



HAL
open science

Développement de nouvelles procédures quantitatives pour une meilleure compréhension des pigments et des parois des grottes ornées préhistoriques

Marine Gay

► **To cite this version:**

Marine Gay. Développement de nouvelles procédures quantitatives pour une meilleure compréhension des pigments et des parois des grottes ornées préhistoriques. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066236 . tel-01488984

HAL Id: tel-01488984

<https://theses.hal.science/tel-01488984>

Submitted on 14 Mar 2017

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 Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388

Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale

**Développement de nouvelles procédures quantitatives pour
une meilleure compréhension des pigments et des parois
des grottes ornées préhistoriques**

Par Marine Gay

Thèse de doctorat de chimie physique et chimie analytique

Dirigée par Ina Reiche

Présentée et soutenue publiquement le 23 Septembre 2015

Devant un jury composé de :

Mme Reiche Ina, Directrice de recherche au CNRS, Directrice de thèse

Mme Neff Delphine, Directrice de recherche au CEA, Rapporteur

Mme Beck Lucile, Directrice de recherche au CEA, Rapporteur

M. Bellot-Gurlet Ludovic, Professeur à l'université Pierre et Marie Curie, Examineur

M. Arias Pablo, Professeur à l'Université de Cantabrie, Examineur

Mme Chalmin-Ajanabi Emilie, Maître de conférences, Examineur

Le Grand Plafond de la grotte de Rouffignac (Dordogne, France) étudié par spectrométrie de fluorescence X.

© Gay M./LAMS.

 Except where otherwise noted, this work is licensed under <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

*A ma famille et mes amis,
en hommage à Hélène Rousselière.*

REMERCIEMENTS

Je tiens ici à exprimer toute ma gratitude envers les personnes qui m'ont accompagnée durant ces trois années de thèse mais aussi durant les années qui l'ont précédée. Je suis reconnaissante pour leurs conseils, leurs enseignements et leur soutien. Ce beau sujet de thèse m'a également conduite, au fil de ces trois années, dans des grottes exceptionnelles de par leur art et l'envergure de leur réseau karstique.

Je ne peux commencer ces remerciements sans un hommage à une collègue disparue bien trop prématurément, Hélène Rousselière, qui était ingénieure d'étude au Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale. Elle m'a accompagnée dans mes débuts avec la fluorescence X et surtout avec la diffraction de rayons X, m'a enseigné les bases à avoir sur la méthode, sur l'appareil en lui-même. Je sais maintenant me dépatouiller avec tous ses branchements et la multitude de câbles si facilement emmêlés. Je lui dois aussi mes préparations consciencieuses du matériel instrumental avant chaque mission et la conduite à tenir sur le terrain. Elle a su me faire partager son intérêt pour cette méthode d'analyse dont elle était responsable au sein du laboratoire. A côté de son grand sérieux au travail, c'était une personne vivante, à travers le flamenco ou à travers ses nombreux voyages. Toujours intentionnée, je la remercie pour ses gousses de vanille rapportées de l'île de la Réunion, pour ses plantes grasses repiquées un dimanche après-midi.

Je dois remercier pour commencer Ina Reiche, directrice de ma thèse, qui m'a encadré dans l'accomplissement de ce travail. Elle m'a permis, durant un mois, de travailler au Rathgen-Forschungslabor de Berlin où une équipe accueillante et amicale m'a suivi et beaucoup aidé dans l'analyse de mes échantillons. J'exprime toute ma reconnaissance à l'ensemble de cette équipe.

Mes remerciements vont à Philippe Walter, directeur du LAMS. Il m'a accueilli au sein de son équipe et a permis l'ensemble de mes missions en grottes. Je le remercie aussi pour sa confiance vis-à-vis des instruments portables que j'emportais et que je n'ai pas toujours ramené intact. Un grand merci à Katharina Müller pour son accompagnement et son aide tout au long de ce travail en grotte, pour ses relectures méticuleuses et ses conseils avisés. Ma

gratitude va aussi à Matthias Alfeld pour son temps de faisceau qu'il m'a offert lorsqu'il travaillait au Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY à Hambourg. Il m'excusera sûrement mon mauvais anglais qui a limité nos conversations lors de nos pauses bien méritées.

Un grand merci à tous les collègues du LAMS : à Fabienne pour ces nombreux papotages autour d'un café et toutes les marques attentionnées dont elle m'a couverte cette dernière année, m'aidant à tenir bon quand le moral baissait ; à Marie et Lilianna en compagnie de qui j'ai passé de très bons moments au LAMS, à Ivry et à Jussieu ; à Elsa, Laurence, Thierry, Rémi, Catherine, Sophie, Muriel et Marlène pour leur écoute, leur présence et leur soutien continu, leur relecture du manuscrit aussi.

Je remercie également l'équipe du laboratoire EDYTEM et son directeur, Jean-Jacques Delannoy ; exprimant plus particulièrement toute ma gratitude et mon amitié à Emilie et Géraldine pour les semaines passées là-bas et qu'elles ont su rendre enrichissantes, agréables.

Ma reconnaissance va à Frédéric, Jean et Odile Plassard. Leur accueil chaleureux, leur bonne table les midis, leur engagement dans ce travail, entourant chacune des missions, ont été plus qu'appréciables. Je remercie aussi chaleureusement l'ensemble des guides des grottes de Font-de-Gaume et de Rouffignac, pour leur aide précieuse lors des manip, et surtout pour leurs visites minutieuses des grottes, qui m'ont fait rêver.

Je remercie Jean-Jacques Cleyet-Merle, conservateur en chef du Musée national de Préhistoire, et Georges Levy, d'avoir soutenu, et de continuer à le faire, ce travail de recherche en nous ouvrant les portes de Font-de-Gaume si généreusement.

Je tiens à exprimer mon amitié à Pablo Arias, saluant le travail engagé à ses côtés à La Garma. Je remercie aussi Roberto Ontañón d'avoir soutenu ces recherches, m'offrant ainsi la chance unique de découvrir une grotte fabuleuse, fermée au grand public. Un grand merci à Africa Pitarch pour l'aide qu'elle nous a apporté sur le terrain.

Je tiens à remercier très chaleureusement une personne sans qui je ne serais peut-être pas là où j'en suis actuellement. Merci Hélène Valladas ! Pour ta présence dans les moments difficiles et tes bons conseils qui m'ont poussé à m'accrocher durant ces dernières années et à persévérer. Merci pour ton amitié précieuse.

Je poursuis avec mes anciens collègues du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement et du Laboratoire de Mesures du Carbone 14, Evelyne, Caro, Manu, Ingrid,

Christelle, J.-P, Louise, Clothilde, Stéphane, Edwidge. Leur accueil est toujours chaleureux et empreint de bonne humeur. Je les remercie pour tous les moments de bonnes rigolades !

Pour finir, je remercie de tout mon cœur mes proches, d'être là constamment et en toute circonstance, lorsque tout va bien ou au contraire quand tout dégringole. Ma mère, ma sœur et Loïc, mon compagnon Anisse, ont été présents et à l'écoute, sachant apaiser mon stress, me calmer, m'amuser, me distraire.

Merci à tous mes amis, Jeanne et Vincent, Elisabeth et Jean-Louis, Chloé ma plongeuse qui m'a fait voyager cette dernière année, Eve et Loïc, Guillaume et bien d'autres.

Je remercie enfin le DIM Analytics et la Région Île-de-France d'avoir soutenu ce projet de thèse ainsi que le Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) de m'avoir accordé un soutien financier bien appréciable pour mon travail de recherche au Rathgen-Forschungslabor.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	3
SOMMAIRE	7
INTRODUCTION.....	13
PREMIERE PARTIE : ETAT DES CONNAISSANCES.....	19
I.1 Les pigments dans la préhistoire	20
I.1.1 Palette du Paléolithique.....	20
I.1.2 Les matières colorantes minérales	21
I.1.3 Propriétés physiques	23
I.2 Evolution de l'analyse des pigments et des parois ornées	25
I.3 Du prélèvement aux analyses non-invasives, vers une portabilité des instruments de mesure	31
I.4 Problématique	33
DEUXIEME PARTIE : UNE INSTRUMENTATION PORTABLE AU SERVICE D'ETUDES <i>IN SITU</i> NON- INVASIVES, LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X.....	35
II.1 Principe physique, rappels	36
II.1.1 Les interactions rayons-matière.....	36
II.1.2 L'effet photoélectrique	36
II.1.3 Intensité de la fluorescence.....	38
II.2 Instrumentation.....	40
II.3 Du qualitatif au quantitatif	43
II.3.1 L'analyse qualitative.....	43
II.3.2 Vers une analyse quantitative	43
II.3.2.1 Principe de l'analyse quantitative.....	43
II.3.2.2 Les effets de matrice	44
II.3.2.3 Les méthodes de quantification	45
II.3.2.4 Evolution des méthodes quantitatives.....	45
II.4 Des logiciels pour l'analyse qualitative et quantitative : PyMca et XMI-MSIM	49
II.4.1 Le logiciel PyMca.....	49
II.4.1.1 Quantification par la méthode des paramètres fondamentaux	49
II.4.1.2 Configuration du logiciel.....	50

II.4.2 Le logiciel XMI-MSIM	51
II.4.2.1 Principe général	51
II.4.2.2 Configuration.....	55
II.4.2.3 Simulation dans XMI-MSIM.....	56
II.4.3 Application de ces logiciels à l'analyse de l'art pariétal, les limites.....	57
TROISIEME PARTIE : ETUDE DE CAS EN CANTABRIE, LA GROTTTE ORNEE DE LA GARMA	59
III.1 Présentation générale	61
III.1.1 Contexte géologique.....	61
III.1.2 Contexte historique	62
III.1.3 Présentation de l'art pariétal de La Garma.....	64
III.1.3.1 Les sujets	64
III.1.3.2 Sa répartition.....	64
III.1.3.3 Chronologie.....	65
III.1.4 Contexte archéologique et sa chronologie	65
III.2 Historique des recherches physico-chimiques menées dans les cavités ornées de La Garma	69
III.3 Les recherches actuelles	71
III.3.1 Problématique.....	71
III.3.2 Composition de notre corpus	71
III.3.3 Analyse <i>in situ</i> par fluorescence X portable.....	73
III.4 Résultats	76
III.4.1 Analyse qualitative	76
III.4.1.1 Caractérisation des mélanges pigmentaires rouges	76
III.4.1.2 Caractérisation des mélanges pigmentaires noirs.....	77
III.4.1.3 Caractérisation des mélanges pigmentaires jaunes.....	77
III.4.2 Analyse quantitative	78
III.4.2 Analyse multivariée : cas du pigment rouge	81
III.5 Discussion	83
QUATRIEME PARTIE : ETUDE DE CAS EN VALLEE DE LA VEZERE, LES GROTTES ORNEES DE ROUFFIGNAC ET DE FONT-DE-GAUME.....	85
IV-a LA GROTTTE DE ROUFFIGNAC	86
IV-a.1 Présentation générale	87
IV-a.1.1 Contexte géologique	87
IV-a.1.2 Contexte historique	88

IV-a.1.3 Présentation de l'art pariétal de Rouffignac.....	90
<i>IV-a.1.3.1 Les sujets</i>	90
<i>IV-a.1.3.2 Sa répartition</i>	91
<i>IV-a.1.3.3 Les techniques</i>	94
IV-a.1.4 Contexte archéologique	94
IV-a.1.5 Datation.....	94
IV-a.2 Historique des recherches physico-chimiques et conservatoires engagées à Rouffignac depuis sa découverte	96
IV-a.3 Les recherches actuelles	98
IV-a.3.1 Problématique et cadre.....	98
IV-a.3.2 Présentation des <i>locii</i> étudiés	99
<i>IV-a.3.2.1 La Frise des dix mammouths et le panneau du Patriarce</i>	99
<i>IV-a.3.2.2 Panneaux non-ornés à faciès calcité et à faciès plastique</i>	103
<i>IV-a.3.2.3 Le Grand Plafond</i>	103
IV-a.3.3 Analyse <i>in situ</i> par fluorescence X et diffraction de rayon X portable.....	103
IV-a.3.4 De l' <i>in situ</i> au prélèvement	107
IV-a.3.4 Analyse <i>in situ</i> par fluorescence X portable	110
IV-a.4 Premiers résultats taphonomiques	112
IV-a.4.1 Analyse <i>in situ</i> par DRX-FX.....	112
<i>IV-a.4.1.1 Panneau à faciès plastique</i>	112
<i>IV-a.4.1.2 Panneau à faciès calcité</i>	115
IV-a.4.2 Analyse en laboratoire	116
<i>IV-a.4.2.1 Résultats des analyses aux MEB-EDX</i>	117
IV-a.5 Discussions	120
IV-a.6 Le Grand Plafond vu par spectrométrie de fluorescence X	122
IV-a.6.1 Son étude stylistique	122
IV-a.6.2 Analyse qualitative.....	123
<i>IV-a.6.2.1 Caractérisation chimique</i>	123
IV-a.6.3 Analyse quantitative.....	124
<i>IV-a.6.3.1 Choix de la méthode d'évaluation des données</i>	124
<i>IV-a.6.3.2 Résultats quantitatifs</i>	124
IV-a.7 Discussion	127
IV-a.7.1 Mise en relation avec l'étude stylistique.....	127
IV-a.7.2 Quelques remarques.....	131

IV-b LA GROTTÉ DE FONT-DE-GAUME	134
IV-b.1 Présentation générale	135
IV-b.1.1 Contexte géologique	135
IV-b.1.2 Contexte historique	136
IV-b.1.3 Présentation de l'art pariétal de Font-de-Gaume	137
<i>IV-b.1.3.1 Sa répartition</i>	137
<i>IV-b.1.3.2 Les techniques</i>	137
<i>IV-b.1.3.3 Les sujets</i>	138
IV-b.1.4 Contexte archéologique	139
IV-b.1.5 Datation.....	140
IV-b.2 Historique des recherches physico-chimiques et conservatoires engagées à Font-de-Gaume depuis sa découverte	141
IV-b.3 Les recherches actuelles	142
IV-b.3.1 Problématique et cadre	142
IV-b.3.2 Composition de notre corpus	142
IV-b.3.4 Analyse <i>in situ</i> par fluorescence X portable	146
IV-b.4 Premiers résultats	151
IV-b.4.1 Analyse qualitative	151
<i>IV-b.4.1.1 Caractérisation des mélanges pigmentaires rouges</i>	151
<i>IV-b.4.1.2 Caractérisation des mélanges pigmentaires noirs</i>	152
<i>IV-b.4.1.3 Caractérisation du substrat</i>	153
IV-b.4.2 Analyse quantitative	154
<i>IV-b.4.1.1 Choix de la méthode d'évaluation des données</i>	154
<i>IV-b.4.1.1 Simulations des spectres par Monte Carlo</i>	155
IV-b.4.3 Analyse multivariée (ACP).....	159
<i>IV-b.4.3.1 Analyse en composantes principales des matières picturales rouges</i>	159
<i>IV-b.4.3.2 Analyse en composantes principales des matières picturales noires</i>	160
IV-b.4.4 Limites et remarques aux simulations Monte Carlo	162
IV-b.5 Premières conclusions	163
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	165
BIBLIOGRAPHIE	171
ANNEXES	181
Annexe 1	182
Annexe 2	188

Annexe 3	192
Annexe 4	193
Annexe 5	195
Annexe 6	199
Annexe 7	209
TABLE DES ILLUSTRATIONS	215
TABLE DES TABLEAUX.....	221

INTRODUCTION

Le comportement symbolique des populations du Paléolithique supérieur, qui entoure leur pratique artistique dans les grottes ornées, fascine et questionne encore beaucoup. Il s'est manifesté sur une très longue période, environ vingt-cinq mille ans, à travers toute l'Europe. Et tout au long de cette durée, ces populations se sont aventurées dans des espaces fermés, obscurs, parfois sur de longues distances.

Saisir la signification de ces comportements, du moins l'appréhender, passe par la compréhension de l'ensemble des pratiques artistiques de ces artistes, ainsi que des contextes environnementaux (milieux karstiques) et culturels (vestiges archéologiques) qui y sont reliés. Il est alors nécessaire d'identifier à la fois les matières premières colorantes et leur source géologique d'approvisionnement, les traces de leur utilisation ou de leur transformation en matière picturale, les techniques liées au geste des artistes, enfin, les conditions de leur conservation. La connaissance qui en découle, permet d'apporter des éléments de réponse nécessaires aux archéologues pour restituer les systèmes techniques dans lesquels les matières colorantes s'insèrent et plus largement l'organisation socio-économique des groupes humains étudiés.

L'étude que nous présentons ici s'ancre dans ces problématiques de recherche. Poursuivi dans les grottes, elle s'axe sur la mise en lumière des techniques picturales employées, dans le but de discerner différentes mains d'artiste, différentes phases d'ornementation. Elle s'ouvre également au milieu karstique lui-même, qui a conditionné la réalisation et la conservation de ces œuvres pariétales paléolithiques, sur parfois plusieurs dizaines de millénaires, dépendant de la stabilité des paramètres environnementaux des cavités et de l'existence ou non de processus d'altération des supports ornés.

Les pratiques artistiques que nous venons de mentionner se sont transmises à travers le temps, tout au long du Paléolithique supérieur (Figure 1).

L'Aurignacien débute cette longue période, avec l'arrivée des premiers Hommes anatomiquement modernes en Europe, les *Homo Sapiens Sapiens*. Le commencement de cette période de culture la plus ancienne était fixé, il y a encore quelques années, à 40 000 BP¹.

¹ On indiquera les dates en BP (*before present*), c'est-à-dire avant l'année 1950 suivant la convention de notation établie au sein de la communauté de datation radiocarbone.

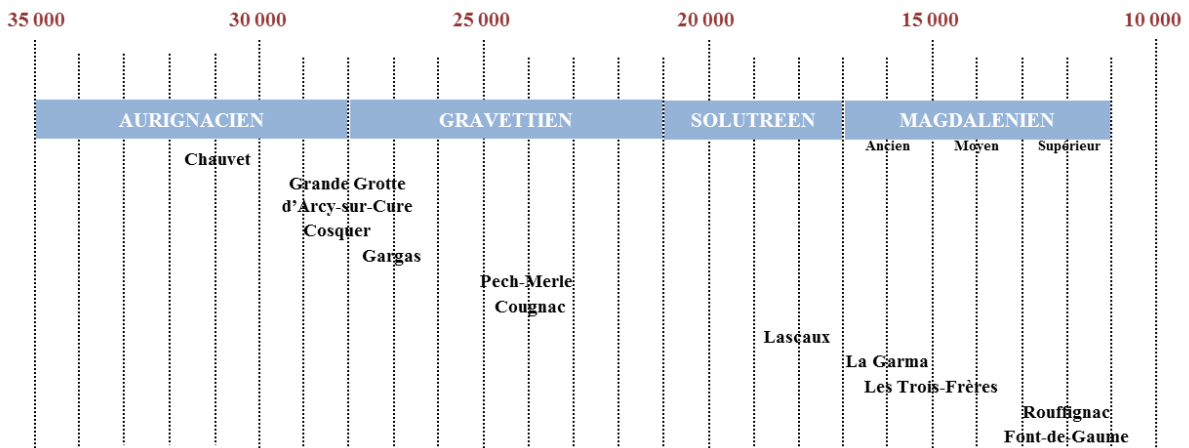


Figure 1 : Echelle chronologique pour la période du Paléolithique, resituant nos trois sites d'étude (La Garma, Rouffignac et Font-de-Gaume) par rapport aux quelques principaux sites pariétaux de France (d'après Clottes J., 2008, modifié par Gay M.).

Cette date ne cesse d'être revue, de nouvelles découvertes y contribuant. A l'instar de deux, faites en 2011, qui ont avancé de 5 000 ans cette arrivée des premiers Hommes anatomiquement modernes, par la réévaluation de vestiges – deux dents de lait, découvertes il y a une cinquantaine d'années dans une grotte italienne, la Grotta del Cavallo, ainsi qu'une mâchoire de *Homo sapiens*, découverte il y a plus de quatre-vingt ans dans la grotte de Kent, dans le sud-ouest de l'Angleterre – et de la datation de leur contexte archéologique [Benazzi S. *et al.*, 2011 ; Higham T. *et al.*, 2011]. Dès cette période de l'Aurignacien, l'art est présent sous sa forme mobilière et pariétale, et déjà remarquablement maîtrisé. Une vingtaine de statuettes en ivoire de mammouth découvertes dans quatre abris ou petites grottes du sud-ouest de l'Allemagne témoignent de cette maîtrise [Conard N. J. et Floss H., 2001 ; Conard N. J., 2009]. Concernant l'art pariétal, la grotte Chauvet (Ardèche, France) en est l'exemple le plus admirable, dénonçant la théorie alors établie d'une évolution progressive de l'art qui la placerait dans le temps plus récente qu'elle ne l'est [Clottes J., 2008]. La grotte Chauvet instaure aussi la notion d'un temps court sur cette longue échelle chronologique qui file à travers le Paléolithique, par l'existence datée d'au moins deux phases d'exécution de son ornementation [Arnold M. *et al.*, 2010].

Succède à l'Aurignacien dès 28 000 BP la culture du Gravettien, qui sur le plan de l'art pariétal, offre une certaine originalité [Clottes J., 2008]. Celle-ci s'illustre notamment, sur le plan de l'art mobilier, par les statuettes dites de « Vénus », et sur celui de l'art pariétal, dans le déploiement de mains négatives parfois en de grands panneaux. La grotte de Gargas (Hautes-Pyrénées) en est un exemple frappant, introduisant de plus la notion de "recettes", où

différents modes de préparation et d'application de la matière picturale ont été observés [Clot A. *et al.*, 1995].

La culture du Solutréen, qui s'étend d'environ 22 000 à 17 000 BP, est surtout répandue en France et en Espagne. Cette période voit l'apogée de la taille du silex, l'introduction des premiers propulseurs et l'ornementation de nombreuses grottes. La fameuse grotte de Lascaux (Dordogne, France) date vraisemblablement de la fin de cette période, à la charnière du Magdalénien ancien [Aujoulat N., 2004 ; Clottes J., 2008]. L'utilisation de différents "pots de peinture" y a été identifiée ainsi que la capacité d'expertise des hommes préhistoriques à choisir en différents lieux des matières colorantes ayant pour effet d'élargir la gamme de couleur de leur palette [Chalmin E. *et al.*, 2008].

Le Paléolithique se termine avec la période du Magdalénien, à partir de 17 000 jusqu'à environ 11 000 BP ; période clé car la plus répandue et la mieux connue. L'art mobilier y est abondant, se matérialisant sur des supports et en des formes variées. Il en va de même pour l'art pariétal, avec ses sculptures du Cap Blanc (Dordogne, France) et du Roc-aux-Sorciers (Vienne, France), ses gravures de la grotte des Trois-Frères et des Combarelles (Dordogne, France), ses peintures polychromes d'Altamira (Cantabrie, Espagne), d'Ekain et de Font-de-Gaume (Dordogne, France), ses dessins noirs de Niaux et de Rouffignac (Dordogne, France), ses modelages sur argile du Tuc d'Audoubert (Ariège, France) [Clottes J., 2008].

Les grottes étudiées ici sont au nombre de trois. Tandis que l'art pariétal des grottes de Font-de-Gaume et Rouffignac (Dordogne, France) sont attestées à la période du Magdalénien, celui de La Garma (Cantabrie, Espagne) présenterait des phases d'exécution datant du Gravettien et/ou du Solutréen ainsi que du Magdalénien. Cela n'exclut pas, au sein de ces périodes, d'identifier au moyen d'analyses physico-chimiques, différentes phases d'exécution sur des échelles de temps plus court.

A l'échelle de l'espace, d'autres questions se posent sur l'existence d'échanges de matières premières ou sur leur utilisation par un même groupe dans plusieurs sites ornés [Balbín-Behrmann (de) R. et González J.J.A., 2009]. Une comparaison physico-chimique entre mélanges pigmentaires utilisés permettrait, dans cette problématique, de généraliser ou non des pratiques artistiques à plusieurs sites et d'identifier des zones géographiques qui auraient été occupées par un même groupe.

L'espace le plus spectaculaire est celui formé par la France et l'Espagne (Figure 2) [Clottes J., 2008]. Il rassemble en effet plus de 95% des trois cents sites ornés d'Europe. En France, où ont été répertoriés jusqu'à présent cent soixante-dix sites environ, le Périgord est la région de

plus forte densité. Pour l'Espagne, qui compte environ cent cinquante sites ornés, une majorité se situe sur la corniche cantabrique, qui s'étend du Pays basque jusqu'aux Asturies. Cet espace Franco-Cantabrique est l'échelle spatiale de notre étude.

