent dans une même gamme de pourcentage caractéristique d'un très bon pouvoir colorant [Collectif, Terre et Couleur, 1999]. Nous pouvons donc considérer ces pigments comme ayant un pouvoir colorant similaire.

Concernant l'application, les deux pigments purs présentent un bon pouvoir couvrant lorsqu'ils sont réduits en poudre (Figure IV.62). Mais le charbon de bois est moins adhérent au support. Le charbon est pourtant plus adapté pour la réalisation de tracé avec un fusain. Pourtant celui-ci a été largement utilisé pour réaliser de la peinture et du remplissage comme dans la grotte Chauvet (Ardèche).

Dans le cas d'un "crayon" d'oxyde de manganèse pur bien cristallisé, l'application directe de celui-ci sur le support peut entraîner une rayure voire une incision sur le support, en plus d'une trace colorée souvent peu intense.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

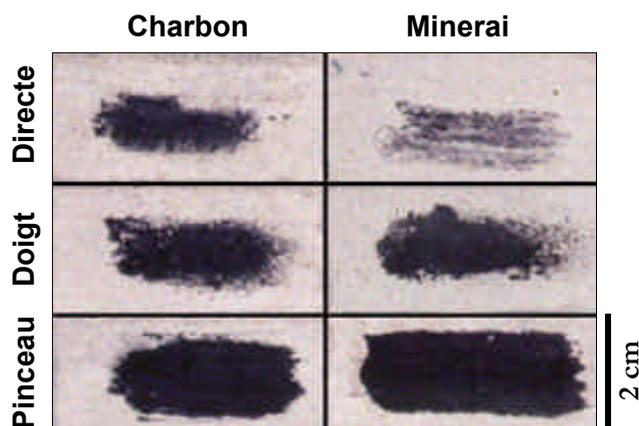


Figure IV.62 : Applications de charbon et de minerai, directe, au doigt et au pinceau

Les mélanges de charbon de bois avec différentes qualités d'argile présentent un bon pouvoir couvrant et une bonne adhésion de la même manière que les mélanges à base d'oxyde de manganèse. Cependant, la préparation du mélange charbon – argile nécessite un broyage minutieux du charbon et plus délicat que celui de l'oxyde de manganèse, de plus le broyage du charbon conduit à la formation d'une très fine poudre très volatile et très incrustante. Le mélange avec l'argile nécessite la présence d'eau, or le charbon a des propriétés plutôt hydrofuges, ce qui rend l'obtention d'un mélange homogène assez difficile.

Le mélange des deux pigments permet d'obtenir un dépôt couvrant mais peu adhérent. Bien que la présence de ces deux pigments ait été déterminée dans des prélèvements de Niaux, l'étude approfondie de ceux-ci a montré qu'il s'agissait d'une superposition de peinture à base d'oxyde de manganèse sur une esquisse au charbon [Clottes *et al.*, 1990]. Les analyses de matière picturale n'ont, jusqu'à présent, jamais révélé la présence d'un mélange intentionnel de ces deux pigments.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

IV.2.3.2. Comparaison entre différents oxydes de manganèse

Nous disposons de quatre minéraux d'oxyde de manganèse différents : la pyrolusite, la manganite, la romanéchine et le minerai, en plus grande quantité, identifié au MEB et à la DRX comme étant de la pyrolusite.

La première comparaison concerne la facilité de broyage qui dépend exclusivement de l'état de cristallinité de ces minéraux. Le broyage de la pyrolusite et de la manganite conduit à de très fines aiguilles difficiles à réduire en fine poudre malgré un broyage prolongé. L'éclat métallique de ces minéraux diminue au cours du broyage. La romanéchine peut être broyée très finement pour donner une poudre de couleur noire intense.

Des mesures spectrophotométriques ont été réalisées sur les trois minéraux sous forme de poudre non appliquée. Les spectres de la manganite et de la pyrolusite diffèrent uniquement d'une translation en réflectance, qui peut être due à l'aspect de surface (Figure IV.63). La romanéchine se distingue par une faible variation de pente à partir de 450 nm. Ces faibles différences spectrales sont insuffisantes pour permettre d'identifier avec certitude chacun des minéraux.

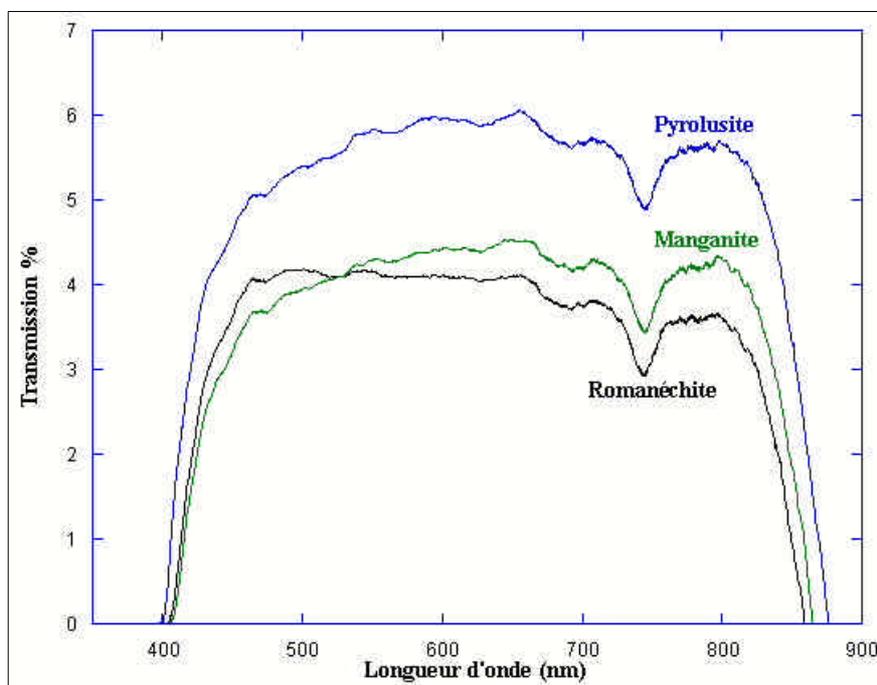


Figure IV.63 : Spectres colorimétriques de la romanéchine, pyrolusite et manganite en poudre

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

L'application directe d'un petit bloc de minéral donne des résultats différents en fonction de la nature de l'oxyde. La romanéchine laisse une trace intense et bien couvrante, la pyrolusite (comme le minéral) une trace intense mais peu couvrante et la manganite aucune trace (Figure IV.64).

L'application de la poudre au pinceau ou au doigt, mélangée à un peu d'eau, crée une couche de matière couvrante et de couleur intense quelle que soit la nature de l'oxyde. Cependant, la couleur du dépôt à base de manganite est grise par rapport au noir intense obtenu avec la romanéchine et la pyrolusite (Figure IV.64).

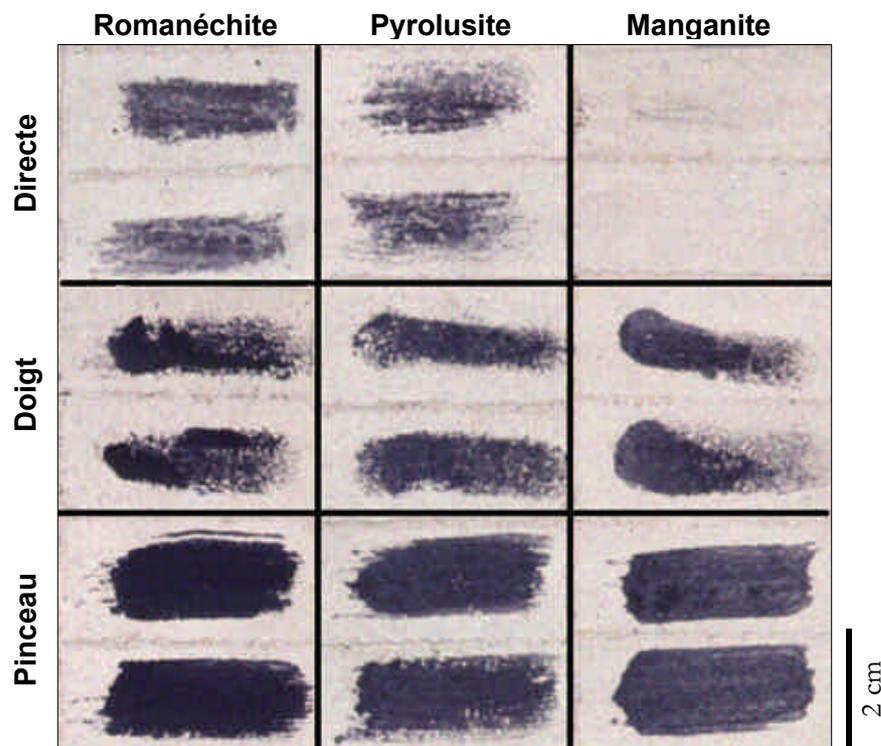


Figure IV.64 : Applications des différents minéraux d'oxyde de manganèse (romanéchine, pyrolusite, manganite) : directe, au doigt et au pinceau.

Le choix entre les différents oxydes de manganèse ou le charbon de bois sera essentiellement dirigé en fonction de leur couleur, de l'état de cristallinité pour les minéraux et de leur aspect extérieur selon l'utilisation prévue. Les hommes préhistoriques devaient avoir une certaine acuité en ce qui concerne la qualité d'un minéral et devaient savoir adapter ses propriétés en fonction de leur besoin et tirer profit des caractéristiques de chacun des pigments dont ils disposaient.

L'environnement géologique devait pourtant être un critère de choix du pigment, effectivement tous les minéraux d'oxyde de manganèse ne se trouvaient pas systématiquement à proximité des sites d'art pariétal.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

IV.2.3.3. Effets du traitement thermique

Pour comprendre l'effet du traitement thermique sur les propriétés de l'oxyde de manganèse, nous avons réalisé un chauffage en four à l'air à 600°C pendant 4h, d'un petit bloc de pyrolusite, d'un petit bloc de romanéchine et de poudre de minerai.

Les blocs chauffés et non chauffés ont été réduits en poudre afin de comparer la friabilité et la dureté des minéraux avant et après chauffage. Il s'avère que, qualitativement, les propriétés mécaniques sont plutôt similaires. Pourtant à cette température, la structure de ces minéraux a évolué en bixbyite pour la pyrolusite et en hollandite pour la romanéchine. Il semble donc que ces modifications structurales n'impliquent pas de changement mécanique fondamental. Ce phénomène peut cependant s'expliquer par la très bonne cristallinité des minéraux initiaux et de leur faible, voire inexistante, teneur en eau. Dans le cas de matériaux hydratés, la déshydratation provoquée par la montée en température conduit à une décohésion de la matière favorisant la réduction en poudre. Le traitement thermique n'aura donc pas les mêmes effets selon le degré d'hydratation et de cristallinité des minéraux.

Nous avons cherché à comparer quantitativement les propriétés colorantes des oxydes naturels et chauffés pour savoir, si le chauffage a pu intervenir lors de la préparation de la matière picturale au même titre que pour les oxydes de fer pour lesquels la variation de couleur est indéniable. Nous avons réalisé la mesure des paramètres L*a*b* pour chacun des pigments :

	L*	a*	b*
Minerai	24,7	-0,5	6,4
Minerai chauffé	23,1	0,3	7,2

La différence de couleur entre ces deux pigments est calculée à partir de :

$$\Delta E = \sqrt{(L^* \text{ non chauffé} - L^* \text{ chauffé})^2 + (a^* \text{ non chauffé} - a^* \text{ chauffé})^2 + (b^* \text{ non chauffé} - b^* \text{ chauffé})^2}$$

Si $\Delta E \geq 2$, la différence de couleur est visible à l'œil nu.

Dans le cas de notre comparaison, on obtient : $\Delta E = 4,1$

Cette différence n'est pas ou peu perceptible par l'œil humain, ce qui suppose qu'il est impossible de distinguer par sa couleur un oxyde de manganèse naturel d'un oxyde chauffé.

Une comparaison peut être également faite à partir du pouvoir colorant. Le calcul de celui-ci conduit aux valeurs suivantes :

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

- 93% pour le minerai naturel
- 90% pour le minerai chauffé à 600°C

Cette faible différence ne peut pas expliquer un choix volontaire de chauffage de l'oxyde de manganèse.

Même si ces expériences ont été réalisées sur quelques minéraux pas nécessairement caractéristiques de ceux ramassés par les Préhistoriques, il semble que la réalisation d'un traitement thermique volontaire sur des oxydes de manganèse n'apporte pas de modification notable de leurs propriétés permettant aux hommes préhistoriques d'améliorer la qualité de leur matière picturale. Nos expériences sont cependant limitées par rapport aux conditions de chauffage (température, temps) et il serait nécessaire de réaliser des expériences en foyer afin de rassembler les meilleures conditions et tenter de reproduire des gestes et des modes opératoires comme pour l'éclatement d'un galet. Il serait alors possible de mieux comprendre l'intérêt d'un tel traitement.

Si les hommes préhistoriques n'utilisaient pas le traitement thermique des oxydes de manganèse pour modifier la couleur, pour augmenter le pouvoir colorant ou pour modifier les propriétés mécaniques, on peut supposer que ce traitement pouvait aussi être fortuit. Il est donc tout à fait envisageable de trouver des traces de chauffe dans certains prélèvements de peinture pariétale. Cependant, aucune conclusion ne pourrait être donnée quant à la nature de l'action (délibérée ou non).

IV.2.3.4. Influence des charges

La nature du minéral choisi comme charge et la quantité de celui-ci ont également une influence sur la qualité de la matière picturale obtenue. Les mélanges ont été réalisés uniquement avec le minerai comme pigment. Pour juger de la qualité d'une charge, nous avons pris en considération l'homogénéité de la matière, son pouvoir couvrant, son adhérence au support et la couleur après séchage. Pour que le minéral choisi joue son rôle de charge, il est nécessaire que sa présence au sein du mélange ne modifie pas la couleur du pigment, il doit être inerte.

a) Le pouvoir couvrant

Les minéraux présentant les meilleures qualités de recouvrement sont les feldspaths potassiques, l'argile et l'os quelles que soient les proportions. Pour le quartz et le talc, le recouvrement est

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

meilleur lorsque leur quantité ne dépasse pas les 50%. Les applications de peinture composée de granite n'ont pas un fort pouvoir couvrant. Dans le cas de la calcite, le recouvrement est meilleur lorsque sa quantité est supérieure à 25%. L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le Tableau IV.24.

Charges %	Calcite	Gypse	Os	Granite	Quartz	Talc	Feldspaths K	Argile 1	Argile 2
25	+++	+++	++++	+++	++++	++++	++++	++++	+++
50	++++	+++	++++	+++	++++	++++	++++	++++	++++
75	++++	+++	++++	+++	++	+++	++++	++++	+++

Tableau IV.24 : Pouvoir couvrant des mélanges de minéral et de charges déposés au pinceau (++++ : surface picturale régulière, +++ : irrégularités minimales, ++ : dispersion de la peinture sur le support).

b) L'adhérence

Pour tester l'adhérence des différentes préparations, nous avons utilisé un film adhésif et transparent en PVC de la taille de chaque plaque. Après l'avoir collé aux supports, il a été arraché et les particules ont été enlevées de façon différentielle selon les mélanges et les modes d'application.

D'une manière générale, les applications au pinceau ont mieux résisté au test, mais des différences ont été notées selon la nature de la charge (cf. Tableau IV.25).

Charges %	Calcite	Gypse	Os	Granite	Quartz	Talc	Feldspaths K	Argile 1	Argile 2
25	+	++	++	++++	+	+	+	++++	++++
50	+++	+++	++	++++	+	+	+	++++	++++
75	+	+++	++	+	+	+	+	+++	+++

Tableau IV.25 : Propriétés d'adhésion des mélanges de minéral et de charges appliqués au pinceau (++++ : quelques rares traces de peinture laissées sur le film adhésif, +++ : contour nettement délimité, ++ : particules poudreuses, + : toute la surface picturale se retrouve sur le film).

L'adhérence du pigment seul mélangé à l'eau et appliqué au pinceau est estimée comme satisfaisante (+++).

Malgré le bon pouvoir couvrant des feldspaths et de l'os, ces minéraux présentent un faible pouvoir adhésif (+ ou ++). Quelle que soit la quantité de charge mélangée au pigment, le quartz

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

et le talc n'ont pas apporté de résultats satisfaisants. Lorsque la quantité de granite est trop importante, la matière picturale n'est plus adhérente. Pour la calcite, il faut une quantité de 50% pour obtenir une bonne adhésion.

Les peintures réalisées avec un mélange de pigment et d'argile présentent les meilleures qualités d'adhésion, notamment les mélanges à 50%.

c) La couleur

La clarté des couleurs des mélanges après application est considérablement modifiée en présence d'une trop grande quantité de charge (75%) tels que l'argile, le quartz, le talc, le gypse et les feldspaths potassiques. En revanche, l'ajout de granite et d'os ne modifie pas la couleur du pigment.

Les mesures de colorimétrie ne permettent pas de mettre en évidence la nature de la charge additionnée au mélange pictural. En effet, aucune différence spectrale n'est observée entre un pigment brut et un mélange avec une quelconque charge.

d) Bilan

Une répartition des charges en trois classes distinctes a été réalisée en fonction de leur propriété :

- Les charges *granuleuses* réunissent l'os brûlé, le granite, les feldspaths potassiques. A l'issue du broyage, ces charges se présentent sous forme de petits grains sableux. L'addition de ces charges au pigment (oxyde de manganèse) n'en modifie pas (ou très faiblement) les propriétés physiques et la couleur. Il s'agit donc de minéraux neutres jusqu'au moins 75% massique de charge dans les mélanges. La présence de cette charge dans les préparations picturales pourrait donc dénoter une volonté d'économie du pigment.
- Les charges *poudreuses* sont définies par le talc, le gypse et la calcite industrielle. La réduction de ces minéraux par broyage produit une fine poudre farineuse. L'addition de ces charges au pigment en altère la couleur pour des proportions de charge ajoutée dépassant 50% massique. Mais en respectant des proportions de 50% de pigment pour 50% de charge, le mélange devient très cohérent, et offre de très bonnes qualités de recouvrement. Pour des proportions contrôlées, l'ajout de ce type de minéral améliore la qualité de la préparation picturale.
- Les *argiles* permettent d'obtenir de très bonnes qualités de cohésion, de recouvrement et d'adhérence dans des proportions contrôlées ne dépassant pas 50% d'argile sous peine

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

d'altérer considérablement la couleur du pigment. La qualité du dépôt est optimale lorsqu'on respecte ces proportions.

IV.2.3.5. Discussion et conclusions

La réalisation de ces expérimentations a permis de tester différentes préparations rencontrées ou supposées dans la matière picturale du Paléolithique supérieur. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un certain nombre de caractéristiques de ces mélanges.

Nous avons pu comparer les propriétés du charbon et des différents oxydes de manganèse et nous en avons conclu que le choix du pigment devait s'opérer selon le rendu souhaité et qu'il fallait adapter les préparations et les modes d'application à la nature du pigment. Le charbon est plus adapté pour réaliser des esquisses au crayon alors que l'oxyde de manganèse réduit en poudre se mélange parfaitement à d'autres minéraux pour réaliser de la peinture.

La comparaison entre l'utilisation d'un oxyde de manganèse naturel et d'un minéral transformé par un traitement thermique amène à la conclusion qu'un tel traitement (dans des conditions standard) ne permet pas de modifier de façon significative les propriétés colorantes et mécaniques du pigment. Ainsi, les hommes n'utilisaient pas le chauffage comme une action délibérée pour augmenter les qualités d'une matière picturale. Il peut cependant s'agir d'un acte rituel ou involontaire, ce qui n'exclut pas d'identifier des traces de chauffage dans les pigments utilisés comme l'ont déjà montré un certain nombre d'analyses de pigment rouge dans des sites funéraires [Pomiès, 1997, 1998, 1999].

En ce qui concerne la nature des charges, chacun de minéraux présente des qualités différentes pouvant être exploitées et adaptées en fonction des besoins. Cependant certains de ces minéraux nécessitent une bonne maîtrise de quantités comme le talc, le gypse et la calcite. L'utilisation d'argile permet d'obtenir d'excellentes propriétés d'adhésion et de bon recouvrement, il est également possible de modeler un "crayon" pour réaliser des esquisses.

De manière générale, les applications au pinceau sont nettement plus denses que celles réalisées au doigt. Lorsque le doigt imprégné de matière picturale se pose sur le support, celui-ci étant poreux, il absorbe toute l'eau et rend ainsi la matière difficile à étaler. Le support prend un rôle important dans le choix du mode de dépôt et il semble évident que les hommes préhistoriques commençaient par une observation, voire une préparation, de la paroi, comme dans le cas de

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

certains panneaux de la grotte Chauvet, avant de déposer la matière picturale avec un mode de dépôt adapté.

L'utilisation de la spectrophotométrie sur les différentes applications nous a permis de constater que cette méthode ne permettait pas, dans le cas d'étude *in situ*, de faire la distinction entre des peintures réalisées entre du charbon de bois et de l'oxyde de manganèse. Pourtant une différenciation a été réalisée à partir de mesures *in situ* de L*a*b* directement sur les peintures de la Frise Noire de Pech Merle [Guineau *et al.*, 2001]. Les faibles différences de clarté sont pourtant peu significatives et ne permettent pas de donner avec certitude la nature du pigment. L'avis de l'archéologue est au contraire souvent capable de détecter la présence de charbon caractérisé par sa structure alvéolée.

De même, l'utilisation de la spectrophotométrie n'est pas suffisante pour détecter la présence de charge en mélange avec le pigment et il est encore moins possible de pouvoir identifier sa nature.

De plus, malgré les précautions prises lors des mesures *in situ*, il faut préciser que même avec une aire de mesure de 2 mm², il semble difficile de s'affranchir de la non-homogénéité de surface surtout en grotte. L'aspect de surface est en effet un facteur limitant, la nature de la paroi doit être prise en compte ainsi que les éventuels dépôts de calcite pouvant avoir un effet de vernis. Cette méthode donc est difficilement exploitable seule, elle doit être utilisée avec précautions et nécessite des confirmations par d'autres techniques.

Ces expérimentations nécessiteraient des expériences complémentaires comme le chauffage en foyer afin de mieux maîtriser les effets d'un tel traitement sur les oxydes de manganèse. Mais il serait également important de tester la conservation des dépôts réalisés en leur faisant subir des écoulements réguliers d'eau chargée en calcite et en déposant une goutte d'eau sur le dépôt. Il s'agirait alors de savoir si la matière picturale peut être solubilisée et si elle peut disparaître totalement. De telles expériences devraient être poursuivies par des applications en grotte pour appréhender l'effet du support et reconstituer les conditions de conservation des peintures pariétales.

Ces expérimentations ont montré que les peintures peuvent résulter de mélanges subtils faisant parfois intervenir des ingrédients dans des proportions extrêmement contrôlées. Il s'agit à présent d'étudier les matières picturales provenant de divers sites sous forme de blocs colorés (Lascaux et Combe Saunière) ou de prélèvements de peinture pariétale (Lascaux, Ekain, Gargas, Labastide). Nous allons tenter de remonter aux modes de préparation de ces différents matériaux afin d'estimer le niveau technique des hommes préhistoriques.

IV.3. Etudes de cas

Le protocole d'analyse établi précédemment a été appliqué à divers corpus de prélèvements provenant de différents sites. Ceux-ci sont de pays, de région et de culture variés et leur étude s'insère dans une problématique générale sur les pigments préhistoriques. Il ne s'agit pas, dans ce mémoire, d'étudier une région ou une culture en particulier, mais plutôt de comprendre la diversité technique et stylistique de l'art pariétal en Europe.

Le choix des sites étudiés dans cette partie a été orienté par la possibilité d'études autorisées par les conservateurs de chacun des sites. Dans chacun d'eux, des questions précises ont guidé le choix des prélèvements. Elles peuvent varier d'un site à l'autre, cependant l'homogénéité d'une figure, d'un panneau ou de la grotte entière est fréquemment appréhendée.

Grâce à l'analyse des échantillons de matière picturale, une première information concernant sa constitution et son mode de préparation est déduit. Dans un second temps, l'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus permet d'apporter une réponse construite aux archéologues.

Les sites étudiés sont la grotte de Lascaux (Dordogne), Ekain (Pays basque espagnol), Labastide (Hautes-Pyrénées), Gargas (Hautes-Pyrénées) et Combe-Saunière (Dordogne). Pour chacun d'eux, une présentation succincte du site sera donnée, le corpus d'échantillon sera décrit et enfin, une synthèse des résultats sera réalisée.

IV.3.1. Lascaux

IV.3.1.1. Présentation du site

Le site de Lascaux se situe sur la commune de Montignac, dans la vallée de la Vézère, affluent de la Dordogne. La fameuse grotte ornée de Lascaux appartient à un réseau karstique creusé dans les calcaires santoniens (Crétacé supérieur, 83 à 87 millions d'années). Le réseau supérieur de ce karst constitue la partie décorée de la grotte avec une large galerie d'entrée : la *Salle des Taureaux*. Cette salle se prolonge par une galerie plus étroite, le *Diverticule axial*. A droite de l'entrée du Diverticule, débouche la galerie du *Passage*, dans son prolongement se situe la *Nef* et au bout le *Diverticule des Félines* et à sa droite l'*Abside* puis le *Puits*. Le plan de la grotte est présenté sur la Figure IV.65.

De nombreux objets ont été trouvés éparpillés un peu partout sur le sol de la grotte : des silex (grattoir, lamelle, burin, ...), des lampes entières ou en fragment, des palettes creusées dans la

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

pierre contenant encore des traces de couleur et des pointes de sagaies ou de projectiles. La présence de ces objets atteste une occupation magdalénienne. Cette occupation a été datée à partir de fragments de charbon de bois par radiocarbone à une moyenne de 17070 ± 130 ans [Geneste *et al.*, 2003].

Concernant l'ornementation de cette grotte, celle-ci est principalement ornée de chevaux et on y trouve également de nombreux bovins (aurochs et bisons) et cervidés (cerfs, biches et un renne), quelques félins gravés, un ours et un rhinocéros laineux. Différentes techniques d'application ont permis de réaliser toutes ces figures : la peinture projetée, tamponnée ou apposée, employée plus ou moins liquide, parfois pâteuse, des esquisses au crayon et la gravure. Il existe une réelle polychromie que l'on ne retrouve qu'à Altamira, en effet on trouve du rouge et du noir principalement, mais aussi du jaune, du brun, du gris, du violet et du rose.

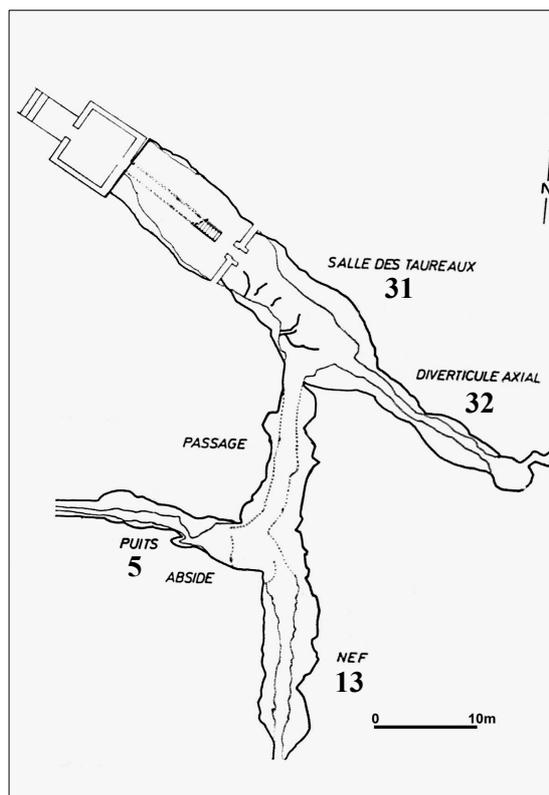


Figure IV.65 : Plan de la grotte de Lascaux et nombre de prélèvements par salle.

IV.3.1.2. Corpus d'échantillons

L'étude des pigments de Lascaux s'insère dans une large campagne d'analyse débutée en 1991 sur les blocs colorants trouvés en fouille puis en 1994 par le prélèvement et l'analyse d'échantillons de certaines peintures. Au total, ont été prélevés : 24 blocs colorés dont 7 rouges, 9 noirs, 6 ocrés et

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

2 blancs ; 81 prélèvements de peinture dont 36 noirs, 30 rouges, 11 jaunes, 2 violets et 2 "blancs" de paroi. Cette campagne a été menée par le C2RMF et plus particulièrement par Michel Menu en collaboration avec J.-M. Geneste, conservateur du site et N. Aujoulat.

Les prélèvements de peinture ont été réalisés en plusieurs fois et dans chacune des salles. On compte 31 prélèvements dans la *salle de Taureaux*, 32 dans le *Diverticule axial* dont 14 dans le locus du cheval renversé, 13 sur les blasons du Panneau de la Vache Noire dans la *Nef* et enfin 5 sur la *Scène du puits* (Figure IV.65).

L'analyse d'un certain nombre de ces échantillons a déjà fait l'objet de publications (pour le rouge : Pomiès *et al.*, 2000) et de rapports de stage (Dalle, 1998 pour les blocs noirs ; Baujard, 2000 pour les figures prélevées lors de la dernière campagne). Parmi l'ensemble de ces échantillons, notre étude concerne uniquement les échantillons noirs et plus précisément les blocs, les prélèvements de la *Scène du Puits* et enfin ceux du *Grand Taureau* du *Diverticule axial*. Les résultats obtenus après observation au MEB de l'ensemble des prélèvements noirs sont donnés en annexe sous forme d'un tableau récapitulatif (Annexe 5).

IV.3.1.3. Les blocs colorés

Au cours des différentes fouilles, l'Abbé Glory a extrait 158 fragments de minéraux colorés et une vingtaine de tubes renfermant des poudres colorantes. Plus d'une vingtaine de blocs exhumés portent des traces de frottage (bloc utilisé comme crayon ?), de grattage (pour obtenir de la poudre) ou de malaxage (mise en forme avec les doigts). Les premières études de ces blocs ont été présentées dans l'ouvrage de *Lascaux inconnu* [Couraud, Laming-Empeiraire, p.153, 1979]. Ces résultats ont déjà été évoqués dans la partie Etat de l'art, de ce mémoire. La présence de traces d'utilisation sur certains de ces blocs a conduit à l'appellation abusive de "crayon". Ces blocs ont pu effectivement servir de source de pigment mais également pour des fonctions domestiques comme le tannage de peaux. Nous ne chercherons pas à travers cette étude à répondre quant à la fonction de ceux-ci.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de 8 blocs noirs afin de déterminer s'il s'agissait de minéraux bruts ou de préparation intentionnelle avec éventuellement une étape de chauffage. Chacun de ces blocs présente des tailles et des aspects extérieurs très différents, comme le montrent les photographies de la Figure IV.66.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur



Figure IV.66 : Exemple de blocs noirs (de gauche à droite n°6, n°53, n°3b) © C2RMF, D. Vigears

Les prélèvements de ces blocs ont fait l'objet d'une étude en DRX lors du stage de France Dalle [1998]. Ces analyses ont été complétées par une observation au MEB et au MET afin d'identifier précisément la nature des minéraux utilisés et de préciser éventuellement la présence de stigmates de chauffe. Une analyse élémentaire par PIXE a également été réalisée afin d'identifier les éléments-traces pouvant nous indiquer une éventuelle provenance (cf. paragraphe IV.1.1.3) mais aussi une éventuelle utilisation pour la réalisation d'une figure. Dans ce dernier cas, nous serions en présence du "pot de peinture" à l'origine d'une ou plusieurs réalisations.

Dans certains cas, la spectroscopie XANES a été employée pour identifier les minéraux peu cristallins.

Voici la description des blocs analysés au cours de cette étude :

Numéro	Couleur	Dimensions (L x l)	Poids (g)	Forme	Observation
16	Noir	5,5 x 4,2 cm	50,9	informe	
6	Gris très foncé	2,5 x 1,6 cm	3,2	informe	
37	Gris très foncé	1,8 x 1 cm	2,8	informe	en partie recouvert de calcite
39	Gris très foncé	2,8 x 1 cm	2,7	informe (+ 4 petits fragments)	
43	Gris très foncé	1,5 x 1,2 cm	1,3	prismatique	traces de frottage
8	Gris très foncé	2,9 x 2,6 cm	2,4	arrondie, cassé en 2 morceaux emboîtables	
3b	Noir - marron	4,5 x 1,3 x 1,4 cm		informe	trace d'ocre et de calcite
53	Noir, gris très foncé	4,2 x 2,5 cm		informe	trace d'ocre et de calcite et trace d'utilisation (stries)

Tableau IV.26 : Description des blocs colorés noirs (indications issues de l'inventaire de Lascaux Inconnu, 1979).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

a) Présentation des résultats

La diffraction des rayons X révèle un état de cristallinité variable selon le bloc étudié. Le potentiel informatif du diffractogramme peut être bon, moyen ou mauvais, ce qui nécessite dans les 2 derniers cas une préparation pour la MET et, éventuellement, une coupe dans la résine pour le XANES.

L'ensemble des blocs étudiés est composé d'oxyde de manganèse de nature différente et pouvant être associé à d'autres minéraux comme le quartz, l'argile, les feldspaths potassiques ou micas, la calcite, les oxydes de fer. Les blocs 3b et 53 présentent la particularité d'être composés de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La présence d'os a également été identifiée dans un prélèvement.

La composition chimique en éléments majeurs est le reflet de ces mélanges de phase. La teneur en ion baryum renseigne sur la catégorie d'oxyde de manganèse à laquelle le bloc appartient (simple ou mixte). Voici donc rassemblée dans le Tableau IV.27, la composition chimique des éléments majeurs de certains des blocs :

Lascaux	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	19 K	20 Ca	25 Mn	26 Fe	56 Ba
bloc 8	5791,2	1065,2	9494,7	10561,2	7864,5	7702,3	481235,6	3032,7	129864,1
bloc 6	20355,1	1083,0	1406,1	2865,6	2360,6	2449,0	549633,0	1549,7	64672,9
bloc 43	2784,3	6006,4	114423,3	176556,3	10225,1	14879,1	71242,1	159992,3	7363,5
bloc 39	381,5	3096,3	34926,6	252181,5	11691,3	7506,2	155017,1	47452,2	28988,0
bloc 37	4404,3	6312,1	18238,1	23823,8	2084,6	11100,5	503489,3	9339,3	35362,5

Tableau IV.27 : Eléments majeurs constituant les blocs (en $\mu\text{g/g}$), analyse obtenue par PIXE (11 Na : N° atomique, élément).

L'observation au MEB a permis de visualiser différentes morphologies associées à la composition des oxydes de manganèse. Un grand nombre de blocs (n°37, 16, 39, 8, 6 et 3b) possède un faciès d'agrégats fibreux d'oxyde de manganèse contenant du baryum, mais cette phase n'est pas nécessairement majoritaire (Figure IV.68.b). On trouve également des faciès prismatiques de taille $2 \times 2 \mu\text{m}$ pour les bloc n°6 et n°37 (Figure IV.68.a) et quelques bâtonnets, pour les blocs 16 et 43, d'oxyde de manganèse simple. La morphologie spécifique alvéolaire du charbon de bois a été identifiée dans un des prélèvements du bloc n°39, où cette phase semble minoritaire (Figure IV.67).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur



Figure IV.67 : Microphotographie du charbon de bois du bloc 39 (électrons secondaires, 20 kV).

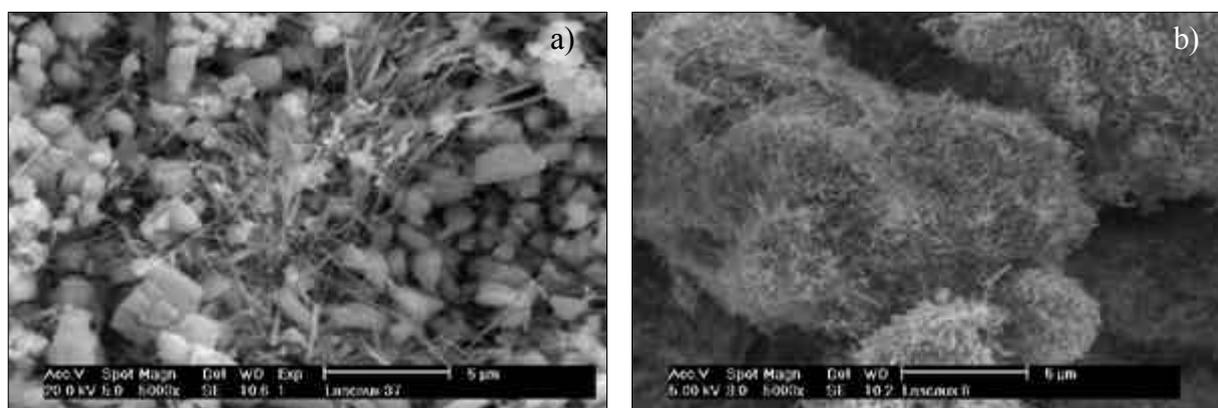


Figure IV.68 : a) Bloc 37, fines aiguilles au milieu de prismes d'oxyde de manganèse simple (électrons secondaires, 20 kV), b) Bloc 8, amas de très fines aiguilles (électrons secondaires, 5 kV).

La diffraction des rayons X et des électrons a permis d'identifier plusieurs phases d'oxydes de manganèse en mélange dans des proportions variables. Ainsi, les fines baguettes observées au MET ont été indexées en diffraction électronique comme de la romanéchite, de la hollandite ou de la cryptomélane selon la composition chimique de celles-ci (Figure IV.69.b). Les plus grandes plaquettes d'oxyde de manganèse simple ont été identifiées comme de la pyrolusite (Figure IV.69.a). Enfin, les cristaux présentant des treillis sont caractéristiques de la phase de todorokite toujours minoritaire et en mélange avec d'autres phases à base de manganèse (Figure IV.70).