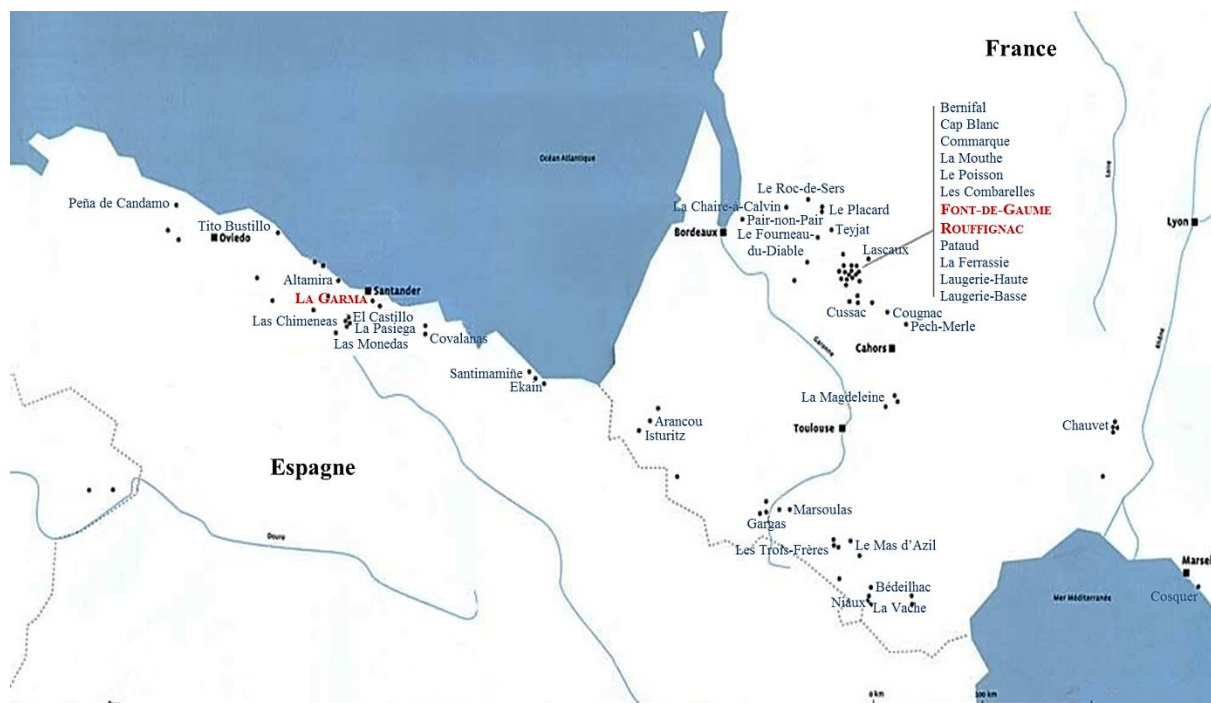


Figure 2 : Une vue de la répartition de l'art pariétal dans l'espace Franco-Cantabrique (d'après Clottes J., 2008, modifié par Gay M.).

Le dernier point essentiel à aborder est d'ordre analytique car il a structuré le travail effectué ici et encadré son déroulement. Aller toujours plus loin dans l'étude des matériaux du patrimoine culturel nécessite obligatoirement un développement des techniques instrumentales. Ce développement touche autant à la performance des instruments de laboratoire (résolution accrue, diminution de la quantité de matière nécessaire à une analyse) qu'à leur miniaturisation et leur portabilité pour des études directement sur le terrain. Ces avancées technologiques s'accompagnent nécessairement d'une évolution des outils de traitement des données.

Notre volonté de comprendre les techniques picturales liées à la pratique d'un art graphique paléolithique, nous a ainsi conduit à réfléchir à de nouvelles procédures quantitatives qui ont dû être adaptées à chacun de nos cas d'étude.

Dans une **première partie** nous reviendrons de façon générale sur les matières colorantes employées dans l'art pariétal ainsi que sur les modalités de leur étude. Nous verrons alors une

évolution de celles-ci au cours du temps, qui s'accompagne d'une évolution des consciences et un développement des techniques instrumentales, notamment portables et non-invasives.

L'une de ces techniques nous intéresse tout particulièrement, c'est la fluorescence X (FX), au cœur de notre **deuxième partie**. Son principe physique sera rappelé brièvement. Sera également abordée la quantification des données acquises par cette méthode et les difficultés qui s'y rattachent lors d'analyse en milieu karstique. Deux logiciels, qui nous servirons de support à la quantification, seront introduits en détail.

Enfin, trois études de cas illustrant les recherches menées en grottes ornées et l'apport de méthodes portables non-invasives aux problématiques archéologiques seront présentées.

Dans une **troisième partie**, nous partirons ainsi en Cantabrie, dans le nord de l'Espagne, pour nous intéresser à la fameuse grotte de La Garma. L'étude de son art pariétal nous a poussés à réfléchir sur le traitement quantitatif des données et à proposer une nouvelle approche.

La **quatrième** et dernière **partie** se penchera sur deux grottes ornées de la vallée de la Vézère, dans le Sud-Ouest de la France. Les matières picturales employées pour leur art pariétal sont différentes d'une grotte à l'autre, ainsi que leur condition de conservation, amenant à une adaptation des méthodes de quantification des données. Ce sont donc deux autres approches différentes de celle mise en œuvre à La Garma qui seront exposées enfin.

PREMIERE PARTIE

ETAT DES CONNAISSANCES

I.1 Les pigments dans la préhistoire

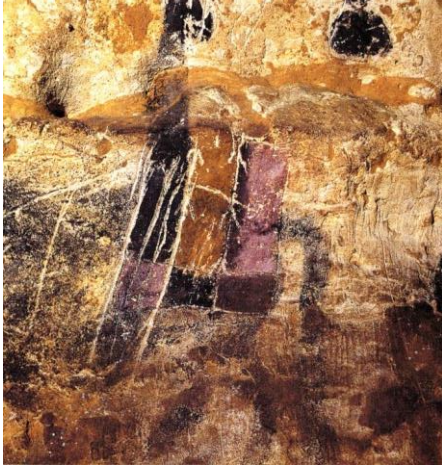


Figure I. 1 : Un large éventail de couleurs dans l'art pariétal ; l'exemple de la grotte de Lascaux et d'un de ses « blasons » peint sous la Vache noire de la Nef.
Source : [Aujoulat N., 2004].

I.1.1 Palette du Paléolithique

La palette de couleurs des artistes du Paléolithique est relativement restreinte. Trois principales teintes la composent : le rouge, le noir et le jaune. Leur prédominance n'exclut cependant pas une riche gamme chromatique de cette palette paléolithique, qui se décline pour certains sites pariétaux, en un éventail de couleurs chaudes, du brun foncé au jaune, en passant par des teintes violettes et parfois mauves. Les « blasons » de la grotte de Lascaux (Dordogne) en sont un exemple frappant (Figure I.1).

Les premiers témoignages d'utilisation de matières colorantes remontent à la période Acheuléenne, à partir de 300 000 ans. Dès cette période-là, furent découvertes, sur des sites tels Terre Amata à Nice, des blocs de matières colorantes rouges, présentant à leur extrémité les traces d'un travail de façonnage [de Lumley H., 1966].

Les premières études de ces teintes du Paléolithique ont montré qu'elles étaient principalement d'origine minérale, se présentant sous forme d'oxyde ou oxyhydroxyde de fer ou de manganèse. Dans le cas du noir, cependant, cette teinte provient aussi de composants organiques, charbons de bois ou d'os. Mais leur emploi est plus limité et ne se retrouve qu'exceptionnellement dans des grottes telles que Niaux (Ariège), Cosquer (Bouches-du-Rhône), Chauvet (Ardèche) ou encore dans des grottes du Lot. L'exploitation des oxydes de fer est quant à elle abondante et les témoins s'en retrouvent dans toute l'Europe, tandis que les oxydes de manganèse, bien qu'ils aient été fortement exploités, dans le Périgord notamment,

ne furent que peu employés dans le reste de l'Europe, leur témoignage étant limité pour ainsi dire à la France [Aujoulat N., 2004].

L'utilisation de matière organique comme colorant paraît pour l'essentiel opportuniste et aléatoire, dont la démarche d'acquisition résulte directement d'activités quotidiennes liées au feu. Un exemple, cependant, de production volontaire est apporté par la grotte Chauvet pour laquelle il a été démontré que des feux ont été allumés intentionnellement pour produire en quantité importante du charbon de bois destiné à la réalisation d'un certain nombre de ses œuvres [Arnold M. *et al.*, 2010]. Au contraire, l'utilisation de matières colorantes d'origine minérale semble organisée, demandant leur extraction de gisements connus.

I.1.2 Les matières colorantes minérales

L'abondance des oxy(hydroxy)des de fer et de manganèse à la surface de la terre, ajoutée à leur vivacité de couleur et souvent à leur fort pouvoir colorant, permet de comprendre aisément leur exploitation en tant que pigments dès la préhistoire. Le fer représente 6,3% (en masse) de la teneur moyenne de la croûte terrestre et le manganèse 0,1%, soit le douzième élément le plus représenté dans les roches ; associés à l'oxygène et l'hydrogène qui représentent respectivement 46 % et 0,88% de l'écorce terrestre. Ces éléments se présentent sous différentes formes : oxyde ou oxyhydroxyde, silicate et carbonate.

Deux principaux **oxy(hydroxy)des de fer** ont été utilisés en préhistoire, la **goethite** (α -FeOOH) et l'**hématite** (α -Fe₂O₃), du fait de leur grande stabilité et de leur abondance. Nous nous pencherons donc principalement et de façon succincte sur ces deux espèces.

Ces deux oxydes de fer se distinguent par leur composition chimique et leur structure cristalline. Le fer, de structure électronique 3d⁶ 4s², possède différents états de valence : +II, +III, (+IV, +V, +VI). Il présente une grande stabilité thermodynamique pour les états divalent et trivalent sur un large domaine de pH et de potentiel d'oxydo-réduction Eh.

L'ion Fe³⁺ occupe le centre d'octaèdres qui est à la base du système orthorhombique dans lequel cristallise la goethite. Ces octaèdres forment dans ce cas-là des doubles-bandes reliées par les oxygènes situés aux coins des octaèdres. L'hématite, quant à elle, cristallise dans un système hexagonal, où les octaèdres s'empilent en couches parallèles. L'hématite se présente donc typiquement sous forme de plaquettes de forme hexagonale. Toutefois, des cristaux de forme irrégulière de texture granulaire et de tailles de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres peuvent être observés pour les hématites de sol [Pomiès M.-P., 1997]. A Lascaux,

quatre types d'hématite ont été répertoriés : l'hématite lamellaire hexagonale, l'hématite lamellaire trapézoïdale, l'hématite fibreuse et l'hématite quasi amorphe [Chalmin E. *et al.*, 2004]. L'hématite est l'oxyde de fer le plus stable.

Ces deux oxydes sont fréquemment associés dans les sols. Le rapport de leur concentration dépend des facteurs qui régissent la formation des sols (pH, température, activité en eau, la présence de matière organique, ...).

Les **ocres**, d'origine exclusivement minérale, contiennent des oxy(hydroxy)des de fer. Le terme « ocre » est assez mal défini. Le mot vient du terme grec *οχρα* [*okhrâ*] et signifie « couleur de l'œuf » [Varichon A., 2000]. Mais au vue de son emploi, il s'applique aussi bien aux terres argileuses rouges, jaunes, oranges ou brunes (terres d'ocre) qu'aux mélanges en des proportions variables de certaines argiles et d'oxydes de fer ou qu'à tous matériaux colorants contenant des oxydes de fer. Une définition qu'il peut en être fait considère l'ocre comme un sable argileux composé d'un mélange d'argiles (kaolinite, illite) riche en oxyde de fer anhydre (hématite) et/ou en oxyde de fer hydraté (goethite) [Salomon H., 2009].

Le manganèse est présent dans divers minerais, sous différentes formes : oxyde ou d'oxyhydroxyde, comme pour la pyrolusite (MnO_2), la hausmannite (Mn_3O_4) ou la manganite (MnOOH) ; silicate, pour la rhodonite (MnSiO_3) ou la braunite ($\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$) ; carbonate, telle la rhodocrosite (MnCO_3). Un inventaire riche et détaillé des **oxy(hydroxy)des de manganèse** naturels a été établi par E. Chalmin (2003), mettant en évidence la grande variété minéralogique existant dans la nature.

Ces nombreuses formes se distinguent par leur composition chimique et leur structure cristalline. Il existe deux grandes familles d'oxydes de manganèse, ceux présentant une composition chimique simple, avec du manganèse et de l'oxygène, telle la manganite et la pyrolusite. D'autres sont de compositions mixtes, contenant différents cations étrangers (Ba, Ca, Co, K, Pb, Na, Mg, Zn, Al, Li). D'un point de vue structurale, le manganèse, de structure électronique $3d^5 4s^2$, possède différents états de valence : +II, +III, +IV, (+V, +VI), +VII. Dans le cas des oxydes, le manganèse peut se trouver à l'état divalent, trivalent et quadrivalent, seul ou en mélange, en une structure octaédrique. Différents arrangements de ces octaèdres se rencontrent dans la nature, ainsi que différentes combinaisons, en tunnels, telle la hollandite, la romanéchte ou la cryptomélane, ou en couches, comme les phyllomanganates ; structures dans lesquels viennent s'insérer les cations étrangers.

Les oxydes de manganèse identifiés jusqu'à présent dans l'art paléolithique sont principalement la **pyrolusite** MnO_2 , qui est la phase la plus stable, la **romanéchite** $\text{Ba}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, la **hollandite** $(\text{Ba})_{1-2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ et sa famille isostructurale, la **todorokite** $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})(\text{Mg},\text{Mn}^{2+})\text{Mn}_5\text{O}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ainsi que la **cryptomélane** $(\text{Ba},\text{K})\text{Mn}_8\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ [Chalmin E., 2003 ; Vignaud C. *et al.*, 2006].

I.1.3 Propriétés physiques

Différentes propriétés de ces oxy(hydroxy)des de fer et de manganèse rendent favorables leur utilisation en tant que pigment : la couleur et le pouvoir colorant, la dureté et la friabilité.

La couleur est définie par trois paramètres : la teinte ou tonalité chromatique, la clarté qui permet d'exprimer le degré de clair et d'obscur d'une couleur et la saturation, ou niveau de coloration, qui définit la proportion de la part chromatique. La couleur d'un matériau peut être appréhendée alors par la mesure directe de ces trois paramètres qui sont retranscrits sous forme de trois coordonnées dans un espace à trois dimensions, l'espace chromatique CIElab. Dans cet espace, l'axe des clartés L^* définit le degré de noir ou de blanc variant entre 0 et 100 et les axes a^* et b^* correspondent à la chromatique, respectivement, sur l'axe vert-rouge et sur l'axe bleu-jaune, comprise pour tous les deux entre -100 et +100.

Le pouvoir colorant est défini comme la faculté d'un pigment à communiquer à une peinture sa propre couleur. Il dépend de la nature de la matière colorante.

La dureté est une des propriétés les plus importantes du matériau car de lui dépend la capacité d'un colorant brut à être broyé ou réduit en poudre plus ou moins finement, influençant alors directement la couleur obtenue. La friabilité et la fragilité, ainsi que la porosité, sont d'autres paramètres importants à prendre en compte car ils peuvent faciliter le broyage.

La goethite peut présenter des couleurs allant du jaune au brun. Dans certains cas, elle peut être noire à l'extérieur, affichant un aspect métallique, et de structure compacte et dure. Dans d'autres, elle peut prendre une couleur jaune, et être plus tendre et poreuse à massive. Le broyage fin de ces deux types de goethite produit des poudres d'un jaune plus ou moins vif, dépendant de la taille et de la morphologie des cristaux [Salomon H., 2009].

L'hématite, à l'instar de la goethite, peut être très dure, d'aspect extérieur métallique et de couleur grise à noire. Ce type, souvent appelée oligiste, offre une poudre rouge légèrement brillante, une fois broyé. D'autres variétés sont tendres et violacées, et leur broyage produit

une poudre rouge vif, d'autant plus vif que la poudre est fine [Salomon H., 2009]. L'hématite à cristaux nanométriques semble avoir été préférée durant le Paléolithique, « *le broyage de gros cristaux pour obtenir une teinte rouge étant très difficile* » [Clottes J., Menu M., Walter P., 1990]. L'hématite possède un fort pouvoir colorant. Des sols contenant un ou deux pourcent de ce minéral présentent déjà une couleur rouge. De plus, il a été montré que seulement trente pourcent d'hématite suffisent pour que le matériau possède une couleur très proche de celle de l'hématite pure [Pomiès M.-P., 1997].

Les oxydes de manganèse sont généralement noirs et possèdent à l'image de l'hématite un pouvoir colorant important. Broyées, les poudres obtenues peuvent prendre un aspect noir intense, brun ou gris métallique [Chalmin E., 2003].

I.2 Evolution de l'analyse des pigments et des parois ornées

La reconnaissance officielle de l'art pariétal comme témoignage artistique des cultures du Paléolithique fut âpre. Les premières découvertes – celles des peintures de Niaux en 1864 ou encore des peintures d'Altamira en 1879 – furent largement mises en doute par la communauté scientifique de l'époque. L'état de fraîcheur des peintures ainsi que la maîtrise artistique dont elles témoignaient, furent jugés incompatibles avec un âge se comptant en milliers d'années. Dans son « Mea culpa » d'un sceptique de 1902, Cartailhac rapporte ainsi les propos de M. Harlé qui vont dans ce sens : « *le groupe des animaux très artistement peints sur toute leur surface en rouge et en noir, avait un air de fraîcheur* », « *la tête de la biche est l'œuvre d'un maître* » [Cartailhac E., 1902]. Les découvertes importantes des grottes de pair-non-pair en 1881, et surtout des Combarelles et de Font-de-Gaume en 1901, furent alors décisives et clôturèrent le débat. Cartailhac termine ainsi de façon très juste son « Mea culpa » : « *Notre jeunesse croyait tout savoir, mais les découvertes de MM. Daleau, Rivières, Capitant et Breuil, et surtout les admirables fouilles et les collections artistiques de M. Piette nous montrent que notre science, comme les autres, écrit une histoire qui ne sera jamais terminée, mais dont l'intérêt augmente sans cesse* » [Cartailhac E., 1902].

Cette reconnaissance du début du XXe siècle, déclencha une explosion des recherches. L'art pariétal fut décrit et relevé avec minutie, pour en saisir les significations symboliques, rituelles et magiques. Les recherches sur le savoir-faire technique des artistes paléolithiques ou la composition physico-chimique des peintures ne figurant qu'au second plan.

La sollicitation de méthodes physico-chimiques pour l'analyse de cet art se fit progressivement, en lien avec les avancées techniques des instruments d'analyses. Cette sollicitation est illustrée dès ces années par les premières analyses chimiques réalisées par Henri Moissan des peintures de Font-de-Gaume [Moissan H., 1902] et de La Mouthe [Moissan H., 1903] sur la demande de l'Abbé H. Breuil ; analyses dont on ne connaît pas la nature exacte. Furent identifiés comme principaux composants des peintures l'hématite pour le rouge et l'oxyde de manganèse pour le noir. Ces premières analyses traduisirent le besoin, dès ces années-là, d'une démarche pluridisciplinaire pour accompagner et enrichir l'étude stylistique de cet art dans son contexte archéologique. Elles restèrent cependant limitées jusqu'aux années 80, où les progrès techniques permirent alors l'étude d'échantillons toujours plus petits, et de fait l'intégration de plus en plus systématique de l'analyse des matières

picturales à l'étude de l'art pariétal. Ces analyses étaient principalement focalisées sur la détermination de la nature de ces matières picturales, des différents modes de préparation et d'application, en vue d'appréhender le savoir-faire des peuples du Paléolithique et la chaîne opératoire liée à ces pratiques artistiques. Balbín Behrmann et González distinguent deux phases dans la recherche physico-chimique appliquée à l'art préhistorique [Balbín Behrmann (de) R. et González J.J.A., 2009].

La première fut naturellement formative, cherchant à poser les premières bases d'une connaissance générale sur les pigments employés durant le Paléolithique, sur leur nature. Ainsi, dès 1977, des analyses plus rigoureuses furent réalisées dans les grottes d'Altamira [Cabrera-Garrido J.-M., 1978] et de Lascaux [Ballet O. *et al.*, 1979]. Elles confirmèrent les hypothèses quant à l'utilisation d'oxyde de fer (hématite, goéthite) ou d'ocre pour les teintes rouges, oranges et jaunes, et d'oxyde de manganèse ou de charbon pour les teintes noires et violettes, et firent apparaître une association des matières colorantes avec d'autres matériaux, tel le quartz, la calcite, les aluminosilicates ou, dans le cas de la grotte d'Altamira, l'ambre. A Lascaux, cette association d'une charge au pigment et à un liant fut interprétée comme volontaire, afin de contrôler les propriétés adhésives du mélange pigmentaire, sa densité et sa fluidité [Ballet O. *et al.*, 1979 ; Vandiver P., 1983]. Ces premières observations sur l'ajout délibéré de différents matériaux (charges) au mélange pigmentaire, apportant chacun ses propriétés, nourrirent les travaux que menèrent Clottes J., Menu M. et Walter P. (1990) dans les grottes ariégeoises. Ils introduisirent alors la notion de recettes. Ces recettes se différencient par la nature de la charge ajoutée au pigment ; à ne pas confondre avec la notion de « pots de peinture » introduite quelques années après [Menu M., Walter P., 1992], et qui présentent des matières colorantes de même nature mais provenant de sources différentes. L'amorce de la seconde phase est alors enclenchée, pendant laquelle l'art pariétal ainsi que mobilier est appréhendé à travers cette différenciation de recette et de « pot de peinture ».

La caractérisation des modes de préparation des mélanges pigmentaires fut ainsi au cœur des recherches sur l'art préhistorique. Trois types de recettes ont été identifiés à Niaux, suivant la nature de leur charge [Clottes J., Menu M., Walter P., 1990]. Dans la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure, quatre types de mélanges pigmentaires rouges furent révélés, correspondant à un mélange naturel d'ocre et à trois mélanges volontaires distincts d'hématite et d'argile (trois « pots de peinture » différents) se différenciant par la structure morphologique de l'hématite [Baffier D. *et al.*, 1999]. Ce mélange intentionnel à de l'argile, pour obtenir une « pâte » épaisse, se retrouve aussi à Lascaux [Chalmin E., Menu M. et Vignaud C., 2003 ; Vignaud C. *et al.*, 2006], Ekain [Chalmin E. *et al.*, 2002] ou encore à Tito Bustillo [Navarro J.V. et

Gómez M.L., 2003]. D'autres mélanges ont été identifiés, avec de l'os, dans la Grand Grotte d'Arcy-sur-Cure [Baffier D. *et al.*, 1999], à Ekain [Chalmin E. *et al.*, 2002], Cougnac [Lorblanchet M. *et al.*, 1990] ou encore à Lascaux [Pomiès M.-P., Menu M., Vignaud C., 2000]. Concernant la recherche de la présence de liants, elle fut confirmée de façon épisodique, pour les grottes des Trois-Frères, Fontanet et Enlène [Pepe C. *et al.*, 1991].

Durant cette période, une notion d'évolution chronologique des recettes, avec des durées imparties à chacune, est introduite [Clottes J., Menu M. et Walter P., 1990], laissant entrevoir l'existence possible de différentes phases d'exécution des œuvres pour un même site. L'existence de phases préparatoires (d'ébauches) au dessin émerge aussi ; à Niaux par exemple [Clottes J., Menu M. et Walter P., 1990] ou à Lascaux [Vignaud C. *et al.*, 2006].

La question des matières premières colorantes et de leur provenance est quant à elle abordée dès 1979 à Lascaux [Couraud C. et Laming-Empeire A., 1979] mais ne se développe réellement qu'à partir des années 1990. Couraud fut à cette époque l'instigateur du recensement et de l'étude systématique de matières colorantes provenant de sites archéologiques n'ayant semble-t-il pas de lien direct avec l'art pariétal [Salomon H., 2009].

Cette recherche sur les matières picturales dans l'art paléolithique est bien établie contrairement au travail sur l'état de conservation des parois des grottes ornées. Cet aspect des recherches sur les grottes ornées est resté peu pris en compte jusque dans les années 1950, quand des démarches entamées pour sauvegarder l'intégrité des peintures de la grotte de Lascaux posèrent les prémices d'une réflexion sur l'environnement karstique et la complexité de son équilibre dynamique. Shoeller souligne d'ailleurs l'importance de cet équilibre des conditions climatiques du milieu karstique qui doivent rester aussi proches que possible de celles régnant lors de sa découverte [Shoeller H., 1967]. Avant cette prise de conscience qu'insufflât la dégradation des œuvres pariétales de ce site emblématique qu'est Lascaux, ce sont plus des réflexions et des interrogations sur le rôle de différents processus influençant les conditions de conservation des œuvres qui sont à rapporter, telle l'action corrosive de l'eau de condensation sur les parois ornées qui expliquerait la quasi disparition des représentations dans la première partie des grottes de Font-de-Gaume et des Combarelles [Capitan L., Breuil H., Peyrony D., 1910].

L'émergence de notions nouvelles à partir des années 1950, sur lesquelles reposent la conservation des œuvres pariétales et des vestiges archéologiques, nourrirent progressivement les recherches engagées pour comprendre les principaux processus, aussi bien passés que présents, responsables de l'évolution des milieux souterrains. L'article de Ferrier C. *et al.*

(2012) revient sur l'évolution de ces concepts dans les consciences qui marquèrent le début d'une recherche axée sur les processus taphonomiques.