L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau IV.28. Les blocs sont regroupés en différents groupes en fonction de leurs composants. Le premier groupe rassemble les blocs majoritairement constitués d'oxyde de manganèse. Le second groupe rassemble les blocs

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

contenant peu d'oxyde de manganèse et, enfin, le troisième groupe est constitué par les blocs dont la composition fait intervenir des matériaux pouvant être apportés par l'homme comme l'os.

Numéro	Oxydes de Mn majoritaire	Oxydes de Mn minoritaire	Autres minéraux	Autres	Groupe et observation
37	Pyrolusite	Hollandite, Romanéchite	Quartz, peu de feldspaths, peu de calcite	-	1
6	Pyrolusite, Romanéchite	-	Quartz	-	1
16	Pyrolusite, Romanéchite, Todorokite	-	-	-	1
39	Pyrolusite	Hollandite, Cryptomélane	Feldspaths, beaucoup de quartz et de calcite, mica, oxyde de fer	Charbon	2
43	-	Matériau perturbé faiblement cristallisé (romanéchite)	Quartz, argile, goethite, feldspaths, mica, calcite	-	2
3b	Hollandite	Pyrolusite	Argile, calcite, gypse	-	2
53	Pyrolusite	Romanéchite	Argile, gypse	-	2
8	Romanéchite ?	-	Quartz	Os, matière carbonée	3

Tableau IV.28 : Récapitulatif des résultats concernant les blocs noirs de Lascaux.

Le bloc n°43 présente un diffractogramme sans aucune phase d'oxyde de manganèse, pourtant la composition chimique et l'observation au MEB permettent de visualiser une phase mal cristallisée contenant du manganèse fréquemment associé à du baryum et de l'argile. La préparation d'un échantillon pour le MET a permis d'isoler quelques baguettes de romanéchite bien cristallisées, mais la majorité des cristallites contenant du manganèse ont un aspect cotonneux et contiennent des traces d'argile.

Bien que les blocs 53 et 3b possèdent du gypse, ceux-ci ne sont pas composés des mêmes mélanges d'oxyde de manganèse, ils ne possèdent donc pas la même origine. La présence de gypse peut provenir d'un mélange intentionnel pour modifier les propriétés de la matière. Elle peut être caractéristique d'une "recette" spécifique. Le mélange naturel gypse/ oxyde de manganèse n'est pas très courant.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

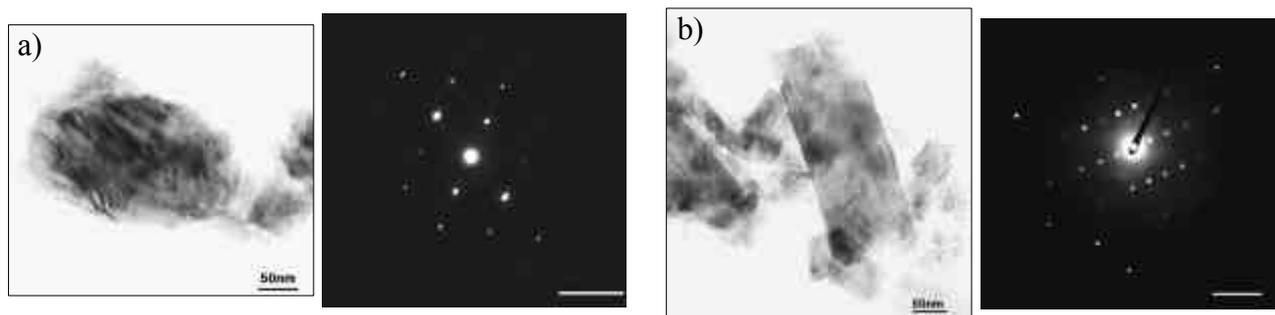


Figure IV.69 : Bloc n°6, a) cristaux de pyrolusite, axe de zone [111] et b) baguette de romanéchite, axe de zone [21-3]

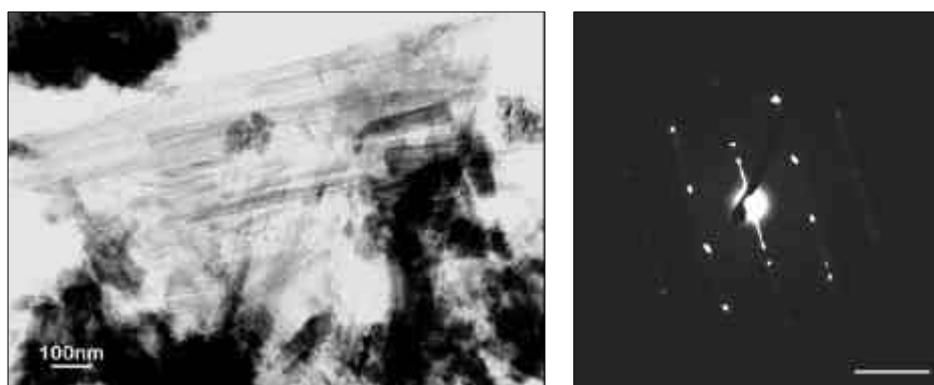


Figure IV.70 : Bloc n°16, treillis de todorokite, axe de zone [100]

b) Résultats XANES

La spectroscopie XANES a été réalisée au seuil K du manganèse sur des coupes d'échantillons mis sous résine, présentant des mélanges de phases comme les blocs du groupe 2 et plus particulièrement pour les blocs composés d'oxyde de manganèse peu cristallin. Les blocs 37, 3b, 6, 8, 43 et 39 ont été analysés. Chacun des spectres XANES obtenus sur la ligne 11-2 de SSRL a été comparés à l'ensemble des spectres de la base de données de référence. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.29 et les spectres, ainsi que le détail des pré-pics, sont représentés sur la Figure IV.71. Une évaluation de la concordance avec les spectres d'origine plus précise est en cours de réalisation.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

Numéro bloc	Romanéchine	Hollandite	Pyrolusite	Birnessite Mg
37	+	+	+++	-
39	+	++	+	+
3b	+++	++	+++	-
43	++	+	+	+
6	+	++	+++	-
8	++	++	+	-

Tableau IV.29 : Résultats obtenus après comparaison entre les spectres XANES obtenus pour les blocs de Lascaux (11-2, SSRL) et ceux de la base de données. +++ : très bonne concordance avec le spectre de référence, ++ : bonne concordance, + : moyenne concordance, - : aucune concordance.

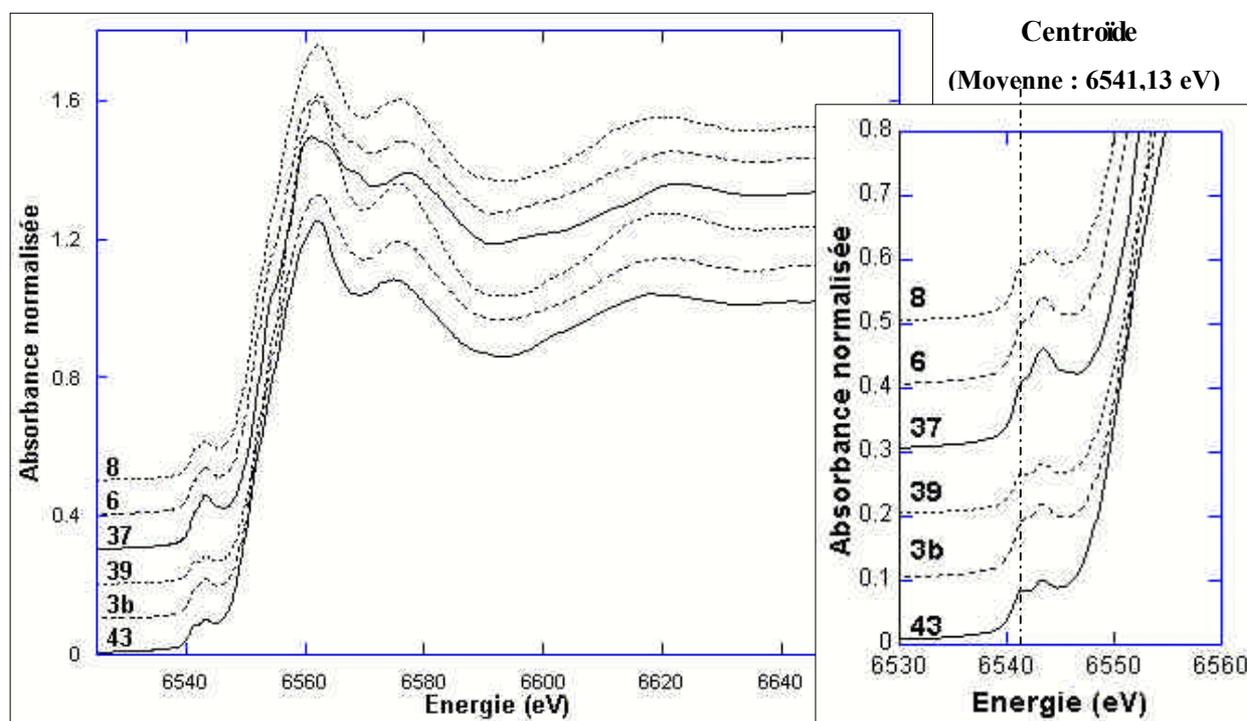


Figure IV.71 : Spectres XANES obtenus pour les blocs noirs trouvés dans la grotte de Lascaux et détail sur les pré-pics dont la position du centrö de est similaire (112, SSRL).

D'après ces résultats, il semble évident que les prélèvements étudiés correspondent à des mélanges de phases d'oxyde de manganèse contenant majoritairement du Mn (IV) (confirmé par la position du centrö de du prépic). Les divergences entre les spectres d'échantillon inconnu et ceux des références peuvent être dues, d'une part, à l'hétérogénéité du mélange de phases, et d'autre part aux corrections de l'autoabsorption réalisées à partir des analyses PIXE. Ces corrections ne sont pas toujours optimisées pour les échantillons inconnus, en raison de l'inhomogénéité de la composition chimique.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

Nous n'avons pas cherché à déterminer la proportion de chacune des phases présentes, mais nous pouvons estimer qu'une très bonne concordance avec un minéral signifie que celui-ci est majoritaire.

La diversité des matériaux constituant ces blocs noirs est mise en évidence d'une part par l'allure générale du spectre XANES et d'autre part par la forme du pré-pic, surtout en ce qui concerne le bloc 37 (Figure IV.71).

Les déterminations effectuées par la méthode XANES sont cohérentes avec les résultats obtenus par la MET et la DRX. Elles apportent cependant des informations supplémentaires concernant les blocs 8 et 43 qui présentaient une faible cristallinité en DRX. Dans le cas du bloc 8, il s'agit certainement d'un mélange de romanéchite, de hollandite avec une plus faible quantité de pyrolusite. Pour le bloc 43, la romanéchite est majoritaire avec un peu de hollandite et de birnessite au magnésium. La présence de cette dernière n'a pas été attestée par l'observation en MET. Bien que jamais identifiée en tant que pigment préhistorique, la birnessite est un minéral couramment rencontré seul ou en mélange avec d'autres oxydes de manganèse. On remarque qu'elle est également présente en faible quantité dans le bloc 39.

Notre base de références présente l'inconvénient de ne pas disposer de spectres de cryptomélane et de todorokite, phases identifiées par MET, ce qui pourrait modifier, dans une certaine mesure, la validité des résultats présentés.

c) Question de chauffage

L'observation des échantillons des blocs en MET permet de répondre à la question du chauffage.

Pour les blocs contenant de la pyrolusite, on aurait pu s'attendre à un traitement thermique d'une phase initiale de manganite. Or, les cristaux observés ne présentent aucuns canaux longitudinaux provenant de la déshydratation de la manganite. Par ailleurs, aucune phase de Mn_5O_8 , provenant de l'oxydation de la manganite ou de la réduction en bixbyite, n'a été identifiée. On peut donc conclure que la pyrolusite est naturelle.

Cette remarque est confirmée par la présence conjointe et systématique de pyrolusite avec d'autres phases d'oxydes de manganèse mixtes. En effet, la présence de romanéchite, cryptomélane et todorokite est spécifique d'un minéral naturel.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

On peut donc conclure que les blocs du groupe 1 sont des blocs naturels n'ayant subi aucun traitement thermique, car ceux-ci contiennent majoritairement de la pyrolusite et autres oxydes mixtes dans diverses proportions.

En ce qui concerne les blocs du groupe 2, les conclusions sont similaires. Pourtant, pour le bloc n°39, la présence de charbon pourrait laisser sous-entendre que le bloc avait été déposé dans un foyer et que le charbon est une pollution. En effet, le charbon et l'oxyde de manganèse ne forment pas un mélange homogène. Une hypothèse de chauffe n'est pourtant pas justifiée car la hollandite très bien cristallisée ne possède pas les caractéristiques suggérant qu'elle ait pu être obtenue par traitement thermique. Cette hypothèse est confirmée par la présence de cryptomélane. De plus, les cristaux de pyrolusite ne présentent eux non plus aucune caractéristique de chauffage.

Pour le bloc n°43, bien que le pigment soit en faible quantité et mal cristallisé, on peut affirmer que le bloc n'a pas subi de traitement thermique après préparation, car la charge contient de la goethite FeOOH (qui se déshydrate dès 250°C en hématite).

Le bloc 3b est constitué de grandes aiguilles de hollandite pouvant contenir du potassium et du fer (entre 1 et 3% atomique), ce qui prouve que cette phase n'a pu être obtenue par chauffage de la romanéchine. De plus, la faible quantité de pyrolusite ne présente aucun stigmate de chauffe.

Pour le bloc n°53, les mêmes conclusions peuvent être tirées concernant le traitement thermique : aucun stigmate n'apparaît dans les cristaux.

Le bloc n°8 est constitué de très fines baguettes, bien cristallisées présentant des diagrammes de points de monocristaux avec des lignes diffuses de très faible intensité. Ces lignes sont situées au $1/3$, $1/2$ et $2/3$ de la première ligne de points selon l'axe de b , ce qui est caractéristique de la romanéchine. Cependant, les diagrammes sont délicats à indexer malgré la bonne orientation des cristaux. Certains diagrammes sont identifiés comme étant clairement de la romanéchine. Pour d'autres diagrammes, un doute subsiste entre la romanéchine et la hollandite. Cette incertitude apparaît également sur le diffractogramme des rayons X et le doute n'est pas résolu avec la méthode XANES.

Tous ces éléments laissent supposer que la romanéchine a pu subir un léger traitement thermique compris entre 450 et 600°C . La température ou la durée du traitement n'auraient pas permis à la romanéchine de se transformer totalement en hollandite, mais aurait été suffisant pour former une phase intermédiaire, comme nous l'avons vu à partir de 450°C sur les échantillons de référence.

Cette hypothèse de chauffe est en accord avec la présence d'os broyé donc chauffé pour faciliter son broyage et de matière carbonée pouvant être de la suie ou du noir de fumée observée au MEB. Cependant, il semble difficile de pouvoir conclure de manière affirmative quant au chauffage de ce bloc surtout pour savoir s'il s'agit d'un chauffage intentionnel ou non.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

d) Interprétation et discussion

1- Le premier groupe (bloc 36, 6 et 16) correspond à des mélanges naturels d'oxydes de manganèse (simple – mixte), n'ayant subi aucune préparation par la main de l'homme. L'ensemble de ces blocs contient majoritairement de la pyrolusite et des oxydes mixtes comme phase minoritaire tous très bien cristallisés, cette similitude de composition laisse supposer un approvisionnement dans des gisements similaires. Les blocs ne présentent aucune trace d'utilisation comme des stries dues au frottage ou au raclage avec un matériau plus dur comme un silex. Ces blocs devaient constituer une réserve de pigment, car ces oxydes possèdent une intense couleur noire et un fort pouvoir colorant. Ces blocs sont donc **bruts, naturels et n'ont subi aucun traitement thermique**.

2- Le second groupe (blocs 39, 43, 3b, 53) présente des blocs principalement composés d'argile. Ce mélange peut être naturel ou intentionnel. La comparaison des charges des blocs 39 et 43 avec de l'argile présente dans la grotte a montré qu'il pouvait s'agir du même matériau, ce qui favoriserait l'explication d'un mélange volontaire. Cette préparation a été réalisée soit dans le but de fabriquer des réserves de pigment (bien qu'il soit plus difficile de broyer ou racler une matière élastique comme l'argile), soit pour confectionner des "crayons" permettant la réalisation d'esquisses. En effet, lors de nos expérimentations, nous avons constaté que les mélanges riches en argile permettaient d'obtenir des traits de faible pouvoir couvrant et de faible adhérence (pouvant donc s'effacer facilement). L'un de ces blocs (n°43) présente des traces de frottage sur deux de ces faces, ce qui est en accord avec ces hypothèses d'utilisation. Pour conclure, ces blocs sont donc **des mélanges de pigments et de charge** provenant certainement de l'intérieur de la grotte mais n'ayant subi **aucun traitement thermique**.

3- Enfin, le **dernier groupe** est constitué d'un seul bloc dont la matière a été préparée volontairement par l'homme. Le bloc n°8 contient de l'os broyé et de la matière carbonée correspondant à de la suie ou du noir de lampe. La présence de ces composants atteste d'un mélange intentionnel et laisse supposer que le bloc a été chauffé ou placé à proximité d'un foyer.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

IV.3.1.4. La "Scène du puits"

La *Scène du Puits* est un panneau très connu, sur lequel sont représentés un *anthropomorphe* appelé "l'homme-oiseau" affrontant un *bison* blessé, un *oiseau* semblant être une sculpture de propulseur et un *rhinocéros* tournant le dos à la scène (Figure IV.72). Le rhinocéros laineux est unique dans toute la grotte de Lascaux. Quelques signes sont également présents. Un *cheval* incomplet fait face à la scène seul sur la paroi d'en face.

Cette scène se situe dans un espace retiré de la grotte, d'accès difficile, ce qui renforce son caractère particulier qui a suscité tant de commentaires et d'interprétations. Elle a été décrite pour la première fois par Henri Breuil, en octobre 1940 dans son rapport à l'Académie des Inscriptions Belles Lettres comme « une figuration d'un drame préhistorique » [cité dans Geneste *et al.*, 2003].



Figure IV.72: La Scène du Puits et le cheval lui faisant face ©CNP, Aujoulat N.

L'ensemble de la scène a été réalisé par deux techniques différentes : au pinceau et par soufflage. Certaines figures, comme l'*anthropomorphe*, ont été réalisées en utilisant les deux techniques pour des zones différentes du tracé.

Chacune de ces figures a été prélevée afin de connaître la constitution de la matière picturale et de comparer les "pots de peinture" correspondant. Il s'agit d'apporter des précisions sur les modalités de construction du panneau et de confirmer ou non son apparente cohérence graphique.

Le détail des résultats est donné dans un article [Aujoulat *et al.*, 2002]. Dans cet article, est présentée une description détaillée de tous les prélèvements observés au MEB. Toutes les matières picturales prélevées sont constituées d'oxyde de manganèse mixte contenant

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

principalement du baryum. L'oxyde de manganèse bien cristallisé est utilisé brut, sans addition de charge. En effet, une coupe latérale d'un des prélèvements (celui du *rhinocéros*) montre une couche externe d'oxyde de manganèse (20-170 μm), une fine couche d'argile et un noyau de calcite, tous deux constituant la paroi. Deux types de faciès ont été caractérisés au MEB : de fines aiguilles et de fins feuilletts regroupés en amas. Les fines aiguilles bien cristallisées sont caractéristiques de la matière picturale du rhinocéros. Différents "pots de peinture" sont ainsi définis grâce à la morphologie des constituants.

Deux des prélèvements ont été observés au MET afin de déterminer la nature cristalline des oxydes mixtes. Dans le cas du prélèvement du *bison*, un mélange naturel de hollandite et de cryptomélane a été identifié (Figure IV.73). Le *rhinocéros* a été réalisé à partir d'une phase de cryptomélane contenant une faible quantité de todorokite (Figure IV.74). Dans les deux cas, la présence de la cryptomélane confirme qu'il s'agit de pigment naturel, n'ayant subi aucun traitement thermique. On peut alors estimer que toutes les figures ont été réalisées à base de **pigment très bien cristallisé, brut et sans préparation.**

Ces résultats confirment l'existence d'au moins deux pots de peinture, dont l'un a été utilisé exclusivement pour la réalisation du *rhinocéros*. L'analyse de matériaux est donc en accord avec l'étude stylistique qui considère le *rhinocéros* comme "étranger" à de la scène. Le reste de la scène, y compris le *cheval* qui lui fait face, est parfaitement homogène. Le synchronisme de ces deux volets semble difficile à évaluer.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique supérieur

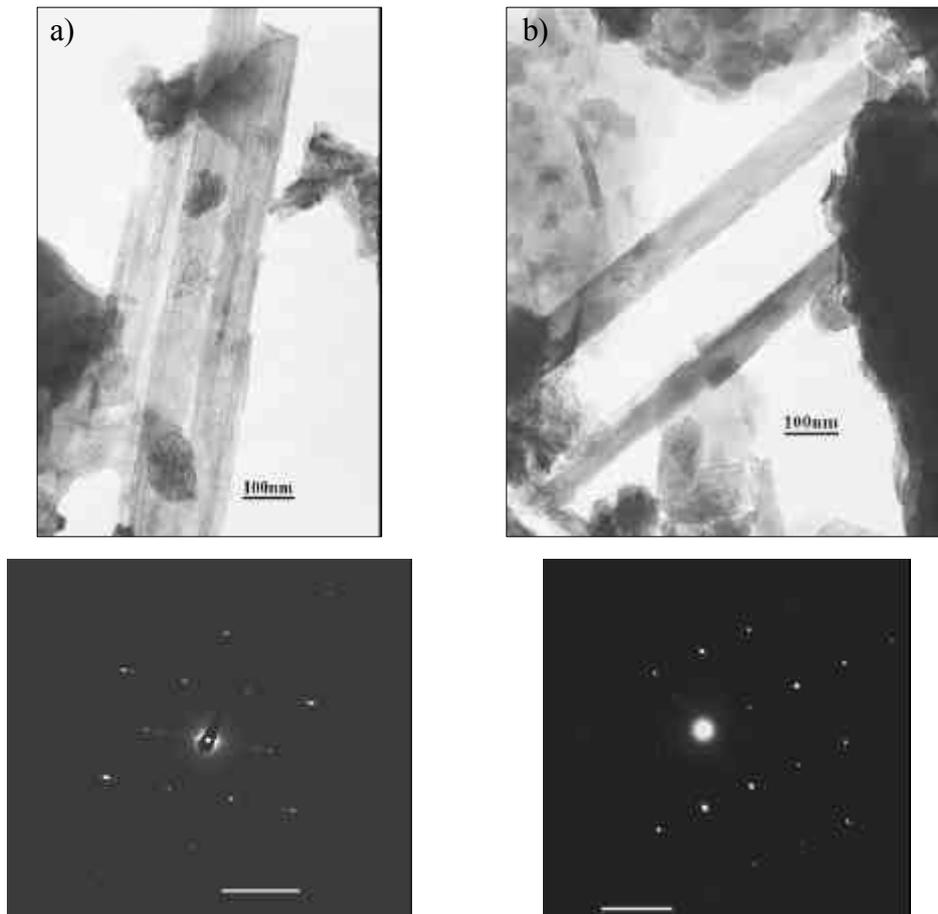


Figure IV.73 : Prélèvement du bison : fines baguettes de a) hollandite, axe de zone [001] et b) de cryptomélane, axe de zone [-15-1]

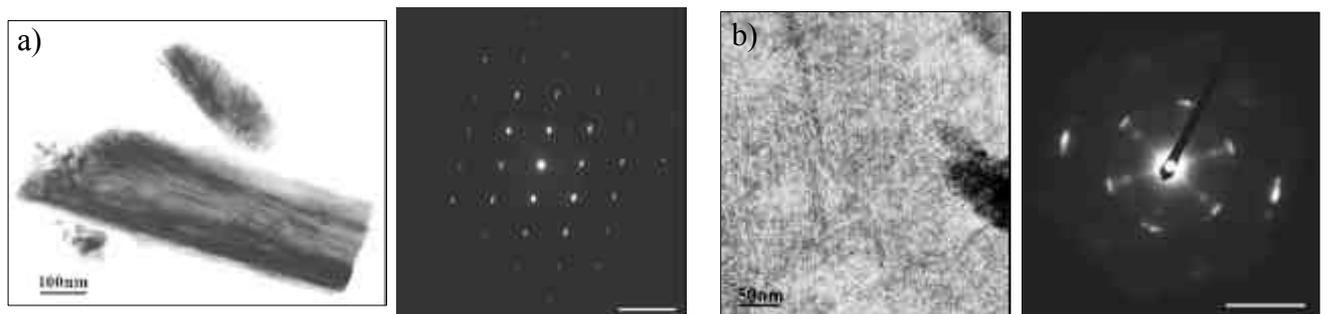


Figure IV.74 : Prélèvement du rhinocéros : a) fines baguettes de cryptomélane, axe de zone [-13-1], et b) treillis de todorokite [102]

IV.3.1.5. Le Grand Taureau

Le Grand Taureau se situe dans le Diverticule Axial, il est principalement de couleur noire et rouge au centre de sa robe (Figure IV.75). On remarque au niveau de son chignon une superposition d'une autre paire de cornes plus petite et marron - jaune. Par une observation minutieuse de la paroi on peut constater que le contour du taureau (le mufle, les pattes et la ligne de ventre) a été réalisé par soufflage et que la ligne de dos est une peinture frottée réalisée avec une matière très pâteuse (d'après N. Aujoulat, *communication personnelle*).



Figure IV.75 : Le Grand Taureau du diverticule axial ©CNP, Aujoulat N.

Deux prélèvements noirs ont été effectués sur ce taureau, un au niveau du mufle et l'autre au niveau du chignon. L'analyse de ces deux échantillons doit permettre de savoir si le peintre a utilisé la même matière picturale pour réaliser l'ensemble du taureau. S'agit-il d'une préparation complexe ou d'une utilisation brute du pigment ? Une comparaison pourra être faite entre la matière utilisée pour la Scène du Puits et la matière des blocs trouvés en fouille.

L'observation au MEB montre que, pour les deux prélèvements, il s'agit d'un oxyde de manganèse au baryum sous forme de petites pelotes d'aiguilles de taille différente. Dans le prélèvement du mufle, les aiguilles sont plus petites (0,5 μm environ contre 5 μm pour le chignon) et associé à beaucoup de calcite et d'argile riche en fer. Dans le cas du chignon, une distribution des aiguilles en "mikados" est observée. La matière picturale du chignon est mélange de pigment, de quartz, d'argile, un peu d'oxyde de fer et de titane. La coupe

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

transversale du prélèvement du chignon visualisée sur la Figure IV.76 permet d'estimer une épaisseur de matière picturale de 750 μm et montre une dispersion hétérogène de chacun des constituants (l'image en électrons rétrodiffusés fait apparaître en blanc les éléments les plus lourds, Mn, Fe).

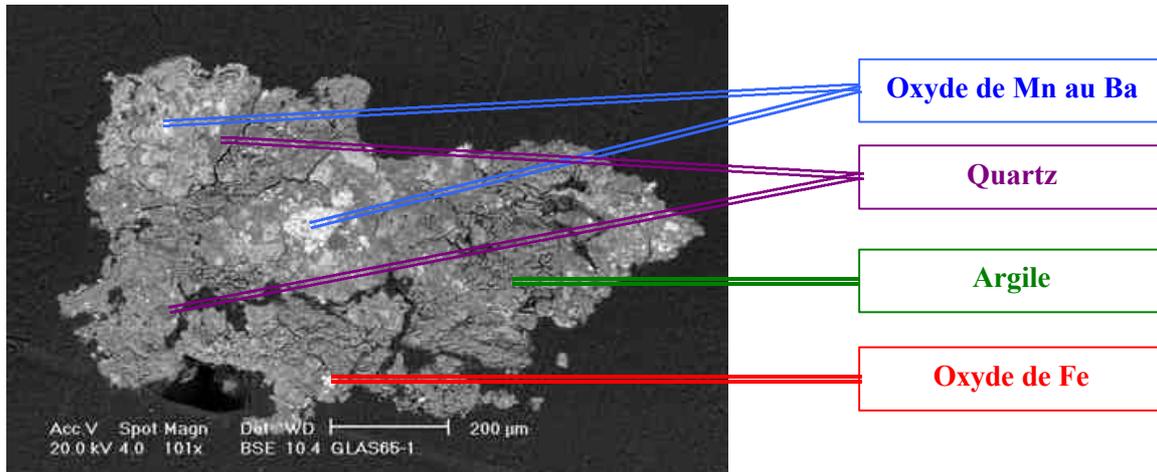


Figure IV.76 : Coupe transversale du prélèvement du chignon du Grand Taureau (image MEB, électrons rétrodiffusés, 20 kV).

Le prélèvement du chignon a été observé au MET afin de déterminer la nature cristalline du pigment. Il s'agit de fines baguettes de romanéchine bien cristallisées mélangées avec une faible quantité de todorokite sous forme de treillis, bien caractéristiques (Figure IV.77). Ce mélange n'a pu être obtenu par traitement thermique d'un mélange d'autres phases. La matière picturale a donc été préparée par mélange d'un pigment brut à une charge argileuse, contenant du quartz et un peu d'oxyde de fer, sans étape de chauffage.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

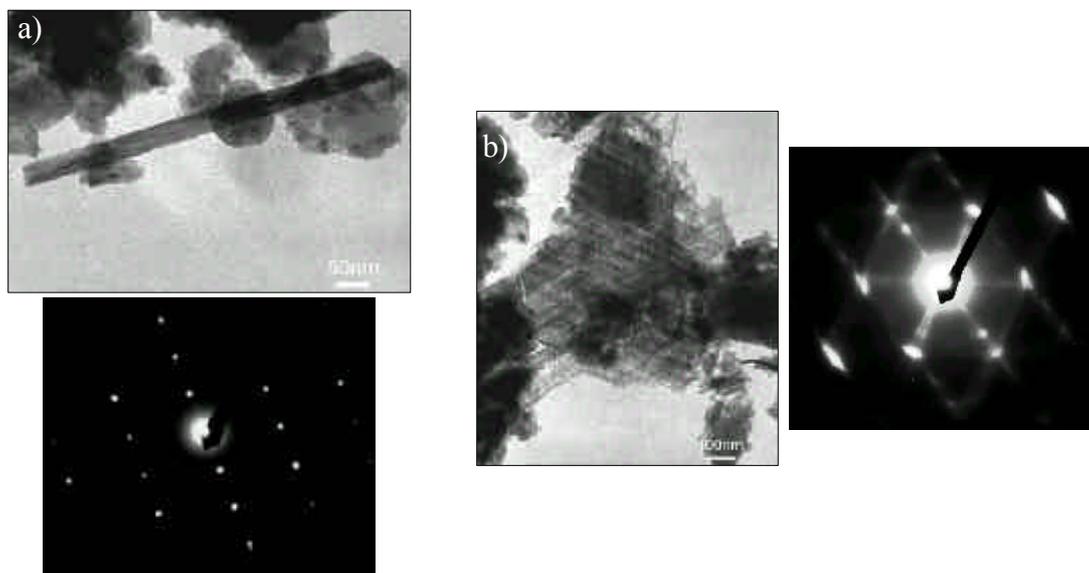


Figure IV.77 : Prélèvement du chignon du Grand Taureau du Diverticule axial : a) baguettes de romanéchine, axe de zone [001], b) treillis de todorokite, axe de zone [010].

La réalisation d'un grand nombre de spectres XANES sur la coupe du prélèvement du chignon en différents points grâce au microfaisceau de la ligne ID21 de l'ESRF a permis de mettre en évidence la grande homogénéité de la nature de l'oxyde de manganèse constituant le pigment. Cependant, la qualité moyenne au niveau du bruit de fond due à l'utilisation du micro-faisceau ne permet pas d'en extraire les informations suffisantes. Nous avons donc réalisé un spectre en macrofaisceau sur la ligne 11-2 de SSRL pour pouvoir comparer le spectre obtenu avec ceux de la base de données. Cette comparaison est représentée sur la Figure IV.78. Celle-ci montre une bonne concordance avec les spectres de la hollandite et de la romanéchine, il peut s'agir éventuellement d'un mélange comme l'indiquent les résultats au MET. Le pré-pic a été extrait en utilisant deux pics, ce qui est conforme à la théorie. Les paramètres de ce pré-pic sont comparés à ceux des composés de référence dans le Tableau IV.30 :

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

	Centrö de (eV)	Aire totale
Chignon	6541,03	0,074
Hollandite	6541,08	0,067
Romanéchte	6541,06	0,069

Tableau IV.30 : Position du centrö de et aire totale du prépic extrait du spectre XANES obtenu sur l'échantillon du chignon du Grand Taureau, comparé aux valeurs des pré-pics de la hollandite et de la romanéchte.

La position du centrö de est légèrement décalée vers les énergies inférieures par rapport aux positions des références, ce qui peut suggérer que le Mn (IV) contenu dans ce minéral soit davantage substitué par le Mn (III), ce qui suppose une plus grande quantité de baryum (ou autres cations) dans les tunnels.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par la méthode de la MET, qui a nécessité la réduction en poudre d'une partie de l'échantillon. La méthode XANES a permis de tester l'homogénéité du pigment utilisé directement sur la coupe du prélèvement, ainsi que d'identifier la présence d'un oxyde de manganèse contenant du Mn (IV) et un certain pourcentage de Mn (III).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

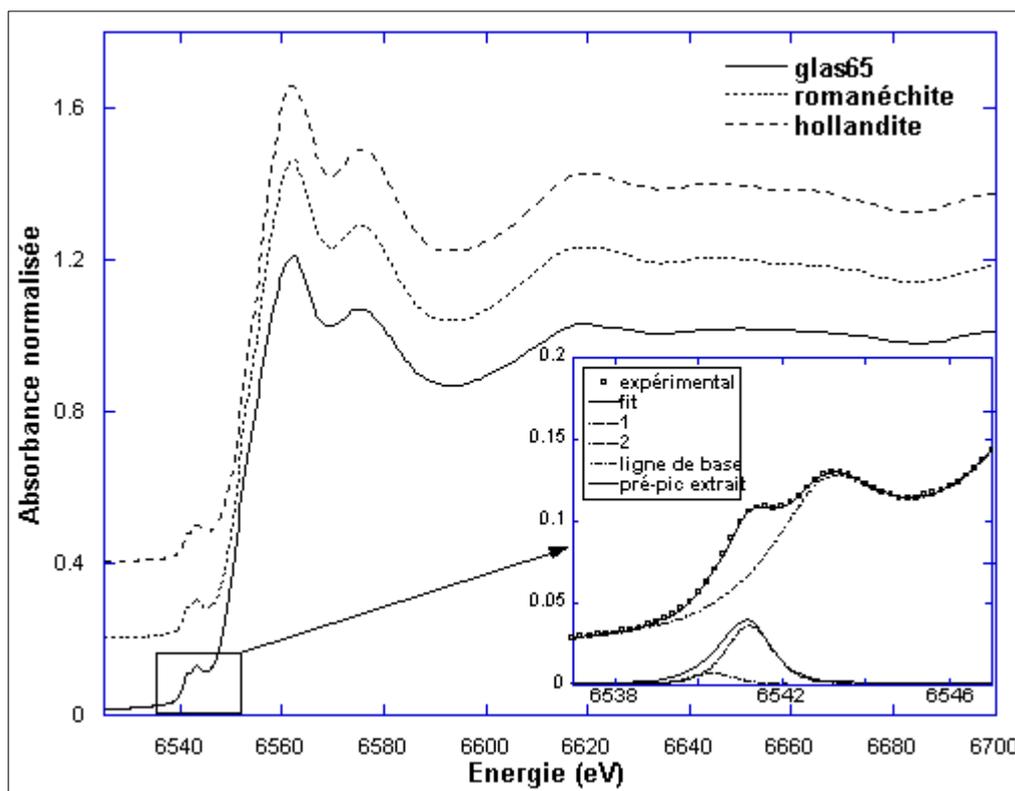


Figure IV.78 : Comparaison entre les spectres XANES du prélèvement du chignon du Grand Taureau (Lascaux) et des minéraux de référence de romanéchite et hollandite.

Détail sur l'extraction du pré-pic (11-2, SSRL).

La comparaison de la composition des deux prélèvements réalisés sur le Grand Taureau met en évidence l'utilisation d'une matière picturale similaire (pigment mélangé à une charge argileuse), mais provenant de deux "pots de peinture" différents. Ces "pots" sont caractérisés par la différence de taille des cristaux d'oxyde de manganèse et par la composition de la charge, le mufler contient beaucoup de calcite, alors que le chignon contient davantage d'oxyde de fer et de titane. La préparation a peut-être été adaptée au mode d'application (soufflé pour le mufler, et frotté pour le chignon). Cette différence de "pot de peinture" ne remet pas en cause le synchronisme de la réalisation de l'ensemble du taureau, mais apporte des renseignements sur le niveau technique des hommes ayant décoré la grotte de Lascaux.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

IV.1.7. Discussion et conclusion sur les prélèvements de la grotte de Lascaux

L'étude des prélèvements des figures de la grotte de Lascaux apporte un certain nombre d'informations du point de vue de la matière picturale et de ses modes de préparation, mais aussi sur la compréhension de la construction des panneaux, des salles et de la grotte entière.

L'analyse des 81 prélèvements de matière picturale utilisée pour la réalisation des peintures de Lascaux, a mis en évidence un certain nombre de pigments, de charges et de modes d'application.

Le noir est toujours obtenu à partir d'oxyde de manganèse de structure cristalline variable, mais aucune figure n'a été réalisée avec du charbon de bois pourtant présent dans la grotte. Jean-Michel Geneste estime que le charbon de bois n'a jamais été utilisé comme pigment noir, "*parce que Lascaux est dans l'aire géographique et culturelle d'utilisation de l'oxyde de manganèse et probablement parce que les peintres respectaient des traditions culturelles*" [Geneste et al., 2003].