Comprendre l'évolution taphonomique des parois dans le temps revient à chercher à restituer l'état de surface de ces parois avant leur ornementation et à identifier les mécanismes d'altération survenus ultérieurement. Des recherches s'attachèrent ainsi à mieux comprendre certains processus taphonomiques altérants les parois ornées. La formation de revêtements de calcite recouvrant totalement les dessins de la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure fut étudiée d'un point de vue physico-chimique [Chalmin E. *et al.*, 2008] et microbiologique (bactéries) [Chalmin E., Reiche I., 2013]. Les phénomènes de vermiculations affectant les parois ornées en mobilisant des matériaux en surface des parois (matériaux naturels, pigments) ont été abordés dans plusieurs grottes. A Lascaux, un suivi photographique bimestrielle a été mis en place depuis 2009, afin de suivre le développement de nouvelles vermiculations et d'évaluer les périodes d'activité et d'évolution spatiale de ce phénomène [Hœrlé S., Konik S. et Chalmin E., 2011]. Ces données accompagnent les études hydroclimatiques et géomorphologiques de la grotte et sont enrichies par une étude métrologique de l'aspect de ces vermiculations (taille, forme, couleur). Ce suivi photographique et colorimétrique a permis de poser les bases d'une approche quantitative inédite axée sur l'acquisition de données colorimétriques, morphométriques et texturales, pour un suivi de l'aspect des parois, des décors et de leur évolution au cours du temps. Elle est actuellement appliquée dans les grottes de Font-de-Gaume et de Rouffignac [Konik S. *et al.*, 2014]. L'aspect microbiologique a été abordé dans d'autres grottes, telle La Garma où une identification de l'ensemble des bactéries présentes a été réalisée [Schabereiter-Gurtner C. *et al.*, 2004], Lascaux dont les œuvres ont été largement menacées par le développement de micro-organismes [Bastian F. *et al.*, 2010 ; Martin-Sanchez P.M. *et al.*, 2012] ou encore Gargas, pour laquelle une étude et un traitement des contaminations biologiques ont été effectuées [Couté A., Yéprémian C., 2002]. L'évolution taphonomique des parois dépend d'un certain nombre de facteurs directement liés aux conditions environnementales qui régissent l'équilibre du milieu. Ces facteurs sont morphologiques (degrés de karstification, topographie, morphologie de la paroi, rugosité), géologiques (pétrographie, porosité et fracturation de la roche, discontinuités), hydrologiques (condensation, évaporation, gradient d'humidité), hydrogéologiques (infiltration d'eau, flux), physico-chimiques (température et pH de l'eau, pression en CO₂, potentiel redox, turbidité), chimiques (équilibre calco-carbonique, composition de l'air), climatiques (température et humidité à l'intérieur et à l'extérieur) et biologiques (champignons, bactéries, algues, mammifères, invertébrés) [Lacanette D. *et al.*, 2013 ; Ferrier C. *et al.*, 2014]. L'équilibre d'un

milieu est complexe, de par les nombreux facteurs sur lesquels il repose, et les méthodes utilisées pour l'étude de ce milieu doivent être basées sur une approche systémique qui analyse les relations entre les différentes parties du système karstique dont la grotte ornée étudiée ne constitue qu'un élément. La modification d'un des facteurs peut avoir de grosses retombées sur la conservation des représentations. L'exemple des gours de Lascaux en est une des illustrations. Une simulation numérique en mécanique des fluides a permis de révéler l'influence du remplissage en eau de ces gours sur le gradient thermique naturel de la grotte. Ainsi, une légère modification de ce gradient liée à des gours ne se remplissant plus lors de fortes pluies, a engendré un fort dessèchement ou des convections aérauliques importantes, permettant d'expliquer les conditions de conservations différentielles du champ orné de la salle des Taureaux [Lacanette D., Malaurent P., 2014]. Il est ainsi nécessaire d'identifier « *les équilibres et les sensibilités spécifiques de ces sites sur la base d'une description approfondie du milieu naturel et de son fonctionnement. Les données quantitatives acquises sur la qualité environnementale du milieu constituent une référence sur laquelle doit s'appuyer à la fois une politique conservatoire et des choix de gestion et d'aménagement du site* » [Bourges F., Mauduit E., Begouën R., 2010].

Cette recherche sur la conservation des parois ornées en milieu karstique connut un essor lors des découvertes de grottes non foulées par l'homme depuis leur ornementation. Ces cavités fournissent en effet un système fermé où l'impact anthropique contemporain n'a été que minime face à l'équilibre cyclique du milieu. La grotte Chauvet, découverte en 1994, en est un exemple, et les recherches qui y sont menées par une équipe pluridisciplinaire depuis près de 17 ans ont permis de poser les premières bases d'une approche taphonomique des parois ornées [Kervazo B. *et al.*, 2010]. Tirant parti de l'évolution des mentalités sur la nécessité de prendre en compte la complexité de fonctionnement d'un milieu naturel pour sa conservation, la grotte Chauvet se vit munie en 1997 de tout un dispositif instrumental consacré à son suivi environnemental, afin de maintenir les conditions thermodynamiques y régnant avant de procéder à son aménagement pour son étude. Ce suivi du fonctionnement interne de la cavité contribue aujourd'hui au renouvellement de l'approche conservatoire appliquée en grottes ornées, en apportant des acquis méthodologiques et un nouveau regard sur la dynamique des milieux karstiques [Bourges F. *et al.*, 2014]. Ces acquis bénéficient à la gestion d'autres grottes, comme celle de Marsoulas (Haute-Garonne) pour laquelle un suivi environnemental continu est réalisé pour le compte de la DRAC Midi-Pyrénées depuis 2005.

Parallèlement, un projet ambitieux de grotte laboratoire, le programme « Conservation et étude des grottes ornées » (CEGO, C. Ferrier dir), initié en 2011, propose quant à lui de

fournir un modèle et une méthodologie pour comprendre le fonctionnement interne d'une cavité et appréhender l'impact de changements environnementaux sur son équilibre et son évolution au cours du temps [Lacanette D. *et al.*, 2013 ; Ferrier C. *et al.*, 2014].

Les études pluridisciplinaires engagées notamment dans les grottes de Lascaux, Chauvet, Marsoulas ou dans la grotte laboratoire sont à la croisée de nombreuses disciplines (karstologie, géologie, sédimentologie, microbiologie, physico-chimie, ...) mais de telles études demeurent limitées à un nombre restreint de grottes, et le plus souvent ces études concernent l'environnement de la cavité (Gargas, les Trois Frères, le Tuc d'Audoubert et d'Enlène par exemple). L'introduction d'analyses physico-chimiques à ces approches environnementales reste quant à elle encore bien peu illustrée. De telles analyses permettent pourtant d'apporter des informations sur la composition chimique des altérations et sur la présence de certaines phases cristallines, indispensable à leur caractérisation, lorsqu'elles sont mises à contribution.

I.3 Du prélèvement aux analyses non-invasives, vers une portabilité des instruments de mesure

Un tournant dans la compréhension des techniques liées à la pratique d'un art graphique paléolithique a été amorcé avec l'intégration des approches physico-chimiques aux études des grottes ornées, apportant avec lui une nouvelle démarche d'analyse permettant de dépasser les interprétations intuitives bien souvent de règle. Il s'est appuyé sur le développement et le perfectionnement des techniques analytiques, pour pousser toujours plus loin cette compréhension des pratiques artistiques de nos ancêtres, à travers l'étude d'échantillons de plus en plus petits par différentes méthodes. L'analyse de microprélèvements au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (EDX), permet ainsi de distinguer les mélanges picturaux naturels de ceux préparés par les hommes du Paléolithique, la nature de la charge ajoutée au pigment, l'utilisation de différentes recettes de préparations [Clottes J., Menu M., Walter P., 1990]. L'emploi de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse offre l'éventualité de mettre en lumière l'utilisation d'un liant organique comme agglutinant [Pepe C. *et al.*, 1991]. Des analyses chimiques par PIXE (*proton-induced x-ray emission*) donnent la possibilité de remonter jusqu'aux éléments traces, qui peuvent constituer des marqueurs géologiques, spécifiques d'une source ou d'une formation géologique de laquelle a été extraite la matière première colorante. Enfin, parmi les méthodes instrumentales pouvant être considérées de routine dans l'analyse de l'art pariétal, la diffraction de rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET) permettent d'identifier la phase cristalline de l'oxyde de fer ou de manganèse analysé [Chalmin E., Menu M., Vignaud C., 2003].

Jusqu'à récemment, cette recherche physico-chimique de l'art des cavernes s'attachait presque exclusivement à l'analyse de prélèvements, et dans certains cas, des prélèvements demeurent encore indispensables. Certaines problématiques nécessitent en effet une observation à différentes échelles des divers constituants des matières picturales, dans la recherche d'éventuelles traces de matières organiques qui témoigneraient de l'utilisation d'un liant, d'éventuelles indices d'un chauffage de la matière picturale pour obtenir une teinte spécifique. La datation des représentations, lorsqu'elle est possible, oblige également à prélever un peu de matière. Enfin, un dernier exemple concerne l'accessibilité difficile à une grotte et à ces parois ornées, rendant toute analyse chimique et structurale des matières picturales impossible à réaliser seulement avec des instruments portables.

Certaines limites inhérentes aux œuvres pariétales peuvent justifier leur prélèvement, dans le cas par exemple d'un encroutement des pigments qui empêcherait leur analyse ou encore lorsque le pigment présente une épaisseur trop faible pour pouvoir s'affranchir du signal du substrat sous-jacent qui se mêle à la mesure du pigment.

Cette pratique des prélèvements tend cependant fortement à diminuer en France, en faveur de méthodes de caractérisation, respectueuses de l'intégrité des archives archéologiques. Une renaissance s'est donc opérée, ces dernières années, portée par ces exigences liées au respect des témoignages du passé uniques et fragiles. Elle s'est nourrie des avancées technologiques, notamment celles utilisant les rayons X et les lasers, survenues dans le domaine médical et plus récemment dans celui des sciences de l'univers, pour aller plus loin dans la miniaturisation et la portabilité d'instruments de mesure non-invasifs.

Les chercheurs ont ainsi aujourd'hui à leur disposition des instruments portables combinant différentes méthodes analytiques, leur ouvrant directement sur le terrain de nouvelles perspectives d'acquisition de données pertinentes, presque équivalentes à celles acquises avec des équipements de laboratoire ; avec l'avantage de pouvoir multiplier les points et les zones d'analyses sans porter atteinte à la paroi. De telles méthodes, telle que la colorimétrie [Vouvé J. *et al.*, 2000], la spectroscopie Raman [Hernanz A. *et al.*, 2011 ; Lahlil S. *et al.*, 2012], la spectrométrie de fluorescence X (FX) [Sanoit (de) J. *et al.*, 2005 ; Beck L. *et al.*, 2012 ; Olivares M. *et al.*, 2013 ; Beck L. *et al.*, 2014a et 2014b] ou encore la diffraction de rayons X [Beck L. *et al.*, 2012, 2014a et 2014b], ont montré toute leur efficacité et leur complémentarité pour répondre aux problématiques archéologiques qui se posent à propos de l'art pariétal ; et cela avec l'énorme avantage de fournir des outils non-invasifs pour des études *in situ*.

Mais ces travaux demeurent encore peu nombreux comparés aux nombres de sites à investiguer.

I.4 Problématique

L'évolution de l'étude de l'art pariétal, dans les consciences et dans la pratique, entourée et poussée par les avancées technologiques des instruments portables, a amené ces dernières années une réelle recherche physico-chimique dédiée aux grottes ornées préhistoriques. Cette recherche s'illustre par deux approches, avec d'un côté le désir de remonter jusqu'au savoir-faire des artistes du Paléolithique et, de l'autre, la nécessité de comprendre les milieux karstiques pour pouvoir évaluer leur évolution au cours du temps dans un souci de conserver et d'exploiter les archives archéologiques qu'ils détiennent. Peu de travaux croisent cependant les données taphonomiques avec celles sur l'art pariétal en Europe [Kervazo B. *et al.*, 2010] alors qu'une étude conjointe de ces deux thématiques semble indispensable pour conduire une réflexion d'ensemble et acquérir une meilleure appréciation des interactions pigments-paroi, resituées dans leur contexte environnemental global.

Ces deux thématiques sont réunies dans le travail de recherche pluridisciplinaire actuellement engagé dans la grotte de Rouffignac. Le scénario de la mise en place de certains faciès d'altération observés dans cette cavité, reste encore mal défini et une vision claire de la relation pouvant exister entre la présence d'ornementation (gravure, tracés pigmentaires) et l'évolution taphonomique des supports doit encore être apportée, par une réflexion d'ensemble conciliant l'étude des pigments préhistoriques et des parois.

La caractérisation physico-chimique des matières picturales préhistoriques par des approches analytiques respectueuses de l'intégrité des œuvres pariétales employées directement sur le terrain, se heurte quant à elle à des difficultés de traitements des données. Parmi les méthodes d'analyse portables non-invasives et non-destructives existantes, la spectrométrie FX est peut-être l'une des méthodes analytiques la mieux adaptée à l'étude *in situ* de l'art pariétal. Cette méthode très répandue et d'une relative facilité à mettre en œuvre en milieu karstique peut être employée en routine pour l'analyse qualitative des pigments. En revanche, l'analyse quantitative des données acquises en milieu karstique est plus délicate à mettre en œuvre et se heurte, comme nous le verrons, à des difficultés découlant directement de tracés picturaux réalisés sur un support rocheux et à des conditions expérimentales pas toujours reproductibles, variant d'une mesure à l'autre. Trois grottes ornées préhistoriques ont été choisies pour traiter cette problématique de l'analyse quantitative et améliorer le traitement quantitatif des spectres de FX obtenus en milieu karstique, les grottes de Rouffignac et de Font-de-Gaume en Dordogne (France) et la grotte de La Garma située sur la corniche Cantabrique (Espagne). Ces

sites pariétaux présentent leurs propres spécificités, à commencer par la matière picturale employée par les artistes préhistoriques pour la réalisation du dispositif pariétal : utilisation exclusive d'oxyde de manganèse pour les dessins de la grotte de Rouffignac, emploi d'oxyde de manganèse et de fer pour les dessins de La Garma et les dessins et peintures mono- et polychromes de Font-de-Gaume. Ces trois sites offrent, de plus, des états de conservation différents de leur art pariétal. Tandis que les dessins de Rouffignac et de La Garma analysés paraissent s'être bien conservés au cours du temps et ne sont recouverts par aucun dépôt de surface qui viendrait perturber leur étude, les œuvres de Font-de-Gaume se sont « affadiées » au cours du temps, leurs pigments ayant été lessivés. Enfin, Rouffignac et Font-de-Gaume sont deux grottes largement visitées et aménagées en conséquence, contrairement à la grotte de La Garma qui n'est pas ouverte au public en raison d'un accès trop difficile aux zones ornées et qui ne possède qu'un aménagement très sommaire.

A travers ces trois sites aux contextes bien différents, nous verrons qu'il est nécessaire d'adapter les procédures de traitement quantitatif des données de FX et de développer des méthodologies de travail tenant compte de ces spécificités, pour au final pouvoir proposer une stratégie pour aborder au mieux une grotte et son étude.

DEUXIEME PARTIE

**UNE INSTRUMENTATION PORTABLE AU
SERVICE D'ETUDES *IN SITU* NON-INVASIVES,
LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X**

II.1 Principe physique, rappels

II.1.1 Les interactions rayons-matière

Lorsqu'un faisceau de rayons X est envoyé sur un matériau, différents types d'interaction se produisent entre les photons de ce faisceau et les électrons des atomes constitutifs du matériau. Se distinguent alors :

- la diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh dans le cas d'une source de rayons X), dont la diffraction est un cas particulier, et pour laquelle le photon diffusé a la même énergie que le photon incident.
- la diffusion inélastique (Effet Compton), pour laquelle le photon diffusé a une énergie différente du photon incident.
- l'effet photoélectrique, qui peut conduire au phénomène qui nous intéresse, la fluorescence X.

De ces différents phénomènes d'interaction résulte une diminution du nombre de photons et une modification du spectre énergétique du rayonnement X. L'ampleur de cette atténuation est essentiellement due à l'énergie du faisceau incident et au numéro atomique Z des atomes rencontrés dans le matériau. Elle correspond à une fonction exponentielle décroissante :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{(-\mu(\lambda)\rho x)} \quad (\text{II.1})$$

où μ est le coefficient d'atténuation massique à la longueur d'onde considérée,
 ρ la densité de l'échantillon.

II.1.2 L'effet photoélectrique

Lorsqu'un photon frappe un atome avec une énergie supérieure à celle qui lie ses électrons à ses couches internes, il va avec une certaine probabilité arracher un de ces électrons. Un transfert total d'énergie du photon à l'électron s'effectue alors, engendrant l'éjection de ce dernier de sa couche électronique. C'est l'effet photoélectrique. Le photoélectron est émis avec une énergie égale à l'énergie du photon moins l'énergie de liaison

de l'électron à sa couche électronique. Le trou laissé dans une des couches électroniques par l'électron éjecté rend l'atome instable et va entraîner une réorganisation interne au cours de laquelle un électron d'une couche électronique plus externe, possédant une énergie de liaison plus faible, viendra combler la lacune électronique, en libérant un rayonnement électromagnétique de haute énergie, un photon X, caractéristique de la transition électronique (Figure II.1). Différents types de transition peuvent survenir pour un même atome, émettant des photons X d'énergies différentes. Par exemple, lors d'une transition d'un électron de la couche L vers la couche K, notée $K\alpha$, un photon sera émis avec une énergie caractéristique de cette transition :

$$h\nu_{K\alpha} = E_L - E_K \quad (\text{II.2})$$

où h est la constante de Planck,

ν est la fréquence.

Si l'électron vient de la couche M, l'énergie de transition sera alors :

$$h\nu_{K\beta} = E_M - E_K \quad (\text{II.3})$$

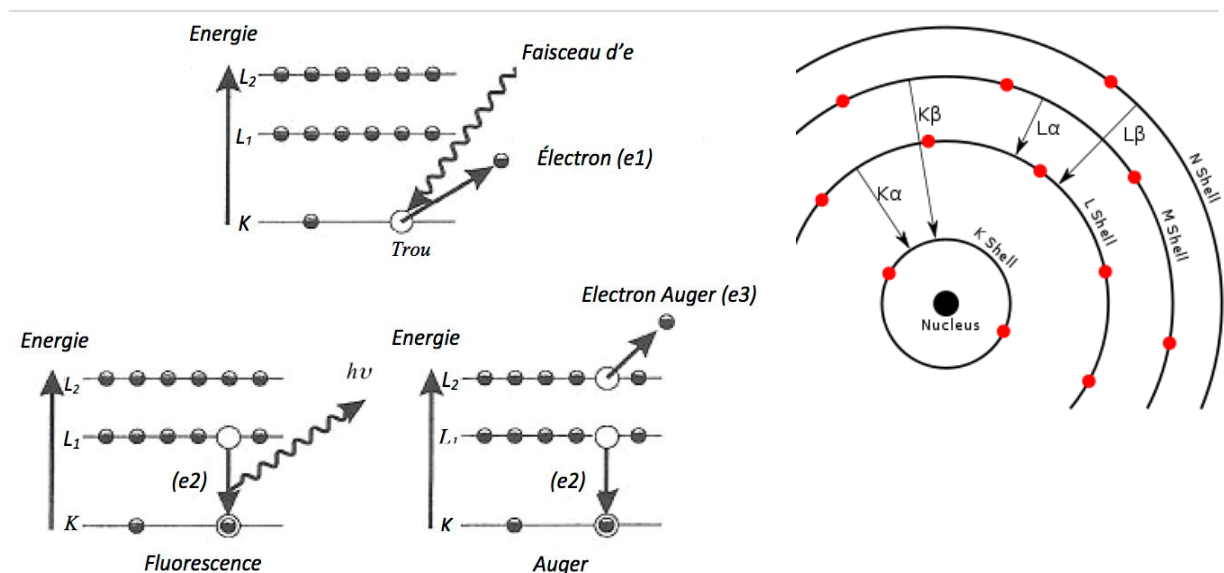


Figure II. 1 : Schématisation du principe de la fluorescence X et de l'effet Auger (a) ainsi que de la notation des raies (b)

L'énergie libérée lors du réarrangement interne ne conduit pas toujours à l'émission de fluorescence X. Elle peut également être transmise à un électron périphérique du nuage électronique qui est alors éjecté. Ce phénomène, compétitif à la fluorescence X, est désigné comme l'effet Auger. Les atomes de faible numéro atomique auront plus tendance à émettre un électron Auger tandis que, dans le cas d'atomes de numéro atomique élevé, l'émission d'un photon X sera plus probable.

La fluorescence résultant de l'excitation d'un atome par l'effet direct du faisceau incident est dite primaire. Seuls les rayons X possédant une énergie supérieure à l'énergie de la couche K pourront éjecter les électrons de cette couche et conduire à une émission de photons $K\alpha$ ou $K\beta$. Il en est de même pour les autres couches. Cette fluorescence peut à son tour interagir avec un atome de l'échantillon et jouer alors le rôle de faisceau incident, donnant lieu à une fluorescence de deuxième ordre, dite fluorescence secondaire. De la même manière ce « second » faisceau incident ne pourra exciter que les atomes dont le numéro atomique est inférieur à celui de l'atome émetteur de cette fluorescence. On peut également définir une fluorescence tertiaire, mais sa contribution est très faible face à celle des deux autres.

II.1.3 Intensité de la fluorescence

La théorie de l'émission de fluorescence X a été initialement traitée par Glocker et Schreiber en 1928 dans le cas de la fluorescence primaire [Gardner R.P. et Hawthorne A.R., 1975]. Son équation fondamentale, pour un échantillon épais (considéré de plus de 1mm), se présente sous la forme :

$$P_i = qE_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_i}} d\lambda \quad (\text{II.4})$$

où P_i est l'intensité de la fluorescence primaire,

q est le facteur de collimation,

E_i est le facteur d'excitation de l'élément i pour une radiation spectrale donnée,

C_i est la concentration massique de l'élément i ,

$\lambda_{abs,i}$ est la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption de l'élément i ,

λ_0 est la limite inférieure de la longueur d'onde du rayonnement du tube à rayons X,

$\mu_{i,\lambda}$ est le coefficient d'absorption massique de l'élément i à la longueur d'onde λ ,

$\mu_{s,\lambda}$ est le coefficient d'absorption massique de l'élément s à la longueur d'onde λ ,

μ_{s,λ_i} est le coefficient d'absorption massique de l'élément i à la longueur d'onde de fluorescence λ_i ,

I_λ est l'intensité du rayonnement primaire émis par le tube à rayons X à la longueur d'onde λ ,

A est un facteur géométrique = $\sin \psi_1 / \sin \psi_2$ avec ψ_1 et ψ_2 les angles d'incidence et d'émergence des rayonnements X primaire et secondaire.

La fluorescence secondaire a été traitée ensuite par Gillam et Heal en 1952, toujours dans le cas de matériaux épais. L'intensité de la fluorescence secondaire attribuable à l'élément j et induite par l'élément i s'écrit sous la forme suivant :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q E_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,j}} E_j C_j \mu_{i,\lambda_j} L \frac{\mu_{j,\lambda} I_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i}} d\lambda \quad (\text{II.5})$$

Elle rassemble l'ensemble des contributions de chaque raie du spectre d'émission de l'élément j sur la fluorescence de l'élément i . Dans le cas où plusieurs éléments induisent une fluorescence de l'élément i , la fluorescence secondaire totale est la somme de toutes les intensités S_{ij} , tel que :

$$S_i = \sum_j S_{ij} \quad (\text{II.6})$$

Ces équations ont été élargies plus tard aux domaines d'épaisseurs dits intermédiaire et mince. Enfin, la mise en équation de la fluorescence tertiaire, dérivée des équations précédentes, a été réalisée par Sherman en 1955 et corrigée en 1966 par Shiraiwa et Fujino [Gardner R.P. et Hawthorne A.R., 1975 ; Broll N., 1996].

II.2 Instrumentation

Le dispositif expérimental utilisé pour l'ensemble des analyses de fluorescence X en grotte, a été fabriqué au laboratoire. Basiquement, un spectromètre FX est constitué :

- d'une source (tube à rayons X) qui va produire les rayons X. Ceux-ci sont créés par le bombardement de la surface d'une anode par un faisceau d'électrons, qui sont eux-mêmes émis par une cathode chauffée par un courant, puis accélérés par une tension élevée et focalisés sur cette anode.

Deux phénomènes sont à l'origine des rayons X, s'illustrant dans le spectre d'émission par une partie continue et une partie discrète. Le spectre continu provient du freinage des électrons (ou bremsstrahlung) lorsqu'ils bombardent l'anode. Les photons produits constituent un ensemble de radiations dont l'intensité varie de façon continue avec la longueur d'onde. Celle-ci ne dépend pas du matériau mais est liée à la tension maximale à laquelle est soumis le tube. La partie discrète est constituée des raies caractéristiques des atomes constituant l'anode. Leur longueur d'onde est donc indépendante des conditions de fonctionnement du tube.

- d'un détecteur. Différents détecteurs existent. Ils peuvent être en dispersion de longueur d'onde (WDS) pour lesquels les photons sont séparés avant d'être comptés ou en dispersion d'énergie (EDS) et dans ce cas les photons sont séparés suivant leur énergie.

Dans notre cas un détecteur en dispersion d'énergie est utilisé pour collecter le signal de fluorescence X émis par l'échantillon. Son fonctionnement repose sur l'ionisation, par les photons de fluorescence, d'un matériau isolant ou semi-conducteur séparant deux électrodes. Il en résulte la création d'un nuage de paires électron-trous qui permettent le passage d'un courant électrique. Le matériau devient momentanément conducteur. Le nombre de paires est proportionnel à l'énergie du photon incident, qui est elle-même proportionnelle à l'amplitude de la tension délivrée. Un analyseur multicanaux va ensuite permettre de séparer les impulsions en fonction de leur amplitude.

Dans notre cas, le dispositif utilisé est composé : d'une source de rayonnement MOXTEK, à anode de palladium, munie d'un collimateur qui va permettre de focaliser le faisceau pour atteindre un diamètre d'environ 1mm² ; d'un détecteur SDD (*Silicon Drift Detector*) dont la résolution en énergie est de 140 eV (FWHM à 5,9 keV) ; d'un multicanal MCA 8000A de

chez Amptek. La source et le détecteur sont montés sur des translations, elles-mêmes fixées sur un pied photographique. Le détecteur est orthogonal à l'échantillon tandis que la source est disposée à 45° par rapport au détecteur (Figure II.2). La position du point d'analyse est repérée par deux lasers qui s'y croisent et qui permettent de garder une distance fixe entre l'appareil et l'échantillon et donc une épaisseur d'air constante. Cette distance est de cinq millimètres.

La détection des éléments à l'air libre (sans flux d'hélium) n'est possible qu'à partir de l'aluminium. Quant à une quantification des éléments, elle n'est envisageable qu'à partir du phosphore ; l'atténuation des éléments légers, au-dessous du phosphore, par l'air étant trop importante.