Différentes phases d'oxyde de manganèse ont été identifiées, principalement par MET, il s'agit de pyrolusite, romanéchine, hollandite, cryptomélane et de todorokite toujours en phase minoritaire (ensemble des résultats donnés en annexe 5). Dans la plupart des échantillons ces oxydes se retrouvent en mélange, surtout les oxydes mixtes. Tous ces minéraux sont souvent très bien cristallisés. On trouve les mêmes oxydes dans les blocs noirs et les mêmes associations, les blocs colorés constituaient donc la réserve de pigment et ce sont de tels blocs qui ont alimenté les différents "pots de peinture". En outre, la grande variété de type d'oxyde de manganèse atteste d'un certain nombre de gîtes d'approvisionnement.

L'utilisation de charge additionnée au pigment n'est pas systématique, comme nous l'avons constaté à travers les exemples de la *Scène du puits* et du *Grand Taureau*. On recense différentes natures de charge : de l'argile, de la calcite, du quartz, des feldspaths potassiques, de la biotite pour deux prélèvements de vaches rouges dans le diverticule axial et fréquemment de l'os broyé chauffé (dans 23 prélèvements dont 10 dans la Salle de Taureaux et 13 dans le Diverticule axial). La quantité d'os broyé est variable d'un prélèvement à l'autre, cette charge est aussi bien associée au pigment rouge, noir ou jaune. Cette présence atteste d'un mélange intentionnel et d'un niveau technique évolué, car le broyage d'os nécessite une étape de cuisson et un mélange minutieux pour obtenir une matière homogène. Lors de nos expérimentations, nous avons pu constater que l'os broyé

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

conférait à la matière picturale un excellent pouvoir de recouvrement (aussi bon que l'argile) mais de moins bonnes propriétés d'adhésion. L'addition d'os broyé ne modifie pas la couleur du pigment noir, mais nous n'avons pas testé sur des pigments rouges et jaunes. L'os broyé fait parti des charges considérées comme granuleuses et qui aurait pu être utilisé par souci d'économie de pigment.

En ce qui concerne l'argile, la calcite et le quartz, il faut prendre des précautions quant à l'interprétation de leur présence au sein d'un prélèvement. En effet, ces minéraux sont présents sur la paroi et dans l'ensemble de la grotte. Il ne s'agit donc pas de manière systématique de mélange intentionnel, mais de pollution de la paroi, que ce soit le support ou des dépôts postérieurs formés sur les représentations. De plus, ces minéraux sont couramment en mélange naturel avec les oxydes de manganèse et de fer. L'analyse de coupe transversale permet de clarifier un certain nombre de ces cas.

On peut conclure qu'il existe au sein de la grotte une grande diversité de préparations, faisant intervenir ou non des charges.

Du point de vue des techniques d'application, plusieurs ont été identifiées par observation minutieuse de la paroi comme le soufflage, le frottage, l'application au pinceau et au tampon. Souvent ces techniques sont utilisées de manière complémentaire pour réaliser une seule et même figure. La présence d'un poil dans un des prélèvements de matière picturale est un indice supplémentaire permettant d'identifier le mode d'application.

A propos du traitement thermique, l'observation au MET n'a été réalisée que pour un certain nombre de prélèvements (rouges, noirs et jaunes). Elle n'a jamais mis en évidence la présence de stigmate de chauffe, sur les pigments pariétaux. L'utilisation de pigment naturel non chauffé peut certainement être étendue à l'ensemble des pigments utilisés dans la grotte.

Ces diversités techniques et minérales soulignent l'homogénéité de la *Scène du puits* réalisée uniquement avec du pigment brut. L'étude générale d'autres panneaux permettrait certainement de mettre en évidence une homogénéité picturale venant à l'appui de l'homogénéité stylistique. Une telle étude est en cours concernant les blasons situés sous la *vache noire* dans la Nef. Une conclusion générale sur l'ensemble des panneaux de Lascaux nécessite la synthèse (en cours) de tous les résultats d'analyse déjà accumulés, suivie d'une confrontation avec l'étude stylistique de l'archéologue.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

IV.3.2. Ekain

IV.3.2.1. Présentation du site

Ekain est une caverne issue d'un creusement par les eaux dans un milieu calcaire. Elle est située dans le pays basque espagnol, près du village de Cestona, sur le versant abrupt de la colline d'Ekain.

Ekain fut découverte le 8 juin 1969 par Andoni Albizuri et Rafael Rezabal appartenant au groupe Antxieta du village d'Azpeitia. Les premières investigations débutées en 1969 révélèrent plusieurs couches d'habitat préhistorique qui furent étudiées en six campagnes de 1969 à 1975.

Les représentations pariétales magdaléniennes de cette grotte sont essentiellement des chevaux, ce qui lui vaut l'appellation de Grotte du cheval. De plus, dans la plus grande salle, se situe un rocher ou bloc, dont la silhouette rappelle nettement la tête d'un cheval [Altuna, 1978, p.32-34]. Il est possible que la présence de ce bloc ait été fondamentale pour que cette grotte soit consacrée symboliquement au cheval. On trouve également des figurations de bisons, bouquetins, cervidés, ours, poissons et quelques signes (traits et lignes courbes). La qualité de ces peintures est comparée à celle des représentations des grottes d'Altamira, Niaux, ou encore de Lascaux. Le style des figures répond au style IV bien caractérisé



[Leroi-Gourhan, 1971], avec les proportions proches de la réalité : le double trait d'épaules et le M modelé ventral (Figure IV.79).

Figure IV.79 : Cheval de la salle d'Arkenzaldei, grotte d'Ekain © Société des Sciences Aranzadi, Altuna, J.

La couleur la plus utilisée est le noir, mais on trouve également du rouge, en complément du noir pour les figures bichromes. Le pigment rouge est rarement employé seul.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

La gravure est aussi utilisée, soit seule pour quelques figures, traits et signes, soit en complément de la peinture pour rehausser certaines parties du corps comme la ligne de dos (cas du *cheval 20* et du *bison 18* bichromes du Grand panneau des chevaux).

La grotte est constituée de différentes galeries et cavités (voir plan de la Figure IV.80)[Altuna, 1978 et 1997; Appelaniz, 1982] :

- Erdibide “ la galerie principale”,
- Auntzei “ le lieu des bouquetins”,
- Erdialde “ la salle principale”,
- Zaldei “ le lieu des chevaux”,
- Artzei “ le lieu des ours”, et
- Azkenzaldei “ le dernier lieu des chevaux”.

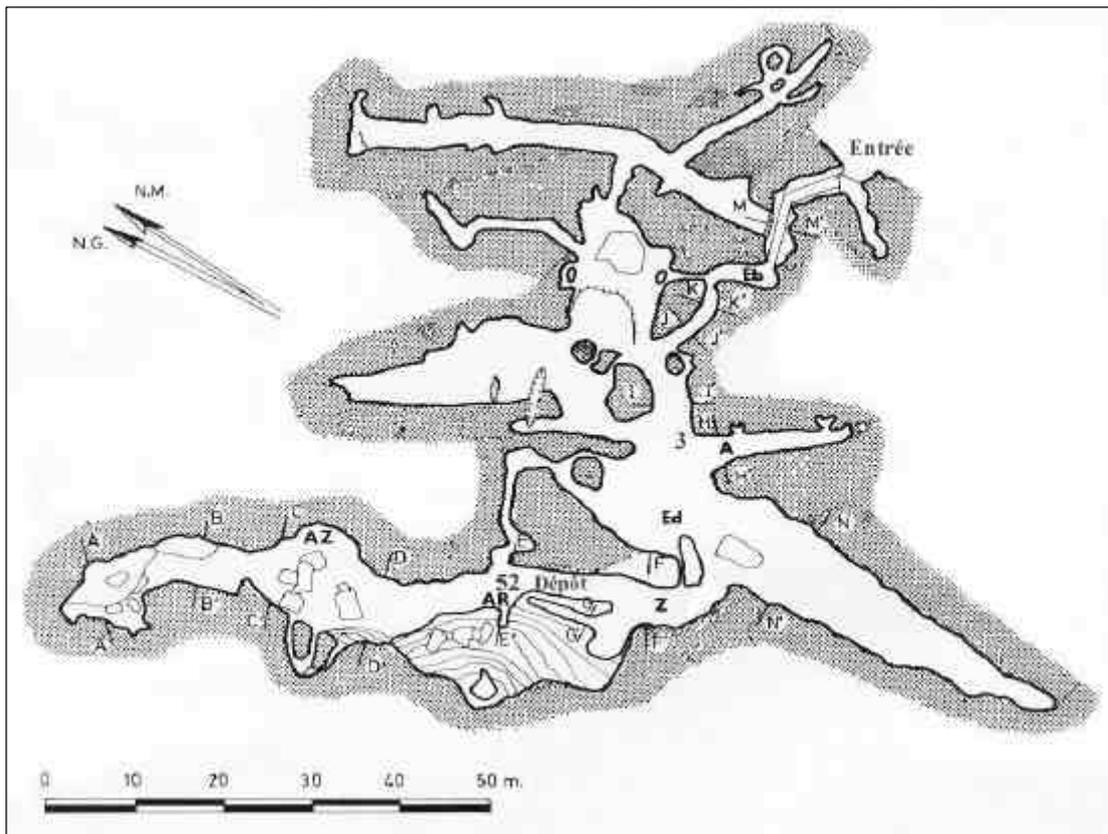


Figure IV.80 : Plan d'ensemble de la grotte d'Ekain avec l'emplacement de certains prélèvements. A, Auntzei. AR, Artzei. AZ, Azkenzaldei. Eb, Erdibide. Ed, Erdialde. Z, Zaldei. Prélèvements : 3, 52 et dépôt.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

IV.3.2.2. Les prélèvements

Vingt échantillons ont été prélevés en 1991, dont dix-huit proviennent de peintures pariétales. Les deux autres sont un prélèvement d'argile de la paroi et un prélèvement provenant d'un dépôt noir naturel de manganèse dans la grotte. L'échantillonnage a été réalisé en fonction de problématiques précises afin de comprendre l'organisation des panneaux et de l'ensemble de la grotte. L'analyse physico-chimique de ces prélèvements peut mettre en évidence des liens entre certaines figures. Les prélèvements sont majoritairement noirs (15), puis rouges (3) et bruns (1).

L'étude de l'ensemble de ces prélèvements a fait l'objet d'une publication récente présentant le détail des problématiques, les résultats d'analyse ainsi que les conclusions [Chalmin *et al.*, 2002]. Le tableau présentant l'ensemble de ces résultats est donné en annexe 6. Sur les quinze prélèvements noirs, treize sont constitués de charbon de bois ou de matière organique, mais seulement 3 contiennent de l'oxyde de manganèse. Les rouges et bruns ont été obtenus à partir d'ocre plus ou moins riche en oxyde de fer.

Dans ce mémoire, nous allons présenter plus particulièrement les résultats concernant les prélèvements constitués d'oxyde de manganèse. Il s'agit d'un prélèvement (EK21) provenant de *la tête de cheval 3* située à l'entrée (Erdibide), d'un échantillon (EK8) prélevé sur le *grand ours 52* de la niche aux ours (Artzei) et d'un prélèvement (EK14) du dépôt naturel situé avant la niche aux ours (Erdialde).



La tête de cheval 3 est la plus grande de la grotte et se situe près de l'entrée, elle est noire et peinte en aplat (Figure IV.81). Cette figure a fait l'objet d'un prélèvement en raison de son isolement, sa technique d'application et son style, la rendant tout à fait particulière.

Figure IV.81 : Cheval 3, salle Erdibide, dans la grotte d'Ekain © Société des Sciences Aranzadi, Altuna, J.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

L'ours 52 acéphale prélevé se situe dans une niche isolée et est accompagné d'un autre ours plus petit (Figure IV.82). Tous les deux sont recouverts d'une épaisse couche de calcite grenue : leur contour semble ainsi plus diffus que celui des autres figures. Les deux ours présentent un caractère particulier par l'originalité du thème, par l'isolement et par la différence de style, ce qui explique le choix du prélèvement.



Figure IV.82: Ours 52, salle Artzei, grotte d'Ekain
© Société des Sciences Aranzadi, Altuna, J.



Le dépôt naturel présent à l'intérieur de la grotte (Figure IV.83) présente des traces d'exploitation par les Préhistoriques (observées par les archéologues). Il s'agit donc de savoir si cette lentille d'oxyde de manganèse a été utilisée comme source de pigment par les peintres de la grotte.

Figure IV.83 : Dépôt d'oxyde de manganèse, salle Erdialde, grotte d'Ekain
© Société des Sciences Aranzadi, Altuna, J.

IV.3.2.3. Résultats d'analyse des prélèvements noirs à base d'oxyde de manganèse

Les trois prélèvements sélectionnés contiennent tous de l'oxyde de manganèse, ce qui les distingue du reste des prélèvements noirs, constitués de charbon de bois ou de matière organique. La singularité des deux figures (*tête de cheval et ours*) se confirme donc par l'utilisation d'une matière picturale originale par rapport aux restes des représentations.

L'observation de ces échantillons a été réalisée dans un premier temps au MEB et a permis de différencier deux types de faciès : des cristaux géométriques et des cristaux sous forme d'amas sphériques agglomérés caractéristiques d'un minéral peu cristallin. Dans les deux cas, il s'agit d'un oxyde de manganèse simple, exempt de tout autre cation. De manière générale, cet oxyde se trouve associé à du quartz, de l'argile et de la calcite dans des

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

proportions variables. Le mélange peut également contenir de l'oxyde de fer et des traces de phosphore et de soufre.

Les cristaux prismatiques ont été identifiés dans le prélèvement de la *tête noire du cheval 3*, alors que le dépôt et *l'ours* se caractérisent par la présence d'amas sphériques. L'oxyde de manganèse du dépôt est mélangé avec de l'apatite minérale identifiée au MET.

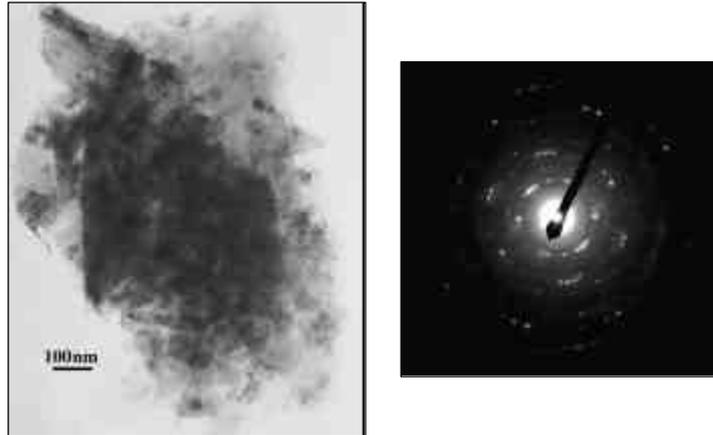


Figure IV.84 : Dépôt naturel d'Ekain : a) micrographie d'un amas de cristallites argileux contenant du Mn, b) diagramme de poudre de ce même amas non caractérisé.

La MET n'a pas permis d'accéder à la nature cristalline de l'oxyde de manganèse contenu dans le dépôt et dans le prélèvement de l'ours à cause de sa mauvaise cristallinité (Figure IV.84). L'échantillon de la tête de cheval, bien que mieux cristallisé, n'a pu être préparé pour être observé au MET (quantité insuffisante). Cependant, il est possible de répondre à la question de l'approvisionnement. La différence de cristallinité entre l'oxyde contenu dans la *tête de cheval* n°3 et celui contenu dans le dépôt permet d'affirmer que les hommes préhistoriques n'ont pas utilisé la matière noire présente sur le site pour peindre la tête de ce cheval. Néanmoins, il est important de noter que d'un point de vue minier, ce qui reste d'un gisement n'est jamais significatif de ce qui a été, puisque le matériau a été exploité. Pourtant dans les conditions constantes de la grotte, on peut prétendre que ce qu'il reste de minerai, correspond à ce qui a été.

En ce qui concerne la réalisation des *ours*, la composition chimique de la matière picturale diffère de celle du prélèvement du dépôt. Pour être certain que l'oxyde de manganèse des deux prélèvements est identique, il faudrait procéder à une étude isotopique (de l'oxygène par exemple). En effet, les rapports isotopiques varient beaucoup moins quel que soit le contexte minéral.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

IV.3.2.4. Identification de l'oxyde de manganèse par XANES

L'oxyde de manganèse associé à de l'argile est mal cristallisé, ce qui ne permet pas la détermination de sa structure par diffraction électronique. Pour palier à ce problème, nous avons utilisé la spectroscopie XANES pour déterminer l'environnement chimique et confirmer la nature du manganèse. Cette identification a été réalisée sur le prélèvement du dépôt (EK14) et sur le prélèvement de la *tête de cheval* (EK21). Une cartographie de la répartition du manganèse a été obtenue sur chacun des échantillons, ainsi que 4 spectres sur EK14 et 4 sur EK21, grâce au micro-faisceau de la ligne ID21 de l'ESRF. Aucun résultat n'a pu être obtenu pour le prélèvement de *l'ours* (EK8) en raison de sa très petite taille et de la faible quantité de manganèse présente de manière hétérogène.

Nous pouvons visualiser sur la photographie de la Figure IV.85 l'échantillon granuleux du dépôt de manganèse qui présente une répartition des contrastes (et donc des différents constituants) assez hétérogène. La cartographie, présentée en Figure IV.86, correspond à une petite zone choisie dans une partie majoritairement noire. Sur celle-ci, on repère les zones blanches concentrées en manganèse, la quantité de manganèse est donc assez faible et répartie de manière homogène. Deux spectres XANES ont été réalisés en chacun des deux points différents, la moyenne des deux spectres est visualisée sur la Figure IV.86. On remarque que les spectres en chacun des points sont similaires malgré l'importance du bruit de fond : il s'agit donc de la même phase de manganèse (ou de deux phases très proches structuralement). La comparaison avec les spectres de la base de références montre une bonne corrélation avec celui de la groutite (α -MnOOH), isostructural de la manganite. Le pré-seuil, moins résolu dans les échantillons préhistoriques, peut suggérer un mélange avec d'autres phases. Cette détermination est cohérente avec la composition chimique de l'échantillon (pas de présence de cations tel que le baryum), mais également avec le faciès géométrique des cristaux observés au MEB.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

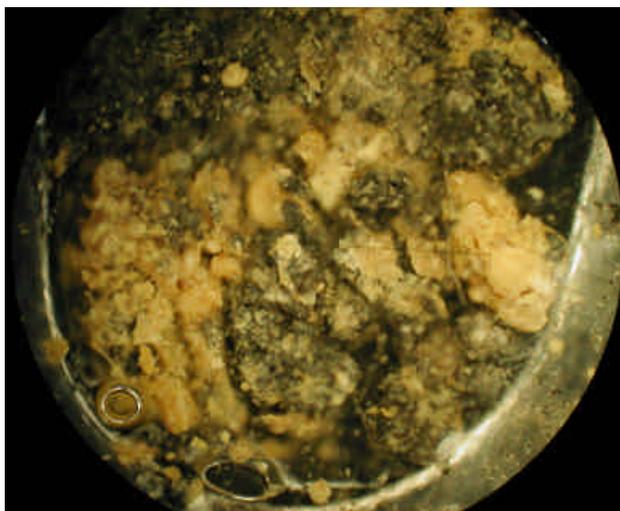


Figure IV.85 : Photographie de l'échantillon du dépôt de manganèse (EK14) vu sous loupe binoculaire.

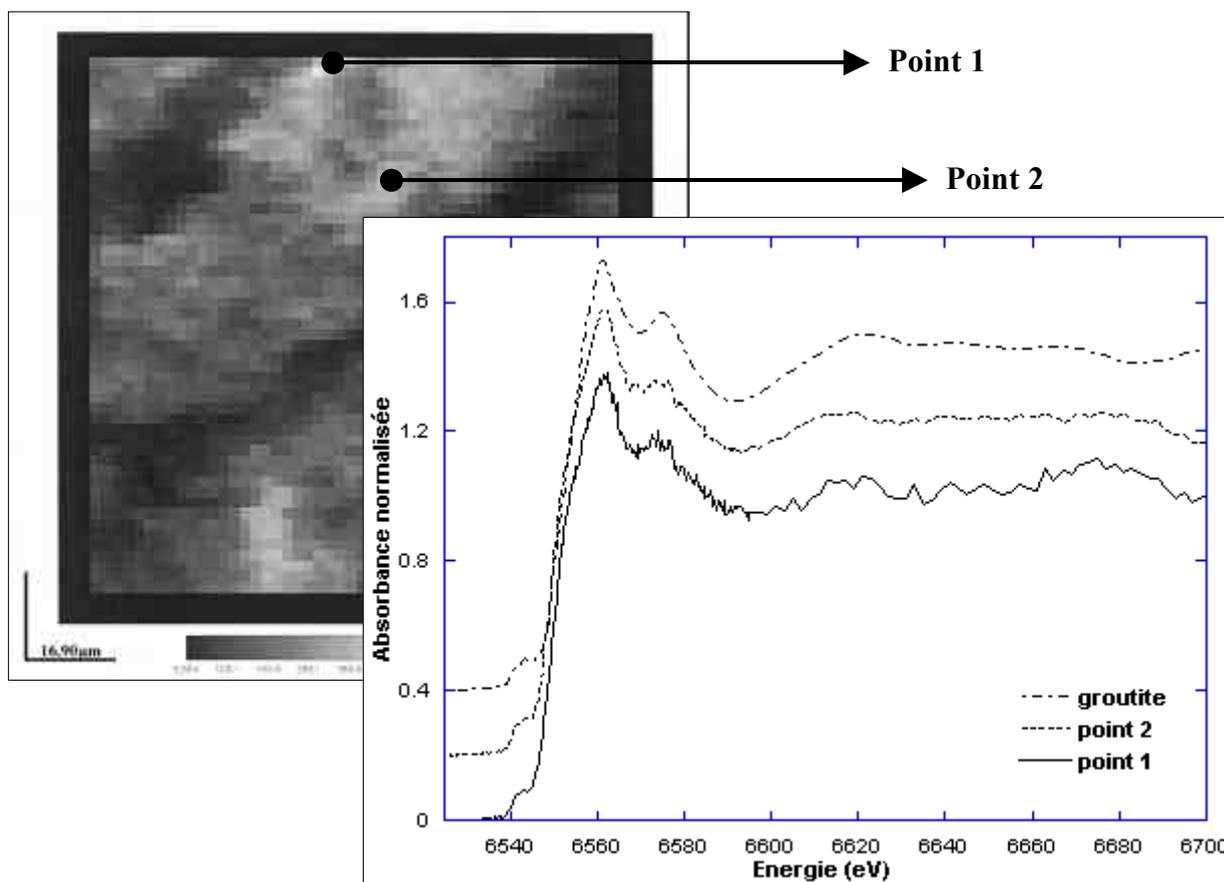


Figure IV.86 : Cartographie obtenue sur l'échantillon du dépôt de manganèse (EK14) avec le microfaisceau de la ligne ID21 (ESRF) et la moyenne des spectres XANES obtenus en deux points différents comparés à un spectre de référence de groutite (α -MnOOH).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

En ce qui concerne l'échantillon de *la tête de cheval* (EK21), la moyenne de 4 spectres réalisés en un même point est présentée sur la Figure IV.87. La comparaison avec la base de référence a conduit à la même conclusion que pour EK14 : il s'agit d'une groutite, mais de très faible cristallinité dans ce cas.

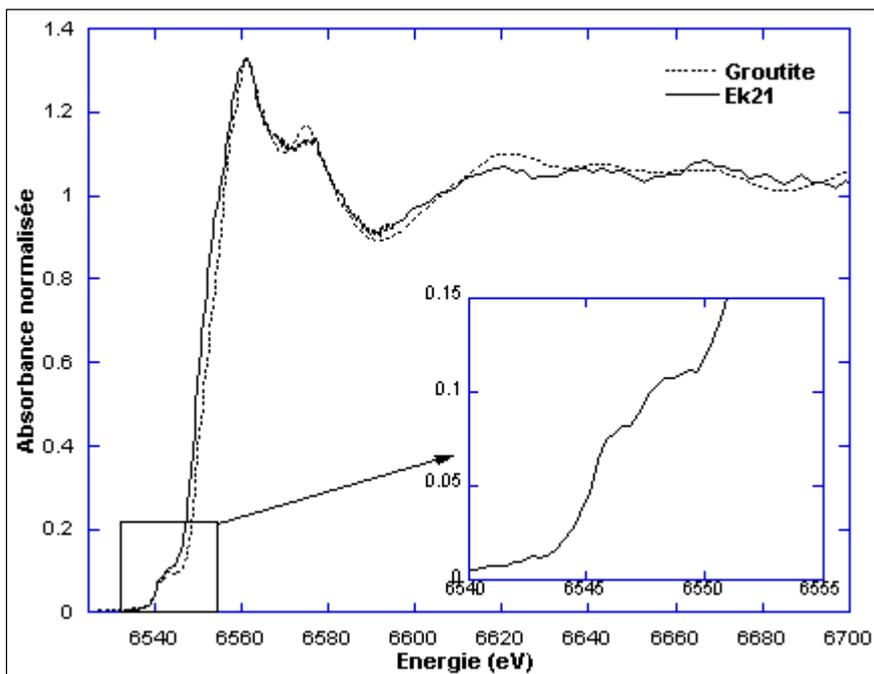


Figure IV.87 : Moyenne des spectres XANES obtenus en un même point de l'échantillon de la tête de cheval (EK21) et comparaison avec le spectre de référence de la groutite (MnOOH) (microfaisceau, ligne ID21, ESRF).

La qualité des spectres au niveau du pré-pic ne nous a pas permis d'extraire les informations plus précises de spéciation pour chacun des échantillons. Cependant, la forme de celui-ci est similaire à celui de la groutite dont le manganèse est de valence III. L'implémentation d'un nouveau système de stabilisation du faisceau incident sur ID21 (Nicole Métrich et Jean Susini, pers. comm.) minimise fortement cette limitation due au bruit et nous permettrait de refaire ces expériences dans des conditions optimales. Malheureusement, le système a été implémenté fin 2002 ce qui ne nous a pas permis d'en profiter dans ce travail.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

IV.3.2.5. Conclusion

Les résultats obtenus avec les différentes techniques sont cohérents et permettent d'apporter des informations pour la compréhension de l'utilisation de l'oxyde de manganèse comme pigment noir dans une grotte présentant principalement des figures au charbon de bois.

L'approche stylistique nous apprend que la *tête du cheval 3* et les deux *ours* présentent les mêmes particularités : l'isolement, l'originalité de l'application. L'analyse de leur matière picturale nous renseigne sur un point commun supplémentaire : il s'agit d'un oxyde de manganèse. Cependant les oxydes employés ne possèdent pas la même cristallinité et ne sont pas mélangés aux mêmes autres composés. La provenance de ces deux minéraux est donc certainement bien différente.

La comparaison du prélèvement de la *tête de cheval* avec celui du dépôt noir situé à l'intérieur même de la grotte indique qu'il s'agit du même type d'oxyde de manganèse, déterminé avec la méthode XANES comme étant de la groutite. Pourtant, la cristallinité de celui-ci est très variable, on peut supposer qu'il existe plusieurs lieux de formation de cette groutite dont les conditions entraînent des cristallinités variables. On peut donc conclure que les hommes préhistoriques ne se sont pas approvisionnés sur place pour leur matière première en oxyde de manganèse.

La présence de groutite (phase d'oxyhydroxyde, MnOOH) identifiée par la spectroscopie XANES, atteste qu'aucun traitement thermique n'a été appliqué à la matière picturale de la tête de cheval. On peut alors supposer qu'il en est de même pour la matière utilisée pour réaliser les deux *ours*.

De manière plus générale, ces analyses de matière picturale nous ont apporté une meilleure compréhension de l'organisation de la grotte. Entre autre, il ressort de cette étude que les Préhistoriques à Ekain ne peignaient pas de la même façon avec du charbon de bois qu'avec de l'oxyde de manganèse, étant donné l'originalité des peintures effectuées avec ce dernier pigment. Concernant le synchronisme de ces réalisations, pouvons-nous considérer les deux peintures à base d'oxyde de manganèse comme une phase de production différente de l'ensemble des autres figures ? Ces peintures sont-elles l'œuvre d'artistes différents ?

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

IV.3.3. Labastide

IV.3.3.1. Présentation du site

La grotte de Labastide se situe dans les Hautes-Pyrénées, dans le canton de Labarthe-de-Neste dans la vallée d'Aure où coule la Neste, affluent torrentiel de la Garonne. Cette grotte se trouve à proximité de plusieurs autres grottes ornées comme la grotte de Lortet (3 km), celle du Bois Cantet (5 km), de Tibiran (6 km) et de Gargas (16 km).

Les décorations furent découvertes en 1932 par N. Casteret qui, par la suite, y découvrit avec le comte Bégouen une série de plaquettes gravées. Depuis 1945, les fouilles ont livré à M.G. Simonnet de nombreux objets dont une plaquette gravée portant des oiseaux et 19 contours découpés figurant des têtes de bouquetins et une de bison. Des objets magdaléniens furent découverts en plusieurs endroits encore exposés à la surface du sol. Il existe encore de nombreux foyers jusqu'au fond de la cavité (plus de 500 m). Des plaquettes et contours découpés ont été découverts dans une zone habitée à près de 200 m de l'entrée.

Les œuvres pariétales se répartissent essentiellement en trois zones de concentration. La première est située à proximité du porche d'entrée. La seconde, la plus fournie et la plus variée, se situe vers 180-200 m dans un élargissement, alors que la troisième zone correspond à une petite salle basse se trouvant environ à 330 m. Au premier carrefour (correspondant au deuxième secteur), l'un des plus beaux chevaux bichromes du style IV ancien est peint sur un bloc (avec une double marque à l'épaule, ligne de modelé ventrale sinueuse). Ce cheval magdalénien (Figure IV.88) est proche de ceux de Marsoulas ou du plafond d'Altamira et ressemble à ceux d'Ekain. Sa situation en milieu de galerie renforce son caractère spectaculaire. Le modelé a été recherché en combinant les pigments et les techniques conférant des effets de couleurs. On y trouve aussi d'autres signes peints en noir (des groupes de points, des traits croisés en losanges, un signe barbelé, deux bâtonnets doubles) et également de nombreuses gravures finement incisées. Les gravures représentent des chevaux, des bisons, dans une niche un visage humain de face, une extraordinaire tête de félin, des signes et bâtonnets [Simonnet, 1993].

Cette grotte possède la particularité de présenter de nombreuses concrétions noires sur le sol ou sur les parois de manière localisée. Ces dépôts naturels sont accompagnés d'argile. Certaines figures de la grotte étant réalisées à partir d'une matière noire, nous avons voulu connaître la nature de ces dépôts pour savoir s'ils avaient pu être utilisés pour réaliser de la matière picturale.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur



Figure IV.88 : Cheval bichrome de la grotte de Labastide ©C2RMF, Laval E.

IV.3.3.2. Description des prélèvements noirs

Au cours d'une session de prélèvement, nous avons sélectionné trois concrétions, de couleur noire à marron, se présentant sous différentes formes (petits galets, mélange argileux). En plus des 8 prélèvements de rouge, un prélèvement de couleur brune a été réalisé sur un *être fantastique* noir.

Le prélèvement LBp26 (Passage de la Fontaine) correspond à un dépôt naturel noir trouvé entre une pellicule stalagmitique et la paroi rocheuse.

La figure noire de *l'être fantastique* a été prélevée sur le rebord du cou (LBp36bis, diverticule).

Le prélèvement LBp44 correspond à un dépôt naturel sous forme d'une fine plaque noire provenant de la paroi, comme le montre la photo de la Figure IV.89.a. (salle terminale).

Enfin, le prélèvement LBp45 provient d'un remplissage sur un talus d'argile et de graviers (salle terminale, Figure IV.89.b).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

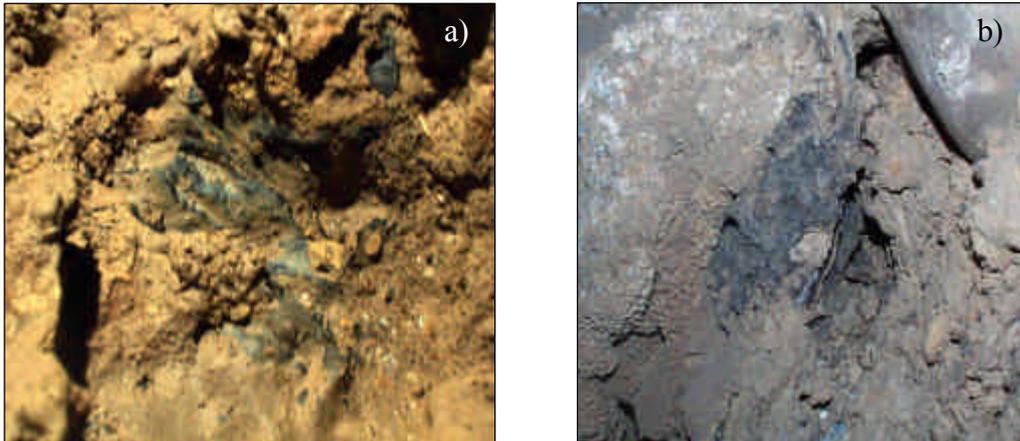


Figure IV.89 : Photographies des prélèvements (a) LBp44 et (b) LBp45 de la grotte de Labastide ©C2RMF, Laval E.

IV.3.3.3. Caractérisation des matériaux noirs

a) Description de prélèvements

L'ensemble de ces échantillons a été observé à la loupe binoculaire et au MEB. Les prélèvements provenant des dépôts naturels ont été inclus dans la résine afin de réaliser des coupes transverses observées au MEB et analysées par PIXE. Le Tableau IV.31 récapitule les résultats.

Dans un premier temps, on peut remarquer que la matière picturale noire de l'être fantastique n'est pas constituée d'oxyde de manganèse ou de charbon de bois, mais d'une ocre brune (argile riche en oxyde de fer).

L'ensemble des dépôts noirs présents à l'intérieur de la grotte est constitué de manganèse associé à l'argile. Tous ces échantillons sont riches en argile et en quartz et peuvent contenir de la calcite. Mais chacun de ces prélèvements présente une particularité : de l'oxyde de titane pour LBp26, de l'apatite minérale pour LBp44 et du talc pour LBp45.

La MEB ne permet pas de visualiser un faciès d'oxyde de manganèse spécifique : en effet, il se présente sous forme émoussée. Dans la plupart des cas, la morphologie de l'oxyde de manganèse est similaire à celle de l'argile. La composition chimique ne présente pas de baryum, mais il est impossible d'identifier le type de minéral.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

N° Prélèvement	Localisation	Loupe binoculaire	Argile	Oxyde de Fe	Oxyde de Mn	Quartz	Calcite	Autres	Conclusions
LBp 26	Dépôt interne noir	Petites miettes d'argile marron, très tendre, agglomérat de poudre, homogène	Avec Ca, K, Mg, Na et Fe	-	Oui associé à l'argile, faciès émoussé	Oui	Oui	Oxyde de Ti	Argile chargée en oxyde de manganèse de couleur sombre
LBp 34bis	<i>Etre fantastique</i> noir	2 grains brun clair, un d'aspect argileux (a), l'autre mélange de quartz et de calcite à la surface irrégulière (b)	(a) Avec K, Ca, Fe, Mg	Quelques grains	-	(b) Oui	(b) Oui	-	Ocre brune
LBp 44	2 petits galets noirs	<u>Plaquette</u> : couches noires sur de l'argile <u>Galet</u> : croûte noire avec de l'argile, homogène et dense	Avec Ca, K Avec Ca, K, Ti et Fe	-	Oui associé à l'argile et à Ca	Oui	-	Apatite (phosphate de calcium)	Epaisse croûte d'oxydes de manganèse formée autour d'argile
LBp 45	Trace noire informe, mélangé à l'argile	Bloc d'argile tendre avec croûte noire d'environ 100 µm	Avec Mg, K et Fe	-	Oui associé à l'argile	Oui	-	Talc (Si, Mg et O) et trace de P et Ti	Très fine croûte d'oxydes de manganèse formée autour d'argile friable

Tableau IV.31 : Synthèse des résultats des 4 prélèvements noirs de la grotte de Labastide.

IV. LES PIGMENTS NOIRS DU PALEOLITHIQUE SUPERIEUR

La coupe des prélèvements LBp26 et LBp44 présente une coloration noire homogène liée à la présence du manganèse dans l'ensemble de la matière. Dans le cas de l'échantillon LBp45, la coupe permet de visualiser une fine couche noire externe (environ 100 μm) et une matrice argileuse au cœur de la matière. L'analyse PIXE présente exactement la même composition chimique sur la croûte que dans la partie argileuse, seule la présence de Mn sur l'extérieur de l'échantillon indique l'origine de la couleur noire.

L'utilisation de la MET a permis de confirmer que ce manganèse n'était pas cristallin dans ces trois types de dépôts. Tous les cristaux contenant du manganèse présentent un aspect désordonné et amorphe, comme nous pouvons le voir sur la Figure IV.90 : ils présentent un aspect "spongieux".

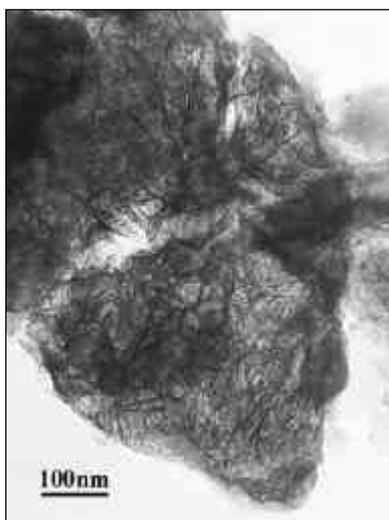


Figure IV.90 : Micrographie d'un prélèvement d'oxyde de manganèse très peu cristallisé, provenant de l'échantillon LBp26 d'un dépôt naturel de la grotte de Labastide.

b) Etude structurale par XANES

Afin de déterminer la nature minérale de ces dépôts noirs présents dans la grotte de Labastide et d'aider à déterminer l'origine de leur couleur, nous avons réalisé des mesures XANES sur les coupes de chacun des prélèvements. Les spectres ont été réalisés sur la ligne 11-2 (SSRL) en macrofaisceau. Nous n'avons pas pu évaluer l'homogénéité des échantillons avec la réalisation d'une cartographie.