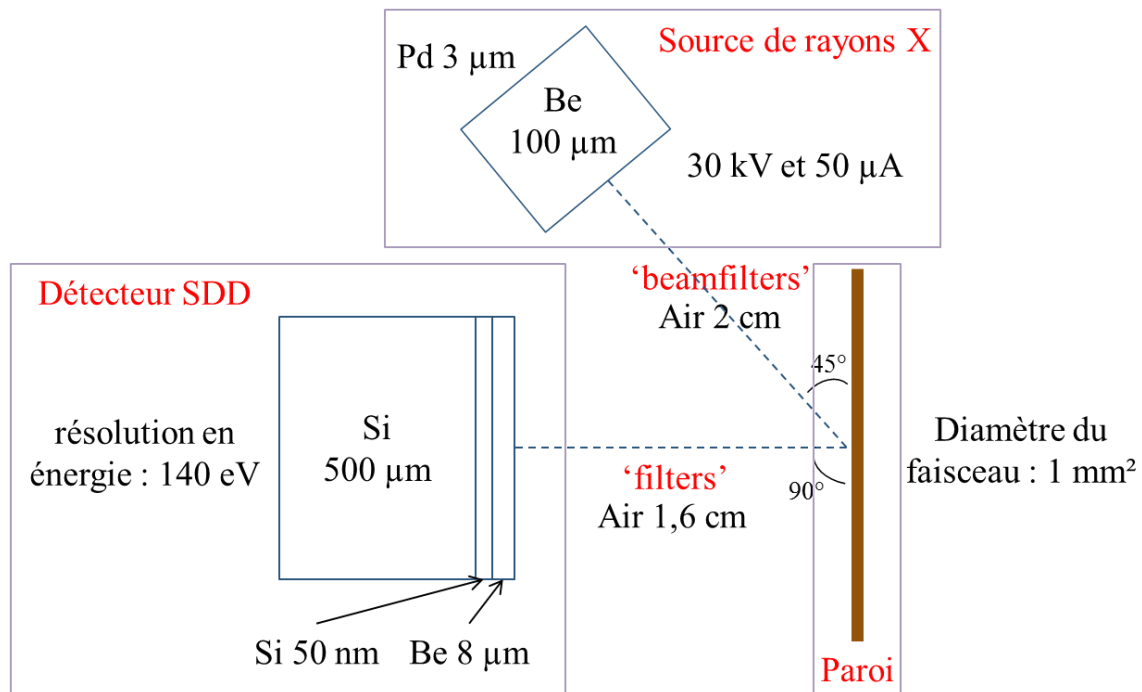


Figure II. 2 : Schéma du dispositif expérimental de FX et modélisation des filtres sur le trajet du faisceau.

L'analyse d'un tracé pariétal se découpe en deux étapes. Dans un premier temps l'instrument est placé face à la zone à analyser de façon à ce que les deux lasers se superposent (Figure II.3). Il est important pour une analyse quantitative de respecter la géométrie de l'expérience pour chacun des points de mesure. Le détecteur doit donc rester orthogonal à la zone analysée. Les translations qui soutiennent la source et le détecteur (tête de l'appareil) permettent un positionnement vertical et horizontal précis, ainsi que l'inclinaison souhaitée de cette tête.

L'acquisition du spectre de FX se fait ensuite pendant 5 minutes après ouverture de l'obturateur du tube de rayons X.

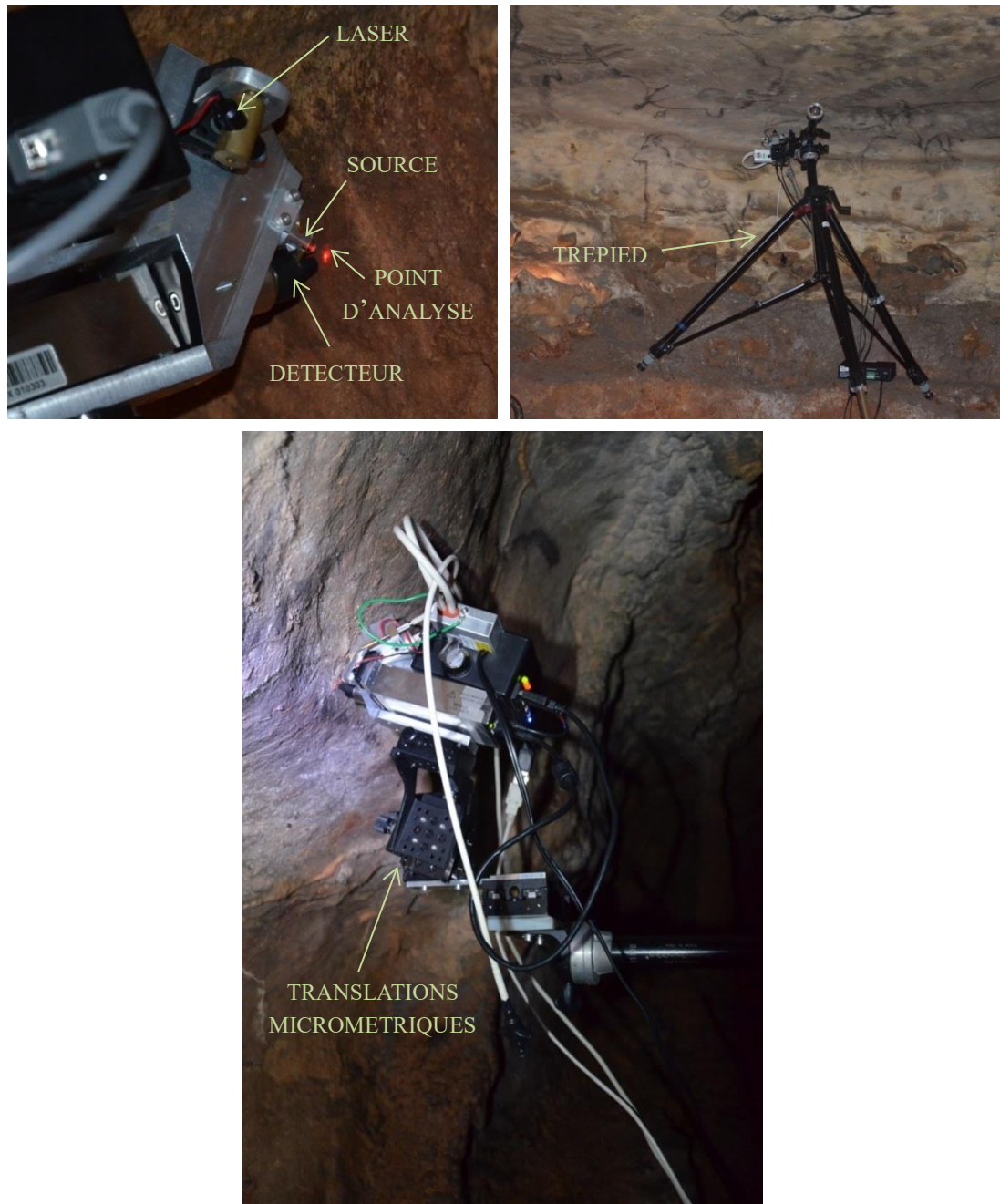


Figure II. 3 : Disposition expérimental disposé en grotte (© Gay M./LAMS).

II.3 Du qualitatif au quantitatif

II.3.1 L'analyse qualitative

L'analyse qualitative est l'identification des éléments chimiques présents au sein du matériau analysé à partir du spectre de fluorescence X acquis. Leur identification repose sur le principe que l'énergie d'un photon de fluorescence est caractéristique de l'atome qui l'émet lors de sa désexcitation. La position des raies en énergie informe donc sur la nature des éléments présents.

Le spectre peut présenter toutefois des superpositions de raies d'éléments différents. Il est nécessaire alors de considérer l'ensemble des raies caractéristiques de l'élément dans le spectre pour affirmer ou non sa présence. D'autres pics parasites sont à considérer : les pics de diffraction, les pics d'empilements ou les pics somme. Les pics de diffusion Compton contribuent également au spectre et peuvent être quant à eux utilisés comme facteur de correction pour l'analyse quantitative, permettant de corriger des effets d'absorption de la matrice [Gruffat J., 1996 ; Markowicz A., 2011]. Enfin, des pics d'échappement s'observent dans le spectre. Ils sont dus à l'interaction de photons d'énergie E avec les atomes du détecteur, lui arrachant un électron de la couche K et provoquant par fluorescence l'émission de photons, d'énergie diminuée $E-E_k$. Deux énergies de photons incidents seront alors détectées. Au niveau du spectre, cela se traduit par le pic du photon accompagné d'un pic d'échappement de plus faible intensité, centré sur $E-E_k$.

II.3.2 Vers une analyse quantitative

II.3.2.1 Principe de l'analyse quantitative

Le traitement quantitatif de données acquises par fluorescence X repose sur la conversion de l'intensité d'une raie caractéristique d'un élément donné en sa concentration. La conversion de l'un à l'autre n'est pas proportionnelle, comme l'ont montré les équations précédentes (cf. éq. II.4 et II.5) ; le taux de photons reçus dépendant de nombreux facteurs liés au matériau analysé (à la forme sous laquelle il se présente, à son épaisseur, s'il a été préalablement préparé), à l'instrumentation (géométrie du spectromètre, flux et distribution spectrale de la source de rayons X, taille du faisceau, nature du détecteur), enfin à la masse ou fraction massique de l'élément que l'on souhaite quantifier, suivant que l'on a affaire à une

couche mince ou à un matériau plus épais, et à la composition de la matrice. Ce dernier point est d'autant plus important que la mesure des rayons X caractéristiques de l'élément que l'on cherche à quantifier dépend fortement de l'influence qu'ont les autres éléments chimiques constitutifs de l'échantillon sur lui [Jenkins R. *et al.*, 1995 ; Mantler M., 2006].

II.3.2.2 Les effets de matrice

Cette influence de la composition chimique de la matrice se manifeste sous la forme d'absorption et d'effets d'excitation mutuelle (fluorescence secondaire ou surexcitation) intervenant au sein de la matière au passage d'un rayonnement d'excitation ; c'est l'effet de matrice. En effet, les émissions de fluorescence X peuvent être primaires lorsque celles-ci résultent directement de l'effet du rayonnement incident sur l'élément considéré. Elles sont généralement émises par les atomes de la surface de l'échantillon. Pour des atomes situés plus en profondeur, ces émissions peuvent conduire à de la fluorescence secondaire, voir tertiaire, (si elles sont assez énergétiques) quant à leur tour elles viennent exciter d'autres éléments de l'échantillon. Les rayonnements traversant la matière et qui proviennent à la fois du faisceau incident et des émissions de fluorescence secondaires, sont soumis aux phénomènes d'absorption et de diffusion régissant les interactions entre rayons X et matière, et sont de fait atténués sur leur parcours. Cette atténuation est liée au coefficient d'absorption massique du milieu, qui est lui-même déterminé par les coefficients de tous les éléments présents dans l'échantillon. L'intensité nette de la raie qui atteint le détecteur en fluorescence X est donc dépendante de la concentration de l'élément à l'origine de cette raie caractéristique mais aussi de la concentration et du coefficient d'absorption massique de tous les autres éléments constituant la matrice analysée. Ces effets de matrice sont considérés comme l'une des principales difficultés à la quantification [Gardner R.P. *et al.*, 1975 ; Skoog D. A. *et al.*, 2003 ; Markowicz A., 2011].

D'autres facteurs participant à ces effets de matrice sont énumérés par Markowicz. Il s'agit de facteurs liés à une non-préparation des matériaux analysés et auxquels sont soumises les analyses *in situ*. Les effets de matrice résultent dans ce cas-là de la taille des particules au sein des matériaux, des irrégularités de surface des matériaux géologiques et archéologiques, de leur composition minéralogique (taille, distribution et position des cristaux) et de leur teneur en eau.

II.3.2.3 Les méthodes de quantification

Le développement instrumental des appareils de FX et l'intérêt grandissant pour cette méthode relativement simple à mettre en œuvre et qui a élargi ces dernières années son domaine d'application, a engendré un besoin de méthodes de corrections fiables et efficaces qui élimineraient, (du moins diminueraient) les effets de matrices, principaux obstacles à la quantification [Arai T., 2006].

Différentes méthodes d'analyse quantitative, empiriques et théoriques, ont ainsi été mises au point. Les méthodes théoriques sont basées sur des modèles mathématiques et permettent de prédire l'excitation des atomes et les processus de relaxation qui s'ensuivent, tout en tenant compte des effets de matrice (absorption, surexcitation). Une alternative à ces méthodes théoriques est l'utilisation de méthodes empiriques, fondées quant à elles sur des descriptions mathématiques simples de la relation existant entre le nombre de photons comptés et la concentration recherchée [Mantler M., 2006].

Un concept de coefficient d'influence est adopté dans les deux cas pour décrire cette relation entre taux de comptage et concentration, d'une manière qui permet de tenir compte de l'effet direct qu'à la matrice sur le taux de comptage de l'élément considéré. Le principe général de cette méthode est basé sur une relation linéaire, affectée et rendue non-linéaire par les effets de matrice, à laquelle est apportée une correction adéquate pour lui redonner sa linéarité. Ces coefficients d'influence peuvent être empiriques ou théoriques suivant la méthode employée pour les déterminer. Dans le premier cas, un nombre assez important de standards devra être mesuré ; dans le second, la méthode des paramètres fondamentaux sera employée en sus [Mantler M., 2006].

Enfin, des méthodes Monte Carlo sont de plus en plus utilisées. Pouvant être assimilées à la méthode des paramètres fondamentaux, elles sont basées sur une description statistique des interactions plutôt que sur un système d'équation déterministe [Mantler M., 2006].

II.3.2.4 Evolution des méthodes quantitatives

La première approche empirique qui a tenté de corriger l'influence de chacun des éléments de la matrice sur l'élément à quantifier, en introduisant un facteur de correction dans l'algorithme reliant l'intensité des photons mesurés et la concentration de l'élément considéré, remonte à l'année 1954. Ce facteur correctif, qui n'est autre que l'introduction du concept de coefficient d'influence, est inséré dans l'algorithme comme une valeur qui lorsqu'elle est multipliée à la concentration d'un élément de la matrice, permet de quantifier l'effet de

matrice imputable à cet élément. Différents auteurs ont contribué dès cette année-là à faire avancer cette approche en améliorant ce premier algorithme de correction (Sherman, Beattie et Brissey). Nous retiendrons l'algorithme proposé par Lachance et Traill en 1966, découlant directement des précédents et qui se présente sous la forme suivante :

$$C_i = R_i (1 + \sum \alpha_{ij} C_j) = C_{i,apparent} (1 + \text{terme correctif}) \quad (\text{II.7})$$

où i est un élément donné,

C_i est la concentration de l'élément i dans l'échantillon,

R_i est l'intensité de fluorescence relative de l'élément i par rapport à son intensité dans un échantillon i pur,

α_{ij} est le coefficient d'influence de l'élément j sur l'élément i .

avec un coefficient d'influence défini de la manière suivant :

$$\alpha_{ij} = \frac{\mu_j^* - \mu_i^*}{\mu_i^*}$$

où μ^* est la section efficace d'absorption totale qui permet de prendre en compte la géométrie du spectromètre.

Cet algorithme de correction n'est cependant utilisable que pour une source monochromatique et ne prend en compte que les effets d'absorption.

En parallèle, dès 1968, Criss et Birks proposent une méthode des paramètres fondamentaux, qui prend ses fondements dans les approches empiriques, en y ajoutant toutefois un algorithme itératif qui permet d'inverser le problème. En effet, les algorithmes empiriques, tel que celui de Lachance-Traill, donnent l'intensité de l'élément i en fonction de sa concentration [Broll N., 1996 ; Despujols J., 2000 ; Markowicz A., 2011].

La méthode des paramètres fondamentaux procède donc par itérations successives, avec :

1. un premier calcul de la concentration, en supposant une relation de proportionnalité entre les intensités relatives et les concentrations, sous la forme $C_i^1 = R_i$;
2. un calcul des intensités R_i^1 à partir des concentrations C_i^1 ;

3. par interpolation une nouvelle estimation plus précise des concentrations C_i^2 ;
4. ...
- 2m-1 le calcul des C_i^m à partir des concentrations C_i^{m-1} et des intensités R_i^{m-1} ;
et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il y ait convergence des résultats.

L'application de cette méthode ne nécessite la mesure que d'un seul standard pour une calibration du système avant les analyses.

L'introduction de cette approche théorique a permis une avancée dans les méthodes de correction empirique, et inversement, avec une imbrication parfois des deux. Le but visé étant d'adapter l'ensemble des approches aussi bien aux sources monochromatiques qu'aux sources polychromatiques, avec un rendu le plus exact possible des phénomènes à la fois d'absorption et de fluorescence secondaire et tertiaire. Les coefficients interéléments ne furent plus calculés uniquement de façon empirique mais aussi théoriquement [Rousseau R. M., 1993], et pour chacune des catégories une détermination des coefficients à partir de systèmes binaires (deux éléments), ou au moyen de régressions linéaires multiples utilisant des standards multiéléments.

Dans le second cas et pour une détermination seulement empirique des coefficients, cette approche est limitée par la nécessité d'employer un grand nombre de standards, au moins deux fois supérieurs au nombre d'éléments à analyser plus un [Rousseau R. M., 1993] – ce nombre de standard augmentant donc avec le nombre d'éléments présents à mesurer – et qui soient, de par leur composition chimique, aussi proches que possible des échantillons analysés. D'après Rousseau, l'utilisation d'une telle approche peut être avantageuse dans quelques cas. Ces coefficients sont calculés seulement une fois pour un ensemble de matériaux de référence et peuvent convenir lorsqu'il est impossible d'éliminer des effets de matrice résultant de la taille des particules, de la minéralogie du matériau ou encore de la rugosité de surface. De plus, une telle approche est également adaptée aux cas où une préparation des échantillons est quasi impossible ou lorsque l'on a affaire à un matériau non homogène ou qui contient des éléments non détectables ; une normalisation à cent pourcent n'étant pas nécessaire [Rousseau R. M., 1993, Markowicz A., 2011]. Rousseau préconise toutefois la détermination des coefficients d'influence de manière théorique, à partir de la méthode des paramètres fondamentaux. Broll souligne quant à lui un « recours de manière quelque peu désespérée, aux coefficients empiriques dont on peut penser qu'ils servent

éventuellement l'analyse, mais certainement pas à faire progresser la maîtrise du problème » [Broll N, 1996].

La mise en calcul complexe des algorithmes tenant compte des phénomènes de fluorescence secondaire et tertiaire fut limitée par des logiciels peu adaptés qui rendaient les calculs bien longs. Il fallut attendre les années 1980 pour pouvoir exploiter pleinement ces recherches à l'aide de logiciels possédant une puissance suffisante de calcul et offrant des algorithmes d'optimisation.

Les méthodes Monte Carlo sont connues depuis longtemps et elles sont à l'heure actuelle de plus en plus utilisées. Leur avantage principal est de pouvoir prédire la réponse spectrale des spectromètres de FX, en tenant compte de l'ensemble des phénomènes physiques intervenant lors de la trajectoire complexe d'un photon dans la matière et qui ne sont pas modélisés par la méthode des paramètres fondamentaux. Il est ainsi possible entre autres de modéliser les faisceaux incidents divergents, les effets de surexcitation entre différentes couches du matériau, les matériaux non homogènes ou encore les matériaux présentant des surfaces irrégulières [Schoonjans T. *et al.*, 2013].

Ces méthodes peuvent également être utilisées pour optimiser la géométrie d'un spectromètre avant sa construction ou estimer sa capacité analytique [Vincze et al., 1993].

II.4 Des logiciels pour l'analyse qualitative et quantitative : PyMca et XMI-MSIM

Deux logiciels développés à l'ESRF, l'*European Synchrotron Radiation Facility* de Grenoble, et dont le code source est en libre accès, ont été utilisés pour le traitement de nos données acquises par FX : le logiciel PyMca qui offre un traitement des spectres à la fois qualitatif et quantitatif, et qui intègre dans sa dernière version des simulations Monte Carlo ; le logiciel XMI-MSIM qui est dédié entièrement à l'aspect quantitatif à travers les méthodes Monte Carlo. Tous deux présentent des tutoriaux détaillés permettant une prise en main assez simple et rapide.

II.4.1 Le logiciel PyMca

Le logiciel PyMca est un outil qui a été développé, dans sa première version, pour traiter des données acquises uniquement avec un rayonnement synchrotron monochromatique ; on le doit à Armando Solé [Solé V.A. *et al.*, 2007]. Ce logiciel fait, depuis, l'objet d'améliorations permanentes, ayant été adapté par exemple aux sources polychromatiques (modélisées comme un ensemble d'énergies discrètes) des spectromètres FX largement utilisés en laboratoire et sur le terrain. Il a été enrichi dernièrement par un module de simulations Monte Carlo dont le code a été développé par Tom Schoonjans et qui offre un complément nécessaire aux lacunes observées dans la méthode de quantification des paramètres fondamentaux ; celle-ci introduirait en effet un certain nombre de simplifications [Schoonjans T. *et al.*, 2013]. Ce module permet surtout de tenir compte des phénomènes de fluorescence secondaire et tertiaire.

II.4.1.1 Quantification par la méthode des paramètres fondamentaux

Ce logiciel permet, outre l'identification des différents éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé, leur quantification basée sur la méthode des paramètres fondamentaux et qui s'appuie sur un algorithme que l'on peut retrouver dans Solé V.A. *et al.*, 2007. Cet algorithme permet de calculer le taux de comptage A du groupe de raies caractéristiques d'un élément donné, sous la forme qui suit :

$$A = I_0 C \frac{\Omega}{4\pi} \sum_j R_j \quad (\text{II.8})$$

où, I_0 est l'intensité du faisceau incident,

C est la fraction massique de l'élément considéré,

$\frac{\Omega}{4\pi}$ est l'angle solide de détection,

R_j est le rapport d'intensité relative des raies, corrigé par les effets de matrice et le durcissement du faisceau incident.

La détermination de la concentration des différents éléments constitutifs de la matrice peut être réalisée de deux façons : une première qui nécessite de renseigner les paramètres fondamentaux de l'expérience, à savoir le flux de photons, la surface active du détecteur, la distance entre celui-ci et l'échantillon ainsi que le temps d'acquisition ; la seconde, utilisée dans le cas où l'un des paramètres fondamentaux n'est pas connu, et qui calcule alors des concentrations relatives en définissant comme référence interne l'un des éléments de la matrice. Ce calcul des concentrations peut se faire de façon itérative, avec une première estimation de la composition de la matrice qui sera ajustée ensuite.

Toutefois, l'utilisation de cet algorithme pour une quantification correcte nécessite de définir précisément les différents paramètres inhérents à la fois au spectromètre employé, à l'échantillon analysé et à la géométrie de l'expérience.

II.4.1.2 Configuration du logiciel

L'ensemble des paramètres requis pour une bonne définition de l'expérience et une quantification fiable peuvent être retrouvés dans De Viguerie L., 2009 et Schoonjans T. *et al.*, 2013. De manière succincte, les paramètres suivant doivent être définis :

- Pour la source, sa nature (tube en transmission ou en réflexion), sa tension, la composition et l'épaisseur de son anode, les angles d'incidence des électrons et de sortie des rayons X par rapport à la surface de l'anode, la distance source-échantillon.
- Pour le détecteur, sa résolution en énergie, sa surface active, et la distance détecteur-échantillon.

- L'ensemble des éléments rencontrés par les rayons X et pouvant les atténuer, telle que l'épaisseur de la fenêtre de sortie de la source ou celle de la fenêtre du détecteur, l'atmosphère.
- Une description de la composition de la matrice, en précisant la fraction massique de chacun des éléments chimiques présents au sein de l'échantillon ou au sein des différentes couches le constituant (si le travail se fait en mode multicouches), la densité et l'épaisseur de l'échantillon ou de chacune des couches.

L'ensemble de ces renseignements fournis les paramètres de configuration du logiciel et ne sont définis qu'une seule fois pour un spectromètre donné. Dans notre cas, ils ont été déterminés et testés méticuleusement par Laurence de Viguerie et Adrian Duran Benito [Viguerie L. *et al.*, 2009].

Le logiciel PyMca nous a permis un traitement de nos données de FX acquises en grottes de façon qualitative et semi-quantitative. Dans le cas d'une des grottes pourtant, il s'est avéré peu approprié – nous y reviendrons dans le dernier paragraphe de cette partie. Un deuxième logiciel a donc été choisi pour pousser plus loin le traitement, le logiciel XMI-MSIM.

II.4.2 Le logiciel XMI-MSIM

XMI-MSIM est un outil basé sur la méthode de simulations Monte Carlo pour prédire la réponse spectrale d'un spectromètre de fluorescence X en dispersion d'énergie (FX-EDX) lors d'interactions photons-matière [Schoonjans T. *et al.*, 2012]. Il y est d'ailleurs entièrement dédié, contrairement à d'autres codes Monte Carlo qui simulent plus généralement des interactions particules-matière, tels que MCNP, Geant4 ou PENELOPE pour les plus courants. Cet outil est un ensemble de logiciels développé par Tom Schoonjans et qui prend ses fondements dans le travail de Vincze L. *et al.*, 1995.

II.4.2.1 Principe général

Le code à la base de XMI-MSIM suppose tout d'abord un matériau constitué d'une ou plusieurs couches de composition homogène, empilées parallèlement les unes sur les autres. Ce code va alors simuler le devenir de photons, pris individuellement, depuis le moment où ils entrent en collision avec l'échantillon, avec une direction et une énergie données, jusqu'au

moment où ils sont soit absorbés par un atome du matériau, soit où ils émergent et sont potentiellement détectés par l'appareil de mesure. Leur trajectoire tout au long de ce parcours est modélisée comme une succession de marches droites de longueur S , dont la direction de propagation est définie par deux angles, l'angle d'inclinaison θ_i et l'azimut ϕ_i .