L'allure générale des trois spectres XANES présentés sur la Figure IV.91 est très similaire et semble correspondre à celui de la birnessite au Mg de notre base de donnée de composés de référence de manganèse. L'extraction du pré-pic de chacun des spectres des échantillons

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

de Labastide avec 2 pics permet d'obtenir les informations présentées dans le Tableau IV.32.

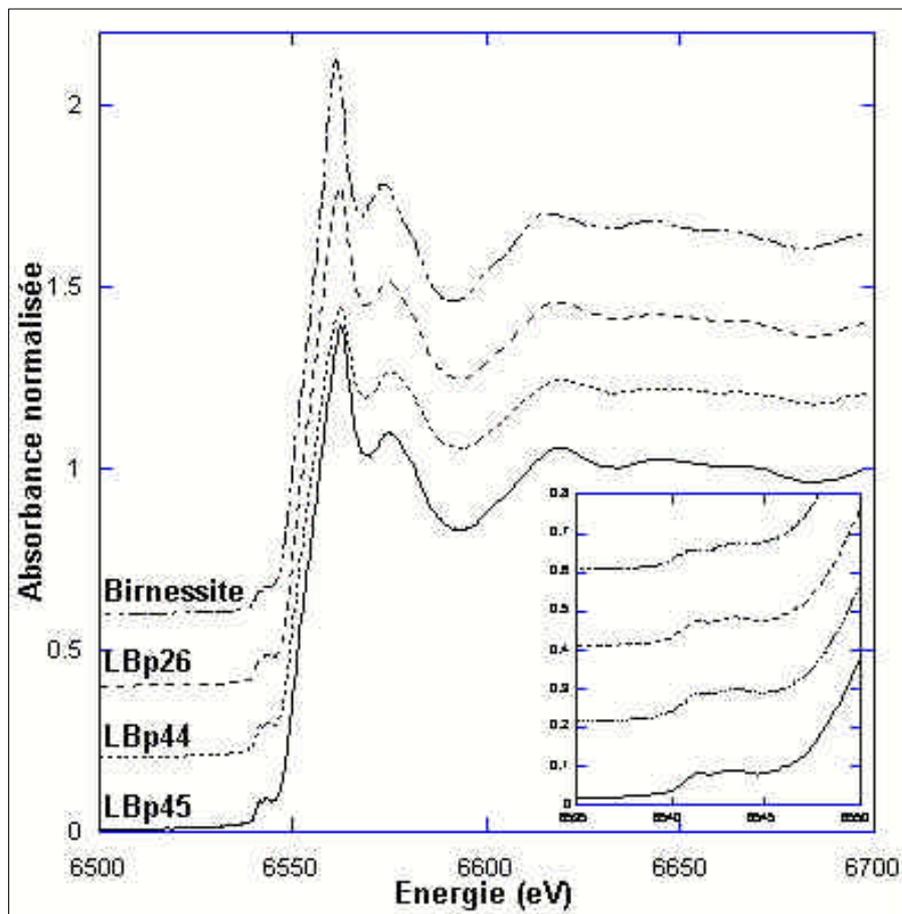


Figure IV.91 : Spectres XANES des échantillons des dépôts noirs provenant de l'intérieur de la grotte de Labastide comparés au spectre de référence de la birnessite riche en Mg (ligne 11-2, SSRL).

	Centrè de (eV)	Aire totale
LBp26	6541,08	0,0721
LBp44	6541,15	0,0809
LBp45	6541,19	0,0771
Birnessite Mg	6540,99	0,0594

Tableau IV.32 : Position du centrè de et aire totale des prèpics extraits des spectres XANES de LBp26, LBp44 et LBP45 et de la birnessite riche en Mg.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

Les valeurs présentées dans le Tableau IV.32 présentent des décalages en intensité et en aire des pré-pics qui sont dans les erreurs expérimentales (± 0.05 eV et $\pm 10\%$).

Nous pouvons conclure que la couleur noire des dépôts de la grotte est due à la présence d'oxyde de manganèse peu cristallin, identifiée comme une phase de birnessite riche en magnésium (cohérent avec leur analyse élémentaire). Cet oxyde contient du manganèse de valence mixte III et IV, expliquant la position du pré-pic intermédiaire entre 6541,6 eV (pyrolusite) et 6540,9 eV (manganite).

IV.3.3.4. Conclusion

L'étude d'un seul prélèvement de peinture noire provenant de la grotte de Labastide n'est pas suffisante pour conclure sur le mode d'approvisionnement et de préparation des pigments. Il est évident au travers de ces résultats que *l'être fantastique* n'a pas été réalisé à partir des dépôts noirs présents à l'intérieur de la grotte. D'autres prélèvements ont été réalisés sur certaines peintures noires (1997 et 1999), mais les analyses n'ont pas été publiées à ce jour. Ces prélèvements révèlent la présence de suie (1), de charbon de bois (1) et d'oxyde de manganèse de composition chimique variable et faiblement cristallin et souvent mélangé à l'argile. Des blocs colorés trouvés en fouille présentent le même type de composition. Ces études ne sont pas suffisamment détaillées pour pouvoir affirmer qu'il s'agit de la même structure d'oxyde de manganèse rencontrée dans les concrétions de la grotte. Pourtant, la faible cristallinité laisse supposer que les hommes préhistoriques ont pu s'approvisionner à l'intérieur même de la grotte. De plus, la fine croûte noire ne se sépare pas aisément du noyau argileux, et la quantité extraite est très faible. Une fois broyé, le dépôt s'assimile davantage à une ocre brune qu'à un pigment noir composé d'oxyde de manganèse pur.

L'étude approfondie des argiles noires nous permet de supposer que ces croûtes sont certainement issues d'une biominéralisation du Mn^{2+} contenu initialement dans l'argile, en milieu humide. En effet, la nature de l'oxyde, la birnessite, correspond au type de phase formée par cette voie. De plus, nous avons précisé dans le paragraphe I.4.1.6 que les grottes, de type karstique, favorisaient la présence de micro-organismes.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

IV.3.4. Gargas

IV.3.4.1. Présentation du site

Le site de Gargas est la propriété de la commune d'Aventignan (Hautes-Pyrénées). Connue depuis des siècles, cette grotte fut fouillée à la fin du XIX^{ème} siècle par Félix Regnault qui découvrit le célèbre ossuaire d'ours des cavernes et les mains cernées de rouge ou de noir. A partir de 1911, E. Cartailhac, H. Neuville et l'abbé Breuil reprirent les fouilles et entreprirent l'étude des gravures.

La grotte de Gargas est assez vaste (135 m de long sur 20 à 40 m de large) et la lumière directe pénètre jusqu'au fond de la première salle. Ceci explique la présence de figures de style ancien (II) [Leroi-Gourhan, 1971] à une telle distance. Cette grotte est composée de deux secteurs situés à des niveaux différents. L'entrée de la grotte était occupée par des couches d'habitat du Paléolithique récent (Châtelperronien, Aurignacien, Gravettien). Les mains en négatif occupent les parois de la première salle et de la 4ème salle. A l'heure actuelle, ces mains sont au nombre de 231 (143 noires, 80 rouges, 2 bistres, 5 ocres et 1 blanche). De nombreux archéologues proposèrent leur interprétation quant à leur grand nombre et la présence de certaines mains mutilées. Des figurations animales sont également présentes dans l'ensemble des zones de la grotte. La grande variété de couleurs rencontrée à Gargas est peu fréquente dans d'autres grottes (sauf à Lascaux et Altamira).

IV.3.4.2. Etude antérieure et problématique

Les figurations de Gargas ont fait l'objet de 35 prélèvements (principalement des mains) dont les analyses sont présentées dans l'article de Clot *et al.* [1995]. Ces analyses physico-chimiques visaient à mettre en évidence diverses techniques de préparation à l'intérieur d'un même panneau ou entre les différents ensembles. L'étude des matières et des techniques est une étape préalable à la compréhension de l'organisation générale des œuvres pariétales de Gargas.

Les résultats obtenus sur la composition chimique de la peinture ont permis de faire des liens entre les différentes figures de Gargas. En effet, différents "pots de peinture" ont été mis en évidence. Ces pots sont caractérisés par la taille des cristaux, les minéraux associés (ex : le quartz) et par l'analyse des éléments-traces obtenue par PIXE. Dans la salle d'entrée,

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

sur l'un des panneaux des mains, il existe autant de "pots de peinture" que de mains différentes prélevées. Par contre, chaque doublon de main a été créé avec le même "pot de peinture" et probablement simultanément. Dans le sanctuaire des mains, du charbon finement broyé a été utilisé pour réaliser les mains noires. L'ensemble de ces mains semble original et homogène.

Après une étude sur le mode de dépôt (grâce à la réalisation de macrophotographies), divers auteurs ont constaté que les Préhistoriques ne peignaient pas de la même façon avec le charbon de bois et avec l'oxyde de manganèse : de la peinture projetée à base de charbon (comme pour les mains noires du Sanctuaire) et de la peinture noire pâteuse à base d'oxyde de manganèse répartie au tampon (comme dans la galerie d'entrée).

Notre étude reprend l'analyse structurale de quelques-uns des prélèvements (3) déjà réalisés, afin d'identifier le type d'oxyde de manganèse utilisé comme pigment. La nature de cet oxyde est-elle la même pour l'ensemble des mains prélevées ? Les hommes préhistoriques utilisaient-ils des oxydes naturels ou chauffés ? Et mélangeaient-ils les minéraux entre eux ?

Afin de répondre à l'ensemble de ces questions, trois des prélèvements ont été étudiés en MET.

IV.3.4.3. Présentation du corpus et résultats d'analyse

Les trois prélèvements proviennent de mains noires du panneau 6 de la Galerie d'entrée (salle I). La première main n°11 (échantillon G26) est représentée sur la Figure IV.92 avec une macrophotographie permettant de remonter au mode d'application. La main noire n°1 (prélèvement G34) se situe à droite de ce même panneau et la main n°3 (prélèvement G29) au centre.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur



Figure IV.92 : Grotte de Gargas : main négative noire n°11 du panneau n°6 de la Galerie d'entrée (salle I, grande paroi de mains) et macrophotographie ©C2RMF, Vigears D.

Une face de chaque prélèvement présente une couleur blanche et un aspect bien cristallisé correspondant au support calcaire de la grotte. Pour certain (dont G34), il est facile de distinguer la couche noire de matière picturale du support blanc.

- L'observation au MEB du prélèvement de la main n°1 met en évidence de l'oxyde de manganèse simple sous forme de bâtonnets de 2 à 5 μm de long, noyés dans de la calcite très bien cristallisée (Figure IV.93.a). Quelques grains d'oxyde de manganèse contenant du baryum au faciès émoussé ont été observés mais ils sont minoritaires.

- Le prélèvement de la main n°3 présente un mélange grossièrement broyé (Figure IV.93.b) d'oxyde de manganèse simple de forme prismatique, de calcite blanche bien cristallisée et très peu d'argile.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

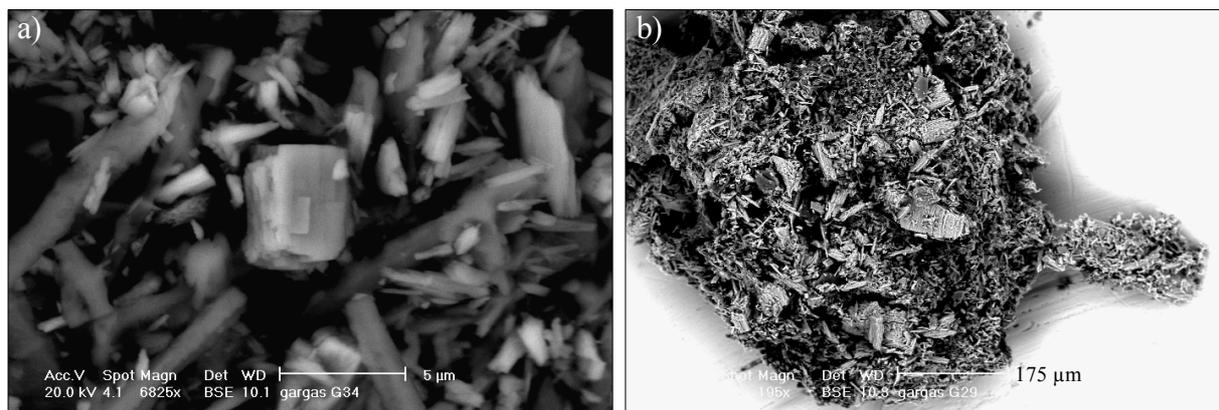


Figure IV.93 : Panneau 6, Galerie d'entrée. a) Main noire n°1 (G34) : bâtonnet d'oxyde de manganèse simple (en blanc) entouré de calcite bien cristallisée (plus petits cristaux gris). b) Main noire n°3 (G29) : oxyde de manganèse grossièrement broyé. Observation au MEB (20 kV ; électrons rétrodiffusés).

- Enfin, le prélèvement de la main n°11 a conservé les traces d'aplatissement de la peinture lors du dépôt de celle-ci sur la paroi : cette observation est confirmée par la macrophotographie (Figure IV.92.b). La matière picturale est constituée d'oxyde de manganèse contenant du baryum (18,3% massique d'après l'analyse PIXE).

Ces échantillons ont été préparés afin d'être observés au MET et d'identifier leur structure cristalline.

- Le prélèvement G34 de la main n°1 présente de grandes plaquettes d'oxyde de manganèse simple très bien cristallisées (Figure IV.94.a). Ces plaquettes ont été indexées comme étant de la **pyrolusite** (Figure IV.94.b). Ces observations sont en bon accord avec celles réalisées au MEB. Les grands cristaux épais présentent de nombreux défauts structuraux. L'épaisseur trop importante du cristal ne permet plus d'interpréter les contrastes observés sur l'image électronique en champ clair en terme de défauts cristallins bien définis. Cependant, ces défauts ne correspondent pas à des nanopores pouvant être issus de la déshydratation de la manganite. De plus, l'absence de la phase Mn_5O_8 permet d'affirmer qu'il s'agit d'une phase de **pyrolusite naturelle** non obtenue par chauffage.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

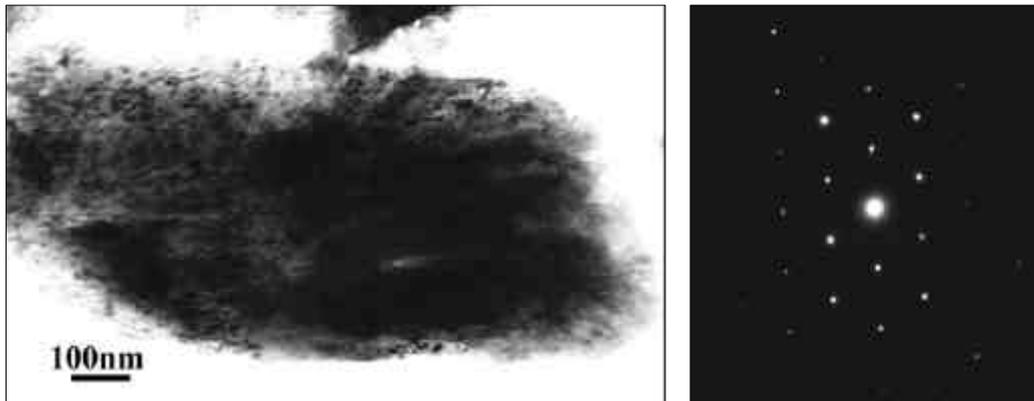


Figure IV.94 : Main noire n°1 (G34) : a) grande plaquette de pyrolusite, b) diagramme de points de la pyrolusite, axe de zone [010]

- En ce qui concerne l'échantillon G29 de la main n°3, celui-ci est constitué d'un mélange de plaquettes d'oxyde de manganèse simple et de fines baguettes contenant du Ba (4% atomique) et du K (9% atomique) (Figure IV.95.a). Cette dernière phase n'avait pas été mise en évidence par observation au MEB. Les phases simples ont été indexées comme étant de la **manganite** et de la **pyrolusite** pour les grandes plaquettes et de la **cryptomélane** pour la phase mixte de fines aiguilles, ce qui est en bon accord avec la composition chimique. Il est difficile de donner les proportions de chacune des phases, mais il semble que les oxydes simples soient majoritaires. Ces différents oxydes pouvant se trouver en mélange à l'état naturel, on peut affirmer qu'il s'agit d'un **mélange naturel non chauffé**. En effet, la présence de manganite et de cryptomélane confirme qu'il n'y a pu avoir de traitement thermique au-delà de 300°C.

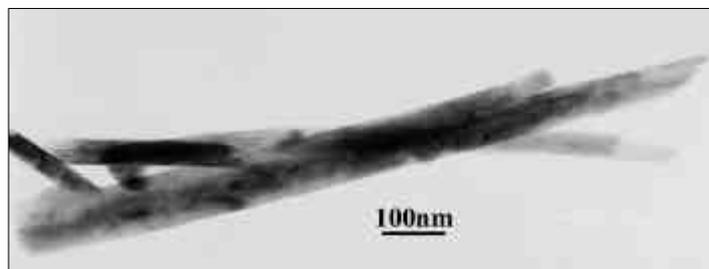


Figure IV.95 : Main noire n°3 (G29) : fines baguettes contenant du K et du Ba

- Enfin, le dernier prélèvement, sur la main n°11, présente une association différente de cristaux : on trouve des plaquettes de **manganite** (Figure IV.96.a), des fines baguettes contenant 12% atomique de Ba correspondant à une phase de **hollandite** monoclinique

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

(Figure IV.96.b) et enfin de fines baguettes contenant 8% de potassium et 4% de baryum identifiée comme étant de la **cryptomélane** quadratique. Ce mélange, composé de minéraux naturels, ne provient pas d'un traitement thermique, comme nous l'avons affirmé pour les autres prélèvements G34 et G29.

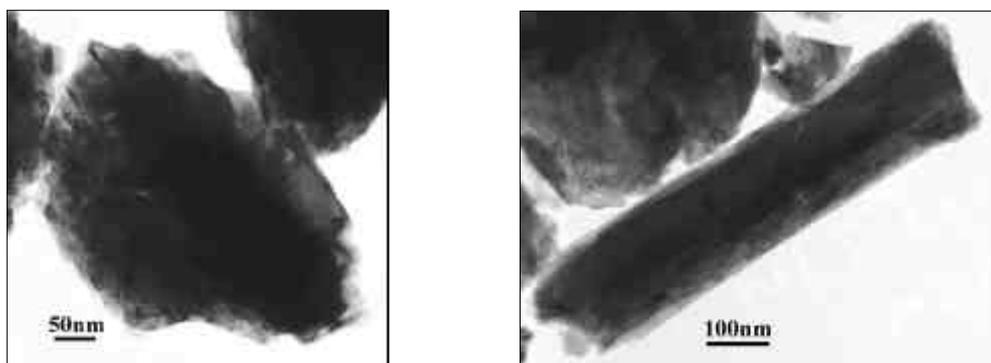


Figure IV.96 : Main noire n°11 (G26) : a) Plaquette de manganite. b) Fine baguette contenant 12% de Ba.

IV.3.4.4. Conclusion

L'ensemble des résultats présentés précédemment est rassemblé dans le Tableau IV.33 :

Figure, emplacement	N° prélèvement	Composition chimique	Phases cristallines	Conclusion
Main noire n°1 Panneau 6, salle I	G34	Oxyde de Mn simple	Pyrolusite	Pigment brut naturel
Main noire n°3 Panneau 6, salle I	G29	Oxyde de Mn simple Oxyde de Mn mixte contenant du K et du Ba	<u>Manganite</u> Pyrolusite Cryptomélane	Mélange naturel brut non chauffé
Main noire n°11 Panneau 6, salle I	G26	Oxyde de Mn simple Oxyde de Mn mixte contenant du Ba et / ou du K	<u>Manganite</u> <u>Hollandite</u> Cryptomélane	Mélange intentionnel non chauffé

Tableau IV.33 : Récapitulatif des résultats d'analyse des prélèvements des mains noires de Gargas.

Les résultats d'analyse de ces trois prélèvements sont cohérents avec l'ensemble des résultats obtenus sur l'ensemble de tous les prélèvements de Gargas. En effet, la matière picturale est uniquement composée de pigment pur sans aucune addition de charge. La

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

présence récurrente de la calcite confirme qu'il s'agit du support sur lequel a été appliqué la peinture.

Nous avons pu confirmer qu'il s'agissait bien de "pots de peinture" différents pour chacune des mains. De plus, chacun des pigments est de structure cristalline différente, ce qui suppose plusieurs sites d'approvisionnement. Ce n'est pas uniquement la préparation de la matière picturale (dans ce cas là, le broyage) qui va permettre de différencier les "pots de peinture", mais c'est surtout la nature des minéraux employés. L'hypothèse d'un approvisionnement sur des sites différents renforce l'idée que les peintures ont été réalisées à des moments différents.

Nous rappelons que la manganite est un minéral rare, dans des filons hydrothermaux de basse température, ou dans des milieux lacustres ou marins. En ce qui concerne la hollandite, il s'agit d'un minéral de haute température, issu d'un métamorphisme d'un gisement de manganèse. Donc, ces deux minéraux viennent de gisements très différents géologiquement. Il existe une grande variété de sources. Ceci suppose que le pigment utilisé pour la réalisation de la main n°11 provient d'un mélange intentionnel de deux minéraux d'origines différentes.

Ces analyses attestent que les hommes préhistoriques, sur ce site, utilisaient des minéraux bruts comme pigment pouvant être mélangé entre eux, sans aucune préparation, ni addition de charge, ni traitement thermique comme le montrent les observations au MET.

L'intérieur de la grotte présente des concrétions noires sur certaines de ces parois, qui auraient pu être une source potentielle de pigment noir. Or l'analyse physico-chimique de l'une de ces concrétions a mis en évidence que celle-ci était formée d'argile contenant de l'oxyde de fer et de l'oxyde de titane en faible quantité. Ces concrétions n'ont donc pas servi de réserve de pigment pour réaliser les figures. De plus, il est impossible de trouver de la hollandite et de la manganite dans de telles conditions de formation.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

IV.3.5. Combe Saunière

IV.3.5.1. Présentation du site

Le site de Combe Saunière (Sarliac-sur-l'Isle, Dordogne), se situe dans la vallée de l'Isle à 12 km en amont de Périgueux. Il est constitué d'un ensemble de cavités appartenant à un complexe d'habitats préhistoriques. Ce site a également été occupé jusqu'à l'époque médiévale. La plus grande de ces cavités, appelée grotte de Combe Saunière 1 a été fouillée par Jean-Michel Geneste, Hugues Plisson et Jean-Pierre Chadelle.

Dès 1978, un sondage a livré du matériel gravettien et solutréen. Jusqu'en 1985, les recherches ont été menées principalement sur les niveaux d'occupation solutréenne. Depuis 1986, la campagne a été étendue aux niveaux paléolithiques sous-jacents dans les différents secteurs du gisement. Les plus anciennes occupations sont datées du Paléolithique moyen, soit environ 85 000 à 60 000BP. Celles-ci sont surmontées de niveaux châtelperroniens, aurignaciens, gravettiens et solutréens. Quelques objets au sommet de la séquence sont attribuables au Magdalénien, mais dans des niveaux perturbés.

L'ensemble de ces niveaux a livré de nombreux objets lithiques et osseux mais aussi une abondance de blocs de pigment majoritairement rouge, avec du noir et un peu de jaune (plus de 400 blocs au total). Cependant, aucun art mobilier ou pariétal n'a été trouvé. Ces blocs colorés présentent des aspects très variés, de couleur, taille, morphologie et de dureté très différentes. La première étude a été réalisée sur les pigments rouges et jaunes provenant des niveaux solutréens [Regert, 1993]. L'examen et l'analyse de ces blocs ont révélé qu'ils avaient fait l'objet de traitements techniques complexes. La seconde étude concerne les blocs noirs constitués d'oxyde de manganèse : elle a été réalisée au cours du stage de maîtrise d'archéologie d'Hélène Salomon (décembre 2002-juin 2003).

IV.3.5.2. Présentation du corpus

Hélène Salomon a recensé 121 blocs noirs sur l'ensemble des couches d'occupation du Paléolithique supérieur. Sur ce corpus, 44 ont été retenus pour des analyses de caractérisation. Parmi ces blocs, nous avons choisi de présenter les résultats des analyses de 2 blocs uniquement. Le premier bloc est le seul objet du corpus présentant de traces anthropiques, il est donc particulier par rapport à l'ensemble des autres blocs. Le second a été choisi à cause de sa morphologie particulière au MEB et en raison des propriétés qui le différenciaient des autres blocs de sa classe et de son groupe.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

Le bloc travaillé sera désigné par "le crayon" (figure IV.10). Il provient de la couche solutréenne (H21B03). Il s'agit d'un bloc assez dur, de faible densité, très poreux et laissant une trace très noire. Cet objet a été utilisé sur toutes ses faces. Des stries quasi-parallèles suggèrent les gestes qui ont façonné le bloc brut en objet naviforme. La surface du bloc présente un éclat terne, due au travail subi par le bloc. Les stries sont fines, régulières et de faible profondeur. L'objet a donc été en contact avec le même support lors d'un travail toujours de même nature.



Figure IV.97 : Photo du crayon de Combe Saunière © Marcillaud J.-G.

Le deuxième bloc ne présente aucune trace d'utilisation et provient de la couche gravettienne (G17C20). Ce bloc long de 1,9 cm possède une couleur noire profonde. Il est compact et de densité moyenne. Sa matière est homogène et poreuse. Il laisse une trace noire nette et large et semble posséder un fort pouvoir colorant.

IV.3.5.3. Résultats d'analyse

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

Ces deux blocs ont été observés dans un premier temps à la loupe binoculaire, puis ont été analysés par fluorescence X avec l'ensemble des autres blocs du corpus, avant d'être étudiés au MEB. Enfin, de petits prélèvements ont été réalisés pour être observés au MET afin de déterminer la nature cristalline et minéralogique de leurs constituants.

L'analyse par fluorescence X a permis d'identifier les éléments composants majoritairement ces blocs. Dans les deux cas, il s'agit bien d'oxyde de manganèse, l'un simple, l'autre mixte.

L'observation au MEB a mis en évidence deux types de faciès : des feuillettes (dans le cas de l'oxyde contenant du baryum : Figure IV.98.a) et des cristaux de baguettes agglomérés (pour l'oxyde sans baryum : Figure IV.98.b).

Ces blocs ont été très peu contaminés par les sédiments et ne présentent que des traces d'argile : ils sont bien cristallisés et d'une bonne pureté.

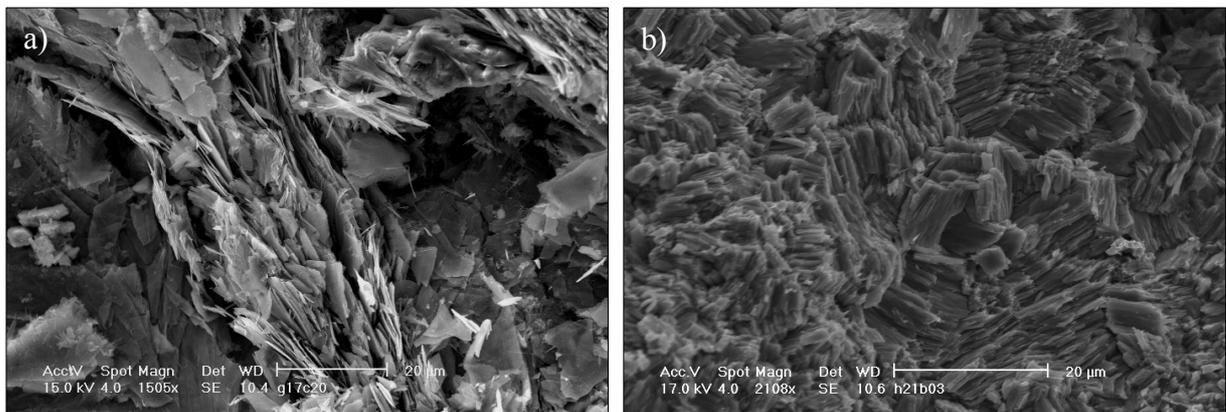


Figure IV.98 : Combe Saunière : macrographies présentant deux faciès différents a) feuillettes du bloc G17C20, 16 kV, électrons secondaires, b) cristaux compacts agglomérés du crayon H21B03, 17 kV, électrons secondaires.

Le crayon est donc composé d'un oxyde de manganèse de type simple, d'un peu d'argile et de calcite et quelques grains d'oxyde de titane pris dans la matrice. La détermination de la nature cristalline par MET a montré qu'il s'agissait de larges plaquettes de manganite. Ces cristaux sont très largement majoritaires.

L'analyse du bloc G17C20 a montré la présence d'un oxyde de manganèse contenant peu de baryum. La présence de cations comme le calcium, le potassium, le magnésium et le sodium peut avoir diverses origines minéralogiques et géochimiques. D'après l'étude au MET, l'échantillon ne contient pas de calcite. Par contre, l'observation au MEB a montré une très faible quantité d'argile pouvant contenir du potassium et du magnésium. Cependant, l'identification de todorokite largement majoritaire permet d'expliquer la provenance de tous ces cations, qui sont contenus dans les larges tunnels de la todorokite.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

Cette phase se distingue par sa morphologie en treillis et son diagramme de points au MET (Figure IV.99). Quelques cristaux de romanéchite ont également été caractérisés. La faible quantité de cette phase permet d'affirmer qu'il s'agit d'un mélange naturel. La todorokite est caractéristique de sédiments altérés riches en manganèse et trouvés dans les sols.

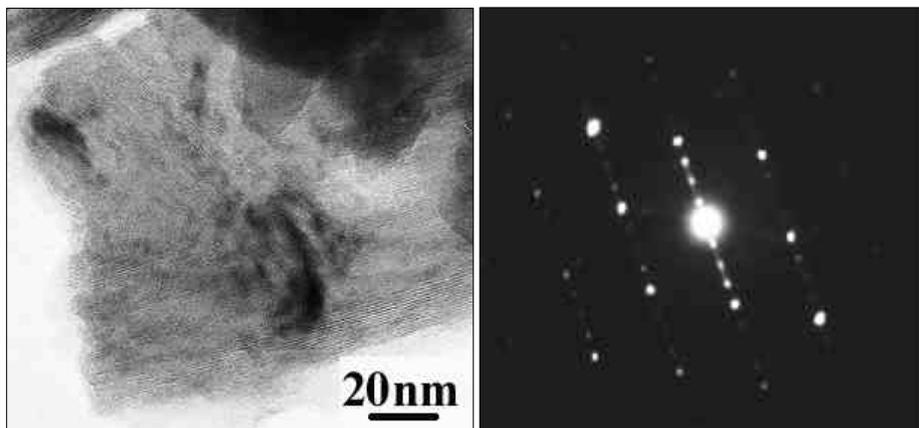


Figure IV.99 : Combe Saunière : micrographies obtenues sur le bloc G17C20, a) cristaux de todorokite, b) diffraction des électrons, axe de zone [001].

IV.3.5.3. Conclusion

L'ensemble des analyses globales sur les 44 blocs réalisées par Hélène Salomon révèle une grande hétérogénéité de la nature des blocs. Ils possèdent des morphologies variables, une grande gamme de dureté et de densité, mais sont tous très purs.

L'étude plus approfondie, réalisée dans ce travail, de deux blocs sélectionnés reflète cette réalité. En effet, les oxydes de manganèse identifiés sont très différents, mais sont d'une bonne pureté. Il s'agit de matériaux naturels n'ayant subi aucune préparation et aucun chauffage. En effet, la manganite ne peut résulter d'un chauffage qui la transformerait à basse température en pyrolusite. Seules, les traces d'utilisation du crayon attestent de l'emploi de celui-ci. Quant à la todorokite, de la même manière, elle ne peut résulter d'un traitement thermique et n'est pas très stable aux températures pouvant être atteintes en foyer (600°C).

La présence de la todorokite comme phase majoritaire est également inattendue, car cette phase n'a été signalée que comme phase minoritaire dans les prélèvements de Lascaux (peintures et crayons).

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

La présence, sur le même site, de manganite et de todorokite qui traduit des conditions métallogéniques diamétralement opposées, suppose donc des gisements très différents.

IV.3.6. Conclusion sur l'ensemble des études de cas

Nous avons pu constater au cours de l'étude des différents sites que les matériaux utilisés sont très variés, tant par la nature des oxydes de manganèse utilisés comme pigment que par leur mode de préparation.

Les différents oxydes de manganèse rencontrés en tant que pigment noir préhistorique ont été identifiés comme étant de la : pyrolusite, romanéchite, hollandite, cryptomélane, todorokite, manganite et de la groutite. Pour la première fois, la manganite a été identifiée à Gargas et Combe Saunière dans des contextes différents (dans des prélèvements de peintures et d'un bloc travaillé) et la groutite à Ekain. Il semble donc qu'un grand nombre de minéraux de manganèse ait été disponible à l'affleurement des sols au Paléolithique supérieur, aussi bien en Dordogne, qu'en Midi-Pyrénées ou que dans le Pays basque espagnol. La région du Périgord disposait et dispose encore de gisements relativement importants d'oxyde de manganèse. Les gisements présents en Midi-Pyrénées possèdent un contexte propice à la présence de manganite (filon métamorphique). Le Périgord et les Pyrénées étaient donc des régions susceptibles de contenir des sources d'approvisionnement de pigment pour les hommes préhistoriques.

Le choix des matériaux a été guidé par l'aspect des oxydes de manganèse et par leurs propriétés colorantes et mécaniques. Nous avons constaté que les pigments rencontrés possédaient des cristallinités différentes et donc certainement des propriétés différentes. Le mode de préparation des divers pigments devait être adapté en fonction de la qualité de celui-ci. Pourtant, la diversité des modes de préparation laisse supposer que ceux-ci dépendaient aussi d'autres paramètres (aspect de la paroi, mode d'application, choix rituel, ...). Cette diversité se traduit par la mise en évidence de diverses recettes (présence de matériaux peu communs comme l'os broyé, les micas dont la biotite, le gypse). La présence de charges plus communes (comme l'argile, le quartz, la calcite) dans des proportions variables reflète également la diversité des modes de préparation. Il semble impossible dans l'état actuel des recherches d'estimer la répartition entre pigments bruts et pigments mélangés à une ou plusieurs charges.

IV- Les pigments noirs du Paléolithique Supérieur

Les analyses de matière picturale ont permis de mettre en évidence une homogénéité de préparation sur certains panneaux, comme celui de la Scène du puits de Lascaux et dans la grotte d'Ekain. Cette homogénéité attesterait d'une construction mentale et refléterait alors le synchronisme des figures réalisées par un unique peintre ou par une même "école d'artistes".

Concernant l'étape de chauffage, aucun prélèvement analysé ne présente de trace de traitement thermique. En outre, nous avons constaté, par l'intermédiaire d'expérimentations, que le chauffage ne conduisait pas à une modification notable des propriétés optiques des oxydes de manganèse. Il semble donc, qu'en ce qui concerne les sites étudiés, les hommes préhistoriques n'utilisaient pas de matière transformée mais qu'ils préféraient les matériaux noirs naturels.

Notre étude n'a pas apporté de remarques particulières concernant le mode d'application de la matière picturale. Il existe pourtant une relation entre le choix du pigment et la qualité du support (d'après Geneste *et al.*, 2003, la calcite blanche brillante et lisse ne nécessite pas la même qualité de matière et le même mode de dépôt que la calcite rugueuse en "choux fleur" ou la paroi calcaire). La préparation de la matière picturale et la quantité de liant pouvaient influencer sur le choix de l'outil d'application. Mais, le peintre pouvait également choisir le mode de dépôt le mieux adapté à la nature de la paroi (soufflage, tamponnage, etc.).

La diversité de minéraux, de provenances, de modes de préparation et d'application témoigne de la grande richesse stylistique de l'art pariétal.

Conclusion

Conclusion

La caractérisation des oxydes de manganèse utilisés comme pigment noir au Paléolithique supérieur s'inscrit dans la problématique générale posée par les archéologues préhistoriens pour l'étude de la matière picturale préhistorique. Les principales questions associées à ces minéraux concernent l'approvisionnement en matière première, les modes de préparation (visant à les transformer en pigment puis en matière picturale) et les techniques d'application sur les parois de grotte.

Ces questions archéologiques ont été transposées dans le champ de la chimie analytique ; pour y répondre, notre travail a consisté à révéler des indices, notamment concernant les techniques de préparation, et principalement les mélanges avec des charges et des liants, ainsi que le traitement thermique. Nous avons plus particulièrement déterminé les stigmates de chauffe caractéristiques des pigments noirs à base d'oxyde de manganèse, comme la présence de pores dans la bixbyite (Mn_2O_3).

Nous avons réalisé une base de données d'échantillons de référence de diverses provenances, classées dans les deux grandes familles parmi les oxydes de manganèse : les $\text{oxydes simples Mn}_x\text{O}_y$ et les $\text{oxydes mixtes A}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, avec $A = \text{Ba, K}$. Ces deux familles se distinguent, d'une part, par leur composition chimique (avec ou sans cation étranger), et d'autre part, par leur morphologie. La banque de données ainsi réalisée constitue un outil d'identification essentiel pour les minéralogistes comme pour les analystes et les archéologues. Les nouvelles données XANES permettent d'identifier tout minéral ou composé contenant du manganèse, quels que soient l'état de cristallinité, la concentration, le degré d'oxydation et la coordinence.