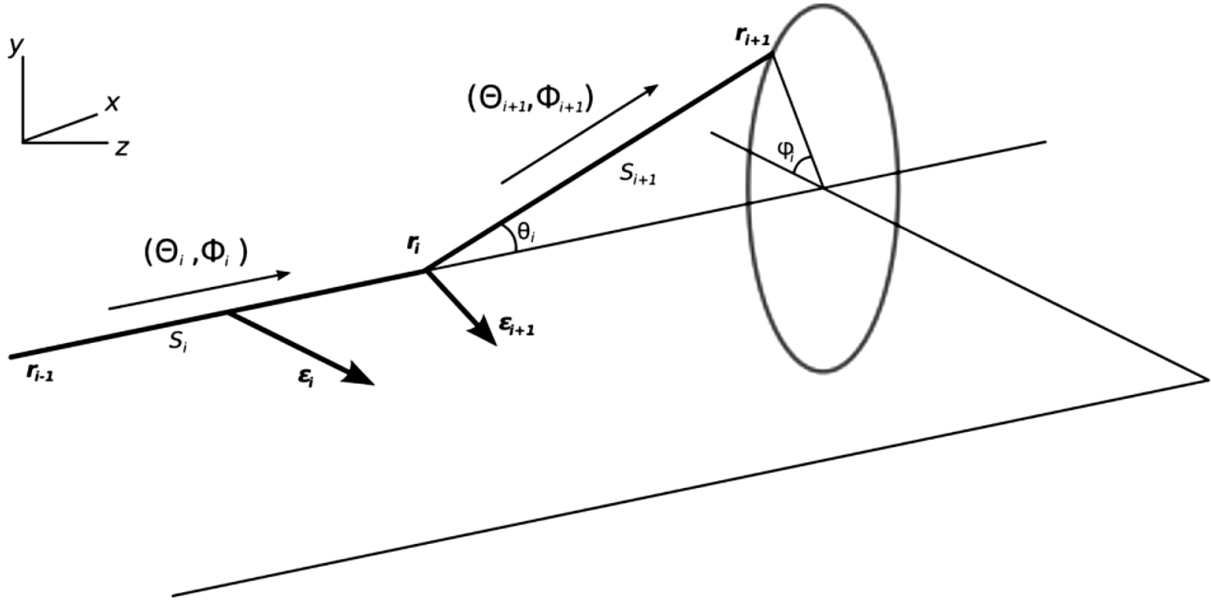


Figure II. 4 : Schématisation de marches successives du photon lors de son trajet dans la matière. S_i est la distance entre deux interactions successives aux points r_{i-1} et r_i ; son orientation est donnée par les angles θ_i et ϕ_i . Source : [Schoonjans T. *et al.*, 2012].

La Figure II.4, tirée de Schoonjans T. *et al.*, 2012, permet de visualiser ces marches et les notations adoptées. A la fin de chaque marche, de coordonnées $r_i = (x_i, y_i, z_i)$, une interaction entre le photon et un atome de numéro atomique Z va se produire et conduira avec une certaine probabilité soit à une diffusion élastique (Rayleigh), soit à une diffusion inélastique (Compton), soit à un effet photoélectrique. De cette interaction du photon avec un atome découlera un changement de direction de la marche du photon, dont la nouvelle orientation sera déterminée dans le système de coordonnées rattaché au photon dévié. Ainsi, si celui-ci n'est pas absorbé au point r_i (ce qui terminerait sa trajectoire) et s'il se trouve toujours à l'intérieur du matériau, l'orientation du segment suivant, du point r_i au point r_{i+1} et d'angles θ_{i+1} et ϕ_{i+1} , sera alors calculée à partir de la matrice de rotation suivante :

$$\begin{bmatrix} \sin \theta_{i+1} \cos \phi_{i+1} \\ \sin \theta_{i+1} \sin \phi_{i+1} \\ \cos \theta_{i+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta_i \cos \phi_i & -\sin \phi_i & \sin \theta_i \cos \phi_i \\ \cos \theta_i \sin \phi_i & \cos \phi_i & \sin \theta_i \sin \phi_i \\ -\sin \theta_i & 0 & \cos \theta_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \theta_i \cos \phi_i \\ \sin \theta_i \sin \phi_i \\ \cos \theta_i \end{bmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Le photon au prochain point d'interaction aura donc pour nouvelles coordonnées :

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i + S_{i+1} \sin \theta_{i+1} \cos \phi_{i+1} \\ y_{i+1} &= y_i + S_{i+1} \sin \theta_{i+1} \sin \phi_{i+1} \\ z_{i+1} &= z_i + S_{i+1} \cos \theta_{i+1} \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

La distance S entre deux interactions consécutives, le type d'interaction et le type d'atome concerné par cet événement sont choisis de façon aléatoire. La valeur de cette variable aléatoire, $0 \leq R < 1$, est générée en utilisant une fonction de distribution cumulative inverse. Ainsi,

- lors du calcul de la longueur d'une marche, qui suit une distribution exponentielle rendant compte des effets d'atténuation subis par le photon lors de sa rencontre avec les différents atomes des couches du matériau, et qui prend en compte l'énergie de ce photon, la probabilité qu'une interaction ait lieu à la distance S entre le photon et la matière, est donnée par la fonction de distribution cumulative suivant :

$$F(S) = 1 - \exp(-\rho\mu S) \quad (\text{II.11})$$

où ρ est la densité du matériau traversé,

μ est le coefficient d'absorption.

Prendre $F^{-1}(R)$, la cumulative inverse de cette fonction appliquée à une variable R , permet de choisir aléatoirement la valeur de S . Dans le cas d'un système complexe de multicouches, si

$$R \leq \prod_{i=1}^{m-1} \exp(-\mu_i \rho_i S_{max}^i) (1 - \exp(-\mu_m \rho_m S_{max}^m)) \quad (\text{II.12})$$

alors le photon va interagir avec un atome et S sera calculé suivant l'équation II.13 :

$$S = \frac{\ln\left(\frac{1-R}{\prod_{i=1}^{m-1} \exp(-\mu_i \rho_i S_{max}^i)}\right)}{\mu_m \rho_m} + \sum_{i=1}^{m-1} S_{max}^i \quad (\text{II.13})$$

- considérant une couche i constituée de n_i atomes de numéro atomique Z_j^i , de fraction massique w_j^i , une interaction avec le k -ième atome Z_{jk}^i est choisi aléatoirement suivant l'équation suivante :

$$\sum_{l=1}^k w_l^i m_l^i \leq R < \sum_{l=1}^{k+1} w_l^i m_l^i \quad (\text{II.14})$$

avec

$$m_l^i = \frac{\mu_l^i}{\sum_{m=1}^{n_i} w_m^i \mu_m^i}$$

- la probabilité pour qu'un des trois phénomènes d'interaction se produise, diffusion élastique, diffusion inélastique ou effet photoélectrique, est reliée à leur sections efficaces, notées respectivement $\sigma_{R,Z}$, $\sigma_{C,Z}$ et τ_Z , par :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq R < \frac{\tau_Z}{\mu_Z} \\ \frac{\tau_Z}{\mu_Z} \leq R < \frac{\tau_Z + \sigma_{R,Z}}{\mu_Z} \\ \frac{\tau_Z + \sigma_{R,Z}}{\mu_Z} \leq R < 1 \end{array} \right. \quad (\text{II.15})$$

où μ_Z est le coefficient d'absorption de l'atome de numéro atomique Z .

Dans le cas où le photon quitte l'échantillon et que la direction de sa trajectoire lui permet d'être intercepté par le détecteur (et sans percussion avec le collimateur du détecteur), le programme le stockera dans le canal approprié, dans la mémoire d'un analyseur multicanaux virtuel.

Le résultat d'une simulation va finalement prendre en compte les différentes atténuations introduites par la source et le détecteur, ainsi que les artéfacts liés aux limites physiques du détecteur et de son électronique (pics d'échappement ou empilements) et qui se répercutent dans le spectre.

Le logiciel offre différentes options qui permettent, si voulu, de simuler les couches électroniques M , de prendre en compte les effets d'empilements ou encore les effets cascades.

II.4.2.2 Configuration

Comme pour le logiciel PyMca, une utilisation de XMI-MSIM pour des simulations fiables passe par une définition précise du spectromètre FX employé, l'échantillon analysé et la géométrie de l'expérience.

Les paramètres de configuration relatifs au spectromètre (source et détecteur) ont déjà été définis dans PyMca et peuvent être réutilisés dans XMI-MSIM. La géométrie de l'expérience n'est plus quant à elle définie dans un plan mais se construit dans un espace à trois dimensions autour des coordonnées cartésiennes (x,y,z) telle que montrées sur la Figure II.5. Dans cet espace doivent être définis : les coordonnées du vecteur \vec{n}_{sample} , normal aux couches de l'échantillon ; la position de la fenêtre du détecteur, les coordonnées du vecteur $\vec{n}_{\text{detector}}$, normal à sa fenêtre. La distance entre la source et la première couche de référence de notre échantillon doit également être précisée, ainsi que la surface active du détecteur, la hauteur et le diamètre de son collimateur, la taille de la fente de la source et sa distance à l'échantillon. L'échantillon se présente sous forme d'une ou plusieurs couches parallèles. Chacune d'entre elles est définie par sa composition (les oxydes composant la couche et leur fraction massique exprimée en %), son épaisseur et sa densité.

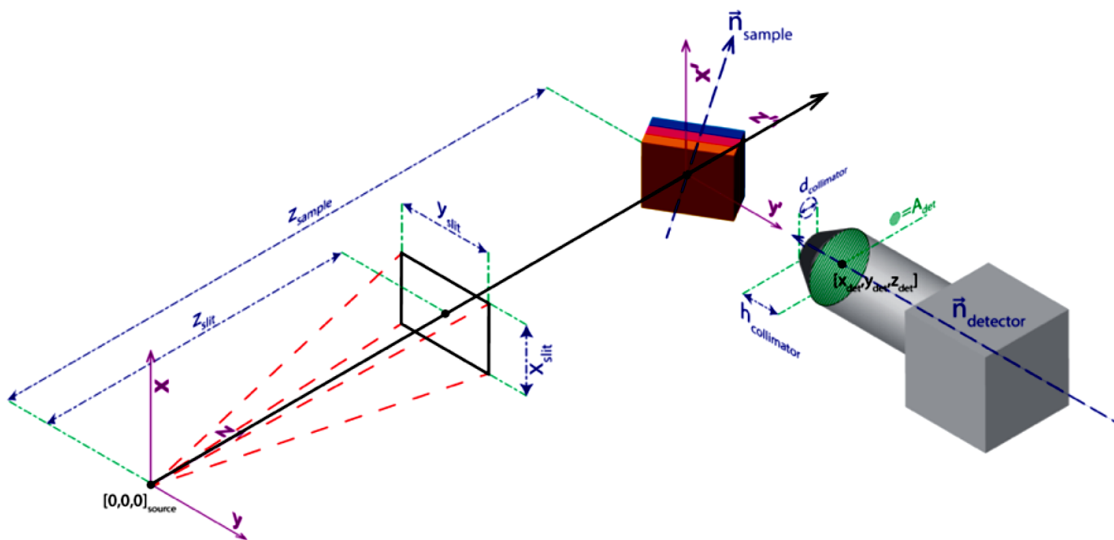


Figure II. 5 : Schéma de la géométrie de l'expérience. Source : [Schoonjans T., 2015].

Le temps de calcul d'une simulation peut être long et doit donc être optimisé. Ce temps est proportionnel au nombre de photons que l'on décide de simuler par ligne discrète (énergie discrète) et par intervalle continu (énergie continue) et au nombre d'interactions maximum

par trajectoire, sachant que la contribution des interactions décroît rapidement pour des ordres élevés.

II.4.2.3 Simulation dans XMI-MSIM

Les simulations dans XMI-MSIM se déroulent de la manière suivante : une première composition de chacune des couches est définie ; les concentrations de chacun des éléments chimiques seront ensuite ajustées de façon itérative jusqu'à ce que le spectre simulé converge vers le spectre expérimental. Cette itération n'est par contre pas encore automatisée et doit être faite par l'utilisateur.

La première simulation effectuée avec le logiciel XMI-MSIM a été celle d'un standard, *Corning Archeological Reference Glasses* [Vicenzi E.P. *et al.*, 2002], qui nous a permis d'ajuster ou de corriger certains paramètres de configuration du logiciel par la comparaison directe entre le spectre expérimental et le spectre simulé. De légères modifications ont ainsi été apportées quant à la modélisation du tube de rayons X et se sont deux paramètres propres à l'instrument qui ont été ajustés : l'épaisseur de l'anode et l'épaisseur de la fenêtre de la source (Figure II.6).

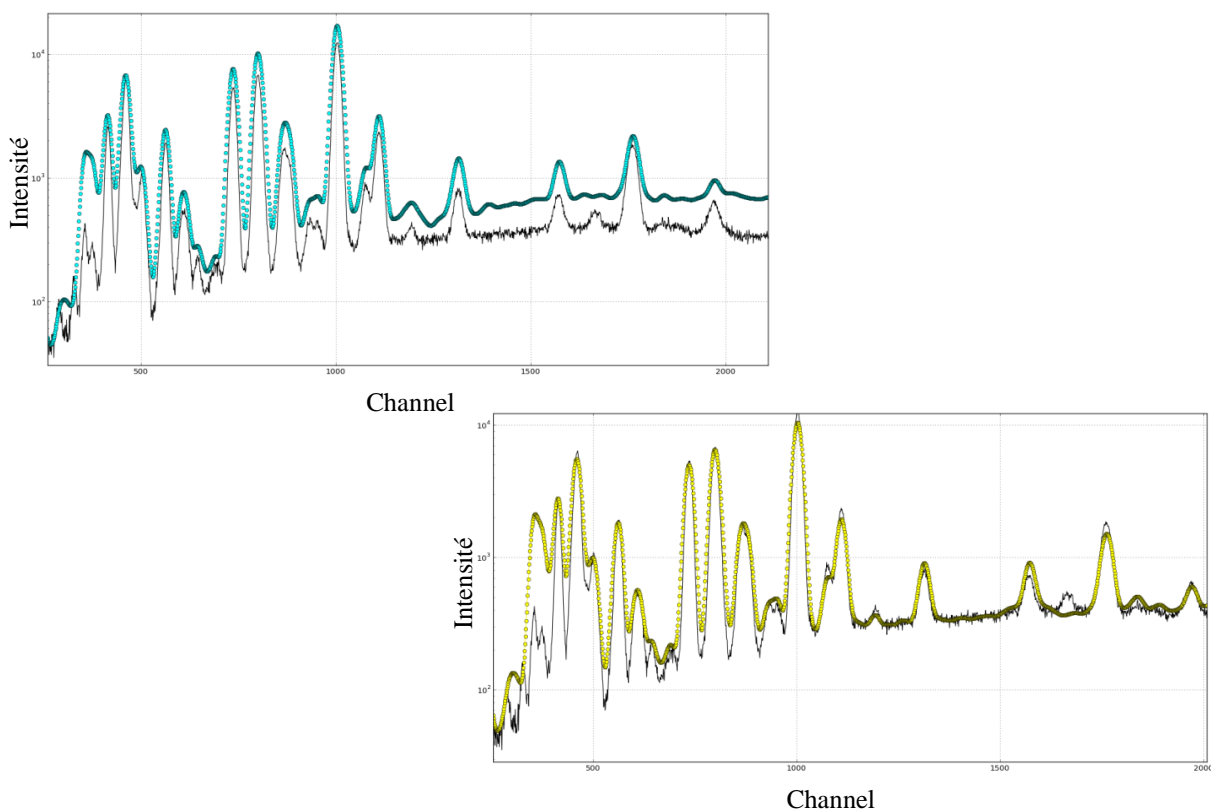


Figure II. 6 : Simulations d'un standard avec ajustements des paramètres de la source : épaisseur de l'anode et de la fenêtre de la source.

II.4.3 Application de ces logiciels à l'analyse de l'art pariétal, les limites

Le traitement de nos données a souligné différentes difficultés propres à l'analyse d'un art réalisé sur des parois rocheuses.

Notre échantillon étudié peut être défini en deux couches : une première correspondant à notre couche picturale et une seconde à la paroi. Dans le cas d'un tracé pariétal, la quantification des concentrations des éléments chimiques propres à notre pigment est délicate. Cela est dû à un tracé pariétal très peu épais à certains endroits que le rayonnement incident traverse pour pénétrer dans la paroi sous-jacente, et au fait qu'il ne couvre pas uniformément le substrat (Figure II.7). Une contribution forte de la paroi est donc toujours visible dans le signal du pigment.



Figure II. 7 : Tracés pariétaux de la grotte de La Garma (© Gay M./LAMS).

Une soustraction du signal de la paroi ne semble pas non plus correcte dans notre cas. En effet, l'intensité de la fluorescence X recueillie en support calcaire n'étant pas comparable d'un point de mesure à l'autre. Ces conditions expérimentales spécifiques au milieu entraînent ainsi une variation de la géométrie de l'expérience en chacun des points analysés ; variation qui est incontrôlable et qui se répercute de façon significative et inquantifiable dans la mesure des intensités.

Le logiciel PyMca a permis une semi-quantification de nos données, dont la procédure a été adaptée aux cas traités. Une procédure simple a été conduite pour la grotte de Rouffignac,

pour laquelle les pigments noirs de composition chimique suffisamment distincte de celle de la paroi, ont permis de définir le pigment à partir de trois oxydes et de boucler leur concentration à cent pourcent, offrant ainsi la possibilité de négliger des paramètres expérimentaux liés directement à la mesure en grotte, notamment la valeur du flux de photons, et qui varient d'un point d'analyse à l'autre sans pouvoir être contrôlé.

Dans le cas de la grotte de La Garma, le traitement des données a été abordé différemment, du fait de l'analyse, pour l'essentiel, de matières picturales rouges dont la composition chimique est similaire à celle de la paroi. Le choix a donc été pris d'une semi-quantification par rapport au calcium, pour que la contribution de la paroi sous-jacente, mesurée à travers la couche picturale, reste la même d'un point de mesure à l'autre pour une juste comparaison des œuvres étudiées.

Le traitement des données acquises à Font-de-Gaume a été quant à lui radicalement différent, faisant intervenir des simulations Monte Carlo réalisées avec le logiciel XMI-MSIM. La raison en est que l'« affadissement » observée des œuvres de Font-de-Gaume rendait l'approche employée à La Garma inappropriée. De plus, les mélanges pigmentaires qui y ont été étudiés sont en majorité rouges, excluant un traitement semi-quantitatif similaire à celui employé à Rouffignac. Un modèle en trois couches a donc été créé dans XMI-MSIM. De l'extérieur vers l'intérieur et du détecteur vers notre matériau, nous avons une couche d'air dont l'épaisseur représente la distance entre le détecteur et la couche picturale, la couche picturale et notre paroi d'épaisseur infinie. Ces couches ont été définies par leur composition chimique normalisée à 100%, leur densité et leur épaisseur. De façon à avoir une première base de travail, les concentrations des éléments présents dans la paroi ont été déterminées avec le logiciel PyMca. Une première estimation grossière des concentrations de la couche picturale a aussi été réalisée sous PyMca, en soustrayant la contribution de la paroi. En jouant sur la concentration de chacun des éléments chimiques du pigment, nous avons réussi, simulation après simulation, à faire correspondre notre spectre simulé à l'expérimental.

Une définition de plusieurs couches superposées aurait été également possible avec le logiciel PyMca, qui offre un mode multicouche. Cependant, les éléments chimiques présents dans différentes couches – tel le fer qui compose à la fois le pigment et la paroi – ne sont pas pris en compte lors de la quantification. Cette contrainte limite son utilisation, l'excluant dans notre cas.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE CAS EN CANTABRIE : LA GROTTTE ORNEE DE LA GARMA

La Garma est avant tout une colline, s'élevant sur une hauteur de cent quatre-vingt mètres, et qui se situe dans la localité d'Omoño, sur la commune de Ribamontán al Monte (Figure III.1). Elle concentre en son sein une extraordinaire densité d'unités archéologiques qui viennent illustrer toutes les étapes de l'occupation humaine connues dans cette région. Ce sont à l'heure actuelle onze sites de ce complexe archéologique qui font l'objet d'études poussées : dix grottes, La Garma A, La Garma B, la Galerie Intermédiaire, la Galerie Inférieure, La Garma C, La Garma D, El Truchiro, El Mar, Peredo et El Valladar ; ainsi qu'un site en plein air, Castro del Alto de La Garma. Ils couvrent à eux tous des périodes allant du Paléolithique inférieur au Moyen-Âge [Arias P. *et al.*, 2000]. Du fait de son importance archéologique, la colline de La Garma fut classée « zone archéologique » en 1998 et se voit ainsi protégée « *au maximum des possibilités que permet la législation espagnole sur le Patrimoine Historique* » [Ontañón R. 2003 ; Arias P. *et al.*, 2011]. Et en 2008, l'UNESCO l'inscrit au Patrimoine mondial de l'humanité, au même titre que seize autres grottes du Nord de l'Espagne, sous la désignation de « *la grotte Altamira et l'art rupestre paléolithique du Nord de l'Espagne* ».



Figure III. 1 : Photographie de la colline de La Garma (© Ontañón R. /Groupe de recherche de La Garma).

III.1 Présentation générale

III.1.1 Contexte géologique

Le système karstique de La Garma se creuse dans une roche calcaire du Crétacé supérieur (Albien moyen et Bédoulien inférieur), en un réseau complexe et très développé comprenant les cavités de La Garma A, La Garma B, la Galerie Intermédiaire, la Galerie Inférieure, La Garma C, La Garma D et la grotte d'El Truchiro. A ce réseau se rajoutent d'autres plus modestes qui ne semblent pas être y connectés (les grottes d'El Mar, de Peredo et d'El Valladar). Le réseau principal, concentré dans la partie sud de la colline, se structure en plusieurs galeries situées à différents niveaux qui sont reliés pour certains par des gouffres profonds (Figure III.2). Sept sont actuellement connus. Les deux seuls niveaux présentant un art rupestre, et sur lesquels nous nous pencherons par la suite, sont la Galerie Intermédiaire et la Galerie Inférieure situées respectivement à soixante-dix et quatre-vingt mètres au-dessus du niveau de la mer [Ontañón R. 2003 ; Arias P., Ontañón R., 2012].

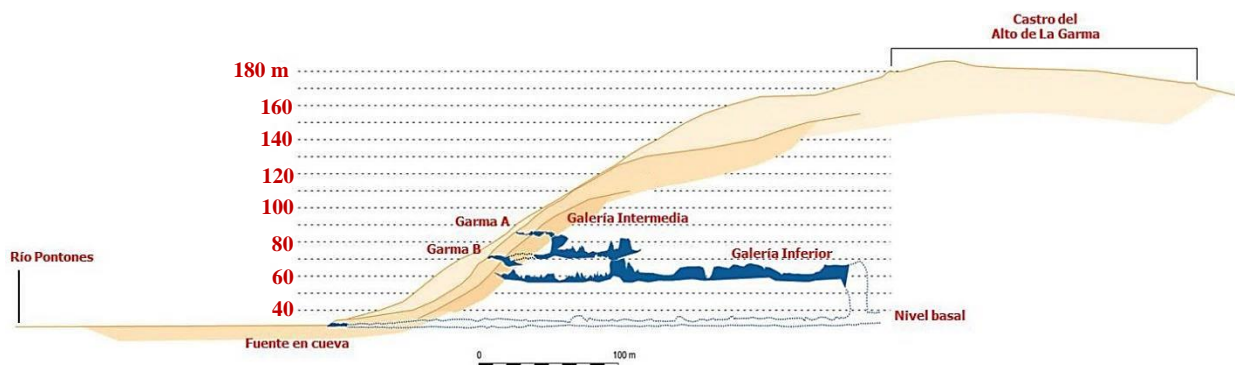


Figure III. 2 : Schéma du complexe archéologique de La Garma (© Groupe de recherche de La Garma).

Isolées toutes les deux car ne présentant aucun passage directe vers l'extérieur, leur accès est difficile et se fait par l'unique entrée de ce système s'ouvrant au niveau de La Garma A. La Galerie Intermédiaire se développe sur le même niveau que La Garma B d'où elle prenait son entrée, mais n'y est plus reliée, séparée maintenant par une formation stalagmitique sur une quinzaine de mètres. L'entrée d'origine de la Galerie Inférieure a quant à elle été obstruée par des éboulis naturels vers la fin du Pléistocène [Ontañón R. 2003]. Pour atteindre cette dernière, il faut donc parcourir les cavités de La Garma A et de la Galerie Intermédiaire sur

une centaine de mètres, et descendre en sus deux gouffres (le premier de sept mètres et le second de treize mètres).

Cette Galerie Inférieure est la plus exceptionnelle de par son importante aire d'occupation Magdalénienne restée intacte et associée à une forte densité de peintures et de gravures. Elle s'étend presque linéairement sur trois cents mètres. D'une manière générale, elle peut être vue comme une large galerie, à hautes voûtes pouvant atteindre plus de quinze mètres de haut par endroit et qui sont le résultat d'effondrements d'étages supérieurs se révélant sous forme de corniches ou de plateformes latérales (Figure III.3). La progression n'y est cependant pas aisée. Jalonnée sur toute sa longueur par de nombreuses infractuosités, encombrée par des blocs d'effondrement, son sol est occupé par de nombreux vestiges fragiles qui rendent l'avancée difficile.

III.1.2 Contexte historique

Certains gisements de ce complexe archéologique de La Garma sont connus depuis le début du XXe siècle. C'est le cas des grottes d'El Mar et d'El Truchiro qui furent découvertes en 1903. La Garma A et La Garma B ne furent localisées pour leur part que récemment, en 1991. Leurs fouilles, conduites par Pablo Arias et Roberto Ontañón, s'intégraient à un programme d'étude intitulé « *Les origines des sociétés agricoles dans la région cantabrique* » et soutenu par le *Programa de Promoción General del Conocimiento de la Dirección General de Investigación Científica y Técnica* espagnole [Arias P. *et al.*, 1996]. Et elles amenèrent, le 2 Novembre 1995, la fameuse découverte de la Galerie Inférieure. En effet, profitant des fouilles menées à La Garma A et La Garma B, deux spéléologues, José Manuel Ayllón et Mariano Luis Serna, explorèrent les niveaux inférieurs pour en étudier la topographie et firent cette découverte exceptionnelle d'un art pariétal riche et de sols d'occupation remarquablement conservés ; devenant les inventeurs de la Galerie Inférieure.

L'envergure de cette découverte engendra en 1996 la création d'un programme de recherche commun réunissant le Groupe de Préhistoire de l'Université de Cantabrie et le gouvernement de cette région autonome. Leur travail permis de découvrir par la suite d'autres gisements archéologiques encore inconnus : La Garma C, La Garma D, Peredo, El Valladar et Castro del Alto de La Garma.