La compréhension des différents mécanismes mis en jeu lors du traitement thermique des oxydes de manganèse nous a permis de juger de la pertinence des critères conduisant à la distinction entre une phase naturelle et une phase obtenue par chauffage. La présence de certains stigmates permet d'indiquer un intervalle de température à laquelle le matériau a pu être soumis.

Les méthodes, pour caractériser les oxydes de manganèse et déterminer les stigmates de chauffe, ont été appliquées sur divers échantillons archéologiques provenant de peintures pariétales et de blocs colorés. Nous avons ainsi pu constater qu'il existait une diversité minérale des oxydes de manganèse dans un même site préhistorique. Parmi l'ensemble des

Conclusion

échantillons archéologiques étudiés, l'analyse structurale nous a permis de recenser différentes variétés allotropiques d'oxydes de manganèse utilisées comme pigment noir : la pyrolusite, la romanéchine, la hollandite, la cryptomélane, la todorokite, la groutite et la manganite. Ces différents oxydes ont été rencontrés seuls ou en mélanges naturels et divers types de préparation ont été mis en évidence :

- une utilisation brute comme dans le cas de la *Scène du Puits* de Lascaux, ou les "mains mutilés" de Gargas ;
- des mélanges avec diverses charges : l'argile, le quartz et la calcite sont couramment utilisés dans de nombreux sites ; l'os broyé se retrouve dans un grand nombre de prélèvements de Lascaux ; le gypse a été rencontré dans une figure de la grotte d'Ekain et une de Lascaux ; les feldspaths potassiques et le mica ont été identifiés uniquement à Lascaux.

La grande variété de ces préparations est un reflet des différents procédés techniques mis au point par les peintres préhistoriques qui s'expriment dans la diversité stylistique observée dans l'art pariétal du Paléolithique supérieur.

Aucun prélèvement analysé ne présente de trace de traitement thermique. Il semble donc que, en ce qui concerne les sites étudiés, les hommes préhistoriques n'utilisaient pas de matière transformée de cette manière et qu'ils préféraient les pigments noirs tels que la nature les offre. Cependant il n'est pas exclu qu'il puisse exister des traces d'un tel traitement intentionnel ou non dans d'autres sites du Paléolithique encore à explorer. Il pourrait alors s'agir de rites, comme le suggèrent les preuves de chauffage sur les poudres rouges trouvées dans des contextes domestiques et funéraires.

L'ensemble de ces conclusions a été acquis grâce à une approche multi-méthodes nécessitant la mise au point d'un protocole d'analyse précis. D'un point de vue chimique et structural, les méthodes utilisées ont permis une analyse de plus en plus fine, d'une échelle macroscopique à une échelle nanoscopique.

L'approche pluridisciplinaire, impliquant la science des matériaux, la géologie et l'archéologie, a également été essentielle afin d'aborder au mieux la compréhension de l'usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur.

Conclusion

Pour compléter notre recherche sur l'origine du pigment, une étude statistique serait souhaitable sur un site bien choisi, à partir d'une prospection des sites potentiels d'approvisionnement. Cette approche, complétée par une carte de répartition des oxydes de manganèse et du charbon de bois sur l'ensemble des grottes ornées connues à ce jour, pourrait permettre d'établir un parallèle entre l'environnement proche et les pigments présents et déterminer s'il existe une influence réelle de l'environnement sur le choix du pigment, ou si celui-ci est arbitraire ou rituel.

Dans ce mémoire, nous avons développé l'exemple de la grotte de Lascaux dont les peintures noires sont exclusivement réalisées avec de l'oxyde de manganèse, mais il existe certaines grottes dont le noir est constitué exclusivement de charbon de bois, comme à Chauvet. Ces deux grottes appartiennent à des cultures très différentes. Environ 17000 ans se sont écoulés entre la réalisation des peintures pariétales de la grotte de Chauvet et celle de Lascaux, autant qu'entre Lascaux et nous. Le choix de la nature du pigment est-il guidé par l'appartenance culturelle ou la situation géographique ?

Bibliographie

Bibliographie

- Allemand, L. Qui sauvera Lascaux ? *La Recherche*, 2003, Vol.363, p.26-33.
- Amouric, M., Parc, S., Nahon, D. High-resolution transmission electron microscopy study of Mn-oxyhydroxide transformations and accompanying phases in a lateritic profile of Moanda, Gabon. *Clays and Clay minerals*, 1991, Vol.39, p.254-263.
- Andrieux, C. Généralités sur les formes et les structures minéralogiques et cristallographiques des peintures de Lascaux. Rapport n°4, 1963.
- Ankudinov, A.L. *et al.*, *Physica. Review B*, Vol.58, 1998, p.7565.
- Arrio, M.-A., Rossano, S., Brouder, Ch., Galois, L., Calas, G. Calculation of multipole transitions at *Fe K* pre-edge through *p-d* hybridation in the Ligand Field Multiplet model. *Europhysics Letters*, 2000, Vol.51, n°4, p.454-460.
- Aujoulat, N., Chalmin, E., Vignaud, C., Menu, M. Lascaux : les pigments noirs de la Scène du puits. *L'art avant l'histoire, la conservation de l'art préhistorique*. SFIC, Paris, 2002, p.5-14.
- Aujoulat, N. *Lascaux. Le rôle du déterminisme naturel : des modalités d'élection du site aux protocoles de construction des édifices graphiques pariétaux*. Thèse. Spécialité : Préhistoire et géologie du Quaternaire, Université de Bordeaux I, 2003, 3 tomes, 1001 pages.
- Auzanne, I. La couleur sur le site du Roc-aux-Sorciers (Angles-sur -l'Anglin, Vienne) : caractérisation des matières picturales utilisées par les artistes magdaléniens dans la cave Taillebourg. Mémoire de DEA de Préhistoire - UFR03 Histoire de l'art et archéologie, Paris I, 2001.
- Auzanne, I., Desroches, E., Pinçon, G. Bilan d'interventions sur un site magdalénien, Le Roc-aux-Sorciers à Angle-sur-l'Anglin (Vienne). *L'art avant l'histoire, la conservation de l'art préhistorique*, Paris, 2002, p.221-241.
- Azzoni, C.B., Mozzati, M.C., Galinetto, P., Paleari, A., Massarotti, V., Capsoni, D., Bini, M. Thermal stability and structural transition of metastable Mn_5O_8 : in situ micro-Raman study. *Solid State Communications*, 1999, Vol.112, p.375-378.
- Baffier, D., Girard, M. *Les cavernes d'Arcy-sur-Cure*. Terres Préhistoriques, Paris : La maison des roches, 1998, 120 pages.
- Baffier, D., Girard, M., Menu, M., Vignaud, C. La couleur à la grande grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne). *L'anthropologie*, 1999, tome 103, p.1-21.

Bibliographie

- Ball, M.C., Taylor, H.F.W. The dehydration of brucite. *Mineralogical Magazine*, 1964, Vol.32, p.754-765.
- Ballet, O., Bocquet, A., Bouchez, R., Coey, J.M.D., Cornu, A. Etude technique des poudres colorées de Lascaux. *Lascaux inconnu, XIIIe supplément à Gallia Préhistoire* / ed. par Leroi-Gourhan, A., Allain, J. Paris : CNRS, 1979, p.171-174.
- Bargar, J.R., Tebo, B.M., Villinski, J.E. In situ characterization of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. *Geochimica et cosmochimica acta* 64, 2000, Vol.16, p.2775-2778.
- Baujard, S. Peintures pariétales de Lascaux en microscopie électronique à balayage et en transmission. Rapport de stage de maîtrise de physique, Université d'Evry-Val d'Essonne, 2000.
- Beyeler, H.U. Cationic short-range order in the hollandite $K_{1.54}Mg_{0.77}Ti_{7.23}O_{16}$: Evidence for the importance of ion-ion interactions in superionic conductors. *Physical review letters*, 1976, Vol.37, p.1557-1560.
- Bish, D., Post, J. Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides. *American Mineralogist*, 1989, Vol.74, p.177-186.
- Bordes, F. Sur l'usage probable de la peinture corporelle dans certaines tribus moustériennes. *Bulletin de la société préhistorique française*, 1952, Vol.XLIX, p.169-171.
- Bouchet, D., Colliex, C. Experimental study of ELNES at grain boundary in alumina: intergranular radiation damage effects on Al-L₂₃ and O-K edges. *Ultramicroscopy*, 2003, Vol.96, p.139-152.
- Brunet, J., Callède, B., Oriol, G. Tarascon sur Ariège (Ariège), Grotte de Niaux : Mise en évidence de charbon de bois dans les traces préhistoriques du salon noir. *Studies in conservation*, 1982, Vol.27, p.173-179.
- Buisson, D., Menu, M., Pinçon, G., Walter, Ph. Les objets colorés du Paléolithique supérieur, cas de la grotte de la Vache (Ariège). *Bulletin de la société préhistorique française*, 1989, tome 86 / 6, p.183-191.
- Burns, R.G., Burns, V.M. Mineralogy. *Marine manganese deposits* / ed. par Glasby, G.P. Amsterdam, Oxford, New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1977, p.185-248.

Bibliographie

Burns, R.G., Burns, V.M. Manganese oxides. *Mineralogical Society of America Short Course*, 1979, Vol.6, p.1-46.

Bursill, L.A., Grzanic, G. Incommensurate superlattice ordering in the hollandites $Ba_xTi_8-xMg_xO_{16}$ and $Ba_xTi_8-2xGa_{2x}O_{16}$. *Acta Crystallographica B*, 1980, Vol.36, p.2902-2913.

Byström, A., Byström, A.M. The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and alpha-MnO₂. *Acta Crystallographica*, 1950, Vol.3, p.146-154.

Cabrera Garrido, J.-M. Les matériaux de peinture de la caverne d'Altamira. *Comité pour la conservation de l'ICOM*, 1978, 5ème réunion triennale, p.1-9.

Cadée, M.C., Verschoor, G.C. Barium Tin Chromium Oxide, a new hollandite phase. *Acta crystallographica B*, 1978, Vol.34, p.3554-3558.

Capitan, L., Breuil, H. Paléontologie - Reproduction des figures paléolithiques peintes sur les parois de la grotte de Font-de gaume (Dordogne). *Compte-rendu de l'Académie des Sciences*, 1902, Vol.134, p.1533.

Catts, J.G., Langmuir, D. Adsorption of Cu, Pb and Zn by delta-MnO₂: applicability of the site binding-surface complexation model. *Applied Geochemistry*, 1986, Vol.1, p.255-264.

Chalmin, E., Menu, M., Altuna, J. Les matières picturales de la grotte d'Ekain (Pays basque, Espagne), *Munibe*, n°54, 2002, p.35-51.

Champetier, G., Rabaté, H. Physique des peintures, vernis et pigments – 1. Paris : Dunod, 1962, 411 pages.

Champness, P.E. The transformation manganite-pyrolusite. *Mineralogical Magazine*, 1971, Vol.38, p.245-248.

Charenton, J.-C., *Synthèse et caractérisation structurale et physico-chimique de quelques variétés non-stoechiométriques de bioxydes de manganèse*. Thèse. Université scientifique, technologique et médicale de Grenoble, 1984, 112 pages.

Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I. Iron and Manganese oxide minerals in soils. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh Earth Sciences*, 1981, Vol.72, p.195-200.

Chukhrov, F.V. *et al.* Mineralogy of manganese in products of lateritic weathering. *International Geology Review*. 1983, Vol.25, n°6, p.719-730.

Bibliographie

Clot, A., Menu, M., Walter, P. Manière de peindre des mains à Gargas et Tibiran (Hautes-Pyrénées). *L'anthropologie*, 1995, tome 99, p.221-235.

Clottes, J., Menu, M., Walter, P. La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégoises. *Bulletin de la société préhistorique française*, 1990, tome 87, p.170-192.

Clottes, J., Menu, M., Walter, P. Niaux à la lumière des analyses de peintures. *La vie préhistorique*. Société préhistorique française ed., 1996, p.408-411.

Clottes, J., Lewis-William, D. *Les Chamanes de la préhistoire. Texte intégral, polémique et réponse*. Paris : La maison des roches, 2001, 230 pages.

Collectif, *Microanalyse et microscopie électronique à balayage*. Ecole d'été du CNRS, St Martin d'Hères. Les Editions de Physiques. Publié sous la direction de Maurice F., Meny L. et Tixier R., 1978.

Collectif, *Terres et Couleurs*. Ministère de la Culture. (n°3, Février). Publié sous la direction de Mohen, J.P. 1998.

Collectif, *Au centre de la Terre d'Arnhem, entre mythe et réalité, art aborigène d'Australie*. Catalogue de l'exposition du Musée de l'Hôtel Dieu de Mantes La Jolie, 24 juin-31 octobre 2001.

Collectif, *Microscopie des défauts cristallins*, Ecole thématique du CNRS, St Pierre d'Oléron. Société Française des Microscopies. Publié sous la direction de Morniroli J.-P., 2001, 540 pages.

Colliex, C. *La microscopie électronique*. Que sais-je ?, PUF, 1998.

Coudret, P., Larrière, M. L'apport de la thermoluminescence dans l'étude d'un foyer préhistorique. Exemple de la structure de combustion A17 du gisement magdalénien d'Etiolles (Essonne, France). *Revue d'Archéométrie*. 1986, Vol.10, p.19-24.

Couraud, C. Observation sur la proximité des gîtes minéraux colorants et des gisements à peinture préhistorique en Ariège. *Bulletin de la Société Préhistorique française*. 1978, Vol.75, p.201-202.

Couraud, C., Laming-Empeire, A. Les colorants. *Lascaux inconnu* / ed. par Leroi-Gourhan, A., Allain, J. Paris : CNRS, 1979, p.153-170.

Bibliographie

Couraud, C. Pour une étude méthodologique des colorants préhistoriques. *Bulletin de la société préhistorique française*, 1983, tome 80/4, p.104-109.

Couraud, C. Les colorants utilisés de Laugerie-Basse (Dordogne). *Antiquités nationales*, 1984-1985, n°16/17, p.79-84.

Couraud, C. Pigments utilisés en Préhistoire, provenance, préparation, mode d'utilisation. *L'anthropologie*, 1988, tome 92, p.17-28.

Couraud, C. Les pigments des grottes d'Arcy-sur-Cure (Yonne). *Galia Préhistoire*, 1991, Vol.33, p.17-52.

Courty, G. Examen chimique de deux matières colorantes trouvées dans les stations préhistoriques du Périgord. *Bulletin de la société préhistorique française*, 1902, Vol.3, p.840.

Cunningham, K.I., Northup, D.E., Pollastro, R.M., Larock, E.J. Bacteria, fungi and biokarst in Lechuguilla cave, Carlsbad-Caverns-National-Park, New Mexico. *Environmental geology*, 1995, Vol.25, n°1, p.2-8.

Dachs, H. Die Kristallstruktur des Bixbyits $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1956, Vol.107, p.307-395.

Dachs, H. Neutronen - und Röntgenuntersuchungen am Manganit, MnOOH . *Zeitschrift für Kristallographie*, 1963, Vol.118, p.303-326.

Dalle, F. Caractérisation des oxydes de manganèse comme pigments préhistoriques. Rapport de stage de DEA de Métallurgie et Matériaux, Université de Paris VI, 1998.

Demars, P.-Y. Les colorants dans le Moustérien du Périgord. L'apport des fouilles de F. Bordes. *Bulletin de la société préhistorique française ariégeoise*, 1992, Vol.XLVII, p.185-195.

Demazeau, G., Jung, D.Y., Largeteau, A., Cros, C., Choy, J.H. High oxygen pressures and the stabilization of the highest oxidation states of transition elements. *Journal of alloys compounds*. 1997, Vol.292, p.191-193.

Demortier, G. Méthodes non destructives d'analyse élémentaire, application aux objets d'art et d'archéologie. *Technique de l'ingénieur*. 1995, P3 895-1-16.

Dent Glasser, L.S., Ingram, L. Refinement of the crystal structure of groutite, $\alpha\text{-MnOOH}$. *Acta Crystallographica B*, 1968, Vol.24, p.1233-1236.

Bibliographie

- Dent Glasser, L.S., Smith, I.B. Oriented transformations in the system Mn-O-O-H₂O. *Mineralogical Magazine*, 1968, Vol.36, p.976-987.
- Dixon, J.B., Skinner, H.C.W. Manganese minerals in surface environment. *Biomineralization, Process of Iron and Manganese. Catena supplement*, 1992, Vol.21, p.31-50.
- Drager, G., Frahm, R., Materlik, G., Brummer, O. On the multipole character of the x-ray transitions in the pre-edge structure of Fe K absorption spectra. *Physica Status Solid B*, 1988, Vol.146, p.287-293.
- Dud'a, R., Lubos, R. *La Grande Encyclopédie des Minéraux*. Paris : Gründ, 3^{ème} édition, 1988, 520 pages.
- Dupouy, J.-M. AGLAE, l'accélérateur de particules du Laboratoire de recherche des musées de France. *TECHNE*, 1995, Vol.2, p.39-49.
- Dupuis, G., Elias, M., Simonot, L. Pigment identification by Fiber-Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2002, Vol.56, n°10, p.1329-1336.
- Edwards, H.G.M., Drummond, L., Russ, J. Fourier-transform Raman spectroscopic study of pigments in native American Indian rock art: Semiole Canyon. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, Vol.54, p.1849-1856.
- Edwards, H.G.M., Drummond, L., Russ, J. Fourier transform Raman spectroscopic study of prehistoric rock paintings from the Big Bend region, Texas. *Journal of Raman spectroscopy*, 1999, Vol.30, p.421-428.
- Edwards, H.G.M., Newton, E.M., Russ, J. Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art. *Journal of Molecular Structure*, 2000, Vol.550-551, p.245-256.
- Elderfield, H. The form of manganese and iron in marine sediments. *Marine manganese deposits / ed. par Glasby, G.P.* Amsterdam, Oxford, New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1977, p.269-289.
- Farges, F., Lefrère, Y., Rossano, S., Berthereau, A., Calas, G., Brown, G.E. Jr. The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *Journal of Non-Crystalline Solids* (soumission vers sept. 2003).

Bibliographie

- Farges, F. Crystal chemistry of iron in natural grandidierites: a x-ray absorption fine structure spectroscopy study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2001, Vol.28, p.619-629.
- Farmer, V.C. *The infrared spectra of minerals*. London : Mineralogical society, 1974, 539 pages.
- Feitknecht, W., Marti, W. Über die oxydation von Mangan(II)-hydroxyd mit molekularem Sauerstoff. *Helvetica Chimica Acta*, 1945, Vol.28, p.129-148.
- Feitknecht, W., Marti, W. Über Manganite und künstlichen Braunstein. *Helvetica Chimica Acta*, 1945, Vol.28, p.149-156.
- Feng, Q., Kanoh, H., Yoshitaka, M., Ooi, K. Alkali metal ions insertion/extraction reactions with hollandite-type manganese oxide in the aqueous phase. *Chemical material*, 1995, Vol.7, p.148-153.
- Feng, Q., Yanagisawa, K., Yamasaki, N. Hydrothermal soft chemical process for synthesis of manganese oxides with tunnel structures. *Journal of Porous Materials*, 1998, Vol.5, p.153-161.
- Feng, Q., Yanagisawa, K., Yamasaki, N. Transformation of manganese oxides from layered structures to tunnel structures. *Chemical communications*, 1996, p.1607-1608.
- Fleischer, M., Richmond, W. The manganese oxide minerals: a preliminary report. *Economic geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 1943, Vol.XXXVIII, p.269-286.
- Frank, X.. *Evaluation du pouvoir colorant de pigments naturels par mesures colorimétriques*. Rapport de stage réalisé au C2RMF, 1997.
- Gadde, R.R., Laitinen, Herbert A. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical chemistry*, 1974, Vol.46, p.2022-2026.
- Geneste, J.-M., Hordé, T., Tanet, C. *Lascaux, une œuvre de mémoire*. Fanlac, 2003, 142 pages.
- Ghiorse, W.C., Ehrlich, H.L. Microbial biomineralization of iron and manganese. *Biomineralization, Process of Iron and Manganese. Catena supplement*. 1992, Vol.21, p.75-99.
- Gillot, B., El Guendouzi, M., Laarj, M. Particle size effects on the oxidation-reduction behavior of Mn₃O₄ hausmannite. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, Vol.70, p.54-60.

Bibliographie

Golden, D.C., Zuberer, D.A., Dixon, J.B. Manganese oxides produced by fungal oxidation of manganese from siderite and rhodocrosite. *Bio-mineralization, Process of Iron and Manganese. Catena supplement*. 1992, Vol.21, p.161-168.

Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Fiori, C., Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York and London : Plenum Press, 1981.

Gonzalez, C., Gutiérrez, J.I., Gonzalez-Velasco, J.R., Cid, A., Arranz, A., Arranz, J.F. Transformations of manganese oxides under different thermal conditions. *Journal of thermal analysis*, 1996, Vol.47, p.93-102.

Goretta, K.C., Routbort, J.L. High-temperature deformation of MnO. *Acta metallurgica*, Vol.35, n°5, 1987, p.1047-1054.

Groenen, M. Présence de matières colorantes dans l'Europe paléolithique. *Anthropologie et Préhistoire*, 1991, Vol.102, p.9-28.

Guérin, H. Distribution du manganèse dans les séries volcaniques : un guide de la genèse des gisements manganésifères volcanogènes. *Origin and distribution of elements (second symposium), Physics and chemistry of the earth / éd. Arhens*, 1977.

Guest, C.A., Schulze, D.G., Thompson, I.A., Huber, D.M. Correlating manganese X-ray absorption near-edge structure spectra with extractable soil manganese. *Soil Science Society of America journal*, 2002, Vol.66, p.1172-1181.

Guineau, B., Lorblanchet, M., Gratuze, B., Dulin, L., Roger, P., Akrich, R., Muller, F. Manganese black pigments in prehistoric paintings: the case of the black frieze of Pech Merle (France). *Archaeometry*, 2001, Vol.43, p.211-225.

Haskel, D. www.aps.anl.gov/xfd/people/haskel, 1999.

Hirsch, P.B., Howie, A., Nicholson, R.B., Pashley D.W., Whelan, M.J. *Electron Microscopy of thin Crystals*. London : Butterworths, 1969.

Hodkinson, R.A., Stoffers, P., Scholten, J., Cronan, D.S., Jeschke, G., Rogers, T.D.S. Geochemistry of hydrothermal manganese deposits from Pitcairn Island hotspot, southeastern Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, Vol.58, n°22, p.5011-5029.

Kohler, T., Armbruster, T., Libowitzky, E. Hydrogen bonding and Jahn-Teller distortion in groutite, α -MnOOH, and manganite, γ -MnOOH and their relations to the manganese dioxides ramsdellite and pyrolusite. *Journal of solid state chemistry*, 1997, Vol.133, p.486-500.

Bibliographie

- Krause, M.O., Oliver, J.H. Natural widths of atomic K and L levels, K α X-ray lines and several KLL Auger lines. *Journal of physics and chemistry references data*, 1979, Vol.8, p.329-338.
- Kulp, J.L., Perfetti, J.N. Thermal study of some manganese oxide minerals. *Mineralogical Magazine*, 1950, Vol.29, p.239-251.
- Leroi-Gourhan, A. *Les fouilles d'Arcy-sur-Cure*. Gallia préhistoire, 1961, tome IV.
- Leroi-Gourhan, A. *Les religions de la préhistoire*. Paris : Quadrige, PUF, 1964.
- Leroi-Gourhan, A. *Préhistoire de l'art occidental*. L'art et les grandes civilisations. Edition d'art
- Lucien Mazenod, 1971, 502 pages.
- Leroi-Gourhan, A., Allain, J. *Lascaux inconnu*. Paris : CNRS, 1979, 381 pages.
- Leroi-Gourhan, A. *L'art des cavernes. Atlas des grottes ornées paléolithiques françaises*. Ministère de la culture, 1984.
- Levis-Strauss, C. *Le Totémisme aujourd'hui*, PUF, 1962.
- Lorblanchet, M., Labeau, M., Vernet, J.L. Première étude des pigments des grottes ornées quercinoises. *Préhistoire quercinoise*, 1988, Vol.3, p.79-94.
- Lorblanchet, M., Labeau, M., Vernet, J.L., Fitte, P., Valladas, H., Cachier, H., Arnold, M. Palaeolithic pigments in the Quercy, France. *Rock Art Research*, 1990, Vol.7, p.4-20.
- Lorblanchet, M. *La grotte ornée de Pergouset (Saint-Géry, Lot), un sanctuaire secret paléolithique*. La Maison des sciences de l'Homme ed. Paris : Documents d'archéologie française, 2001.
- Mackenzie, R.C. *Differential thermal investigation of clays*. Londres : Mineralogical Society, 1957, 456 pages.
- Manceau, A., Gorshkov, A., Drits, V. Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part I: Information from XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, 1992, Vol.77, p.1133-1143.

Bibliographie

Manceau, A., Schlegel, M.L., Musso, M., Sole, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., Trolard, F. Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2000, Vol.64, p.3643-3661.

Martinetto, P., Castaing, J., Walter, P. Structure of milled galena (PbS) particles as a result of grinding: Observations by electron microscopy. *Journal of Material Research*, 2002, Vol.17, n°7, p.1601-1611.

Mason, B. The system of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$: some comments on the names bixbyite, sitaparite and partridgeite. *American Mineralogist*, 1944, Vol.29, p.66-69.

McKenzie, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal Soil Research*, 1980, Vol.18, p.61-73.

Menu, M., Calligaro, T., Salomon, J., Amsel, G., Moulin, J. The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1990, Vol.45, p.610-614.

Menu, M., Walter, P. Prehistoric cave painting PIXE analysis for the identification of paint "pots". *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B*, 1992, Vol.64, p.547-552.

Menu, M., Walter, P., Vigears, D., Clottes, J. Façons de peindre au Magdalénien. *Bulletin de la société préhistorique française*, 1993, tome 90, p.426-432.

Menu, M., Walter, P. Les rythmes de l'art préhistorique. *Techne*, 1996, Vol.3, p.11-23.

Moissan, H. Chimie analytique - Sur les matières colorantes des figures de la grotte de Font-de-Gaume. *Compte-rendu de l'Académie des Sciences*, 1902, Vol.134, p.1536.

Moissan, H. Chimie Analytique - Sur une matière colorante des figures de la grotte de la Mouthé. *Compte-rendu de l'Académie des Sciences*, 1903, Vol.136, p.144.

Murray, D.J., Healy, T.W., Fuerstenau, D.W. The adsorption of aqueous metal on colloidal hydrous manganese oxide. *Advances in chemistry series*, 1968, Vol.7, p.74-83.

Murray, J.W., Dillard, J.G., Giovanoli, R., Moers, H., Stumm, W. Oxidation of Mn(II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1984, Vol.49, p.463-470.

Nahon, D., Parc, S. Lateritic concentrations of manganese oxyhydroxides and oxides. *Geologische Rundschau*, 1990, Vol.79/2, p.319-326.

Bibliographie

Nistor, L.C., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. Defects and phase transition in monoclinic natural hollandite: $Ba_xMn_8O_{16}$. *Journal of solid state chemistry*, 1994, Vol.109, p.152-165.

Northup, D.E., Lavoie, K.H. Geomicrobiology in caves: a review. *Geomicrobiology journal*, 2001, Vol.18 (3), p.199-222.

Oswald, H.R., Wampetich, M.J. Die Kristallstrukturen von Mn_5O_8 und $Cd_2Mn_3O_8$. *Helvetica Chimica Acta*, 1967, Vol.50, p.2023-2034.

Oswald, J. Biochemistry, Palaeoenvironments and Mn ore genesis. *Biominalization, Process of Iron and Manganese. Catena supplement*, 1992, Vol.21, p.337-350.

Parida, K., Samal, A., Das, D., Chintalpudi, S.N. Effect of calcination temperature on Indian Ocean manganese nodules. Mössbauer, XRD, FT-IR and TG-DTA studies. *Thermochimica acta*, 1999, Vol.325, p.69-76.

Pascal, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris : Masson et Cie, 1960.

Pepe, C., Clottes, J., Menu, M., Walter, P. Le liant des peintures paléolithiques ariégeoises. *Compte-rendu de l'Académie des Sciences*, 1991, tome 312, p.929-934.

Perles, C. *Préhistoire du feu*. Paris : Masson, 1977, 180 pages.

Perseil, E.A., Perinet, G., Picot, P. La birnessite dans les gisements manganésifères pyrénéens. Sa place dans la paragenèse et son origine. *Bulletin de la société française de Minéralogie et de Cristallographie*, 1974, Vol.97, p.475-478.

Perseil, E.A., Giovanoli, R. Sur la variation de la composition ponctuelle des termes de la série isostructurale: Cryptomélane-Hollandite-Coronadite et les conditions de gisements. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1988, Vol.68, p.113-123.

Perseil, E.A., Giovanoli, R. L'association todorokite-birnessite dans les concentrations manganésifères de Falotta et Parsettens (Grisons-Suisse) et sa place dans la paragenèse. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1989, Vol.69, p.283-288.

Perseil, E.A., Sacchi, D., Chantret, F. La présence des concrétions de lithiophorite cobaltifère dans la grotte de Belvis (Pays de Sault, Pyrénées audoises). *Bulletin du Muséum national d'Histoire Naturelle* 4, 1989, Vol.11, p.69-77.

Bibliographie

- Petit, J., Valot, H. A propos de peinture préhistorique. *La Recherche*, 1991.
- Pétrequin, P., Fluzin, P., Thiriot, J., Benoit, P. *Arts du feu et productions artisanales*. Antibes : APDCA, 2000, 628 pages.
- Phillips, V.A., Opperhauser, H., Kolbe, J.L. Relations among particle size, shape, and surface area of Mg(OH)₂ and its calcination product. *Journal of the American Ceramic Society*, 1978, Vol 61, n°1-2, p.75-81.
- Pomiès, M.-P., *Pigments rouges préhistoriques: Goethite chauffée ou hématite nanocristalline naturelle?* Thèse. Université de Paris VI, 1997, 248 pages.
- Pomiès, M.-P., Barbaza, M., Menu, M., Vignaud, C. Préparation des pigments rouges préhistoriques par chauffage. *L'anthropologie*, 1999, tome 103, p.503-518.
- Pomiès, M.-P., Menu, M., Vignaud, C. Lascaux, Pigments préhistoriques à base d'oxydes de fer : hématite naturelle collectée ou goethite chauffée? *La Couleur* / ed. par J.Goupy et J-P Mohen. Paris : CNRS Edition, 2000, p.22-27.
- Post, J.E., Von Dreele, R.B., Buseck, P.R. Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Crystallographica B*, 1982, Vol.38, p.1056-1065.
- Post, J.E., Burnham, C.W. Modeling tunnel-cation displacements in hollandites using structure-energy calculations. *American Mineralogist*, 1986, Vol.71, p.1178-1185.
- Post, J.E., Bish, D.L. Rietveld refinement of the todorokite structure. *American Mineralogist*, 1988, Vol.73, p.861-869.
- Post, J.E., Veblen, D.R. Crystal structure determination of synthetic sodium, magnesium and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *American Mineralogist*, 1990, Vol.25, p.477-489.
- Post, J.E. Crystal structures of Manganese oxide minerals. *Catena supplement*, 1992, Vol.21, p.51-73.
- Potter, R.M., Rossman, G.R. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 1979, Vol.64, p.1199-1218.

Bibliographie

Potter, R.M., Rossman, G.R. Mineralogy of manganese dendrites and coating. *American Mineralogist*, 1979, Vol.64, p.1219-1226.

Quartieri, S., Triscari, M., Sabatino, G., Boscherini, F., Sani, A. Fe and Mn K-edge XANES study of ancient Roman glasses. *European Journal of Mineralogy*, 2002, Vol.14, p.749-756.

Rask, J.A., Buseck, P.R. Topotatic relations among pyrolusite, manganite and Mn_5O_8 : A high resolution transmission electron microscopy investigation. *American Mineralogist*, 1986, Vol.71, p.805-814.

Raymond, R., Guthrie, G.D., Bish, D.L., Reneau, S.L., Chipera, S.J. Biomineralization of manganese in rock varnish. *Biomineralization, Process of Iron and Manganese. Catena supplement*, 1992, Vol.21, p.321-335.

Regert, M. *Techniques de transformation de matériaux ferrugineux en contexte paléolithique. L'exemple du site madgalénien de Munruż (Neuchâtel, Suisse) et du site solutréen de Combe Saunière (Dordogne, France)*. Mémoire de DEA Environnement et Archéologie, Universités de Paris I, Paris X, Montpellier II, Muséum, I.N.A.-P.G., 1993.

Regert, M., *Les composés organiques en préhistoire : nouvelles approches analytiques*. Thèse. Université de Paris X, Nanterre, 1996, 452 pages.

Reiche, I., Vignaud, C., Champagnon, B., *et al.* From mastodon ivory to gemstone: The origin of turquoise color in odontolite. *American Mineralogist*, 2001, Vol.86, p.1519-1524.

Renault, P. Phénomènes karstiques. *Géologie de la Préhistoire : Méthodes, Techniques, Applications*. Sous la direction de J.C. Miskovsky. Ed. Geopre; 1987, p.169-196.

Richter, E.L., Härling, H. A nineteenth-century collection of pigments and painting materials. *Studies in Conservation*, 1974, Vol.19, p.76-82.

Russ, J., Hyman, M., Shafer, H.J., Rowe, M.-W. Radiocarbon dating of prehistoric rock painting by selective oxidation of organic carbon. *Nature*, 1990, Vol.348, 20/27, p.710-711.

Sabbatini, L., Tarantino, M.G., Zambonin, P.G., De Benedetto, G.E. Analytical characterization of painting on pre-Roman pottery by means of spectroscopic techniques. Part II: Red, brown and black colored shards. *Fresenius Journal of analytical chemistry*, 2000, Vol.366, p.116-124.

Bibliographie

- Salomon, H. *Gestion des matières colorantes durant le Paléolithiques : expérimentation et étude des oxydes de manganèse de Combe Saunière (Dordogne)*. Mémoire de maîtrise d'archéologie, Université Paris I, 2003.
- San-Juan, C. Les matières colorantes dans les collections du Musée national de préhistoire des Eyzies. *Paléo*, 1990, Vol.2, p.229-242.
- Satomi, K. Oxygen positional parameters of tetragonal Mn_3O_4 . *Journal of Physics Society of Japan*, 1961, Vol.16, p.258-265.
- Schulze, D.G., Sutton, S.R., Bajt, S. Determining manganese oxidation state using X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal, Division S-2-Soil Chemistry*, 1995, Vol.59, p.1540-1548.
- Schwarzmann, E., Marsmann, H. IR-spektroskopische Untersuchungen an Manganit. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1966, Vol.21, p.924-928.
- Schweizer, F., Rinuy, A. Manganese black as an etruscan pigment. *Studies in conservation*, 1982, Vol.27, p.118-123.
- Sève, R. *Physique de la couleur*. Paris : Masson, 1996, 334 pages.
- Simonnet, R. Les techniques de représentation dans la grotte ornée de Labastide (Hautes-Pyrénées). *Congrès National des sociétés historiques et scientifiques*, 118^e Pau, 1993, p.341-352.
- Sinclair, W., McLaughlin, G.M., Ringwood, A.E. The structure and chemistry of a barium titanate hollandite-type phase. *Acta Crystallographica B*, 1980, Vol.36, p.2913-2918.
- Smith, D.C., Bouchard, M., Lorblanchet, M. An initial Raman microscopic investigation of prehistoric rock art in caves of the Quercy district, S.W. France. *Journal of Raman spectroscopy*, 1999, Vol.30, p.347-354.
- Smith, M.A., Pell, S. Oxygen-Isotope Ratios in Quartz as Indicators of the Provenance of Archaeological Ochres. *Journal of Archaeological Science*, 1997, Vol.24, p.773-778.
- Smyth, J.R., Bish, D.L. *Crystal structures and cation sites of rock-forming*. Boston : Minerals, 1988
- de Sonneville-Bordes, D. Manganèse raclé dans le moustérien type Ferrassie de Caminade-Est (Dordogne). *Quaternaria*, 1969, Vol.11, p.111-114.

Bibliographie

Strunz, H. Beitrag zum Pyrolusitproblem. *Naturwissenschaften. Wochenschrift für die Fortschritte, der Naturwissenschaft, des Medizin und der Technik*, 1943, Vol.31, p.89.

Szymánski, J.T. The crystal structure of mannardite, a new hydrated cryptomelane-group (hollandite) mineral with a double short axis. *Canadian Mineralogist*, 1986, Vol.24, p.67-78.

Teo, B.K. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Berlin, Heilderberg, New York, Tokyo : Springer Verlag, 1986, 349 pages.

Turner, S., Post, J.E. Refinement of the structure and superstructure of romanechite. *American Mineralogist*, 1988, Vol.73, p.1155-1161.

Valarelli, J.V., Perrier, M., Vicentini, G. Infra-red spectra of some manganese minerals. *Anais da Academia brasileira de ciencias*, 1968, Vol.40, p.289-296.

Vandiver, P. *Paleolithic pigments and processing*, Master Sciences Thesis, Department of Material Science and Engineering, M.I.T. University (USA), 1983.

Vasconcelos, P.M., Becker, T.A., Renne, P.R., Brimhall, G.H. Age and duration of weathering by ^{40}K - ^{40}Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis of potassium-manganese oxides. *Science*, 1992, Vol.258, p.451-455.

Vasconcelos, P.M., Wenk, H.R., Echer, C. In-situ study if thermal behavior of cryptomelane by high-voltage and analytical electron microscopy. *American Mineralogist*, 1994, Vol.79, p.80-90.

Vialou, D. *La préhistoire*. L'univers de formes. Gallimard, 1991, 431 pages.

Vouvé, J., Brunet, J., Vouvé, F. De l'usage des minéraux de manganèse par les artistes de la grotte préhistorique de Lascaux, sud ouest de la France. *Studies in conservation*, 1992, Vol.37, p.185-192.