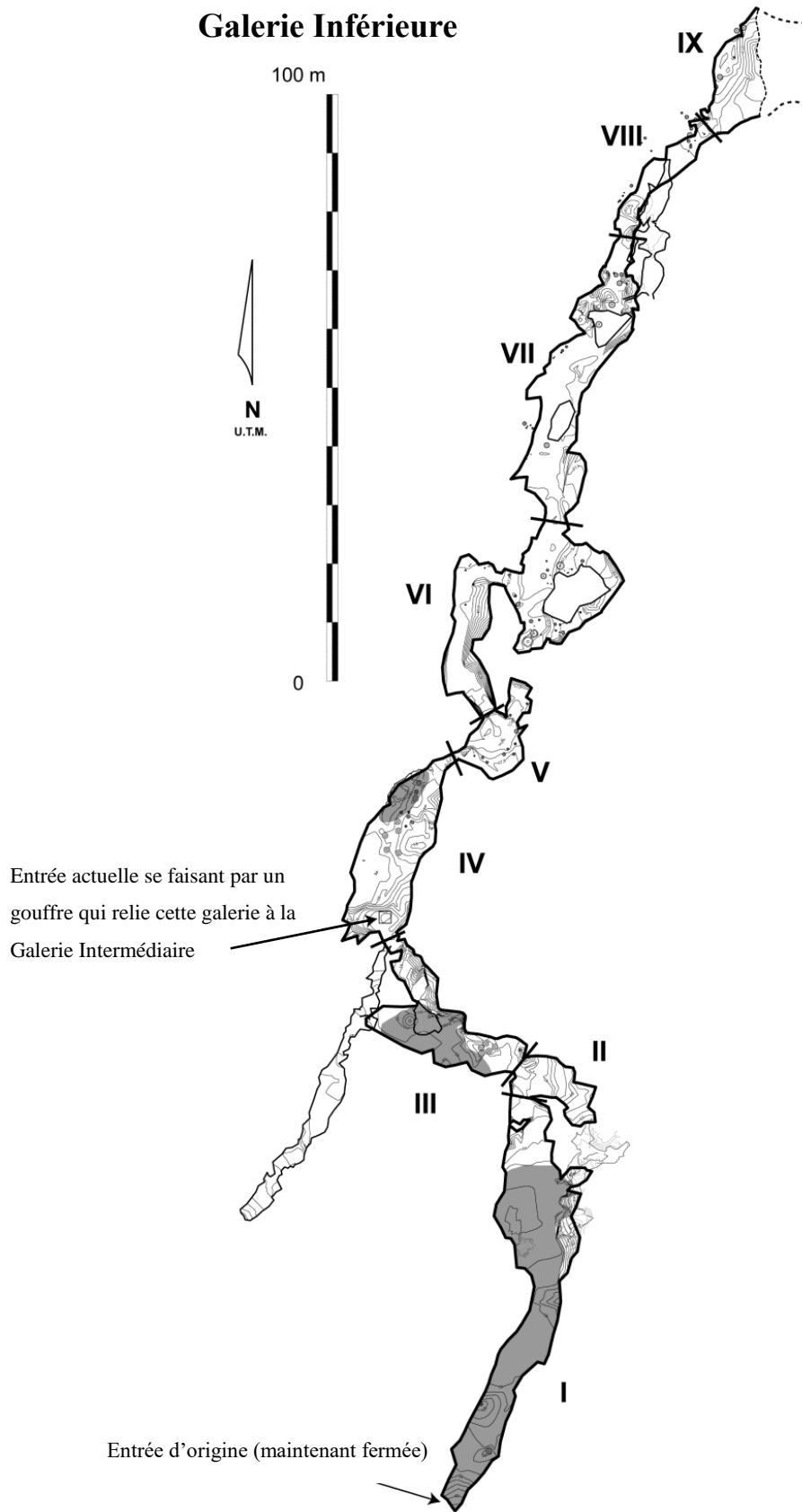


Figure III. 3 : Plan de la Galerie Inférieure, sur lequel sont indiqués les gisements d'occupation (zones grisées) (© Groupe de recherche de La Garma).

III.1.3 Présentation de l'art pariétal de La Garma

Peu des documents parus sur le complexe de La Garma concernent réellement son art pariétal. Ils sont pour l'essentiel tournés vers les résultats des fouilles archéologiques et l'approche dédiée à l'étude et à la conservation des sols et des structures d'occupation de la cavité.

III.1.3.1 Les sujets

Le dispositif pariétal de La Garma compte environ cinq cents représentations graphiques. Un thème animalier diversifié le compose, avec chevaux, bisons, aurochs, mégacéros. A côté, un masque de bison le complète ainsi que des mains négatives et une expression graphique abstraite s'illustrant par des signes complexes, des séries de doubles tracés et de pointillés.

III.1.3.2 Sa répartition

Ce dispositif pariétal se répartit principalement en quatre grands secteurs dans la Galerie Inférieure : le vestibule d'entrée (zone I), une salle quelques mètres au-delà de l'entrée (zone III), la galerie qui relie la cheminée verticale d'accès et l'intérieur de la cavité (zone IV) et la galerie du fond (zone VI à IX).

Au niveau du vestibule d'entrée, peintures et gravures ornent les deux parois de représentations animales et de signes divers (signes quadrangulaires, ponctuations). Différentes phases de réalisation s'y superposeraient à certains endroits, à l'exemple d'un cheval noir dont les traits sont venus recouvrir un reste de peinture rouge. Le deuxième ensemble se développe dans une vaste salle avec plusieurs annexes et niches. Il est moins riche que le premier mais se remarque par une biche rouge, peinte d'un seul et large trait, similaire à celles relevées dans plusieurs grottes cantabriques. Le troisième secteur se développe à partir du pied du gouffre qui permet d'accéder à cette galerie avec un premier panneau rassemblant cinq représentations animales rouges, et sur lequel nous reviendrons par la suite car il rentre dans notre étude de l'art pariétal de la grotte. Proche de ce panneau, un dessin de bison prend vie dans la forme de la roche et sa tête rappelle les « masques » de type Castillo-Altamira [Arias P. *et al.*, 1996]. Un peu plus loin encore, une petite salle présente un plafond très bas orné de dessins rouges qui se développe aussi sur la paroi du fond. De nombreuses ponctuations y sont visibles, un signe quadrangulaire en forme de grille, un signe

rectangulaire allongé et formé de lignes parallèles, deux bisons et une main négative. Le dernier secteur principal orné de la cavité se développe de la zone VI jusqu'au fond de la grotte en plusieurs sous-ensembles. On y trouve de nombreuses taches et traits, regroupés ou isolés. La présence de trois ensembles de mains négatives est aussi à souligner.

III.1.3.3 Chronologie

L'art pariétal de La Garma s'étendrait sur une échelle chronologique de plus de quinze mille ans, dans laquelle trois phases de réalisation peuvent être distinguées. Cette distinction est faite par comparaison stylistique avec d'autres sites datés [Arias P. *et al.*, 1996].

La plus ancienne correspondrait au début du Paléolithique supérieur, se rapprochant des grottes Fuente del Sálín (Cantabrie, Espagne) et Cosquer (Bouches-du-Rhône, France). Cette phase comprend les mains négatives, des traits rouges et des taches. La deuxième phase de décoration serait attribuable au Gravettien et/ou au Solutrén; ses peintures rouges présentant des similitudes avec celles des sites de La Pasiega A (Cantabrie, Espagne), Covalanas (Cantabrie, Espagne) et Arenaza (Pays-Basque, Espagne). A ces représentations animales peintes, s'ajoutent des signes quadrangulaires et quelques gravures. Enfin la troisième, dominée par la peinture noire et la gravure, daterait du Magdalénien ; son bison noir et ses chevaux situés sur les parois du vestibule d'entrée et dans la galerie terminale rappelant à la fois La Pasiega C et El Castillo (Cantabrie, Espagne), et la grotte Ekain (Pays-Basque, Espagne).

III.1.4 Contexte archéologique et sa chronologie

Les fouilles des différentes unités archéologiques formant le complexe de La Garma ont fait ressortir un impressionnant ensemble de témoignages qui couvrent à eux tous une très large échelle chronologique (Figure III.4).

Les périodes allant du Paléolithique au Moyen-Âge y sont ainsi représentées, avec en premier lieu une longue séquence stratigraphique de quatre mètres de profondeur, réalisée devant l'entrée de La Garma A, et qui a délivré des vestiges de toutes les périodes observées à La Garma – Paléolithique inférieur ; Paléolithique supérieur avec de l'Aurignacien, du Gravettien, du Solutrén et du Magdalénien ; Mésolithique ; Néolithique ; Chalcolithique ; Âge du bronze ; ainsi que quelques vestiges en surface appartenant à la période médiévale

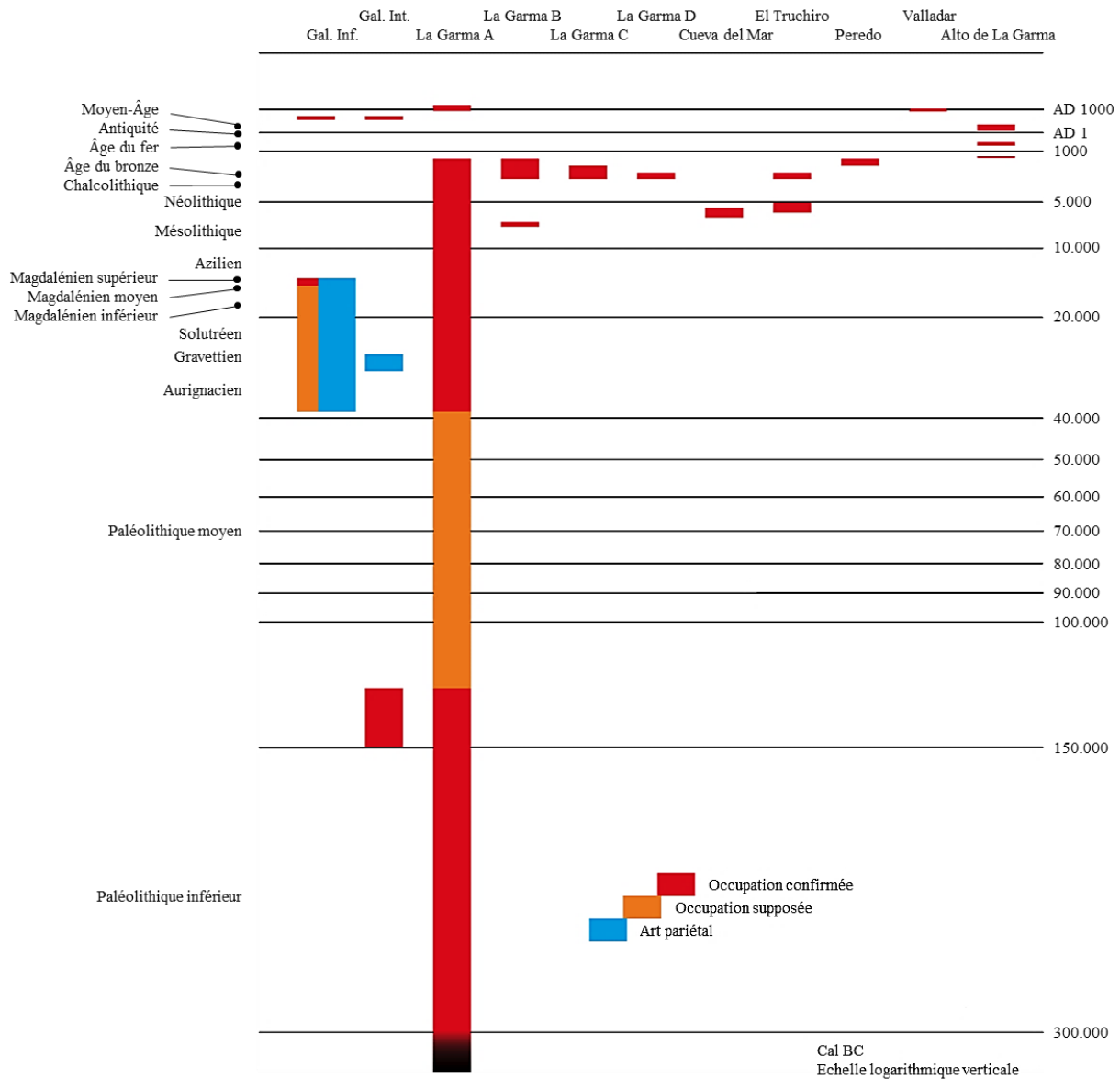


Figure III. 4 : Schéma synthétisant les périodes chronologiques des différentes unités archéologiques du complexe de La Garma (© Groupe de recherche de La Garma).

[Arias P., 2000 et 2012]. Cette cavité témoigne donc d'une présence humaine à La Garma dès le Paléolithique Inférieur.

La deuxième cavité de ce complexe attestant de ces visites anciennes est la Galerie Intermédiaire, qui offre en plus quelques peintures pariétales du début du Paléolithique supérieur, ainsi que, pour une période bien plus récente, des foyers datant du début du Moyen-Âge.

La Galerie Inférieure présente aussi un art pariétal, mais bien plus riche qui s'étale sur l'ensemble du Paléolithique supérieur. Son occupation n'est attestée par contre que pour le Magdalénien, avec au sol une quantité très importante de témoignages d'occupation. Le

dispositif pariétal de cette cavité est donc, pour une partie, contemporain aux vestiges d'habitation, mais a commencé à être mis en place longtemps avant. Trois zones principales d'occupation sont à noter. La première correspond à l'ancien vestibule de la cavité (zone I). D'environ soixante-dix mètres de long sur sept mètres de large, cette grande salle offre un sol d'habitat dans un état de conservation remarquable. « *Des milliards d'ossements, d'outils en silex, en os et bois de cerf (avec 4 bâtons percés et des côtes ornées, des sagaies, des poinçons et des spatules), des coquillages et d'autres restes d'activité humaine jonchent le sol sur un espace d'environ 500 m²* » [Ontañón R., 2003]. La deuxième zone d'occupation (zone III) est une salle plus petite, de forme elliptique. Située à quatre-vingt-dix mètres de l'ancienne entrée, elle présente une longueur d'environ quinze mètres sur huit mètres de large. Au sol, ce sont des centaines de vestiges techniques, dont un grand nombre sont les témoins d'un intense travail de l'os, ainsi que des restes de faune. Enfin la dernière zone (zone IV), la plus profonde, à presque cent trente mètres de l'entrée, s'ouvre sur le côté gauche en une petite salle d'environ quarante mètres carrés où le plafond bas ne dépasse pas un mètre cinquante. Le sol d'habitat occupe tout cet espace et offre de nouveau « des milliards de débris d'activité humaine », un reste de parure et des objets d'art mobilier remarquables de par leur facture (Figure III.5). L'art pariétal dans ces trois zones décrites est relié à des témoins directs de l'activité artistique des hommes du Paléolithique, sous la forme de gouttes, de taches et de « palettes » qui témoignent de la préparation de la matière picturale.

Les autres gisements archéologiques du complexe de La Garma concernent des échelles de temps plus récentes et ont livrés des vestiges le plus souvent retrouvés en contexte funéraire. Dans la grotte del Truchiro, ont ainsi été mis au jour des vestiges du Mésolithique et du Chalcolithique, ainsi qu'une des rares tombes retrouvées remontant à l'époque mésolithique [Álvarez-fernández E. *et al.*, 2013]. Les cavités de La Garma C et La Garma D ont livrées toutes deux des dépôts funéraires appartenant au Chalcolithique. De même pour La Garma B auxquels viennent s'ajouter des vestiges de l'Âge du Bronze. Concernant les autres sites de cette colline, non reliés au réseau principal, les sondages réalisés ont permis de mettre au jour, pour la grotte del Mar un niveau Mésolithique, pour celle de Peredo, des sépultures datant de l'Âge du bronze et pour celle del Valladar, des vestiges médiévaux.

Enfin, au sommet de cette colline, ont été retrouvées les fortifications d'un ancien château, el Castro del Alto de La Garma datant du VII^{ème} siècle BC.



Figure III. 5 : Sol d'occupation, zone IV de la Galerie Inférieure (© Ontañón R. /Groupe de recherche de La Garma).

III.2 Historique des recherches physico-chimiques menées dans les cavités ornées de La Garma

Les premières études physico-chimiques de la matière picturale employée par les artistes paléolithiques de La Garma sont récentes et visaient à esquisser une première cartographie de la répartition spatiale et temporelle de son décor [Arias P. *et al.*, 2011].

Une telle cartographie physico-chimique repose sur différents questionnements, quant au mode de préparation de la matière picturale (présence potentielle d'un liant et/ou de charge minérale), à son mode d'application et à la relation éventuelle de la composition chimique de la matière picturale avec celui-ci, ainsi qu'à de possibles rapprochements physico-chimiques entre figures qui viendraient soutenir des relations stylistiques et temporelles déjà établies entre les représentations.

Pour ce faire, une sélection judicieuse de cinquante-six échantillons a été faite de façon à ce qu'ils fournissent une vision globale la plus juste possible des matières picturales utilisées par les artistes paléolithiques à La Garma. Les échantillons sont donc représentatifs de l'ensemble des couleurs observées dans la Galerie Inférieure et la Galerie Intermédiaire (noir, rouge, jaune et violet) et illustrent l'ornementation d'un maximum de zones de la grotte. Ils correspondent également à différentes périodes supposées à leur exécution. Chaque prélèvement a été réalisé de sorte qu'il soit représentatif de la figure sur laquelle il a été prélevé.

Dans le détail, c'est onze échantillons noirs, trente-sept rouges, cinq jaunes, deux marrons et un violet qui ont fait l'objet, en 2011, d'observation morphologique et d'analyse chimique effectuées au microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (MEB-EDX). Sur ces cinquante-six prélèvements, quatorze n'ont pas fourni de résultats interprétables. En parallèle, trois autres échantillons ont été prélevés pour une recherche de liant organique par chromatographie en phase gazeuse (CPG) mais n'ont donné aucun résultat.

Il a été observé au MEB-EDX, pour la couleur noir, deux types. L'un est attribuable à du noir de carbone présent sous deux formes, suie pour la peinture et charbon de bois pour les tracés. L'autre est de l'oxyde de manganèse sans impureté et notamment sans baryum, pour lequel deux sortes ont été distinguées en fonction de la morphologie de leur structure. Le premier prend la forme de plaquettes d'environ 0,5 μm de diamètre et il s'agirait de todorokite, le

second de paillettes de quelques dixièmes de μm en amas de plus de 10 μm , assimilé à de la pyrolusite.

Concernant la couleur rouge, trois types principaux ont été identifiés suivant leur morphologie et la taille de leurs cristaux, et notés Hp0,3, Hb0,1 et Hp5. L'hématite Hp0,3 se présente sous forme d'amas d'aspect argileux constitués de plaquettes de tailles allant de 0,3 à 0,5 μm . L'hématite Hb0,1 est formée de billes dont le diamètre varie entre 0,1 et 0,2 μm . Enfin l'hématite Hp5 est constituée de plaquettes de 1 à 5 μm . Quelques cas ne rentrant pas dans ces trois catégories ont été relevés : une hématite en billes de 0,5 μm de diamètre (Hb0,5), une ocre, une terre d'ombre (mélange naturel entre de l'hématite Hp0,3 et de l'oxyde de manganèse) et un mélange entre de l'hématite Hb0,1 et la terre d'ombre.

Les deux dernières couleurs, le jaune et le violet, correspondent quant à elles à des associations naturelles d'aluminosilicate avec un oxyde de fer qui est pour le jaune de la goethite et pour le violet de l'hématite liée à du manganèse en faible quantité.

Leur distribution dans la grotte n'est pas arbitraire mais elles se répartissent de façon particulière dans les salles, suggérant l'utilisation de pots de peinture distincts, spécifiques d'opérations artistiques différentes. Cela est particulièrement observé dans le cas de la matière picturale rouge pour laquelle, suivant sa structure morphologique, sa localisation varie.

III.3 Les recherches actuelles

III.3.1 Problématique

Des questions subsistent concernant les relations qu'entretiennent les représentations les unes avec les autres ; relations spatiales, stylistiques et temporelles. Est-il toutefois possible par des analyses élémentaires *in situ* et non-invasives de la matière picturale, de remonter à ces informations et de saisir l'organisation générale de l'ornementation de la cavité ? Derrière ces questions se glisse une problématique analytique et méthodologique. Les méthodes d'analyse *in situ* peuvent-elles supplanter les analyses de prélèvements en laboratoire et se suffisent-elles à elles-mêmes ?

Pour répondre à ces questionnements, de premières analyses de différents panneaux de la grotte ont été réalisés avec un spectromètre FX portable.

III.3.2 Composition de notre corpus

Au total, ce sont trois secteurs qui ont été étudiés de façon non-invasive par FX portable. Deux secteurs situés dans la Galerie Inférieure, les zones IV et VIII, ainsi qu'un troisième au niveau de la Galerie Intermédiaire. Ils sont localisés sur le plan ci-après (Figure III.6), sur lequel ont été également reportés les zones et les prélèvements de la précédente étude physico-chimique [Arias P. *et al.*, 2011].

Au niveau de la Galerie Intermédiaire, deux colonnes stalagmitiques colorées d'un aplat de matière picturale rouge ont été analysées. Les représentations figuratives étudiées appartiennent quant à elles à la Galerie Inférieure. Un premier panneau situé sur la gauche de la zone IV offre à nos yeux un petit bestiaire composé de cinq animaux dessinés en rouge. C'est l'un des panneaux bien connu de la grotte qui juxtapose d'un côté un aurochs et un mégacéros, aux cornes en perspective frontale se mêlant l'un à l'autre, complétés sur leur droite par deux quadrupèdes et un cheval. Ces deux quadrupèdes sont positionnés l'un en-dessous de l'autre et le plus bas des deux se mêle au cheval. A quelques mètres plus loin, toujours sur la gauche, a été analysé un « masque » appartenant à un bison peint et dont la composition faciale s'approprie la forme de la roche. Le rouge qui pour l'essentiel le compose est très estompé, et seul le contour de l'œil est dessiné en noir. Un peu avant la zone V, sur la paroi gauche, le dessin d'un animal acéphale indéterminé, de couleur noir, a également été

sélectionné, ainsi que des taches de couleurs rouges situées au-dessous de celui-ci. Enfin, localisé bien plus profondément dans la cavité, la zone VIII offre un panneau rassemblant des mains négatives rouges et jaunes, et pour lequel une main négative jaune a été analysée.

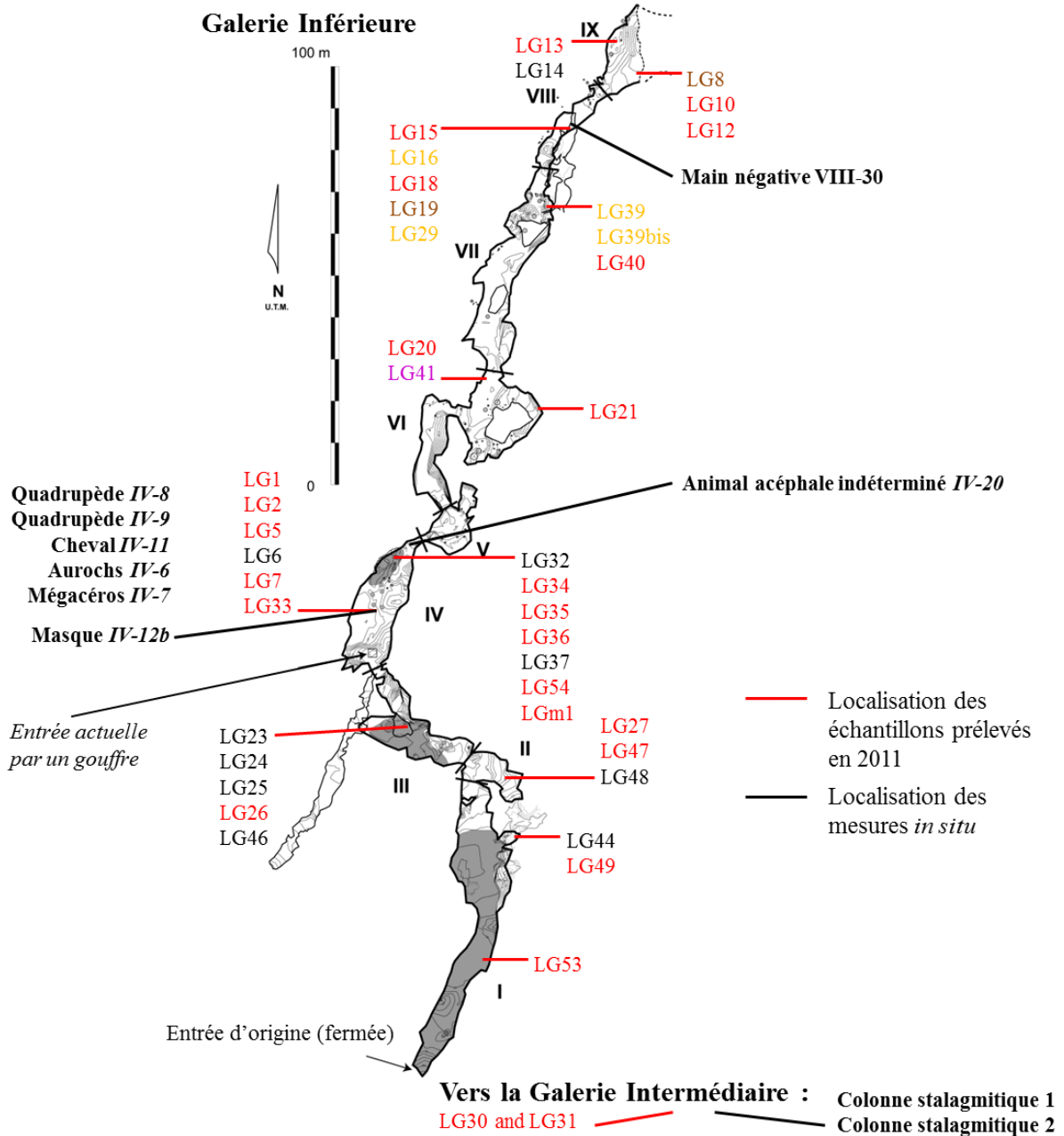


Figure III. 6 : Localisation des figures analysées par spectrométrie FX portable dans les Galerie Intermédiaire et Inférieure. Sont également localisés et repérés par leur couleur respective, les 42 échantillons analysés précédemment par MEB-EDX [Arias P. *et al.*, 2011] (d'après le plan du Groupe de recherche de La Garma, modifié par M. Gay).