Wadsley, A.D. Synthesis of some hydrated manganese minerals. *American Mineralogist*, 1950, Vol.35, p.485-499.

Wadsley, A.D. The structure of lithiophorite. *Acta Crystallographica*, 1952, Vol.5, p.676-680.

Bibliographie

Watari, F., Delavignette, P., Amelinckx, S. Electron microscopic study of dehydration transformations. Part II: The formation of "superstructures" on the dehydration of goethite and diaspore. *Journal of Solid State Chemistry*, 1979, Vol.29, p.417-427.

Waychunas, G.A. Oxide minerals petrologic and magnetic significance. *Reviews in Mineralogy*, 1991, Vol.25, p.38-46.

Westre, T.E., Kennepohl, P., DeWitt, J.G., Hedman, B., Hodgson, K.O., Solomon, E.I. A Multiplet analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, Vol.119, p.6297-6314.

White, W.B., Roy, R. Infrared spectra-crystal structure correlations: II. Comparison of simple polymorphic minerals. *American Mineralogist*, 1964, Vol.49, p.1670-1687.

Wilke, M., Farges, F., Petit, P.E., Brown, G.E. Jr, Martin, F. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: an Fe K XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 2001, Vol.65, p.713-730.

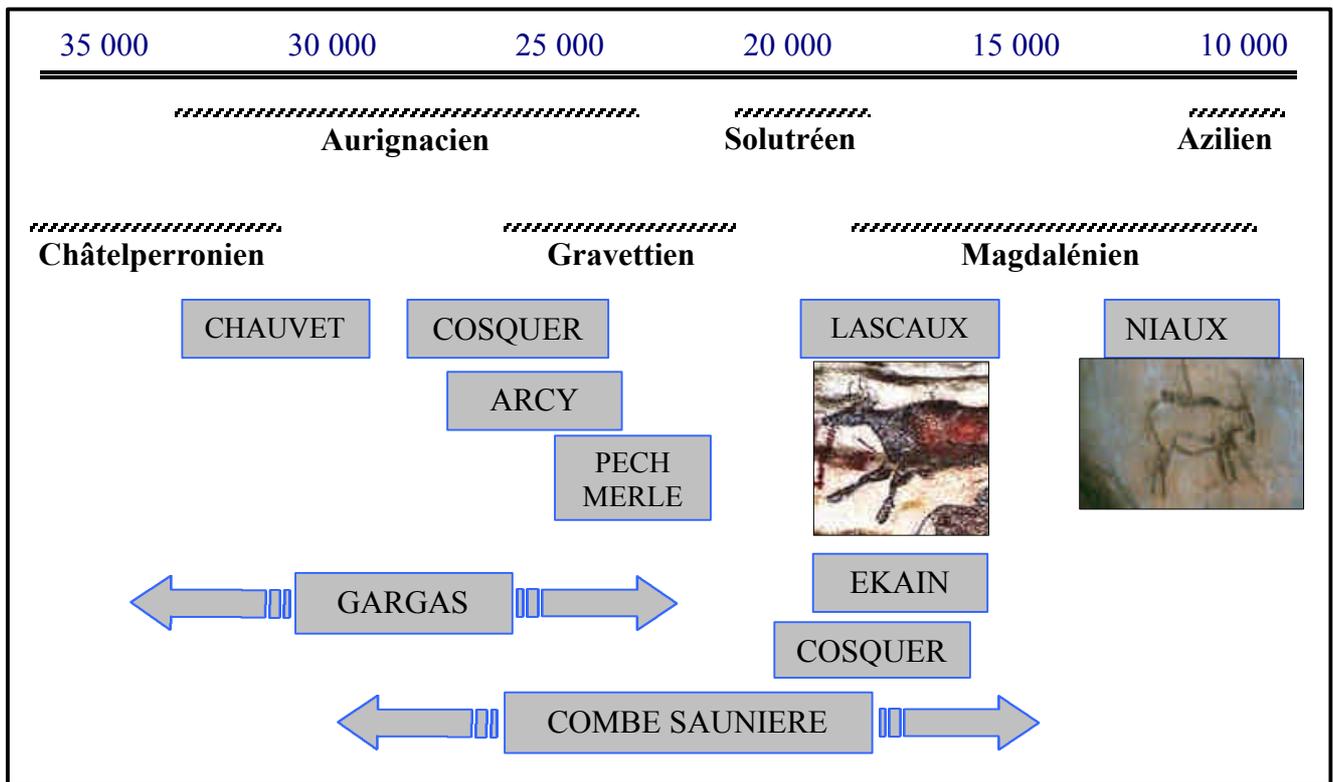
Yamada, N., Ohmasa, M., Horiuchi, S. Textures in natural pyrolusite, beta-MnO₂, Examined by 1mv HRTEM. *Acta Crystallographica B*, 1986, Vol.42, p.58-61.

Zaki, M.I., Hasan, M.A., Pasupulety, L., Kumari, K. Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing catalytic MnO_x compositions in the atmosphere of CO+O₂. *Thermochimica acta*, 1998, Vol.311, p.97-103.

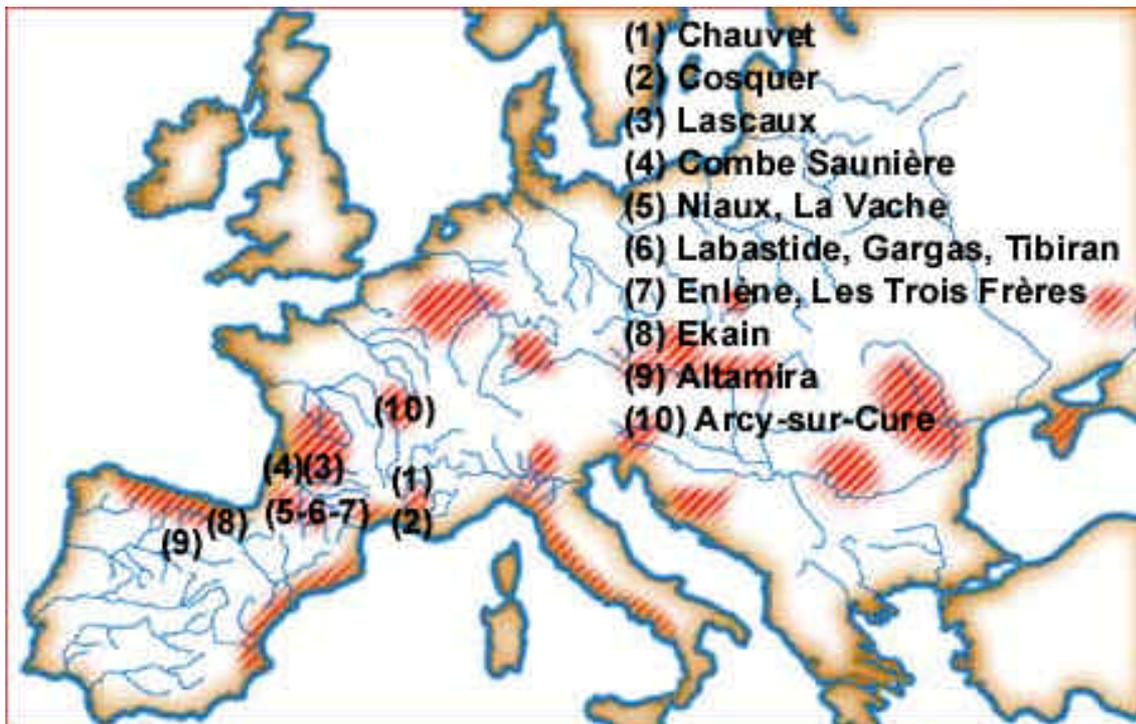
Zasoski, R.J., Burau, R.G. Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. *Soil Science Society of America journal*, 1988, Vol.52, p.81-87.

Annexes

Annexe 1 : Localisation chronologique de l'art pariétal paléolithique

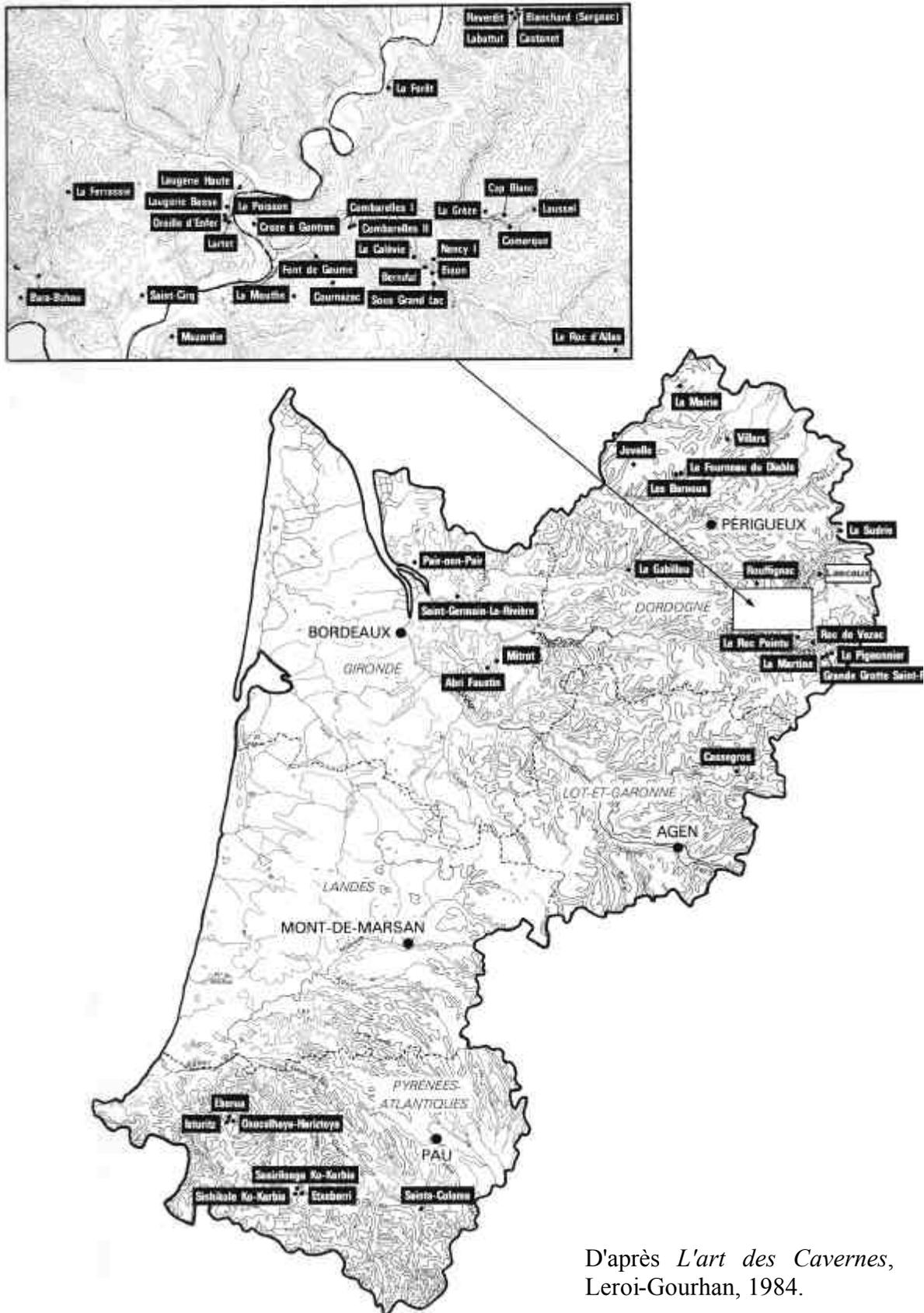


Localisation géographique de l'art pariétal paléolithique en Europe



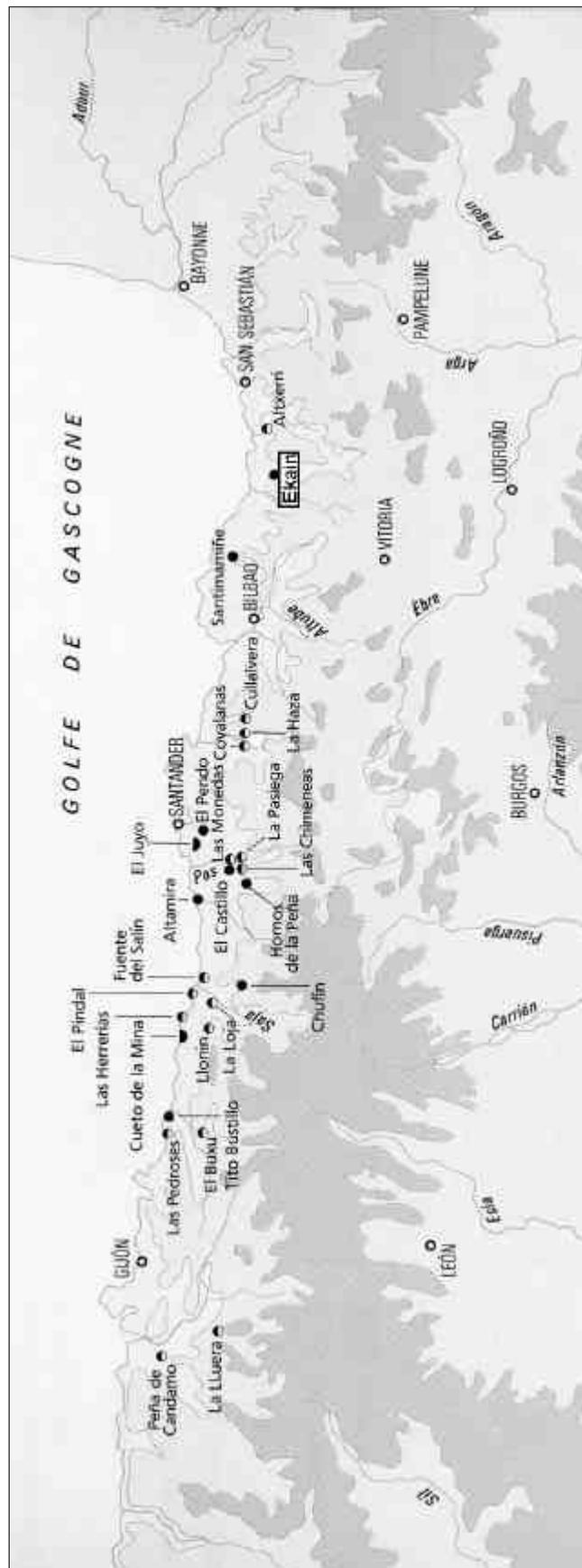
Principaux sites d'art pariétal et les zones importantes d'habitat pendant le Magdalénien (hachuré)

Les sites du Paléolithique supérieur en Aquitaine



D'après *L'art des Cavernes*, Leroi-Gourhan, 1984.

Les sites du Paléolithique supérieur de la côte Cantabrique espagnole



D'après *La Préhistoire*, Vialou D., 1991

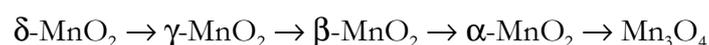
Annexe 2 : Traitement thermique des phylломanganates

Les phylломanganates étant des oxydes de manganèse jusqu'à présent non rencontrés comme pigment préhistorique, l'étude de leur comportement sous l'influence d'un traitement thermique ne nous est pas apparu essentiel. Cependant, il n'est pas exclu que ceux-ci aient pu être utilisés et que l'on détermine leur présence dans les analyses futures.

L'influence du traitement thermique des phylломanganates a donc été abordée à travers la bibliographie uniquement. Ces minéraux sont considérés comme étant de faible stabilité thermique [Charenton, 1987].

La caractérisation thermique des phylломanganates a été réalisée par Charenton [1987] et il constate que ceux-ci perdent de l'eau jusqu'à environ 200°C, avec une cinétique très lente et que ce processus est réversible. Autour de 50°C, l'eau absorbée s'évapore, puis à 100°C, il s'agit du départ de l'eau structurale et enfin entre 80 et 160°C, l'eau d'intercouche s'élimine. Un désordre dans la structure a été observé à plus haute température, mais l'étude ne s'intéresse pas aux températures supérieures à 300°C.

Lors de la caractérisation de birnessite dans les gisements manganésifères pyrénéens, Perseil *et al.* [1974] mettent en évidence certaines propriétés de cette birnessite et en particulier son évolution structurale au cours d'une analyse thermique. Cette analyse permet de visualiser trois pics endothermiques. Le premier débutant à 600°C est accentué en présence d'une phase de γ -MnO₂ (nsutite). La perte en masse est également plus significative en présence des deux phases. La diffraction des rayons X permet d'identifier une transformation progressive de la birnessite (δ -MnO₂) :



La phase β -MnO₂ correspond à la pyrolusite et la phase α -MnO₂, aux phases de type hollandite. Cette évolution n'est pas très cohérente avec les études déjà citées sur l'évolution des oxydes de manganèse de structure en tunnel. Seule la formation d'hausmannite à haute température reste conforme à l'ensemble des études thermiques.

Cependant aucune indication de condition opératoire ne permet de mettre en cause cette étude.

Feng *et al.* abordent le traitement hydrothermale de différentes birnessites synthétiques à plusieurs reprises [Feng, *et al.*, 1996, 1998]. L'étude consiste en la synthèse d'oxyde de manganèse à structure tunnel en deux étapes à partir d'oxydes de manganèse à structure en couche (birnessite). Une première réaction chimique douce initie un précurseur à structure en couche dans lequel s'insèrent divers cations (Ca, Li, K, Ba, Mg). Ensuite le traitement hydrothermal permet d'obtenir une structure en tunnel. A partir de la même structure initiale, de cations différents et de conditions hydrothermales identiques, divers composés peuvent être formés avec des tunnels de taille variable dépendant de la taille des cations insérés. Par exemple, on peut citer la formation de todorokite à partir de birnessite avec du Mg, ou la formation de hollandite à partir de birnessite avec du K. Les oxydes de type pyrolusite, à taille de tunnel réduite, sont obtenus en milieu acide. Les températures du traitement hydrothermal restent limitées pour éviter la destruction des structures tunnels.

Ces études permettent de faire l'hypothèse que le traitement thermique des phyllomanganates et plus particulièrement de la birnessite entraîne à température modérée (200-500°C) une restructuration en tunnel de taille variant en fonction des cations présents. A température supérieure, une évolution en phase de type hausmannite est à prévoir. Aucun stigmate de ce traitement thermique n'a été mis en évidence dans la littérature.

Annexe 3 : La spectroscopie d'absorption des rayons X, le XANES

1. Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES-EXAFS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X met en jeu un phénomène d'interaction entre un rayonnement X monochromatique et la matière. Plus précisément, le principe repose sur l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron d'une couche profonde (K, L , etc.) de l'atome absorbeur vers le continuum interatomique (photo-ionisation). L'émission d'un photon X de fluorescence est l'un des phénomènes de relaxation de l'atome excité.

Un spectre d'absorption des rayons X est défini par une fonction de l'énergie $\mu(E)$, appelée coefficient d'absorption linéaire. D'un point de vue expérimental, ce coefficient dépend de l'intensité du rayonnement X incident (I_0), ainsi que des intensités des rayonnements transmis (I_t) ou émis par fluorescence (I_f) selon le mode de détection choisi. La loi de Beer-Lambert permet de déterminer le coefficient $\mu(E)$:

- pour un échantillon d'épaisseur x :

$$\mu(E) \cdot x = \ln (I_0 (E) / I_t (E)) \quad (1)$$

- pour un échantillon homogène, supposé infiniment épais :

$$\mu(E) = I_0 (E) / I_f (E) \quad (2)$$

Lorsque l'on fait décroître la longueur d'onde des rayons X, l'énergie du rayonnement augmente, le coefficient d'absorption diminue jusqu'au moment où l'on atteint une longueur d'onde critique. Le coefficient d'absorption croît alors d'une manière abrupte. Cette discontinuité correspond à l'éjection d'un électron du cœur de l'atome (phénomène de photo-ionisation) et est nommée **seuil d'absorption**. Le nom du seuil dépend du type d'électron du cœur éjecté. Les seuils K correspondent aux électrons $1s$ éjectés, L_I aux électrons $2s$, L_{II} aux électrons $2p_{1/2}$, L_{III} aux électrons $2p_{3/2}$ etc.

En réalité, le coefficient d'absorption total représente l'extinction ; c'est la somme d'un coefficient d'absorption et d'un coefficient de diffusion. La contribution pure de l'absorption est liée à l'effet photoélectrique tandis que celle de la diffusion dépend du fait que les photons X peuvent être déviés de leur direction originelle de propagation, avec ou sans perte d'énergie, par la collision avec un électron ou un atome.

La Figure A.100 présente l'allure générale d'un spectre d'absorption des rayons X au voisinage d'un seuil d'absorption. Ce spectre est composé de 3 régions d'intérêt (prépic, XANES et EXAFS), associées à différents phénomènes physiques.

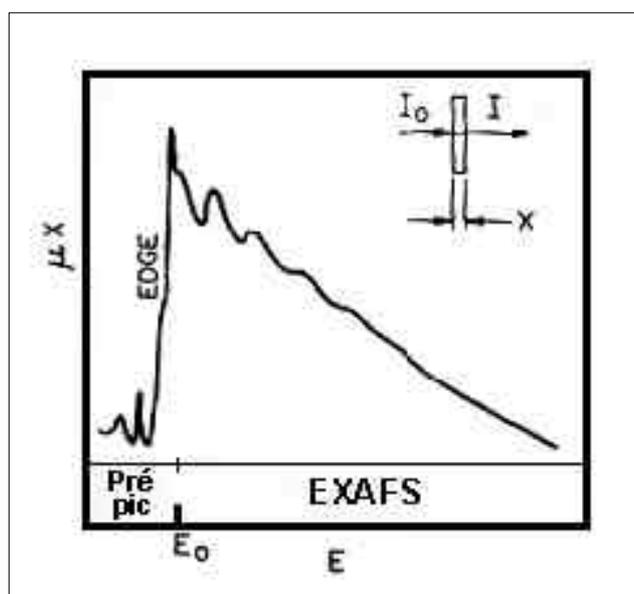


Figure A.100 : Allure d'un spectre d'absorption de rayons X au voisinage d'un seuil d'absorption. Mise en évidence des régions du pré-pic, du XANES et de l'EXAFS. E_0 correspond à l'énergie du seuil [Teo, 1986].

1.1. Pré-pic

En-dessous ou très près du seuil d'absorption apparaissent des pics d'absorption dus à l'excitation des électrons du cœur vers des états liés (généralement $1s \rightarrow 3d$ pour les seuils K des métaux de transition). Cette région, également nommée pré-seuil, contient des informations concernant l'énergie des orbitales vides, la configuration électronique et la symétrie du site de l'atome.

En spectroscopie atomique la règle de sélection relative au moment angulaire montre qu'une transition électronique dipolaire n'est autorisée que si $\Delta l = \pm 1$ ($s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, etc.).

Pour les seuils K, les transitions vers les états d sont donc théoriquement interdites ($\Delta l = + 2$). Cependant, des transitions quadripolaires sont autorisées pour les sites fortement centrosymétriques de type octaédrique, plan carré, etc.. De plus, pour les sites peu ou pas centrosymétriques, une combinaison partielle des orbitales p et d est possible. La transition dipolaire devient donc partiellement autorisée. La transition électronique est alors mixte "dipolaire-quadripolaire", ce qui implique une intensité du pré-pic plus importante (cas des sites tétraédriques).

Par conséquent, l'intensité (ce qui sous-entend la hauteur relative au saut d'absorption), mais aussi la position en énergie, du pré-pic sont très sensibles au degré de centrosymétrie du site dans lequel se trouve l'atome photo-absorbeur. Plus précisément, les levées de dégénérescence associées aux attributions quadripolaires impliquent que plus le site atomique est centrosymétrique, moins le pré-pic est intense.

Le pré-pic renseigne donc sur la valence et la géométrie de l'ion sondé. De plus, en se basant sur des composés de référence dont les états de coordinence de l'atome sondé sont connus, il est souvent possible de corrélérer directement le degré de centrosymétrie du site à un état de coordinence dans une structure donnée [Farges, 2001].

La mise en évidence de la relation entre la position/ hauteur de pré-pics et les différents types de coordinence au seuil K du manganèse sont détaillés dans le paragraphe II.3.1.4 du mémoire.

1.2. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

Après la région du pré-seuil, se situe le domaine du XANES qui s'étend du seuil d'absorption jusqu'à environ 50 eV après le seuil (Figure A.100). Cette structure autour du seuil correspond à des effets comme la diffusion multiple, les interactions à N corps, la distorsion des fonctions d'onde des états excités par le champ coulombien, les structures de bandes, etc.. Cette région fournit donc des informations importantes sur l'état d'oxydation, la symétrie du centre absorbeur et l'environnement structural à courte et moyenne distance.

La discontinuité K d'un seuil d'absorption correspond à l'ionisation de la couche $n = 1$ (1s). Il existe trois discontinuités pour les électrons des sous-couches L et cinq pour les sous-couches M . Le potentiel d'ionisation d'un électron de cœur varie avec le numéro atomique de l'atome excité. La position du seuil dépend également du degré d'oxydation de l'atome sondé, elle augmente en énergie de quelques eV lorsque le degré d'oxydation augmente. La position du seuil d'absorption renseigne donc sur la nature du photo-absorbeur et sur son état d'oxydation. Malheureusement, on sait aussi que l'ordre à courte et moyenne distance

influence aussi le signal dans cette zone, rendant l'exploitation rigoureuse des spectres beaucoup plus ardue qu'on veut bien le dire (sauf si l'ordre à moyenne distance ne varie pas entre les échantillons, ce qui est rarement le cas).

Cette région présente donc des oscillations dues essentiellement à des phénomènes d'interférences en "diffusion simple" couplés à des phénomènes dits de "diffusion multiple". Les phénomènes d'interférences en diffusion simple se produisent entre l'onde émise associée à l'électron éjecté de son nuage électronique, et l'onde correspondante directement rétrodiffusée par les atomes voisins. Les phénomènes de diffusions multiples correspondent à des interférences plus complexes. L'environnement atomique des premiers voisins (coordinence) et de moyenne distance (de 3 à 15 Å) a donc une influence sur l'allure de ces oscillations. La région XANES présente "une signature spectrale" particulièrement fine qui permet, à partir d'une base de spectres d'échantillons de référence, d'identifier des phases structurales, cristallines ou non.

La mise en évidence de la signature spectrale des différents échantillons d'oxyde de manganèse est présentée dans le paragraphe II.3.1.4 du mémoire.

1.3. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

La structure fine du spectre EXAFS, correspondant à la diffusion simple, nous informe sur les caractéristiques de l'environnement de l'atome (nombre et type de voisins et leur distance, symétrie du site, etc.). Son amplitude peut atteindre quelques dixièmes du saut au seuil. Les spectres EXAFS correspondent généralement à la région de 40 à 1000 eV au-dessus du seuil d'absorption (Figure A.100).

La fonction d'interférence $\chi(E)$ du spectre EXAFS est définie comme la partie oscillatoire normalisée de la fonction $\mu(E)$. Elle est donnée par la relation :

$$\chi(E) = (\mu(E) - \mu_0(E)) / \mu_0(E) \quad (3)$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption linéaire au niveau du seuil d'absorption de l'élément d'intérêt dans l'échantillon, et $\mu_0(E)$ représente la partie lissée de la fonction $\mu(E)$ et correspond d'un point de vue physique au coefficient d'absorption linéaire de ce même élément au sein d'un système isolé (sans atome voisin).

Les oscillations EXAFS sont dues à l'interférence entre les ondes "émises" et "réfléchies". Un traitement de ces oscillations par transformée de Fourier permet d'accéder à la distribution en probabilité des atomes voisins en fonction de leur distance. Il est également possible d'avoir des informations sur le désordre thermique. L'EXAFS permet de sonder l'environnement immédiat autour des atomes absorbeurs jusqu'à environ 6 Å (de une à trois

couches de coordinence), en précisant la nature, le nombre et la distance des différents voisins ainsi que la symétrie de coordinence.

2. Dispositifs expérimentaux (ID21 ESRF, 11-2 SSRL)

2.1. Principe

La réalisation d'expériences par absorption de rayon X nécessite l'utilisation d'une source de rayonnement particulièrement intense, générée à l'aide de dispositifs expérimentaux appelés synchrotrons. La source de rayons X émise est polychromatique, il faut donc filtrer le faisceau afin de sélectionner une gamme de longueur d'onde particulière, c'est-à-dire une gamme d'énergie adaptée pour exciter l'atome cible. Des monochromateurs sont alors disposés entre la sortie de la source synchrotron et l'échantillon. Ils sont généralement constitués de monocristaux de silicium, taillés dans des plans réticulaires bien définis comme le plan (111), (220) ou encore (311). L'utilisation d'un monocristal de silicium (111) permet d'optimiser le flux au détriment de la résolution énergétique du faisceau. En revanche, l'utilisation du monocristal de silicium (311) permet d'obtenir une résolution énergétique très bonne avec un flux moins intense. Le plan réticulaire (220) présente des caractéristiques flux/résolution intermédiaires. Il est alors possible de déterminer précisément les longueurs d'ondes voulues en appliquant la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Avec λ la longueur d'onde en Å, d est la distance interréticulaire en Å, θ est l'angle d'incidence et n un entier positif correspondant à l'ordre de la fréquence harmonique considérée. Le balayage en énergie est obtenu par rotation simultanée de deux cristaux parallèles autour d'un axe de rotation horizontal.

Ensuite les systèmes de détection permettent de mesurer l'intensité du faisceau avant l'échantillon I_0 et du faisceau transmis I_t ou de fluorescence I_f . Les détecteurs de I_0 et I_t sont généralement des "chambres à ionisation" contenant un gaz excité de façon plus ou moins intense lors du passage du faisceau. Les mesures de fluorescence sont réalisées à l'aide de différents types de détecteur (diodes photoélectriques, détecteur "Lytle" ou encore détecteur "germanium" multiéléments).

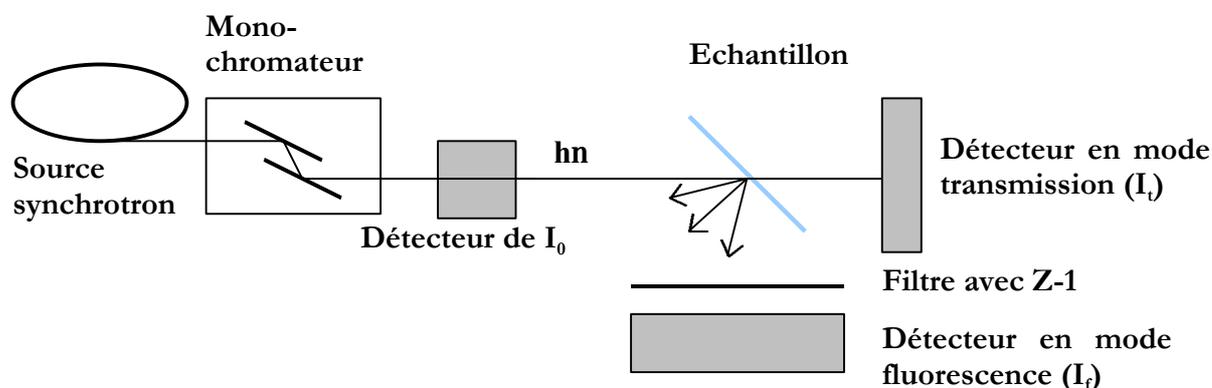


Figure A.101: Schéma d'un montage en modes fluorescence et transmission pour l'acquisition d'un spectre d'absorption de rayons X

La technique de fluorescence est réservée aux échantillons dilués en éléments absorbants quel que soit leur état physique. Ce mode de détection est choisi dans le cas des éléments lourds présents en faible quantité dans une matrice légère. Il implique la mesure du rayonnement de fluorescence dû à un seul élément absorbant (perpendiculairement au faisceau incident). Le bruit de fond produit par d'autres constituants est donc diminué. L'échantillon est positionné à 45° (en général) par rapport au faisceau incident pour optimiser l'enregistrement du signal de fluorescence émis par l'échantillon. La contrainte majeure est la concentration de l'absorbant au point d'impact du faisceau. Si sa concentration est trop forte, des phénomènes de réabsorption minimisent l'intensité réelle de la fluorescence. Ce phénomène peut être diminué en plaçant le détecteur à 90° (face au faisceau incident) afin de réduire l'angle solide de détection. Ces effets d'autoabsorption sont pris en compte au cours du traitement des données (cf. § 3.2).

2.2. Description des lignes et conditions opératoires

Les mesures ont été réalisées sur la ligne ID21 à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble et sur la ligne 11-2 à SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory), Stanford University, Californie, USA.

Les spectres XANES ont été enregistrés entre 6400 et 6750 eV en mode fluorescence.

La calibration en énergie a été réalisée sur une poudre de $\text{KMn}^{7+}\text{O}_4$ pur. Les échantillons de référence ont été réduits en poudre puis disposés entre deux feuilles de kapton, ainsi que

les échantillons archéologiques sous forme de petits grains. Les prélèvements sous résine ont été disposés directement devant le faisceau.

- Ligne ID21, ESRF

Un monochromateur de type "deux cristaux", constitué de cristaux de Si(111), a été utilisé avec des lentilles focalisantes de Fresnel. Un micro-faisceau a permis l'acquisition de cartographie à l'échelle du micron. La détection s'effectue par photodiode, sans discrimination de photons selon leur énergie.

- Ligne 11-2, SSRL

Un double cristal de silicium (220) a été utilisé comme monochromateur permettant d'obtenir une très bonne résolution ($\sim 0,6$ eV). La reproductibilité en énergie du monochromateur est de $\sim 0,05$ eV. Les pré-pics ont été enregistrés avec un pas de 0,1 eV, alors qu'à partir de 300 eV au-dessus du seuil le pas était de 0,3 eV.

Il faut noter que cette méthode nécessite l'obtention d'un temps de faisceau pour effectuer une étude complète, ce qui rend cette technique assez difficile d'accès. De plus, la méthode de traitement de données, développée par la suite, constitue une étape essentielle pour laquelle il faut consacrer du temps avant d'aboutir à des résultats significatifs car aucune étude robuste du XANES de la cristallographie du manganèse dans les composés inorganique minéraux, environnementaux et/ou patrimoniaux n'existe.

3. Méthode de traitement

3.1. La normalisation

L'analyse du signal XANES, $\mu(E)$, s'effectue d'abord par évaluation et soustraction de la contribution à l'absorption d'atomes autres que celui excité et d'autres couches électroniques de l'atome central sur un spectre moyenné. Trois étapes sont alors réalisées (Figure A.102) :

- l'ajustement linéaire ou polynomial du second degré de la pente avant-seuil, puis soustraction de façon à placer la zone avant-seuil à la valeur d'absorbance zéro et de redresser horizontalement le spectre,

- la normalisation du saut de seuil à 1,
- la modélisation de la région du seuil d'absorption avec une fonction de type "arctangente" permettant de redresser le spectre distordu.

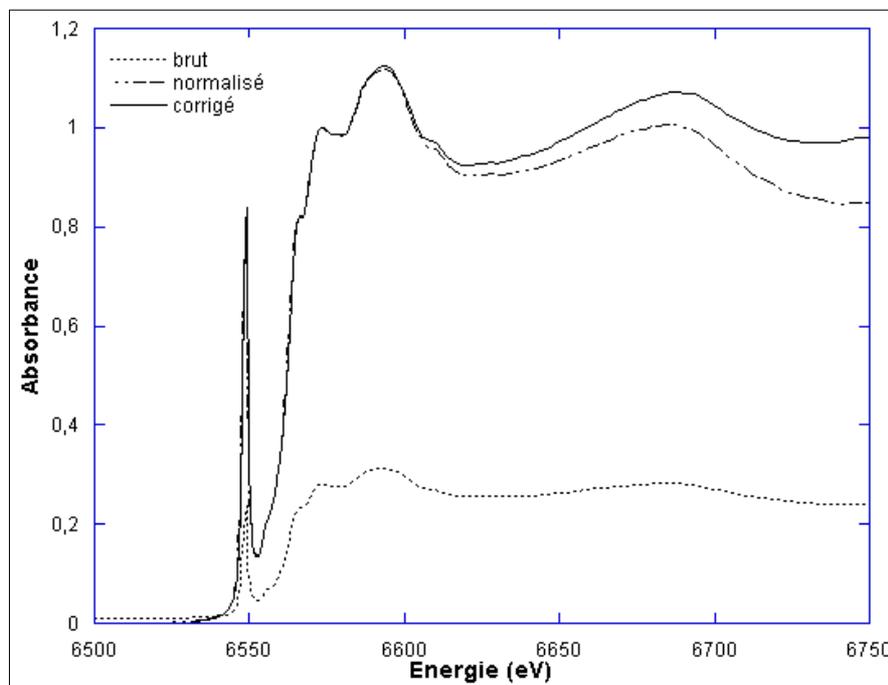


Figure A.102 : Effet de la normalisation sur un spectre de KMnO_4

3.2. La correction de l'auto-absorption

Nous avons signalé que, dans le cas où les échantillons sont très concentrés en élément absorbant, des phénomènes de réabsorption apparaissent en mode de fluorescence. Ces effets peuvent être réduits en choisissant un angle adapté afin de réduire l'angle solide du détecteur et ils peuvent être totalement corrigés après enregistrement du spectre grâce à l'utilisation du programme FLUO [Haskel, 1999].

Ce programme prend en compte l'angle incident et l'angle de diffusion du faisceau (Figure A.103) avec pour :

- SSRL : $\epsilon_{\text{incident}} = 90^\circ$, $\epsilon_{\text{diffusé}} = 7^\circ$
- ESRF : $\epsilon_{\text{incident}} = 70^\circ$, $\epsilon_{\text{diffusé}} = 20^\circ$.

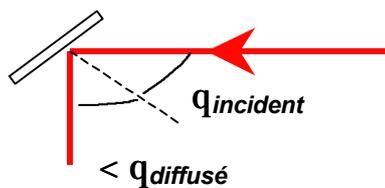


Figure A.103 : Schéma représentant le faisceau incident et le faisceau diffusé

La correction de l'auto-absorption prend également en compte la composition chimique de l'échantillon. Celle-ci peut être donnée par la formule chimique pour les échantillons de référence et par les pourcentages atomiques pour les échantillons inconnus. Pour ces derniers, il est donc nécessaire de réaliser des analyses élémentaires pour connaître la composition chimique quantitative des éléments majeurs. L'analyse par PIXE a été utilisée pour obtenir la composition chimique des échantillons archéologiques.

Le spectre est alors corrigé à partir de la formule suivante valable pour un échantillon épais :

$$\frac{I_f(w)}{I_0(w)} = e_f(w) \frac{\Omega}{4p} \frac{m_e(w)}{m_t(w) + m_t(w_f)} \frac{\sin q_{incident}}{\sin q_{diffusé}} \quad (5)$$

Avec I_f , l'intensité du faisceau diffusé, I_0 , l'intensité du faisceau incident, a_f , probabilité pour que la relaxation de l'atome excité se fasse par un procédé radiatif plutôt que par un phénomène non-radiatif, \dot{U} , l'angle solide avant le détecteur, λ_t , le coefficient d'absorption totale, λ_p , pic d'intérêt, la contribution au coefficient d'absorption totale et λ l'énergie.

L'effet de la correction de l'auto-absorption est visualisé sur la Figure A.104.

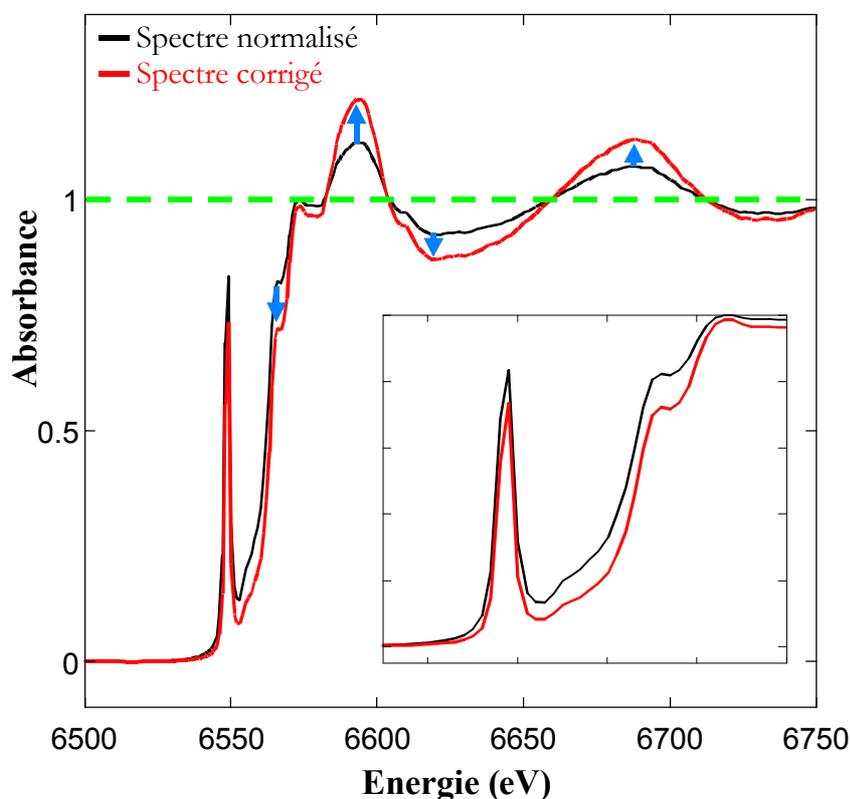


Figure A.104 : Effet de la correction de l'auto-absorption sur le spectre XANES de KMnO_4

3.3. L'extraction des pré-pics

La dernière étape du traitement des données XANES, consiste en l'extraction des pré-pics du front d'absorption afin de déterminer la position du centrä de de celui pour déterminer le degré d'oxydation de l'élément absorbeur, mais aussi pour déterminer l'aire du pré-pic donnant des indications sur la coordinence de l'élément absorbeur.

Nous avons précisé précédemment que le pré-pic était issu de transition électronique de type 1s-3d. Le nombre et l'intensité de ces transitions dépendent de la nature de la phase étudiée et plus précisément de son degré d'oxydation et de son environnement chimique (coordinence).

L'extraction s'effectue par une modélisation du spectre expérimental à partir des données théoriques. La première étape repose sur la soustraction de la ligne de base de part et

d'autre du pré-pic (Figure A.105) pour les spectres des composés de référence ou pour les échantillons inconnus. Ces modélisations sont réalisées grâce au logiciel PeakFit 4.02.

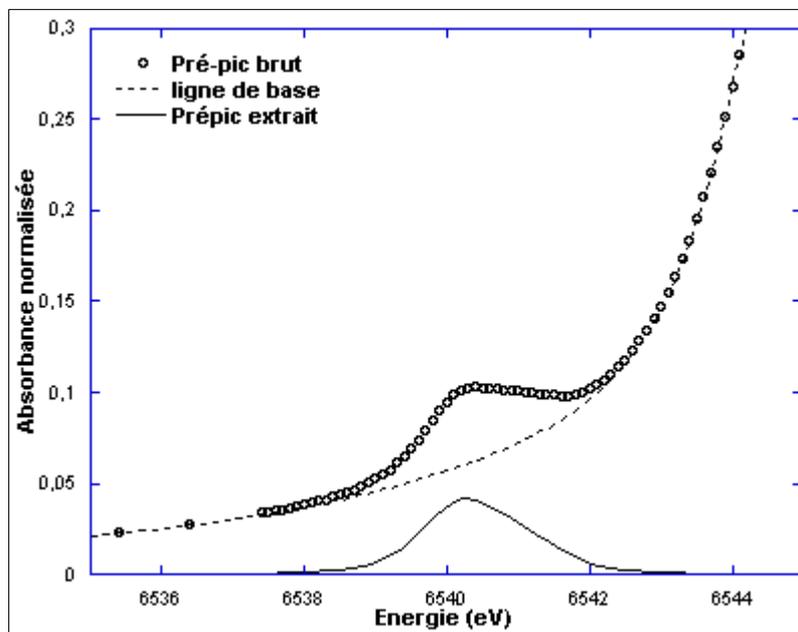


Figure A.105 : Modélisation de la ligne de base du pré-pic brut de la manganosite MnO

La modélisation de la ligne de base nécessite de savoir modéliser les transitions du pré-pic et donc de connaître leur nombre et leur largeur. D'un point de vue expérimental, une transition électronique doit sa largeur à (Figure A.106) :

- la résolution théorique due au trou profond,
- la résolution expérimentale due à la taille de la source, à la distance de la source au spectromètre ainsi qu'au type de monochromateur.

La fonction permettant de modéliser au mieux une transition électronique est une Voigts assimilée à une pseudo-Voigts pour simplifier le calcul. Il s'agit donc de la somme d'une lorentzienne et d'une gaussienne. La fonction modélisant la transition est donc caractérisée par une pseudo-Voigts d'intensité, de position en énergie, de largeur et de pourcentage gaussien définis.

L'intensité et la position sont les paramètres que nous cherchons, la largeur et le pourcentage gaussien, les valeurs qu'il faut fixer pour la modélisation.

Le pourcentage gaussien a été fixé à 45% par extrapolation des résultats obtenus pour le fer [Farges, 2001 ; Wilke *et al.*, 2001].

La largeur a été estimée à 1,3 eV à partir de la largeur du trou profond déterminée à 1,16 eV par Krause et Oliver [1979] et en fonction de la largeur déterminée expérimentalement pour la manganosite dont le pré-pic est constitué de deux transitions. Cette détermination est en accord avec la largeur d'une pseudo-Voigts (1,3 eV) qui a été modélisée sur une vraie Voigts (Lorentzienne de largeur 1,16 eV convoluée par une Gaussienne de 0,6 eV, Figure A.106)[Farges *et al.*, 2003].

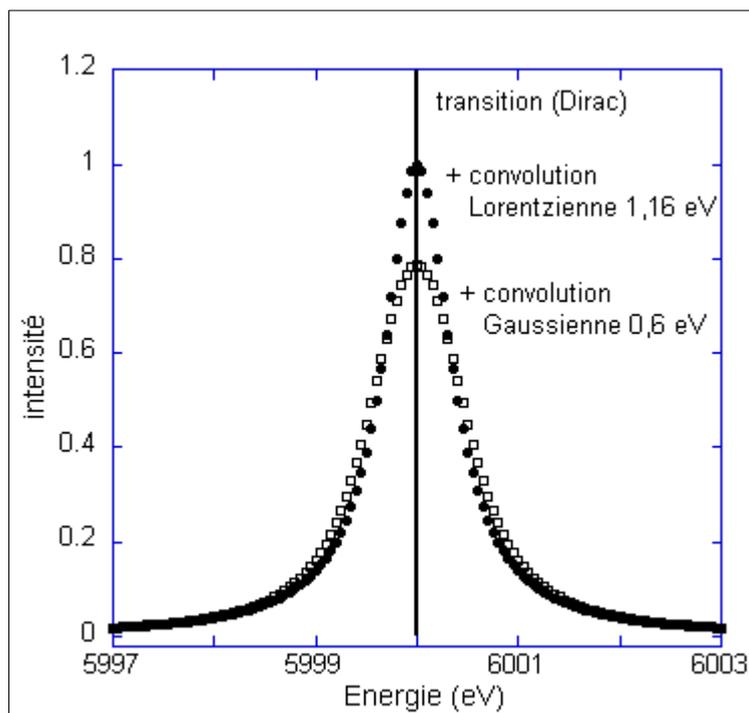


Figure A.106 : Evolution de la forme d'une transition électronique discrète en fonction de la largeur de trou profond et de la résolution expérimentale (conditions du seuil K de Mn à SSRL). La modélisation (pseudo-Voigts) de la dernière courbe donne une largeur de 1,3 eV. La même modélisation confirme que le % gaussien de la pseudo-Voigts est de 45%.

Le nombre de transitions constituant le champ cristallin a été estimé par des calculs de multiplets réalisés par F. de Groot (*comm. pers.*) : deux transitions pour le Mn(II), trois transitions pour le Mn(III) et à deux pour le Mn(IV), comme nous pouvons le visualiser sur la Figure A.107.A.. Le détail de l'extraction des pré-pics pour chacune des références est donné sur les spectres B, C et D. Le nombre de transitions est visualisé par les zones A, B et C. Ces calculs ont été obtenus avec le logiciel FEFF 8.28 [Ankudinov *et al.*, 1998] en utilisant la théorie de la diffusion multiple pour un cluster MnO_6 dans différents minéraux (avec calcul d'auto-cohérence pour le transfert de charge en fonction de la valence du Mn central) et en incluant les transitions dipolaires et quadrupolaires (Figure A.107).

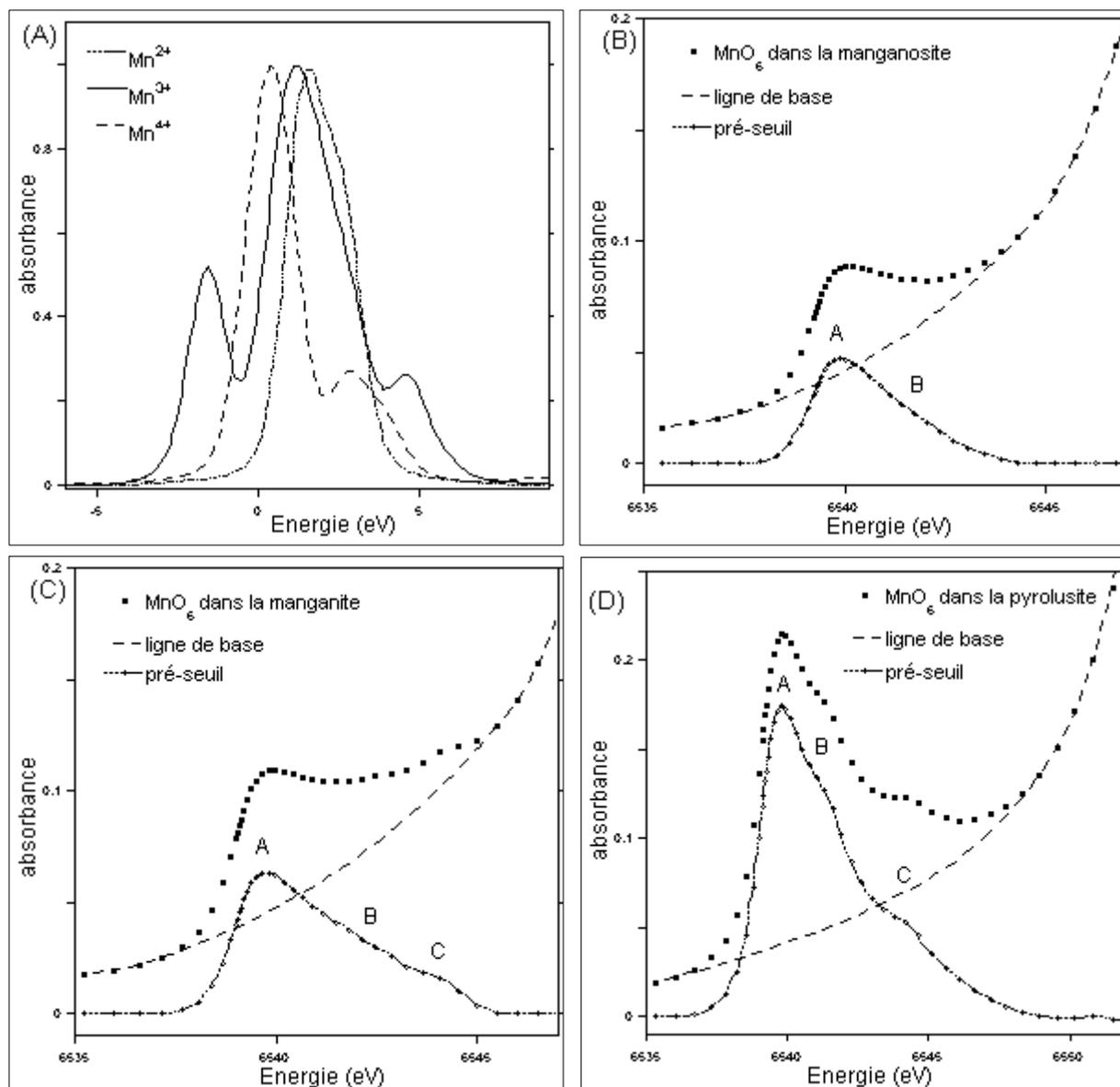


Figure A.107 : (A) Calcul de multiplets pour le Mn II, III et IV. F. de Groot. (B-D) : calculs de pré-seuils (FEFF 8.28) en utilisant la théorie de la diffusion multiple pour un cluster MnO_6 dans différents minéraux (avec calcul d'auto-cohérence pour le transfert de charge en fonction de la valence du Mn central) et en incluant les transitions dipolaires et quadrupolaires.

Ces calculs sont en accord avec l'expérience en ce qui concerne le Mn divalent. Par contre, les intensités relatives concernant le Mn(III) ne sont pas cohérentes entre la théorie des multiplets et la modélisation par FEFF. Pour le Mn(IV) contenu dans la pyrolusite, le calcul des multiplets prévoit deux transitions alors que la théorie de diffusion multiple permet

d'en visualiser 3. Nous verrons que l'expérience est plus proche de la modélisation utilisant la théorie de la diffusion multiple. Ce calcul met en évidence la présence de second voisin et donc l'existence de transition métal-métal. Cette transition correspond à la zone C du spectre D de la pyrolusite (Figure A.107.D et Figure A.108). Nous verrons que le même phénomène est visible sur les spectres expérimentaux.

La comparaison des calculs théoriques et des spectres mesurés conduit à la constatation que l'aire du pré-pic théorique est inférieure à celle du pré-pic expérimental et plus particulièrement pour le Mn(IV). Un phénomène similaire a déjà été observé pour les oxydes de fer, pour qui les pré-pics présentaient des transitions dues aux proches voisins Fe [Drager *et al.*, 1984].

A partir de ces diverses observations, nous avons dû établir une stratégie pour considérer les transitions du pré-pic attribuées à la spéciation du Mn (degré d'oxydation, géométrie). Seules les premières raies (2 pour Mn(II) et (IV), 3 pour Mn(III)) sont prises en compte pour aboutir aux informations sur le degré d'oxydation et la géométrie. La Figure A.108 présente un exemple de modélisation du pré-pic pour la pyrolusite contenant du Mn(IV), on distingue alors les transitions du champ cristallin de Mn-O et celles dues aux proches voisins de Mn.

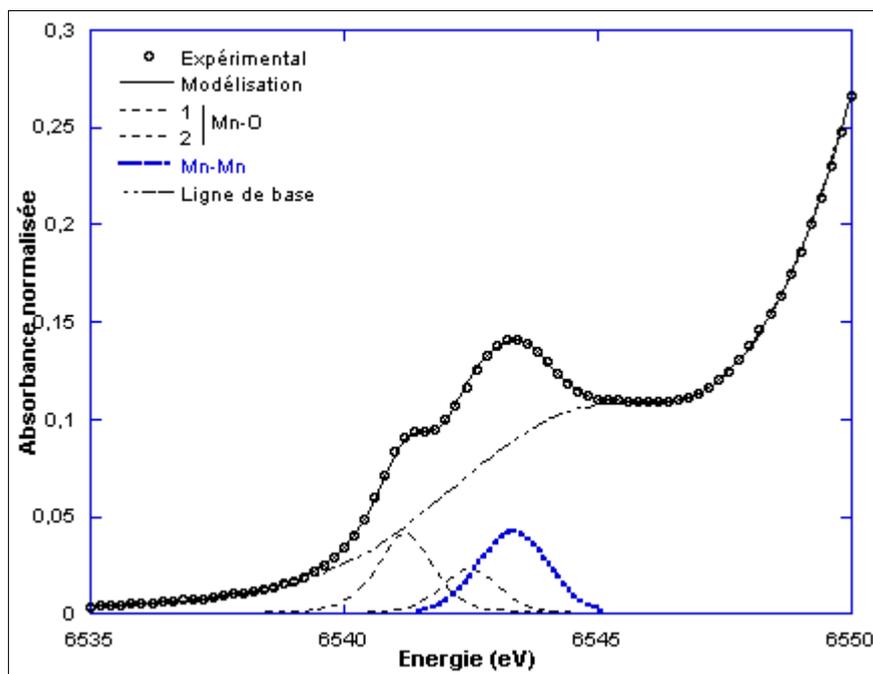


Figure A.108 : Exemple de modélisation du pré-pic de la pyrolusite considérant les transitions Mn-O et les transitions dues aux proches voisins de Mn.

Comme pour le fer [Wilke *et al.*, 2001], les informations sur les pré-pics des composés de Mn sont basées sur la position du centrö de (pondérée par l'aire de chaque raie) et sur l'aire totale intégrée. Les résultats obtenus pour chacun des composés de référence sont présentés dans le paragraphe III.3.1.2.

Dans le cas de la manganite, la modélisation du spectre XANES entier permet de mieux appréhender l'effet des seconds voisins (Figure A.109). Le spectre expérimental est comparé au spectre obtenu à partir d'un cluster de 88 atomes autour du Mn central. On remarque une bonne corrélation au niveau des oscillations après seuil (a). En revanche, les intensités au niveau du pré-pic ne sont pas similaires, alors que les trois transitions sont visibles (A1, A2 et A3) (b).

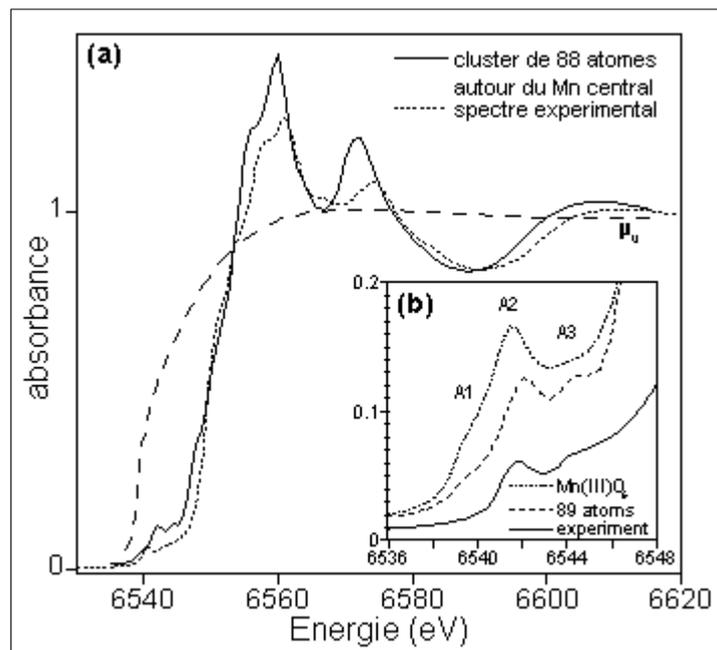


Figure A.109 : Modélisation du spectre XANES de la manganite avec le programme FEFF

8.28. F.Farges.

Tableau récapitulatif des données extraites des pré-pics des spectres XANES obtenus sur la ligne 11-2 à SSRL sur un certain nombre d'échantillons de référence

Degré d'oxydation	Minéral de référence	Origine	Formule	Géométrie du site	Energie des prépics (eV)	Aire des prépics	Centroïde (eV)	Aire totale
II	Manganosite	Franklin, New Jersey, USA	MnO	Oh	6540,08 6540,94	0,0598 0,0275	6540,35	0,0873
	Rhodocrosite	Sweet Home, Colorado, USA	MnCO ₃	Oh	6540,17 6541,04	0,0863 0,0762	6540,58	0,1626
	Téphroïte	Allevard, Isère, France	Mn ₂ SiO ₄	Oh	6540,20 6540,96	0,0374 0,0532	6540,65	0,0907
	Serandite	Mont Saint Hilaire, Québec, Canada	NaMn ₂ [Si ₃ O ₈ (OH)]	Oh	6540,29 6541,00	0,0397 0,0540	6540,70	0,0937
	Richeterite	synthétique	(K,Na)(Na,Ca)(Mg,Mn,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH,F) ₂	Oh	6539,99 6540,89	0,0271 0,0449	6540,55	0,0720
	Rhodonite	Broken Hill, New South Wales, Australie	(Ca,Mn)SiO ₃	Oh (3) + Td (1)	6540,30 6541,03	0,0374 0,0434	6540,69	0,0808
	Pyroxmangite	Vielle Aure, Ariège, France	MnSiO ₃	Oh(5)+Td(2)	6540,25 6541,09	0,0533 0,0415	6540,62	0,0948

Annexe 3

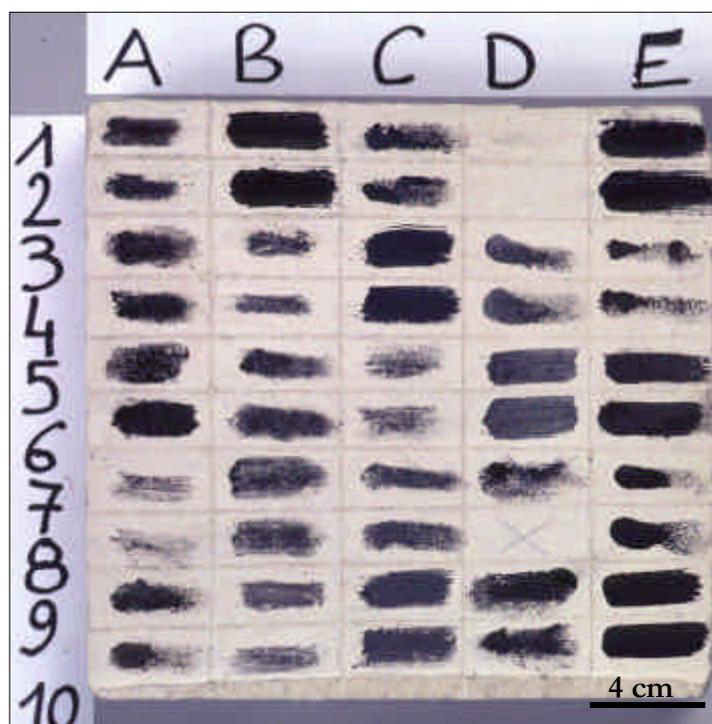
	Staurolite	Windheam, Maine, USA	$(\text{Mn,Fe})_2\text{Al}_9\text{O}_7(\text{OH})$ [SiO ₄] ₄	Td	6539,56 6540,67	0,0131 0,1781	6540,59	0,1912
	"Chromite"	synthétique	$(\text{Mn,Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$	Td	6540,57 6541,39	0,1982 0,0257	6540,66	0,2239
	MnFe ₂ O ₄	synthétique	MnFe ₂ O ₄	Td	6540,63 6540,95	0,1764 0,0086	6540,65	0,1850
	Spessartite	Brandsnuten, Telemark, Norvège	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	[8]	6540,24 6540,88	0,0161 0,0335	6540,67	0,0497
	Gillepsite	Tres Pozos, Baja California, Mexique	BaFeSi ₂ O ₈	[4]	6540,15	0,0595	6540,15	0,0595
III	Bixbyite 1	Thomas Range, Utah, USA	$(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$	Oh	6540,22 6541,08 6542,45	0,0255 0,0184 0,0157	6541,07	0,0597
	Bixbyite 2	synthétique	Mn ₂ O ₃	Oh	6540,17 6540,86 6542,41	0,0227 0,0287 0,0082	6540,81	0,0597
(+II, ~45%)	Groutite	synthétique	MnOOH	Oh	6540,88 6541,34	0,0364 0,0252	6541,07	0,0617
	Manganite 1	synthétique	MnOOH	Oh	6540,39 6541,23 6542,88	0,0554 0,0124 0,0182	6541,03	0,0861
	Manganite 2	Canada	MnOOH	Oh	6540,26 6541,00 6542,81	0,0739 0,0262 0,0239	6540,91	0,1241
	Manganite 3	Illfeld, Allemagne	MnOOH	Oh	6540,41 6541,10 6542,93	0,0601 0,0272 0,0185	6541,03	0,1059

	Feitknechtite	synthétique	MnOOH	Oh	6540,38 6541,23 6542,65	0,0525 0,0203 0,0158	6540,98	0,0887
IV	Pyrolusite	Astillero, Durango Mexique	MnO ₂	Oh	6541,17 6542,40	0,0722 0,0390	6541,60	0,1112
	Ramsdellite	Yavapai , Arizona	MnO ₂	Oh	6541,93 6541,26	0,2466 0,0694	6541,79	0,3160
	Hollandite	Sorharas, Lappland, Suède	BaMn ₈ O ₁₆	Oh	6540,33 6541,17	0,0068 0,0604	6541,08	0,0672
	Romanéchite	Romanéche, Saône et Loire, France	Ba ₂ Mn ₅ O ₁₀	Oh	6540,39 6541,19	0,0114 0,0574	6541,06	0,0688
	Birnessite-Na	synthétique	NaMn ₆ O ₁₄ , xH ₂ O	Oh	6540,54 6541,25	0,0595 0,0235	6540,74	0,0830
	Birnessite-Mg	synthétique	MgMn ₆ O ₁₄ , xH ₂ O	Oh	6540,61 6541,38	0,0301 0,0293	6540,99	0,0594
V	Apatite	odontolite fossilisé chauffé	(PO ₄) _{2,5} (MnO ₄) _{0,5} Cl	Td	6540,65 6541,64 6542,82 6543,90	0,0743 0,6891 0,3676 0,0544	6542,05	1,1853
	K ₂ MnO ₄	synthétique	K ₂ MnO ₄	Oh	6540,59 6541,50 6542,61 6543,40	0,0328 0,1257 0,1097 0,0492	6542,09	0,3173
VI	K ₁₁ LiMn ₄ O ₁₆	synthétique	K ₁₁ LiMn ₄ O ₁₆	Td	6540,85 6541,73 6542,69 6543,52 6544,62	0,0557 0,1757 0,6730 0,3333 0,0649	6542,79	1,3026

Annexe 3

	BaMnO ₄	synthétique	BaMnO ₄	Oh	6540,88 6541,92 6542,23 6542,95	0,0670 0,3088 0,4840 0,2436	6542,22	1,1034
VII	KMnO ₄	synthétique	KMnO ₄	Td	6541,90 6543,51 6543,77 6545,08 6546,87 6549,81	0,1402 1,4400 0,5696 0,1752 0,0449 0,0599	6543,81	2,4299

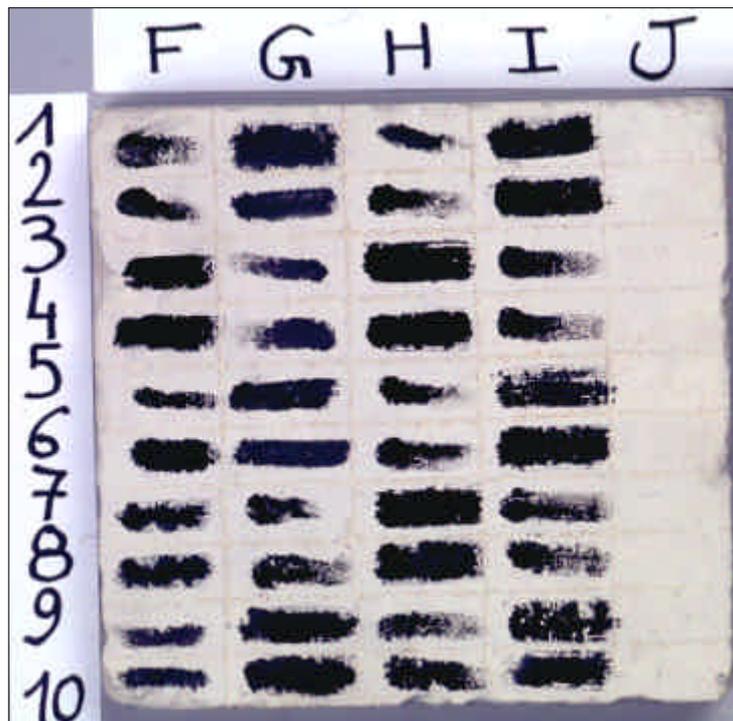
Annexe 4 : Préparation de la peinture noire à base d'oxyde de manganèse : approche expérimentale



Photographie de la plaque peinte avec des pigments noirs sans ajout de charge et avec ajout de calcite. (D. Bagaud, C2RMF)

	A	B	C	D	E
1	Fusain direct	Minerai pinceau	Romanéchite doigt	Manganite directe	C + Minerai pinceau
2	Charbon direct	Minerai pinceau	Romanéchite doigt	Manganite directe	C + Minerai pinceau
3	Fusain doigt	Graphite direct	Romanéchite pinceau	Manganite doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ calcite doigt
4	Charbon doigt	Graphite direct	Romanéchite pinceau	Manganite doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ calcite doigt
5	Fusain pinceau	Graphite doigt	Pyrolusite directe	Manganite pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ calcite pinceau
6	Charbon pinceau	Graphite doigt	Pyrolusite directe	Manganite pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ calcite pinceau
7	Minerai direct	Graphite pinceau	Pyrolusite doigt	X	Minerai + $\frac{1}{2}$ calcite doigt
8	Minerai direct	Graphite pinceau	Pyrolusite doigt	X	Minerai + $\frac{1}{2}$ calcite doigt
9	Minerai doigt	Romanéchite directe	Pyrolusite pinceau	C + Minerai doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ calcite pinceau
10	Minerai doigt	Romanéchite directe	Pyrolusite pinceau	C + Minerai doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ calcite pinceau

Tableau : Applications réalisées avec des pigments noirs sans ajout de charge et avec ajout de calcite (C = charbon).



Photographie de la plaque peinte avec du minerai noir mélangé à différentes charges (calcite, gypse, os, granite). (D. Bagaud, C2RMF)

	F	G	H	I	J
1	Minerai + $\frac{1}{4}$ calcite doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ gypse pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ os doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ granite pinceau	
2	Minerai + $\frac{1}{4}$ calcite doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ gypse pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ os doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ granite pinceau	
3	Minerai + $\frac{1}{4}$ calcite pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ gypse doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ os pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ granite doigt	
4	Minerai + $\frac{1}{4}$ calcite pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ gypse doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ os pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ granite doigt	
5	Minerai + $\frac{1}{4}$ gypse doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ gypse pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ os doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ granite pinceau	
6	Minerai + $\frac{1}{4}$ gypse doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ gypse pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ os doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ granite pinceau	
7	Minerai + $\frac{1}{4}$ gypse pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ os doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ os pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ granite doigt	
8	Minerai + $\frac{1}{4}$ gypse pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ os doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ os pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ granite doigt	
9	Minerai + $\frac{1}{2}$ gypse doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ os pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ granite doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ granite pinceau	
10	Minerai + $\frac{1}{2}$ gypse doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ os pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ granite doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ granite pinceau	

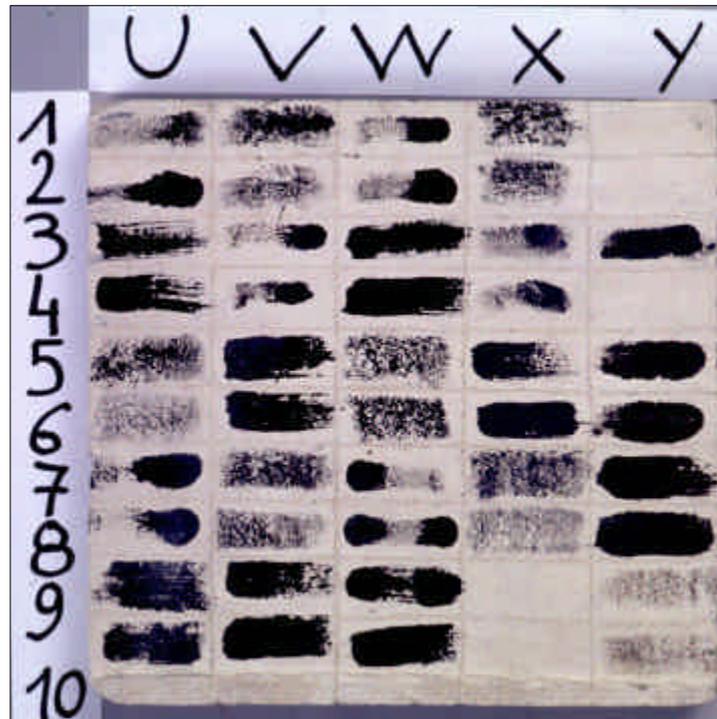
Tableau : Applications réalisées avec du minerai noir mélangé à différentes charges (calcite, gypse, os, granite).



Photographie de la plaque peinte avec du minerai noir mélangé à différentes charges (quartz, talc, feldspaths potassiques). (D. Bagaud, C2RMF)

	K	L	M	N	O
1	Minerai + $\frac{1}{4}$ quartz doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ quartz pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ talc doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ feldsp pinceau	
2	Minerai + $\frac{1}{4}$ quartz doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ quartz pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ talc doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ feldsp pinceau	
3	Minerai + $\frac{1}{4}$ quartz pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ talc doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ talc pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ feldsp doigt	
4	Minerai + $\frac{1}{4}$ quartz pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ talc doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ talc pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ feldsp doigt	
5	Minerai + $\frac{1}{2}$ quartz doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ talc pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ feldsp doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ feldsp pinceau	
6	Minerai + $\frac{1}{2}$ quartz doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ talc pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ feldsp doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ feldsp pinceau	
7	Minerai + $\frac{1}{2}$ quartz pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ talc doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ feldsp pinceau		
8	Minerai + $\frac{1}{2}$ quartz pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ talc doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ feldsp pinceau		
9	Minerai + $\frac{3}{4}$ quartz doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ talc pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ feldsp doigt		
10	Minerai + $\frac{3}{4}$ quartz doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ talc pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ feldsp doigt		

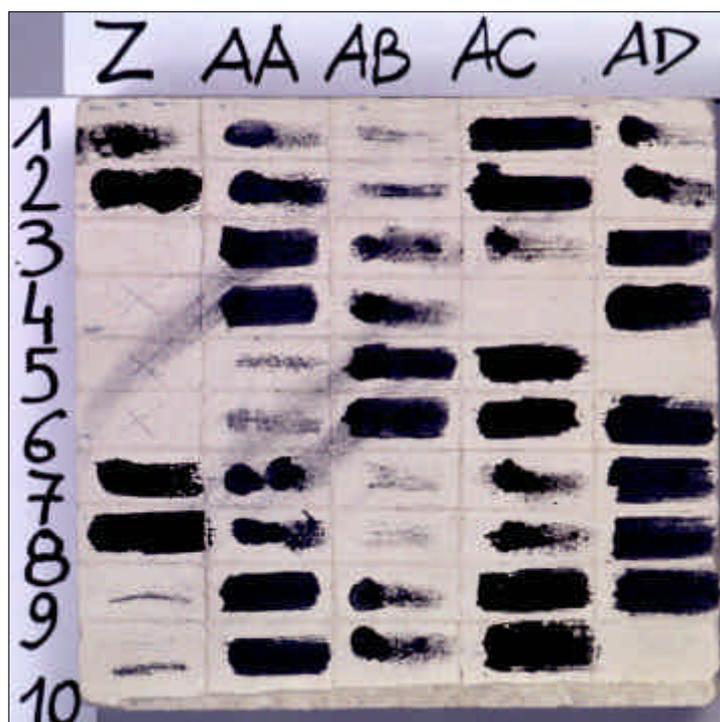
Tableau : Applications réalisées avec du minerai noir mélangé à différentes charges (quartz, talc, feldspaths potassiques = feldsp)



Photographie de la plaque peinte avec le minerai noir mélangé aux argiles. (D. Bagaud, C2RMF)

	U	V	W	X	Y
1	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 directe	X
2	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 directe	X
3	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 doigt
4	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 pinceau	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 doigt	X
5	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 directe	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 pinceau	□ charbon + □ Ar2 doigt
6	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{4}$ Ar1 directe	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 pinceau	□ charbon + □ Ar2 doigt
7	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 directe	□ charbon + □ Ar2 pinceau
8	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar2 directe	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 doigt	Minerai + $\frac{3}{4}$ Ar1 directe	□ charbon + □ Ar2 pinceau
9	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 pinceau	X	□ charbon + □ Ar2 directe
10	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar2 pinceau	Minerai + $\frac{1}{2}$ Ar1 pinceau	X	□ charbon + □ Ar2 directe

Tableau : Applications réalisées avec du minerai noir mélangé aux argiles (AR1 et AR2).