III.3.3 Analyse *in situ* par fluorescence X portable

Une analyse des matières picturales composant notre corpus, a été réalisée par spectrométrie FX au moyen du dispositif portable du LAMS (Figure III.7) afin de préciser chimiquement leur composition et ainsi de mettre en lumière d'éventuelles variations chimiques au sein d'une même teinte.



Figure III. 7 : Mise en œuvre du spectromètre de fluorescence X portable pour l'analyse du panneau aux cinq figures animales (© Gay M./LAMS).

Chacune des dix manifestations artistiques, composant notre corpus d'étude, a été analysée en différents points, à des endroits où la matière picturale semblait assez dense pour enregistrer un signal avec une contribution du pigment plus importante que celle provenant de la paroi. Cela n'a pas toujours été possible du fait d'une accessibilité difficile à certaines zones. La mesure en différents points d'une figure a permis d'obtenir une caractérisation chimique représentative de la matière picturale la composant dans son ensemble. De plus, cette répétition des analyses a semblé nécessaire pour obtenir des résultats représentatifs et fiables. La paroi sous les tracés intervient malgré tout de façon non négligeable dans les données propres aux pigments et elle doit donc être caractérisée avec précision pour pouvoir être ensuite soustraite au signal du pigment. Pour cette raison, des analyses de la paroi, les plus proches possible des points de mesure effectués sur les pigments, ont également été réalisées.

Au total, cinquante-sept points de mesure ont été réalisés en quatre jours de travail sur le terrain et ces analyses ont été systématiquement accompagnées d'un enregistrement photographique permettant une localisation précise de ces mesures, sur les pigments et la paroi (Figure III.8).

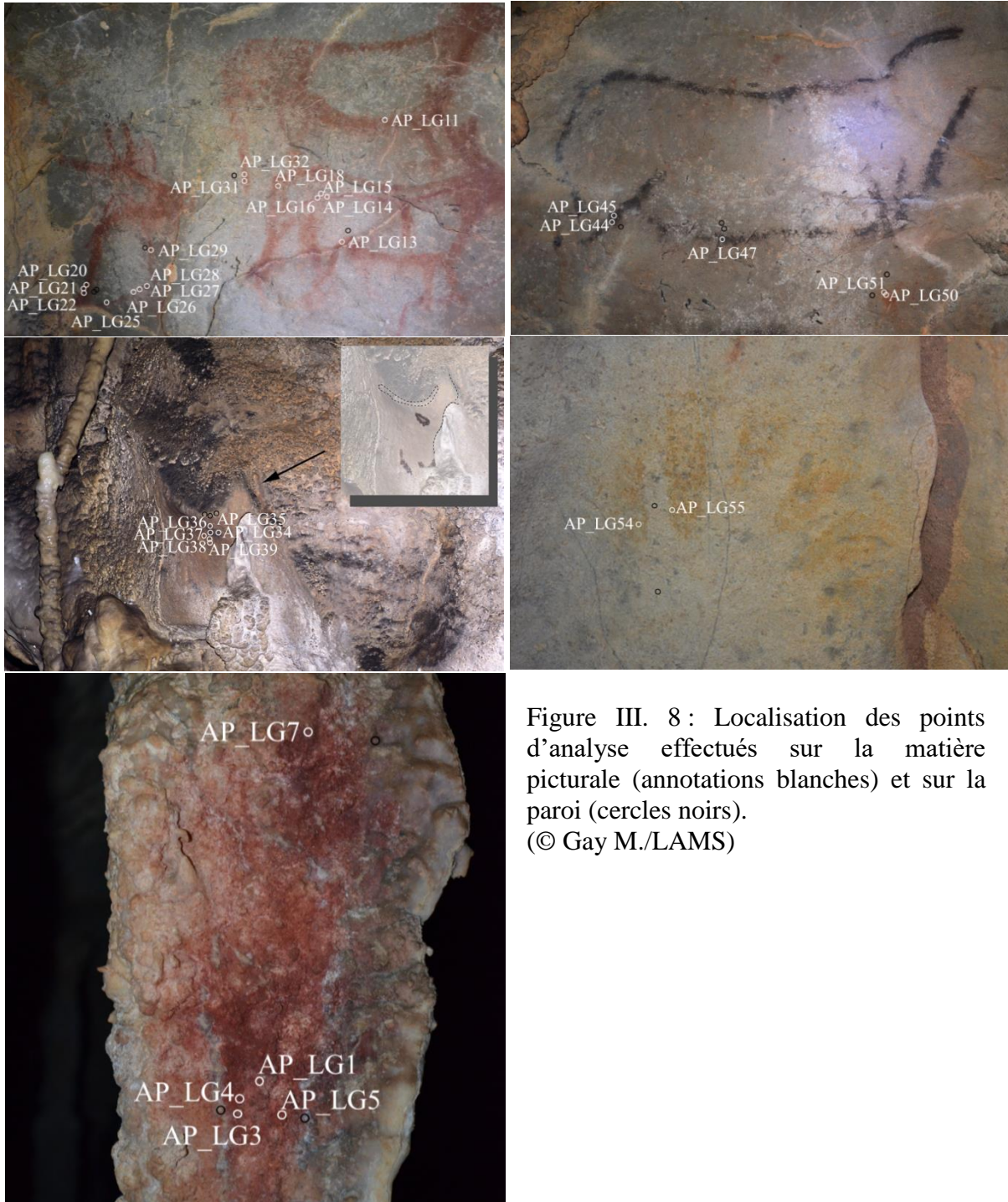


Figure III. 8 : Localisation des points d'analyse effectués sur la matière picturale (annotations blanches) et sur la paroi (cercles noirs).
(© Gay M./LAMS)

Le tableau ci-après rassemble l'ensemble des informations concernant ces analyses ainsi que les résultats obtenus précédemment qui s'y rapportent (Tableau III.1).

Tableau III. 1 : Tableau récapitulatif des analyses *in situ* effectuées à La Garma par FX portable, reliées aux résultats précédemment obtenus par MEB-EDX.

Figure	Référence du point de mesure	Secteur	Couleur analysée	Nbre de points de mesure	Résultats MEB-EDX ²	Attribution chronologique
Colonne stalagmitique 1	AP_LG1 AP_LG3 AP_LG4 AP_LG5 AP_LG7	Galerie Intermédiaire	Rouge	5	Hématite Hb0,1	Pré-Magdalénien
Colonne stalagmitique 2	AP_LG9	Galerie Intermédiaire	Rouge	1	Hématite Hb0,1	Pré-Magdalénien
Aurochs IV-6	AP_LG20 AP_LG21 AP_LG22	Zone IV, Galerie Inférieure	Rouge	3	Hématite Hb0,5	Pré-Magdalénien
Mégacéros IV-7	AP_LG25 AP_LG26 AP_LG27 AP_LG28 AP_LG29	Zone IV, Galerie Inférieure	Rouge	5	Hématite Hp5	Magdalénien
Quadrupède IV-8	AP_LG11 AP_LG31 AP_LG32	Zone IV, Galerie Inférieure	Rouge	3	Non analysé	Pré-Magdalénien
Quadrupède IV-9	AP_LG13 AP_LG18	Zone IV, Galerie Inférieure	Rouge	2	Hématite Hp5	Pré-Magdalénien
Cheval IV-11	AP_LG14 AP_LG15 AP_LG16	Zone IV, Galerie Inférieure	Rouge	3	Hématite Hp5	Magdalénien
Masque de bison IV-12b	AP_LG34 AP_LG35 AP_LG36 AP_LG37 AP_LG38 AP_LG39	Zone IV, Galerie Inférieure	Rouge Noir	3 3	Hématite Hp5 Oxyde de manganèse	Magdalénien
Animal acéphale IV-20	AP_LG44 AP_LG45 AP_LG47 AP_LG50 AP_LG51	Zone IV, Galerie Inférieure	Noir Rouge	3 2	Oxyde de manganèse Non analysé	Magdalénien
Main négative VIII-30	AP_LG54 AP_LG55	Zone VIII, Galerie Inférieure	Jaune	2	Non analysé	Pré-Magdalénien

² Arias P. *et al.*, 2011

III.4 Résultats

III.4.1 Analyse qualitative

Une analyse qualitative des spectres obtenus par FX sur la paroi et les différents mélanges pigmentaires utilisés à La Garma, nous a permis d'en caractériser la composition chimique. Nous présenterons un exemple par couleur étudiée, en confrontant le spectre de la matière picturale de celui de la paroi pour une reconnaissance des éléments chimiques constitutifs de la couleur.

III.4.1.1 Caractérisation des mélanges pigmentaires rouges

Les analyses qualitatives des mélanges pigmentaires rouges soutiennent les résultats obtenus dans l'étude antérieure par MEB-EDX [Arias P. *et al.*, 2011].

Il s'agit très probablement d'un oxyde de fer, constitué majoritairement de l'élément fer et présentant en faible quantité du silicium, du potassium, du titane, du manganèse et en éléments traces du nickel, du cuivre, du zinc et du strontium (Figure III.9). Nous attribuerons, pour la suite, la présence de l'élément calcium uniquement à la contribution du substrat sous-jacent ; ce qui nous facilitera le traitement quantitatif de ces données.

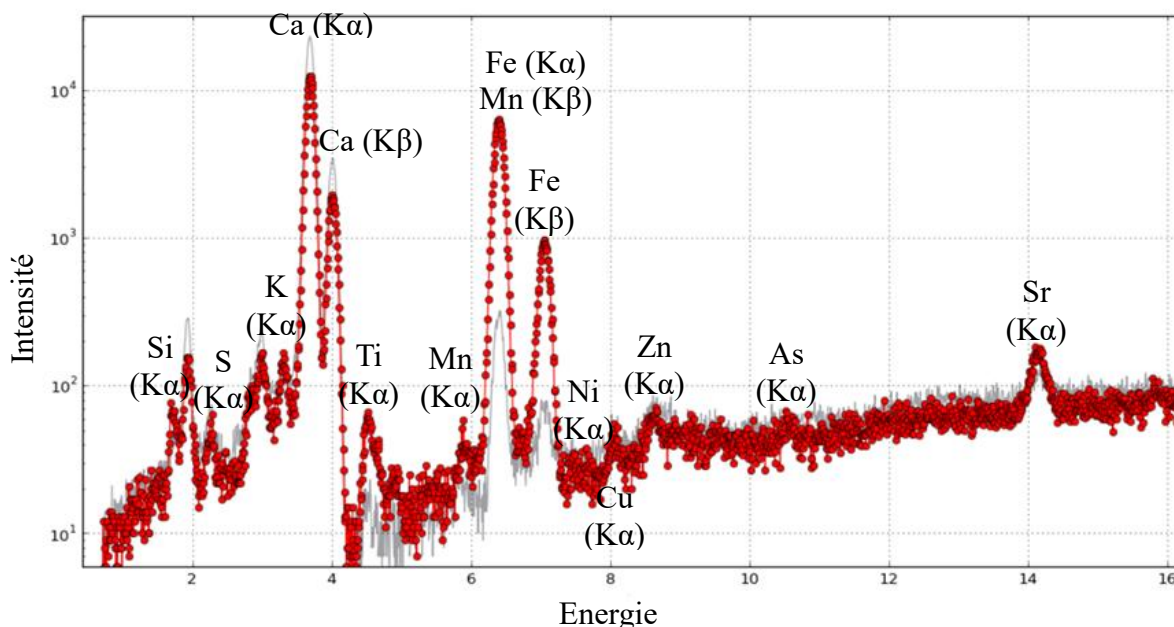


Figure III. 9 : Spectres de FX obtenus pour la matière picturale rouge (spectre rouge) et la paroi (spectre gris).

III.4.1.2 Caractérisation des mélanges pigmentaires noirs

L'étude élémentaire de la couleur noire confirme également les résultats antérieurs obtenus par MEB-EDX [Arias P. *et al.*, 2011].

Le pigment noir observé pour deux figures, le masque de bison IV-12b et l'animal acéphale IV-20, est clairement un oxyde de manganèse quasiment pur, sans baryum (Figure III.10).

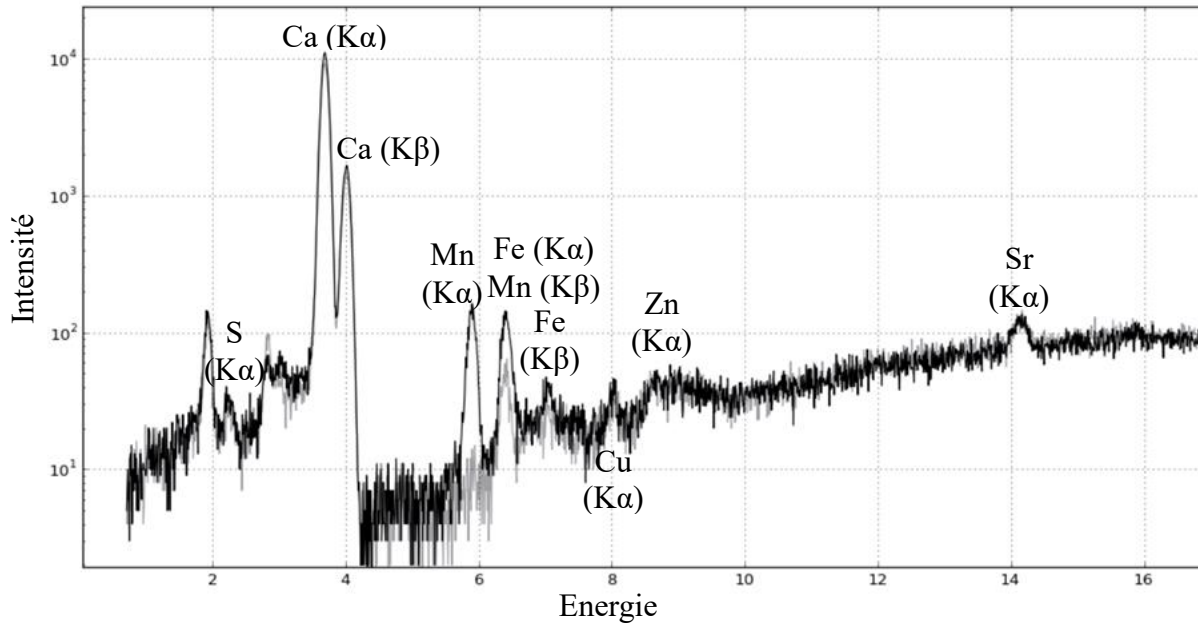


Figure III. 10 : Spectres de FX obtenus pour la matière picturale noire (spectre noir) et la paroi (spectre gris).

III.4.1.3 Caractérisation des mélanges pigmentaires jaunes

Un seul exemple de matière picturale jaune a été actuellement analysé par FX portable. Il est constitué majoritairement de fer associé à des fortes teneurs de titane et de manganèse (Figure III.11). La forte intensité du pic de silicium pourrait faire pencher vers le premier type de pigment jaune qui avait été distingué par Arias P. *et al.* [Arias P. *et al.*, 2011]. Il s'agissait alors d'une ocre composée d'un mélange naturel d'aluminosilicates et d'oxyde de fer.

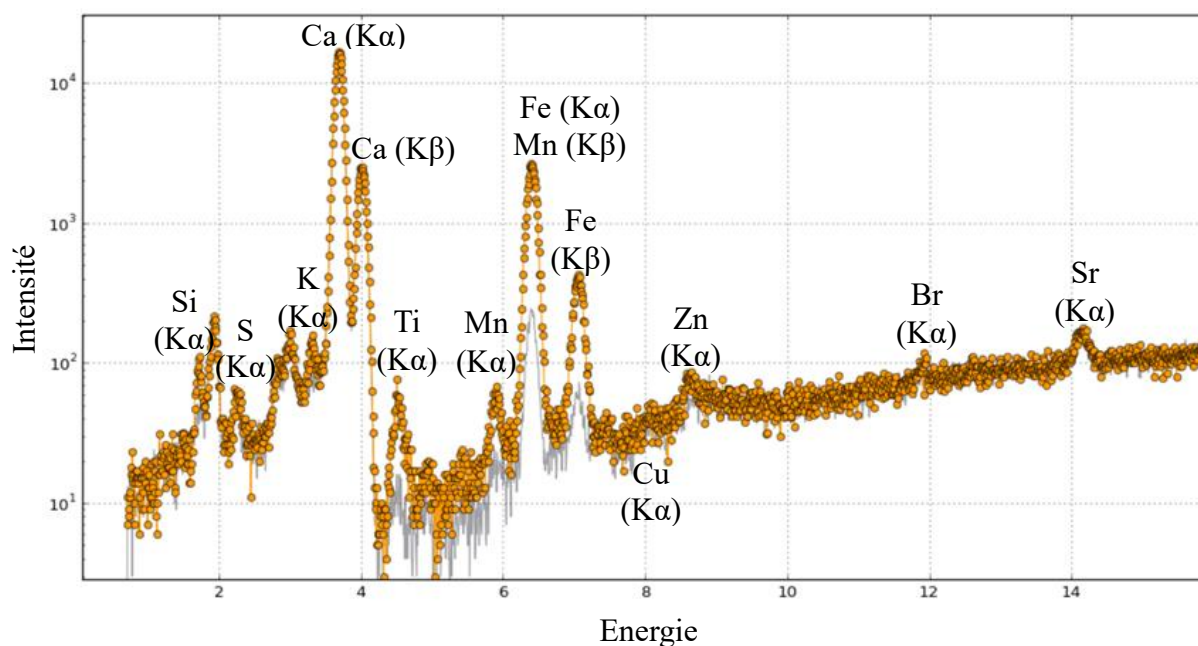


Figure III. 11 : Spectres de FX obtenus pour la matière picturale jaune (spectre jaune) et la paroi (spectre gris).

III.4.2 Analyse quantitative

Un traitement semi-quantitatif des données acquises par FX a été réalisé à l'aide du logiciel PyMca. Il a concerné les pigments rouges et noirs, mais pas le jaune. En effet, un seul exemple de matière picturale jaune a été analysé durant les quatre jours d'étude de cette grotte et ce cas isolé n'offre pas la possibilité d'une confrontation des résultats entre représentations jaunes ; contrairement aux matières picturales rouges et noires pour lesquelles, respectivement, sept et deux figures ont été étudiées.

Les concentrations de chacun des éléments chimiques constitutifs de la matière picturale de ces neuf figures analysées, ont été extraites à partir des fits obtenus des spectres mesurés (Tableau III.2). Ces concentrations ont été déterminées pour les dix oxydes identifiés lors de l'analyse qualitative. Il s'agit des oxydes de potassium, de calcium, de titane, de manganèse, de fer, de nickel, de cuivre, de zinc, d'arsenic et de strontium. Le calcul des concentrations a été réalisé de façon à ce que la contribution de la paroi sous-jacente à travers la couche picturale, et qui est mesurée en même temps que le signal de FX de cette dernière, reste la même d'un point de mesure à l'autre. La répercussion de la contribution de la paroi dans le signal du pigment mesuré est ainsi rendue similaire pour chacune des mesures, et de ce fait nulle lorsque les données seront comparées les unes avec les autres. Cela sera d'ailleurs visualisé par la suite par analyse multivariée.

Le choix d'une semi-quantification par rapport au calcium plutôt que d'une soustraction du signal de la paroi au signal du pigment pour s'affranchir de sa contribution est lié aux conditions expérimentales qui entourent l'étude d'un art sur des parois rocheuses. La position changeante et incontrôlable de l'appareil de FX face à une paroi qui n'est pas plane, fait que les angles des rayons incidents et détectés ne sont pas les mêmes d'une analyse à l'autre, affectant l'intensité de la fluorescence mesurée par le détecteur. Cette variation significative et inquantifiable des concentrations mesurées d'un point à l'autre est la principale source de l'incertitude sur nos mesures en grotte.

Tableau III. 2 : Evaluation semi-quantitative des données acquises à La Garma par FX à l'aide du logiciel PyMca. La valeur de σ est, dans certain cas, plus grande que la valeur de la concentration mesurée. Cela est dû à la non-planéité de la paroi et à des différences de densité pigmentaire des couches picturales. L'incertitude relative a été déterminée par la mesure de standards deux fois par jour (au début et à la fin) et est d'environ 10%.

pXRF points reference	K2O (% oxide)	σ	CaO (% oxide)	σ	TiO2 (% oxide)	σ	MnO2 (% oxide)	σ	Fe2O3 (% oxide)	σ	NiO (% oxide)	σ	CuO (% oxide)	σ	ZnO (% oxide)	σ	As2O3 (% oxide)	σ	SrO (% oxide)	σ
AP_LG3	0.221	± 0.122	55.219	± 0.382	0.099	± 0.031	0.027	± 0.010	2.109	± 0.296	0.002	± 0.001	0.012	± 0.003	0.032	± 0.005	0.004	± 0.001	0.088	± 0.025
AP_LG5	0.448		55.303		0.122		0.026		2.049		0.001		0.015		0.032		0.003		0.068	
AP_LG7	0.257		55.918		0.061		0.043		1.569		0.001		0.008		0.024		0.006		0.038	
AP_LG14	0.023	± 0.073	56.310	± 1.305	0.014	± 0.009	0.023	± 0.004	0.894	± 0.125	0.006	± 0.001	0.023	± 0.005	0.069	± 0.015	0.021	± 0.009	0.393	± 0.102
AP_LG15	0.069		54.421		0.024		0.017		0.965		0.005		0.019		0.045		0.012		0.260	
AP_LG16	0.165		56.925		0.033		0.025		0.722		0.004		0.014		0.041		0.003		0.192	
AP_LG13	0.267	± 0.178	56.771	± 0.524	0.065	± 0.023	0.042	-	2.191	± 1.010	0.002	± 0.001	0.014	± 0.001	0.036	± 0.002	0.006	± 0.006	0.154	± 0.087
AP_LG18	0.015		57.513		0.032		0.042		0.762		0.001		0.015		0.040		0.015		0.277	
AP_LG20	0.038	± 0.049	55.918	± 1.581	0.014	± 0.007	0.011	± 0.007	0.860	± 0.213	0.001	-	0.015	± 0.003	0.042	± 0.009	0.012	± 0.006	0.293	± 0.011
AP_LG21	0.055		56.268		0.027		0.019		0.482		0.001		0.011		0.024		0.001		0.062	
AP_LG22	0.130		53.372		0.022		0.024		0.838		0.001		0.010		0.028		0.006		0.078	
AP_LG25	0.062	± 0.202	57.289	± 0.819	0.031	± 0.007	0.018	± 0.005	0.240	± 0.197	0.008	± 0.003	0.016	± 0.002	0.039	± 0.006	0.014	± 0.004	0.391	± 0.132
AP_LG26	0.044		55.051		0.042		0.008		0.349		0.001		0.012		0.034		0.010		0.245	
AP_LG27	0.411		56.660		0.044		0.015		0.598		0.003		0.011		0.027		0.005		0.082	
AP_LG28	0.493		56.380		0.039		0.016		0.580		0.003		0.013		0.031		0.006		0.193	
AP_LG29	0.238		56.198		0.050		0.022		0.722		-		0.011		0.025		0.005		0.069	
AP_LG11	0.241	± 0.102	56.827	± 1.047	0.001	± 0.026	0.006	± 0.005	1.627	± 0.540	0.020	± 0.010	0.127	± 0.003	0.251	± 0.005	0.057	± 0.006	2.151	± 0.036
AP_LG31	0.235		56.897		0.042		0.016		2.079		-		0.021		0.048		0.013		0.357	
AP_LG32	0.061		55.051		0.048		0.014		1.003		-		0.017		0.041		0.004		0.409	
AP_LG50	0.097	± 0.039	55.974	± 0.574	0.025	± 0.002	0.025	± 0.007	0.678	± 0.005	0.004	± 0.001	0.018	± 0.005	0.032	± 0.005	0.007	± 0.001	0.013	± 0.037
AP_LG51	0.152		56.785		0.023		0.034		0.684		0.002		0.011		0.026		0.006		0.066	
AP_LG36	0.052	± 0.029	56.268	± 0.679	0.069	± 0.030	0.406	± 0.107	0.792	± 0.254	0.002	± 0.002	0.017	± 0.006	0.036	± 0.007	0.011	± 0.003	0.133	± 0.038
AP_LG44	0.038	± 0.029	57.429	± 0.679	0.029	± 0.030	0.308	± 0.107	0.259	± 0.254	0.002	± 0.002	0.023	± 0.006	0.041	± 0.007	0.010	± 0.003	0.131	± 0.038
AP_LG45	0.010		57.443		0.009		0.449		0.275		0.006		0.020		0.031		0.007		0.074	
AP_LG47	0.041		56.254		0.002		0.567		0.325		0.005		0.010		0.024		0.005		0.061	

III.4.2 Analyse multivariée : cas du pigment rouge

Au vu du grand nombre d'informations chimiques acquises pour chacune des figures – la détermination de la concentration de dix oxydes pour vingt-cinq points de mesures – une analyse par composante principale (ACP) a été adoptée pour concentrer les données. Cela nous a permis d'établir l'existence d'une structure sous-jacente à nos données par l'individualisation de groupes, et de mettre en évidence des relations entre ces données selon certaines combinaisons de variables.

Ce traitement statistique a été réalisé sous l'environnement de travail R, en utilisant le pack `ade4` [Chessel D., Dufour A.B., Thioulouse J., 2004].

L'analyse multivariée n'a été appliquée qu'aux matières picturales rouges dont le corpus d'étude est plus riche que celui des autres couleurs (deux représentations pour le noir et seulement une pour le jaune) et qui justifie donc l'application d'une telle approche. Les deux premières composantes regroupent le maximum de variance et donc le maximum d'information. Dans notre cas, elles expliquent 52,5% pour la première (CP1) et 20,5% pour la seconde (CP2) de la dispersion des données. Deux groupes sont ainsi distingués. L'un correspond aux cinq figures animales du grand panneau de la zone IV (l'aurochs IV-6, le mégacéros IV-7, les quadrupèdes IV-8 et IV-9 et le cheval IV-11) et aux taches rouges situées sous l'animal acéphale IV-20 localisé à l'extrémité de cette zone, dans la Galerie Inférieure. L'autre groupe rassemble les points d'analyse effectués sur la matière picturale rouge recouvrant la colonne stalagmitique de la Galerie Intermédiaire (Figure III.12).