Photographie de la plaque peinte avec différents oxydes de manganèse chauffés à 600°C pendant 6h.
(D. Bagaud, C2RMF)

	Z	AA	AB	AC	AD
1	½minerai + ½ AR1doigt	Pyrolusite doigt	Manganite directe	Minerai pinceau	½minerai + ½ os 600 doigt
2	½minerai + ½ AR1doigt	Pyrolusite doigt	Manganite directe	Minerai pinceau	½minerai + ½ os 600 doigt
3	X	Pyrolusite pinceau	Manganite doigt	½minerai + ½ calcite doigt	½minerai + ½ os 600 pinceau
4	X	Pyrolusite pinceau	Manganite doigt	X	½minerai + ½ os 600 pinceau
5	X	Romanéchite directe	Manganite pinceau	½minerai + ½ calcite pinceau	Pyrolusite pinceau
6	X	Romanéchite directe	Manganite pinceau	½minerai + ½ calcite pinceau	Pyrolusite pinceau
7	½minerai + ½ AR1 pinceau	Romanéchite doigt	Minerai direct	½minerai + ½ os 300 doigt	Manganite pinceau
8	½minerai + ½ AR1 pinceau	Romanéchite doigt	Minerai direct	½minerai + ½ os 300 doigt	Manganite pinceau
9	Pyrolusite directe	Romanéchite pinceau	Minerai doigt	½minerai + ½ os 300 pinceau	
10	Pyrolusite directe	Romanéchite pinceau	Minerai doigt	½minerai + ½ os 300 pinceau	

Tableau : Applications réalisées avec différents oxydes de manganèse chauffés à 600°C pendant 6h.
(os 300, os 600 : os chauffé respectivement à 300 et 600°C avant d'être broyé)

Annexe 5 : Tableau récapitulatif des analyses des prélèvements noirs effectués dans les différentes salles de la grotte de Lascaux

Prélèvement	Figure prélevée	Pigment	Faciès	Autres phases	Autres
SALLE DES TAUREAUX					
GLAS 1	Licorne -corne	Oxyde de Mn avec Ba	Feuillets <1 µm en amas de 10 µm	Argile	-
GLAS 2	Licorne -barbe	Oxyde de Mn avec Ba et K	En amas, aspect semblable à GLAS1	Argile	-
GLAS 3	Grand Cheval Bichrome-patte arrière	Oxyde de Mn	Grains de 0,5 µm, quelques bâtonnets	Un peu d'argile, traces de Ba, Cl	Hg
GLAS 6	Grand Cheval Bichrome- encolure	Oxyde de Mn	Grains quasi-sphériques 0,5-1 µm	Peu d'argile, pas d'Al, un peu de Ba	-
GLAS 7	Grand Taureau-corne	Oxyde de Mn avec Ba	Structure submicronique en feuillets	Argile	-
GLAS 10	Cheval Brun-contour	Oxyde de Fe, oxyde de Mn	-	Beaucoup de calcite, argile, gypse	Os
GLAS 12	Cerf noir et jaune-trait de contour	Oxyde de Mn avec Ba	Filaments de 1 µm x 0,1 µm	-	Os
GLAS 14	Signe	Oxyde de Mn avec Ba	"Rose des vents"	-	Hg

GLAS 16	Petit Cheval noir	Oxyde de Mn avec Ba	"Pelote" d'aiguilles 2 µm x 0,1 µm	Un peu d'argile	Hg
GLAS 17	Grand Taureau de droite- œil	Oxyde de Mn avec Ba	Type "argileux", grains de 0,1 µm en amas de 5 µm	Un peu d'argile	-
GLAS 18	Grand Taureau de droite- dos	Oxyde de Mn avec Ba	"Pelote" d'aiguilles 2 µm x 0,1 µm	Argile	-
GLAS 19	Croix	Oxyde de Mn avec Ba	"Pelote" d'aiguilles 2 µm x 0,1 µm et quelques bâtonnets plus gros	Argile, quartz	Hg
GLAS 20	Grand Taureau- chanfrein en face œil	Oxyde de Mn avec Ba	Grains sphériques 0,1 µm en amas de 10 µm avec quelques bâtonnets	Argile, quartz	-
GLAS 21	Ponctuations	Oxyde de Mn avec Ba	Grains <1 µm, bâtonnets	Argile	Hg + os
GLAS 22	Grand Taureau- dos	Oxyde de Mn avec Ba	"Pelote"	Argile	Hg
GLAS 23	Grand Taureau- bande ventrale	Oxyde de Mn avec Ba	"Pelote", bâtonnets	Argile	Hg
GLAS25	Ours oreille	Oxyde de Mn avec Ba	Grains et bâtonnets <1 µm	Un peu d'argile riche en Mg	Os
GLAS 61	Cheval brun- ligne de dos	Oxyde de Mn avec Ba et K	Aiguilles 0,5 - 2,5 µm	Argile, quartz	"poil" enrobé d'oxyde de Mn avec Hg et Cl
DIVERTICULE AXIAL					
GLAS 34	Signe en accolade devant le 2e cheval chinois, boucle	Oxyde de Mn avec Ba et K	Petites aiguilles 1 µm	Argile	Hg + os

GLAS 35	2e Cheval Chinois-museau	Oxyde de Mn avec Ba	Bâtonnets	Argile	Hg + os
GLAS 41	1er Cheval chinois-postérieur gauche	Oxyde de Mn avec Ba	Duvets ou aiguilles en surface de grains massifs	Argile	Hg + os
GLAS 42	1er Cheval Chinois-encolure	Oxyde de Mn avec Ba		Argile riche en fer, grains de mica	Hg + os
GLAS 64	Grand taureau-mufle	Oxyde de Mn avec Ba et K	Pelotes d'aiguilles 0,5 µm	Argile riche en fer, beaucoup de calcite,	-
GLAS 65	Grand taureau-chignon	Oxyde de Mn avec Ba et K (romanéchite, todorokite)	Aiguilles (5 µm) en pelotes ou "mikados"	Argile riche en Al, oxyde de Fe riche en Ti	-
GLAS 66	Cheval rouge et noir- trait sous queue	Oxyde Mn (pyrolusite)	Bâtonnets 1 µm	Quartz, argile	Os
NEF : PANNEAU DE LA VACHE NOIRE					
GLAS 43	Blason G- pavé haut gauche	Oxyde de Mn avec et sans Ba	1. Grains de coton (structure lamellaire de la todorokite?) 2. Prismes 3 x 1 µm => pyrolusite	Argile	-
GLAS 47	Blason G- pavé bas milieu	Oxyde de Mn avec Ba	Grains cotonneux, duvet	Argile	Hg
GLAS 48	Blason G- pavé bas droit	Oxyde de Mn	Grains de Mn sans Ba et prismes de 5 x 5 µm => pyrolusite	Argile, composés de fer	-
GLAS 49	Blason D- pavé haut gauche	Oxyde de Mn avec Ba	Gros grains cotonneux (>10 µm)	Argile, oxydes de fer	-

GLAS 52	Blason D- pavé haut droit inférieur	Oxyde de Mn avec Ba	Gros grains cotonneux (> 10 µm), duvet	Argile / ocre	-
SCENE DU PUIITS					
GLAS 56	Oiseau- cou	Oxyde de Mn avec Ba	Aiguilles	Argile	-
GLAS 57	Anthropomorphe- index	Oxyde de Mn avec Ba	Aiguilles	-	-
GLAS 58	Rhinocéros- garrot	Oxyde de Mn avec Ba et K (cryptomélane, todorokite)	Aiguilles, grains cotonneux noyés dans l'argile	Argile	-
GLAS 59	Bison- patte postérieure droite	Oxyde de Mn avec Ba (hollandite, cryptomélane)	Quelques fines aiguilles ou plaquettes	Argile	-
GLAS 60	Cheval (en face)- chanfrein	Oxyde de Mn avec Ba	Aiguilles dans l'argile	Argile, oxyde de fer	-
DIVERTICULE AXIAL : LOCUS DU CHEVAL RENVERSE					
GLAS 68	Cheval brun inférieur- contour (trait sous queue)	Oxyde de Mn (pyrolusite)	Petits blocs (GLAS 66)	Beaucoup de calcite, argile	Hg
GLAS 73	Cheval brun supérieur- contour supérieur	Oxyde de Mn avec Ba et K	Aiguilles 1 µm, fibres 1-2 µm (GLAS65 ou 66)	Argile, quartz	-

Annexe 6 : Résultats d'analyse des prélèvements de la grotte d'Ekain

N° de prélèvement	Figure prélevée	Pigment	Taille des particules*	Argile de la paroi	Calcite	Autres
Erdibide						
EK21	<i>Tête de cheval 3</i> En plein milieu	Oxyde de manganèse	Gros cristaux (≈10µm)	Peut-être	Oui beaucoup	Trace de P, S, oxyde de fer (≈10µm) et Cl
Auntzei						
EK19	<i>Saumon 5</i> Au milieu de l'arête central	Charbon de bois	Grossière	Oui (peu)	Oui	
EK20	<i>Bouquetin 7</i> Dans la croupe	Charbon de bois	Fine	Oui	Oui	Quartz Oxyde de fer
Erdialde						
EK18	<i>Cheval seul 9</i> Au bout de la queue	Charbon de bois	Grossière	Oui (peu)	Oui	
EK22	<i>Bison 12</i> Museau	Matière organique	Fine mais peu caractéristique	Oui	Oui	Gypse (sulfate de calcium)
Zaldei						
EK14	Dépôt de manganèse avant la niche aux ours	Oxyde de manganèse	Petites billes (≈5µm)	Oui	Oui	Quartz Apatite Trace de S, un peu d'oxyde de fer (≈10µm)
EK16	<i>Cheval 44</i> regardant à droite Tâche au-dessus des pattes avant	Charbon de bois	Grossière	Peut-être (peu)	Non	Trace de P, S et Ca
EK17	<i>Bison 14</i> Sur le poitrail	Charbon de bois	Grossière	Oui	Oui	P et Ca (apatite ?) Trace de S et Na
<i>Grand panneau des chevaux</i>						
EK1	<i>Cheval noir</i> regardant à gauche 29 ? Au milieu de la patte avant	Charbon de bois	Fine	?	Non	NaCl (10µm) Quartz

EK9	<i>Bison noir</i> 19 Au sommet de la bosse	Charbon de bois	Fine	Oui	Non	Beaucoup de Mg
EK10	<i>Cheval bichrome</i> 20 regardant à gauche sur la patte avant	Charbon de bois	Fine	Oui	Oui	Trace de P, Na et Cl Quartz ?
EK11	<i>Cheval bichrome</i> 20 regardant à gauche au milieu de l'arrière train	Ocre rouge parsemée de grains d'oxyde de fer	Petits grains mal cristallisés ($\approx 2\mu\text{m}$)	Oui	Oui	Apatite Trace de Mn, Na et P
EK12	<i>Cheval rouge</i> 21 regardant à gauche sur le tracé de la fesse	Ocre mélangé à de l'oxyde de fer	Grains de taille moyenne ($\approx 10\mu\text{m}$)	Oui	Oui	Trace de P
EK13	<i>Cheval noir</i> 25 regardant à gauche, au milieu du cou	Ocre brune (terre sombre)		Peut-être	Oui beaucoup	Quartz Trace de P
EK15	<i>Cheval noir (tête)</i> 22 Extrémité du cou	Charbon de bois	Grossière	Oui	Oui	Quartz Trace de P et S
Artzei Niche aux ours						
EK8	<i>Ours</i> 52 le grand très calcité, au sommet de la ligne de dos	Oxyde de Mn	Petites billes ($\approx 2\mu\text{m}$)	Trop peu pour savoir	Oui beaucoup	Quartz Trace de P
Azkenzaldei						
EK3	<i>Cheval</i> 57 regardant à droite, dans le cou	Charbon de bois	Grossière	Oui en surface	Oui	Trace de Na, P et S
EK5	<i>Cheval rouge</i> 54 au contour noir, au milieu du ventre	Argile avec grains d'oxyde de fer	Petits grains ($< 5\mu\text{m}$)	Non (Al, Si, O, K)	Oui	Trace de Na
EK6	<i>Trait noir</i> 60 (?) avant le panneau Présence d'un film d'argile au-dessus	Charbon de bois	Grossière	Oui (peu)		
EK7	Argile de paroi	Argile		(Al, Si, K, Mg)	Oui	Trace de Fe et Ti

* dans le cas du charbon de bois :

- grossière : particules de taille supérieure à $50\mu\text{m}$

- fine : particules de taille inférieure à $20\mu\text{m}$

(en grisé est représentée la couleur noire, en blanc, la couleur rouge)

Liste des figures

Figure 1 : Contour découpé (Enlène, Ariège) © C2RMF, Vigears D.....	24
Figure 2 : Belette (Niaux, Réseau Clastres), © Clottes J.....	28
Figure I.3: Structure de la pyrolusite (a) projection selon l'axe (001), □ atome en position $z = 0$, □ atome en position $z = \frac{1}{2}$, (b) Simple chaîne d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ parallèles à l'axe c . D'après Burns et Burns, 1979.	47
Figure I.4: Structure en tunnel de la manganite. Les petits cercles représentent les positions atomiques des atomes d'hydrogène. D'après Post, 1992.	48
Figure I.5: Structure de la romanéchte en tunnel de section (2x3) contenant des cations de Ba et des molécules d'eau. D'après Post, 1982.....	49
Figure I.6: Structure de la hollandite et de sa série isostructurale en tunnel de section (2x2). D'après Post, 1992.....	50
Figure I.7: Structure de la todorokite montrant de larges tunnels de section (3x3). D'après Post, 1992.....	51
Figure I.8: Structure en couche de la birnessite, orientée approximativement selon l'axe c . D'après Burns et Burns, 1979.	53
Figure I.9: Structure de la bixbyite, observée approximativement selon l'axe [110]. D'après Post, 1992.....	54
Figure I.10: Structure de l'hausmannite orientée selon l'axe [001]. D'après Post, 1992.....	54
Figure I.11: Projection de la maille élémentaire de la hollandite dans le plan [0,1,0]. Les flèches indiquent la direction des déplacements de la position des atomes par rapport à leur emplacement idéal dans la hollandite quadratique. La longueur des flèches est proportionnelle à l'amplitude du déplacement. D'après Post <i>et al.</i> , 1982.	60
Figure I.12: Projection de la maille de la romanéchte dans le plan [010]. □ atomes à la position $z = 0$ et □ à $z = \frac{1}{2}$. D'après Burns et Burns, 1977.	62
Figure I.13: Projection selon l'axe b de la maille élémentaire monoclinique de la todorokite. □ atomes à la position $z = 0$ et □ à $z = \frac{1}{2}$. D'après Post et Bish, 1988.	62
Figure I.14 : Diagramme de points d'un cristal de hollandite ($\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$) présentant des "lignes diffuses" dans le plan (1-10)*. D'après Nistor <i>et al.</i> , 1926.....	64

Figure I.15: Diagramme schématique des tunnels montrant 6 mailles élémentaires parallèles à l'axe c (a) 50% de taux d'occupation du baryum, (b) à plus haut taux d'occupation. □ sites vacants □ sites occupés. D'après Sinclair <i>et al.</i> , 1980.	64
Figure I.16 : Diagramme potentiel-pH de Mn-O-H à 25°C et 1 atmosphère. D'après Skinner et Fitzpatrick, 1992.....	66
Figure I.17: Nodule marin (www.mus.akita-u.ac.jp/sampimag/05352E.HTM).....	71
Figure I.18 : Vernis du désert ayant servi de support de gravure pour les hommes de la Vallée de la Mort (USA). (wrgis.wr.usgs.gov/docs/usgsnps/deva/galmisc.html).....	72
Figure I.19: Réactions dans le système MnO-O-H ₂ O. (Les rectangles indiquent les structures cubiques ou proche cubique, les losanges les structures hexagonales et le cercle une phase intermédiaire monoclinique). D'après Dent Glasser et Smith, 1968.....	85
Figure I.20: Evolution des paramètres de maille lors de la transformation de la manganite au cours du chauffage.....	88
Figure I.21: Evolution des paramètres de maille lors de la transformation de la romanéchite au cours du chauffage.....	97
Figure II.22 : Exemple de résultats obtenus par ATD : perte en masse (TG) et variation d'enthalpie (DSC) lors du traitement thermique aller - retour de poudre de manganite.	112
Figure II.23 : Déplacement en énergie du centroïde de la raie de prépic en fonction du degré d'oxydation (II : manganosite, III : manganite, IV : pyrolusite, V : apatite, VI : BaMnO ₄ , VII : KMnO ₄).	118
Figure II.24 : Comparaison entre les spectres XANES de composés contenant du Mn(II).	121
Figure II.25 : Pré-pics extraits des composés contenant du Mn(II).....	121
Figure II.26 : Spectres XANES des oxydes de manganèse possédant du Mn(III).	123
Figure II.27 : Spectres XANES des oxydes de manganèse possédant du Mn(IV).	123
Figure II.28 : Pré-pics extraits des oxydes de manganèse possédant du Mn(III).....	124
Figure II.29 : Pré-pics extraits des oxydes de manganèse possédant du Mn(IV).....	124
Figure II.30 : Spectre PIXE d'une pyrolusite de référence (détecteur base énergie) avec l'image du fit réalisé par le programme GUPIX (ligne continue).....	129
Figure II.31 : Schéma du goniospectrophotocolorimètre (spectromètre : disperse la lumière rétrodiffusée, CCD : transforme l'information lumineuse en information électrique, CAN : convertisseur analogique numérique).....	130
Figure II.32 : Espace couleur L* a* b*	131

Figure II.33 : Micrographies de manganite obtenues par MEB. a) Ontario (électrons secondaires, 16 kV), b) Allemagne (électrons secondaires, 20 kV).	135
Figure II.34 : Micrographies de pyrolusite obtenues par MEB, a) Pioche Nevada, USA, b) échantillon de prospection (Le Pech, Dordogne), (électrons secondaires, 20 kV).	136
Figure II.35 : a) Micrographie de romanéchine obtenue au MEB (électrons secondaires, 12 kV). b) Fines baguettes de romanéchine de taille variant d'une à plusieurs centaines de nanomètre (MET, 200 kV).	136
Figure II.36 : Clichés de diffraction d'électrons obtenus a) pour la romanéchine selon l'axe de zone [21-2], b) pour la hollandite selon l'axe de zone [101].	137
Figure II.37 : a) Macrographie de feuillets (fines plaquettes) de todorokite, b) micrographie de "treillis" de todorokite, c) diagramme électronique de points diffus de la todorokite, axe de zone [010].	138
Figure III.38: Visualisation de la perte en masse (TG) et de la variation d'enthalpie (DSC) mesurées au cours d'une montée puis d'une diminution en température de manganite pulvérulente. Résultats obtenus par ATD.	146
Figure III.39: Comparaison des courbes de perte de masse obtenues pour (1) l'hausmannite, (2) la bixbyite (3) la pyrolusite et (4) la manganite.	148
Figure III.40 : Perte en masse (TG) et variation d'enthalpie (DSC) au cours du traitement thermique de la romanéchine en poudre.	149
Figure III.41: Spectres infrarouges de la manganite au cours du traitement thermique (poudre en cellule diamant).	154
Figure III.42: Spectres infrarouges de la romanéchine au cours du traitement thermique (poudre en cellule diamant).	155
Figure III.43 : Diffractogrammes de la manganite portée à différentes températures pendant 18h à l'air : a) manganite initiale, b) à 250°C, c) à 450°C, d) à 600°C, e) à 960°C et f) à 1100°C. Py = pyrolusite, Mn = Mn ₅ O ₈ , Bix = bixbyite, Haus = hausmannite.	158
Figure III.44 : Diffractogrammes de diverses pyrolusites : a) pyrolusite synthétique , b) pyrolusite synthétique chauffée à 450°C, c) pyrolusite obtenue à partir de la manganite chauffée à 450°C. <u>Mn</u> = Mn ₅ O ₈ , Q = quartz, 101 = indexation de raies de la pyrolusite.	160
Figure III.45 : Diffractogrammes d'une bixbyite synthétique et d'une bixbyite obtenue après traitement thermique d'une phase de manganite à 600°C.	162

Figure III.46 : Diffractogrammes réalisés au cours du traitement thermique de la romanéchite à différentes températures pendant 18h à l'air : a) romanéchite initiale, b) à 450°C, c) à 600°C, d) à 800°C et e) à 1100°C. <u>Haus</u> = hausmannite, <u>Hol</u> = hollandite, <u>Ba</u> = BaO ₂ , <u>?</u> = phase non caractérisée, * = raie de la romanéchite disparaissant à 450°C, <u>↗</u> = raie subissant un décalage.....	163
Figure III.47 : Diffractogrammes de diverses hollandites : A) hollandite naturelle , B) hollandite naturelle chauffée à 600°C, C) hollandite obtenue à partir de la romanéchite chauffée à 600°C, D) hollandite obtenue à partir de la romanéchite chauffée à 800°C. Q = quartz, 101 = indexation de raies de la hollandite, <u>Rom</u> = romanéchite, <u>Haus</u> = hausmannite.....	166
Figure III.48: Courbe de montée en température lors de l'expérience de chauffage <i>in situ</i> de la manganite sur le porte-objet du MET.....	174
Figure III.49: Courbe de montée en température lors de l'expérience de chauffage <i>in situ</i> de la pyrolusite.....	186
Figure III.50 : Délimitation des zones (1, 2, 3, 4) de transformation de la manganite au cours d'un traitement thermique à partir de la variation de masse mesurée par ATD.	189
Figure III.51 : Schéma des phénomènes structuraux au cours du traitement thermique d'un cristal de manganite.	192
Figure III.52: Courbe de montée en température lors de l'expérience de chauffage <i>in situ</i> de la romanéchite en MET.....	199
Figure IV.53 : Localisation géographique des sites étudiés (3-4-6-8) et autres sites majeurs.	214
Figure IV.54 : Carte de répartition des gîtes de colorants autour de Lascaux et Rouffignac (Couraud, 1979, p.32).....	216
Figure IV.55 : Carte de la région de la vallée de la Vézère et de la vallée des Beunes avec la localisation des différents gisements (Pech, Benivet, le Theil).....	222
Figure IV.56 : Photographies des gisements a) de la Pagésie, Dordogne, vallée de la Vézère, b) du Theil, vallée des Beunes © CNP, Aujoulat N.....	223
Figure IV.57 : Protocole d'analyse appliqué à un prélèvement de matière picturale	230
Figure IV.58 : Protocole d'analyse appliqué à une coupe transversale d'un prélèvement de matière picturale sous résine.	231
Figure IV.59 : Protocole de caractérisation des oxydes de manganèse et détection d'une chauffe.....	238

Figure IV.60 : Plaque "UVWXY" peinte avec le minerai ou le charbon mélangé aux argiles.	242
Figure IV.61 : Spectres colorimétriques du charbon de bois et de l'oxyde de manganèse .244	
Figure IV.62 : Applications de charbon et de minerai, directe, au doigt et au pinceau.....	246
Figure IV.63 : Spectres colorimétriques de la romanéchite, pyrolusite et manganite en poudre.....	247
Figure IV.64 : Applications des différents minéraux d'oxyde de manganèse (romanéchite, pyrolusite, manganite) : directe, au doigt et au pinceau.....	248
Figure IV.65 : Plan de la grotte de Lascaux et nombre de prélèvements par salle.....	256
Figure IV.66 : Exemple de blocs noirs (de gauche à droite n°6, n°53, n°3b) © C2RMF, D. Vigears	258
Figure IV.67 : Microphotographie du charbon de bois du bloc 39 (électrons secondaires, 20 kV).....	260
Figure IV.68 : a) Bloc 37, fines aiguilles au milieu de prismes d'oxyde de manganèse simple (électrons secondaires, 20 kV), b) Bloc 8, amas de très fines aiguilles (électrons secondaires, 5 kV).....	260
Figure IV.69 : Bloc n°6, a) cristaux de pyrolusite, axe de zone [111] et b) baguette de romanéchite, axe de zone [21-3].....	262
Figure IV.70 : Bloc n°16, treillis de todorokite, axe de zone [100].....	262
Figure IV.71 : Spectres XANES obtenus pour les blocs noirs trouvés dans la grotte de Lascaux et détail sur les pré-pics dont la position du centrä de est similaire (142, SSRL).....	263
Figure IV.72: La Scène du Puits et le cheval lui faisant face ©CNP, Aujoulat N.....	267
Figure IV.73 : Prélèvement du bison : fines baguettes de a) hollandite, axe de zone [001] et b) de cryptomélane, axe de zone [-15-1].....	269
Figure IV.74 : Prélèvement du rhinocéros : a) fines baguettes de cryptomélane,	269
Figure IV.75 : Le Grand Taureau du diverticule axial ©CNP, Aujoulat N.....	270
Figure IV.76 : Coupe transversale du prélèvement du chignon du Grand Taureau (image MEB, électron rétrodiffusé, 20 kV).	271
Figure IV.77 : Prélèvement du chignon du Grand Taureau du Diverticule axial : a) baguettes de romanéchite, axe de zone [001], b) treillis de todorokite, axe de zone [010].	272

Figure IV.78 : Comparaison entre les spectres XANES du prélèvement du chignon du Grand Taureau (Lascaux) et des minéraux de référence de romanéchine et hollandite. Détail sur l'extraction du pré-pic (11-2, SSRL).....	274
Figure IV.79 : Cheval de la salle d'Arkenzaldei, grotte d'Ekain © Société des Sciences Aranzadi, Altuna, J.....	277
Figure IV.80 : Plan d'ensemble de la grotte d'Ekain avec l'emplacement de certains prélèvements. A, Auntzei. AR, Artzei. AZ, Azkenzaldei. Eb, Erdibibe. Ed, Erdialde. Z, Zaldei. Prélèvements : 3, 52 et dépôt.....	278
Figure IV.81 : Cheval 3, salle Erdibide, dans la grotte d'Ekain © Société des Sciences Aranzadi, Altuna, J.....	279
Figure IV.82: Ours 52, salle Artzei, grotte d'Ekain.....	280
Figure IV.83 : Dépôt d'oxyde de manganèse, salle Erdialde, grotte d'Ekain	280
Figure IV.84 : Dépôt naturel d'Ekain : a) micrographie d'un cristallite argileux contenant du Mn, b) diagramme de poudre de ce même cristallite non caractérisée.	281
Figure IV.85 : Photographie de l'échantillon du dépôt de manganèse (EK14) vu sous loupe binoculaire.....	283
Figure IV.86 : Cartographie obtenue sur l'échantillon du dépôt de manganèse (EK14) avec le microfaisceau de la ligne ID21 (ESRF) et la moyenne des spectres XANES obtenus en deux points différents comparés à un spectre de référence de groutite (α -MnOOH).....	283
Figure IV.87 : Moyenne des spectres XANES obtenus en un même point de l'échantillon de la tête de cheval (EK21) et comparaison avec le spectre de référence de la groutite (MnOOH) (microfaisceau, ligne ID21, ESRF).....	284
Figure IV.88 : Cheval bichrome de la grotte de Labastide ©C2RMF, Laval E.....	287
Figure IV.89 : Photographies des prélèvements (a) LBp44 et (b) LBp45 de la grotte de Labastide ©C2RMF, Laval E.....	288
Figure IV.90 : Micrographie d'un prélèvement d'oxyde de manganèse très peu cristallisé, provenant de l'échantillon LBp26 d'un dépôt naturel de la grotte de Labastide.....	290
Figure IV.91 : Spectres XANES des échantillons des dépôts noirs provenant de l'intérieur de la grotte de Labastide comparés au spectre de référence de la birnessite riche en Mg (ligne 11-2, SSRL).....	291
Figure IV.92 : Grotte de Gargas : main négative noire n°11 du panneau n°6 de la Galerie d'entrée (salle I, grande paroi de mains) et macrophotographie ©C2RMF, Vigears D.	295

Figure IV.93 : Panneau 6, Galerie d'entrée. a) Main noire n°1 (G34) : bâtonnet d'oxyde de manganèse simple (en blanc) entouré de calcite bien cristallisée (plus petits cristaux gris). b) Main noire n°3 (G29) : oxyde de manganèse grossièrement broyé. Observation au MEB (20 kV ; électrons rétrodiffusés).	296
Figure IV.94 : Main noire n°1 (G34) : a) grande plaquette de pyrolusite, b) diagramme de points de la pyrolusite, axe de zone [010].....	297
Figure IV.95 : Main noire n°3 (G29) : fines baguettes contenant du K et du Ba.....	297
Figure IV.96 : Main noire n°11 (G26) : a) Plaquette de manganite. b) Fine baguette contenant 12% de Ba.	298
Figure IV.97 : Photo du crayon de Combe Saunière © Marcillaud J.-G.....	301
Figure IV.98 : Combe Saunière : macrographies présentant deux faciès différents a) feuillettes du bloc G17C20, 16 kV, électrons secondaires, b) cristaux compacts agglomérés du crayon H21B03, 17 kV, électrons secondaires.	302
Figure IV.99 : Combe Saunière : micrographies obtenues sur le bloc G17C20, a) cristaux de todorokite, b) diffraction des électrons, axe de zone [001].	303
Figure A.100 : Allure d'un spectre d'absorption de rayons X au voisinage d'un seuil d'absorption. Mise en évidence des régions du pré-pic, du XANES et de l'EXAFS. E_0 correspond à l'énergie du seuil [Teo, 1986].	341
Figure A.101: Schéma d'un montage en modes fluorescence et transmission pour l'acquisition d'un spectre d'absorption de rayons X.....	345
Figure A.102 : Effet de la normalisation sur un spectre de $KMnO_4$	347
Figure A.103 : Schéma représentant le faisceau incident et le faisceau diffusé.....	348
Figure A.104 : Effet de la correction de l'auto-absorption sur le spectre XANES de $KMnO_4$	349
Figure A.105 : Modélisation de la ligne de base du pré-pic brut de la manganosite MnO .350	
Figure A.106 : Evolution de la forme d'une transition électronique discrète en fonction de la largeur de trou profond et de la résolution expérimentale (conditions du seuil K de Mn a SSRL). La modélisation (pseudo-Voigt) de la dernière courbe donne une largeur de 1,3 eV. La même modélisation confirme que le % gaussien de la pseudo-Voigt est de 45%.	351
Figure A.107 : (A) Calcul de multiplets pour le Mn II, III et IV. F. de Groot. (B-D) : calculs de pré-seuils (FEFF 8.28) en utilisant la théorie de la diffusion multiple pour un cluster MnO_6 dans différents minéraux (avec calcul d'auto-cohérence pour le transfert	

de charge en fonction de la valence du Mn central) et en incluant les transitions dipolaires et quadrupolaires.....	352
Figure A.108 : Exemple de modélisation du pré-pic de la pyrolusite considérant les transitions Mn-O et les transitions dues aux proches voisins de Mn.....	354
Figure A.109 : Modélisation du spectre XANES de la manganite avec le programme FEFF 8.28. F.Farges.....	355

Planche I : Manganite après traitement thermique en four

Planche II : Manganite après traitement thermique en four

Planche III : Observation de la manganite sous chauffage *in situ* jusqu'à 300°C - Grille P1

Planche IV : Observation de la manganite sous chauffage *in situ* jusqu'à 950°C - Grille N9

Planche V : Manganite sous irradiation, après 45 min d'observation sous faisceau d'électrons de 200 keV ; Manganite sous traitement thermique court

Planche VI : Pyrolusite après traitement thermique en four ; Pyrolusite sous chauffage *in situ* en MET

Planche VII : Romanéchite après traitement thermique en four

Planche VIII : Romanéchite après traitement thermique en four

Planche IX : Observation de la romanéchite sous chauffage *in situ*

Planche X : Diffraction électronique d'un monocristal de romanéchite sous chauffage *in situ*

Liste des tableaux

Tableau 1 : Synthèse des analyses concernant la caractérisation des oxydes de manganèse dans différents sites d'art pariétal.	35
Tableau I.2: Liste exhaustive et données cristallographiques des oxydes de manganèse naturels.	57
Tableau I.3 : Minéraux pouvant être associés aux différents oxydes de manganèse.....	77
Tableau I.4 : Echelle de Mohs et détermination de la dureté (Dud'a et Lubos, 1990, p.13).79	
Tableau I.5 : Récapitulatifs des propriétés des oxydes de manganèse les plus courants ou étudiés (* désigne les oxydes rencontrés en tant que pigment préhistorique). (www.webmineral.com)	81
Tableau I.6 : Récapitulatif des données bibliographiques concernant les températures de transformation conduisant à la formation de bixbyite et d'hausmannite.	92
Tableau I.7: Les différentes formes cristallines de l'hausmannite en fonction de la température.....	92
Tableau I.8: Récapitulatif des conditions opératoires des travaux de la littérature.	93
Tableau II.9 : Description des pré-pics des composés de référence de différents degrés d'oxydation.....	119
Tableau II.10 : Listes des composés contenant du Mn(II) avec les données sur les pré-pics extraits.	122
Tableau II.11 : Liste des oxydes de manganèse contenant du Mn(III) ou (IV) avec les données sur les pré-pics extraits.	126
Tableau II.12 : Echantillons d'oxyde de manganèse de référence, leur provenance et les analyses et observations réalisées (Four : chauffage en four à différentes températures, <i>In situ</i> : chauffage <i>in situ</i> au MET).....	133
Tableau II.13 : Caractéristiques des oxydes de manganèse de référence.....	134
Tableau III.14: Températures de traitement et pertes en masses correspondantes, respectivement en four, en ATD et théorique.	151
Tableau III.15 : Mesures des aires des raies spécifiques de la pyrolusite sous ces différentes formes (synthétique, synthétique chauffée, issue du chauffage de la manganite).....	161

Tableau III.16 : Mesures des aires de certaines raies spécifiques de la hollandite sous ces différentes formes (naturelle, naturelle chauffée, issue du chauffage de la romanéchite)	167
Tableau IV.17 : Eléments-traces présents dans les différents échantillons de pyrolusite (µg/g) (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).	220
Tableau IV.18 : Eléments-traces présents dans les différents échantillons de manganite (µg/g) (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).	220
Tableau IV.19 : Eléments-traces présents dans les différents échantillons de romanéchite (µg/g) (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).	221
Tableau IV.20 : Eléments majeurs et mineurs (en µg/g) composant le bloc provenant du Theil, du Pech et de la Pagésie.	225
Tableau IV.21 : Eléments-traces (en µg/g) composant le bloc provenant du Theil, du Pech et de la Pagésie (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).	226
Tableau IV.22 : Eléments-traces (µg/g) de plusieurs prélèvements de Lascaux (peinture : glas58 et 65, blocs : 8, 6, 43, 39, 43, 37) (15 P K : numéro atomique, élément chimique, transition électronique).	226
Tableau IV.23 : Mélange de pigments noirs avec de l'argile déposée sur la plaque "UVWXY".	243
Tableau IV.24 : Pouvoir couvrant des mélanges de minerai et de charges déposés au pinceau (++++ : surface picturale régulière, +++ : irrégularités minimales, ++ : dispersion de la peinture sur le support).	251
Tableau IV.25 : Propriétés d'adhésion des mélanges de minerai et de charges appliqués au pinceau (++++ : quelques rares traces de peinture laissées sur le film adhésif, +++ : contour nettement délimité, ++ : particules poudreuses, + : toute la surface picturale se retrouve sur le film).	251
Tableau IV.26 : Description des blocs colorés noirs (indications issues de l'inventaire de <i>Lascaux Inconnu</i> , 1979).	258
Tableau IV.27 : Eléments majeurs constituant les blocs (en µg/g), analyse obtenue par PIXE (11 Na : N° atomique, élément).	259
Tableau IV.28 : Récapitulatif des résultats concernant les blocs noirs de Lascaux.	261
Tableau IV.29 : Résultats obtenus après comparaison entre les spectres XANES obtenus pour les blocs de Lascaux (11-2, SSRL) et ceux de la base de données. +++ : très	

bonne concordance avec le spectre de référence, ++ : bonne concordance, + : moyenne concordance, - : aucune concordance.....	263
Tableau IV.30 : Position du centrö de et aire totale du prépic extrait du spectre XANES obtenu sur l'échantillon du chignon du Grand Taureau, comparé aux valeurs des pré- pics de la hollandite et de la romanéchéte.....	273
Tableau IV.31 : Synthèse des résultats des 4 prélèvements noirs de la grotte de Labastide.	289
Tableau IV.32 : Position du centrö de et aire totale des prépics extraits des spectres XANES de LBp26, LBp44 et LBP45 et de la birnessite riche en Mg.	291
Tableau IV.33 : Récapitulatif des résultats d'analyse des prélèvements des mains noires de Gargas.....	298

Liste des annexes

Annexes	331
Annexe 1 : Localisation chronologique de l'art pariétal paléolithique	333
Localisation géographique de l'art pariétal paléolithique en Europe	334
Annexe 2 : Traitement thermique des phyllomanganates	338
Annexe 3 : La spectroscopie d'absorption des rayons X, le XANES	340
Annexe 4 : Préparation de la peinture noire à base d'oxyde de manganèse : approche expérimentale	360
Annexe 5 : Tableau récapitulatif des analyses des prélèvements noirs effectués dans les différentes salles de la grotte de Lascaux	365
Annexe 6 : Résultats d'analyse des prélèvements de la grotte d'Ekain	369