Le principal oxyde responsable de la formation du second groupe (Galerie Intermédiaire) est l'oxyde de fer. La matière picturale déposée sur cette colonne semble à l'observation offrir un pouvoir couvrant plus important que la matière picturale des figures et taches de la Galerie Inférieure. D'autre part, sa faible influence sur la formation du premier groupe (Galerie Inférieure) ressort clairement dans cette ACP, témoignant de tracés picturaux de densité pigmentaire moindre que celle de l'autre groupe.

Ces observations mettent donc en lumière l'impact d'une différence de densité pigmentaire d'un tracé sur la distinction de groupes par ACP.

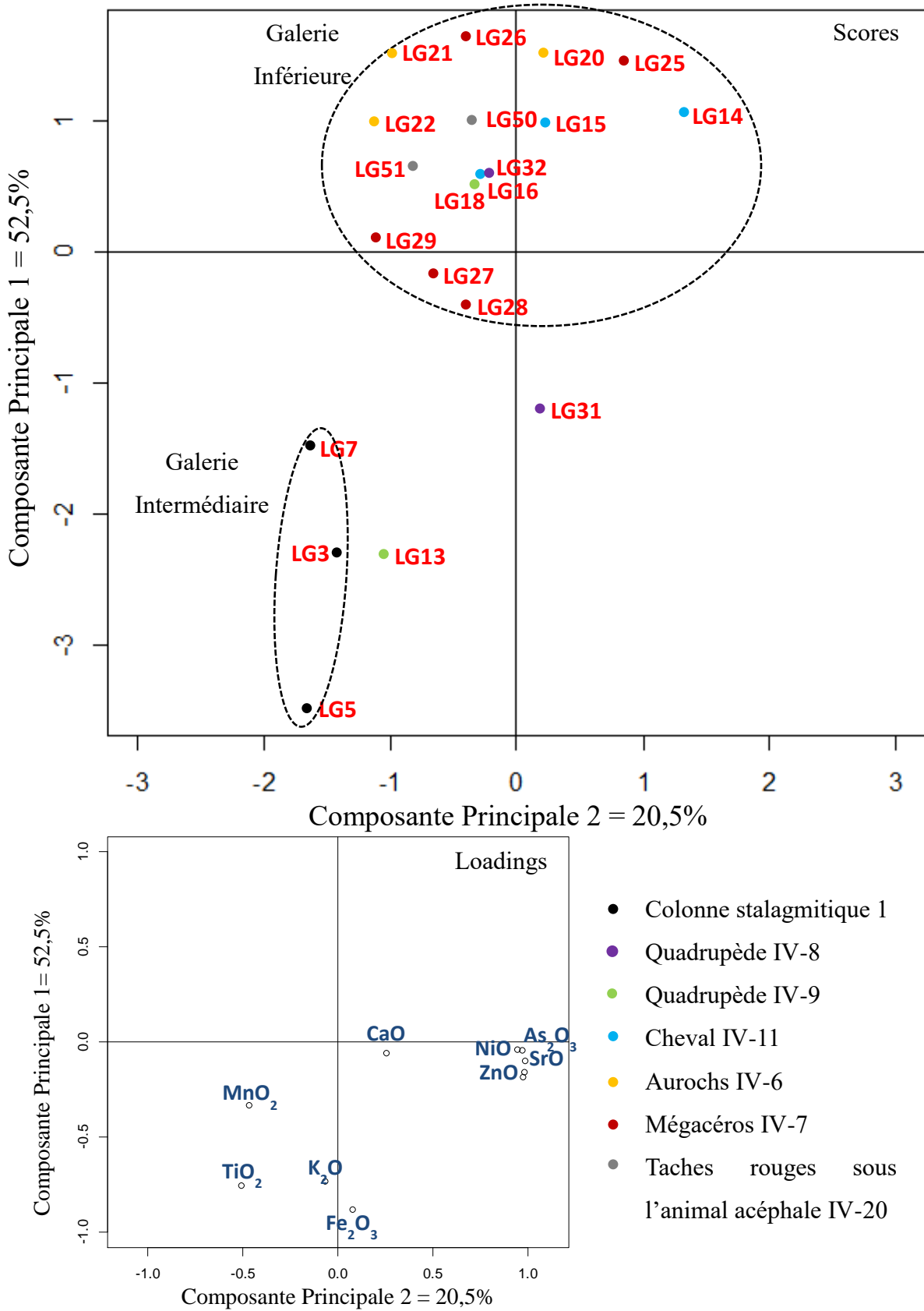


Figure III. 12 : Analyse par composantes principales des concentrations chimiques des matières picturales rouges de La Garma. Projection selon les deux premiers axes. En haut, projection des vecteurs représentatifs des points de mesure ; en bas, projection des variables initiales selon les mêmes axes.

III.5 Discussion

Le grand panneau orné de la zone IV rassemblant les cinq dessins rouges, est un panneau spécial de La Garma. Il unirait en effet deux phases d'ornementation. Cette hypothèse repose sur une étude de la superposition des figures entre elles ainsi que sur des différences notables observables dans la largeur des tracés et leur couleur. Nous aurions ainsi une première phase incluant l'exécution de l'aurochs IV-6 et des quadrupèdes IV-8 et IV-9 et une seconde pendant laquelle le mégacéros IV-7 et le cheval IV-11 auraient été dessinés.

Les analyses MEB-EDX avaient permis de distinguer l'emploi de deux types d'hématite dans la réalisation de ce panneau. L'hématite Hp5, formée de plaquette de 1 à 5 μm , avait été identifiée dans le cas du quadrupède IV-9, du cheval IV-11 et du mégacéros IV-7, tandis que l'étude de l'aurochs IV-6 avait révélé l'utilisation d'une hématite différente, l'hématite Hb0,5 formée de billes de 0,5 μm de diamètre ; le quadrupède IV-8 n'ayant pas été échantillonné. Les analyses *in situ* de FX présentées dans ce travail n'ont quant à elles pas révélées de différences significatives des compositions chimiques des mélanges picturaux employés pour réaliser les dessins de ce panneau (voir ACP Figure III.12). Donc, ni la composition chimique de ces dessins, ni l'identification de deux hématites ne permettent de soutenir les observations stylistiques faites de ce panneau et d'expliquer les différences de technique entre les tracés.

L'analyse multivariée des données de FX pour ce panneau n'a permis aucune discrimination supplémentaire. Appliquée à l'ensemble de l'art pariétal rouge étudié, elle a par contre permis d'identifier deux groupes différents, l'un relatif à la Galerie Intermédiaire et l'autre à la Galerie Inférieure. Suivant les coordonnées des vecteurs propres, la formation de ces groupes semble être liée à des différences de propriétés physiques des mélanges picturaux plutôt qu'à des différences de composition chimique. Les résultats antérieurs obtenus au MEB-EDX viennent supporter ces premières conclusions. Le groupe de la Galerie Intermédiaire correspond aux échantillons LG30 et LG31 qui ont été associés à une hématite particulière, la Hb0,1, dont le diamètre des grains sphériques varie entre 0,1 et 0,2 μm . La petite taille de ces particules d'hématite pourrait expliquer le fort pouvoir couvrant de ce mélange pigmentaire mis en évidence par ACP. A l'inverse, concernant le groupe de la Galerie Inférieure, quatre des figures sont liées par leur prélèvement (LG1, LG2, LG5 et LG33) à des hématites de structure différente, de plus grosse taille, qui pourrait être à l'origine du faible pouvoir couvrant des matières picturales employées dans la Galerie Inférieure. Au vu de ces constatations, la différence entre les deux groupes pourrait dépendre de modes différents de

préparation de la matière picturale, qui intégreraient un type d'hématite ou un autre à un liant. Une plus grande densité pigmentaire de la couche picturale pourrait également expliquer cette distinction de deux groupes. Dans ce cas-là, des modes différents d'application de la peinture par les artistes paléolithiques pourraient en être à l'origine.

Ces premières observations faites de la couleur rouge employée à La Garma, ne concernent cependant qu'un petit nombre de figures pariétales. Pour une meilleure compréhension de la répartition de l'art pariétal dans la grotte, cette étude doit maintenant être élargie à un corpus d'œuvres plus important et doit être menée de la même manière pour chacune des couleurs. Il faut toutefois tenir compte, avec une telle approche analytique, de l'état de surface de la paroi et de sa nature géochimique.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DE CAS EN VALLEE DE LA VEZERE : LES GROTTES ORNEES DE ROUFFIGNAC ET DE FONT-DE-GAUME

IV-a La Grotte de Rouffignac

La grotte de Rouffignac, visitée durant plusieurs siècles, a reçu au fil du temps, différentes appellations. Elle a ainsi été connue sous le nom de caverne du Cluzeau, de Cro de Granville ou plus récemment de grotte de Miremont. En 1929, le domaine est acheté par Charles Plassard, co-inventeur de l'art pariétal de la grotte avec Louis-René Nougier, Romain Robert et Louis Plassard. Le 20 Août 1957, la grotte fut classée Monument Historique et en 1979, elle fit partie des sites préhistoriques et grottes ornées de la vallée de la Vézère inscrits au patrimoine mondial de l'humanité par l'UNESCO.



Figure IV. 1 : Vue sur l'entrée de la grotte de Rouffignac. Source : [de Sanoit J. *et al.*, 2005].

IV-a.1 Présentation générale

IV-a.1.1 Contexte géologique

La grotte de Rouffignac se situe sur la commune de Rouffignac-Saint-Cernin, à environ 4 kilomètres du village, et se place entre les vallées de l'Isle et de la Vézère. Elle appartient ainsi au bassin de la Vézère au même titre que les autres sites préhistoriques se concentrant autour du village des Eyzies-de-Tayac, malgré sa position un peu excentrée de celui-ci à 8 kilomètres.

Son porche d'entrée s'ouvre sur le versant droit de la vallée du Labinche, face à l'est, à mi-hauteur d'un versant d'une centaine de mètres de dénivelé (Figure IV.1). Son réseau complexe et très développé s'avance dans un massif de craie tendre et marneuse qui se serait mis en place à la fin du Santonien et au début du Campanien. C'est près de dix kilomètres de galeries aujourd'hui explorées qui sont façonnés dans ce massif, faisant de cette grotte l'une des plus vastes de la région. Ils se répartissent sur trois niveaux, dont un étage supérieur qui s'étend à lui seul sur sept kilomètres (Figure IV.2) et qui présente une morphologie différente des deux autres, avec de larges galeries pouvant mesurer à certains endroits une dizaine de mètres de hauteur ou de largeur. Le passage aux deux réseaux inférieurs, qui sont quant à eux étroits et difficiles à parcourir, se fait à partir de deux puits verticaux [Barrière Cl., 1984 ; Plassard F., 2005]. Il apparaîtrait que le creusement du niveau supérieur daterait du début de l'Ere tertiaire tandis que celui des niveaux inférieurs seraient du quaternaire [Plassard F., 2005].

La grotte de Rouffignac n'a quasiment pas évolué depuis le Pléistocène. Son entrée d'origine est celle qu'emprunte les visiteurs. Elle a conservé au sol le témoignage de sa fréquentation par les ours (de nombreuses bauges au sol) et l'observation des griffades d'ours et des traces anthropiques attestent que les hommes préhistoriques ont trouvé la grotte dans le même état que nous.

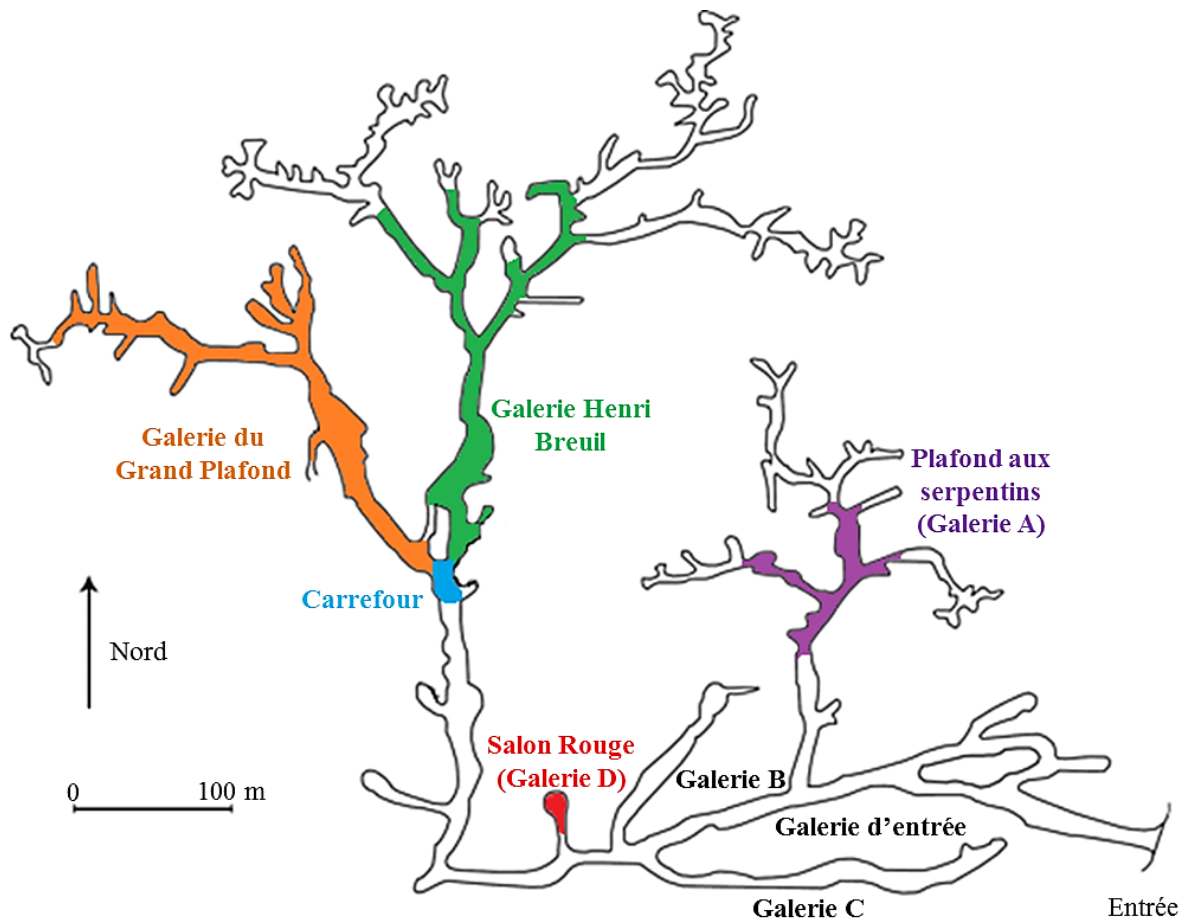


Figure IV. 2 : Plan de la grotte de Rouffignac avec les principaux secteurs riches en art pariétal (d'après Plassard F., 2005).

IV-a.1.2 Contexte historique

La grotte de Rouffignac a été fréquentée, il semblerait, de tout temps avec une entrée restée ouverte depuis le Paléolithique. Sa première mention connue dans la littérature apparaît assez tôt, dans un ouvrage de 1575, écrit par François de Belle-Forest, la « Cosmographie universelle », dans lequel il fait une première description, qui reposerait d'après Michel Soubeyran sur des ouï-dire [Soubeyran M., 1990] et d'après Claude Barrière sur une compilation de documents plus anciens [Barrière Cl., 1984]. Elle témoigne cependant d'une certaine connaissance de la grotte, déjà à cette époque. Cette grotte de Miremont apparaît ensuite dans quelques récits : certains en dressent un portrait bien fantaisiste ; un autre en particulier, que l'on doit à un anonyme, la met en scène dans la narration vivante de sa visite, le 12 Juillet 1759, par un groupe d'une quarantaine de personnes dont un petit nombre faillit s'y perdre [Soubeyran M., 1990]. Un premier plan de la grotte fût tracé peut-être aux alentours de 1759 par Gabriel Bouquier, un peintre et un poète (Figure IV.3). Mais le plan le

plus connu et le plus complet est celui que Martel réalisa en 1893 ; plan qui fût ensuite corrigé et complété par le club de spéléologie de Périgueux entre les années 1947 et 1949 (Figure IV.2) [Barrière Cl., 1984 ; Soubeyran M., 1990 ; Plassard F., 2005].

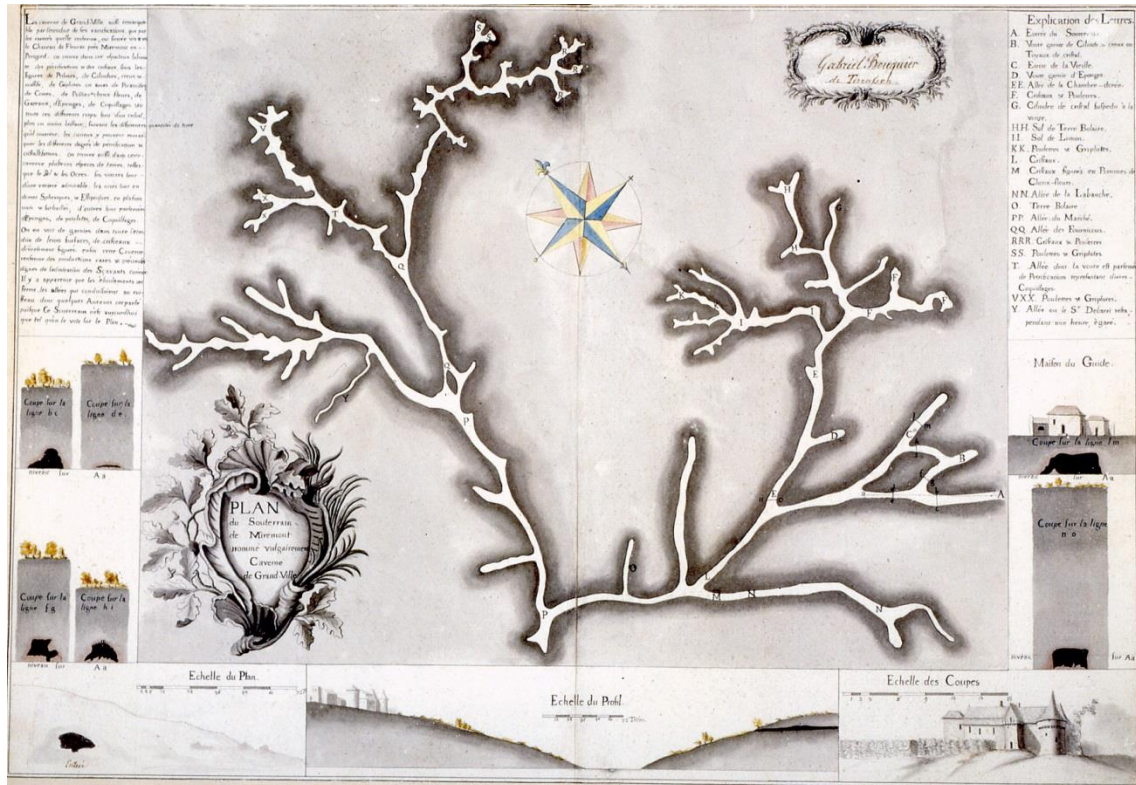


Figure IV. 3 : L'un des premiers plans du souterrain de Miremont datant des alentours de 1759. Source : [http://www.grottederouffignac.fr].

En 1915 et 1948 respectivement, l'abbé Henri Breuil et l'abbé André Glory la visitèrent – le premier explorant la première galerie sud et le second s'en tenant à la partie orientale de la grotte car le couloir sud était d'accès trop pénible – sans toutefois s'apercevoir de l'existence d'œuvres préhistoriques. Breuil nota seulement quelques tracés : « j'y avais cependant observé et noté sur mon carnet, quelques traits sur le plafond d'argile d'un diverticule latéral, qui me parurent anciens » [Breuil H., 1959]. Il fallut attendre le 26 Juin 1956 et la visite de Louis-René Nougier et Romain Robert, alertés par Charles et Louis Plassard (propriétaires de la grotte), pour que la grande découverte fut faite. Et les œuvres furent authentifiées comme paléolithiques un mois après par Breuil. Mais leur mérite, comme la fait remarquer très justement Frédéric Plassard « fut peut-être plus de comprendre [et de convaincre] que de voir » [Plassard F., 2005]. Les figurations avaient en effet déjà été observées mais déclarées fausses par le Directeur de la circonscription préhistorique de

l'époque, Séverin Blanc [Soubeyran M., 1990 ; Plassard F., 2005]. Une vive polémique suivit l'authentification des œuvres et ne prit fin que trois mois après, par la mise en place d'une commission internationale comprenant les préhistoriens de plus de sept pays et qui confirma les observations de Nougier et Robert.

IV-a.1.3 Présentation de l'art pariétal de Rouffignac

Les premiers travaux sur l'art pariétal de Rouffignac ont été portés par L.-R. Nougier et R. Robert qui présentèrent en 1959 une description de la galerie Henri Breuil et du Grand Plafond. Cl. Barrière poursuivit ce travail de relevé du décor pariétal de la grotte de manière la plus complète possible, fournissant un ouvrage détaillé qui passe encore aujourd'hui pour l'ouvrage de référence répertoriant l'art de la caverne, « L'art pariétal de Rouffignac » [Barrière, 1982]. Cet ouvrage a par la suite été complété par de nouvelles études [Plassard F. et Plassard J., 2000 et sous presse ; Plassard F., 2005]. Il en ressort un ensemble assez homogène construit autour d'un petit nombre de thèmes (cinq principaux thèmes animaliers) et de techniques de réalisation (dessin noir et gravure).

IV-a.1.3.1 Les sujets

Le dispositif pariétal de Rouffignac se compose d'environ deux cent cinquante représentations (animaux, humains et signes), qui se répartissent principalement entre cinq thèmes animaliers : le mammouth, le bison, le cheval, le bouquetin et le rhinocéros.

Le thème le plus présent est celui du mammouth, qui représente à lui seul les deux tiers de la décoration de la grotte avec environ cent soixante individus ; ce qui a valu à la grotte son surnom de « grotte aux cents mammouths ». Ce nombre est d'autant plus impressionnant qu'il représente environ quarante pourcents de l'ensemble des représentations de mammouth répertoriées jusqu'à présent dans l'art des cavernes préhistoriques. Ce thème, contrairement aux autres, se répartit dans l'ensemble de la grotte et rassemble différentes techniques, parfois associées, exécutées sur des supports variés.

Les autres thèmes sont plus pauvres en sujets. Les bisons ne sont qu'au nombre de vingt-neuf, tandis que les thèmes du cheval, du bouquetin et du rhinocéros ne comportent chacun qu'une dizaine de représentations. D'autres animaux s'ajoutent à ce dispositif mais ils sont pour l'essentiel difficiles à identifier, à l'exception d'une tête d'ours.

Un thème animalier rare attire l'attention, le serpent, avec six représentations. Il se confond toutefois facilement avec les serpentiformes, d'autant plus qu'ils sont réalisés tous deux en tracés digitaux. Enfin, quatre représentations humaines complètent ce dispositif animalier.

A côté de cet art animalier riche, l'expression graphique abstraite apparaît assez restreinte avec des tracés digitaux (très nombreux) et seize tectiformes.

IV-a.1.3.2 Sa répartition

L'art pariétal de Rouffignac se répartit, pour l'essentiel à l'étage supérieur, en quelques grands ensembles, repérés sur le plan de la grotte (Figure IV.2).

Plus de la moitié du dispositif pariétal (cinquante-cinq pourcents de l'ornementation de la grotte) se concentre dans les galeries Henri Breuil et du Grand Plafond. Se trouvent ainsi dans la première, deux grands secteurs : la Frise des dix mammouths sur la paroi droite (Figure IV.4), avec ses dix mammouths dessinés au noir de manganèse, et sur la paroi opposée le panneau du Patriarche dont la surface assez molle a orienté le recours à la gravure pour évoquer une file bien structurée de mammouths où domine par sa facture le « Patriarche » (Figure IV.5).



Figure IV. 4 : Aperçu de la Frise des dix mammouths de la grotte de Rouffignac (© Gay M./LAMS).



Figure IV. 5 : Le « Patriarce » du panneau du Patriarce de la grotte de Rouffignac (© Plassard J.).

La galerie qui mène au Grand Plafond est différente de la galerie H. Breuil dans le sens où, s'avancant vers le Grand Plafond, la hauteur de ce couloir diminue et a poussé les artistes paléolithiques à préférer, après une cinquantaine de mètres, le plafond aux parois comme support d'ornementation. Au-delà de ce couloir, le Grand Plafond s'impose avec ses soixante-cinq représentations animales qui s'entremêlent dans une composition irrégulière, tourbillonnante, où thèmes, dimensions et orientation des animaux sont variables (Figure IV.6). Il associe les cinq principaux thèmes animaliers de la grotte, rassemblant la totalité des bouquetins de la grotte (onze), la quasi-totalité des chevaux (douze), vingt-sept mammouths, presque la moitié des bisons (douze) et trois rhinocéros. Ce plafond est exceptionnel pour différentes raisons. Il rassemble sur une surface de moins de quarante mètres carrés, vingt-cinq pourcent du dispositif pariétal de Rouffignac, « *c'est dire que la densité des manifestations pariétales atteint à cet endroit un degré sans égal ailleurs dans la cavité* » [Plassard F., Plassard J., sous presse]. Ce plafond orné se développe en arc de cercle à environ un mètre au-dessus du sol original, autour d'un puits de sept mètres permettant d'accéder au deuxième étage de la grotte. Mis à part sur les bords de cet entonnoir naturel, les artistes paléolithiques n'avaient par conséquent que peu de recul sur leurs dessins qui sont pourtant, dans certains cas, de grandes dimensions, tels le cheval 95 mesurant deux mètres soixante-dix, le bison 116 atteignant un mètre cinquante-cinq ou le bouquetin 112 d'un mètre cinquante [Barrière Cl., 1982]. Pourtant elles possèdent toutes des proportions correctes, sans être déformées.

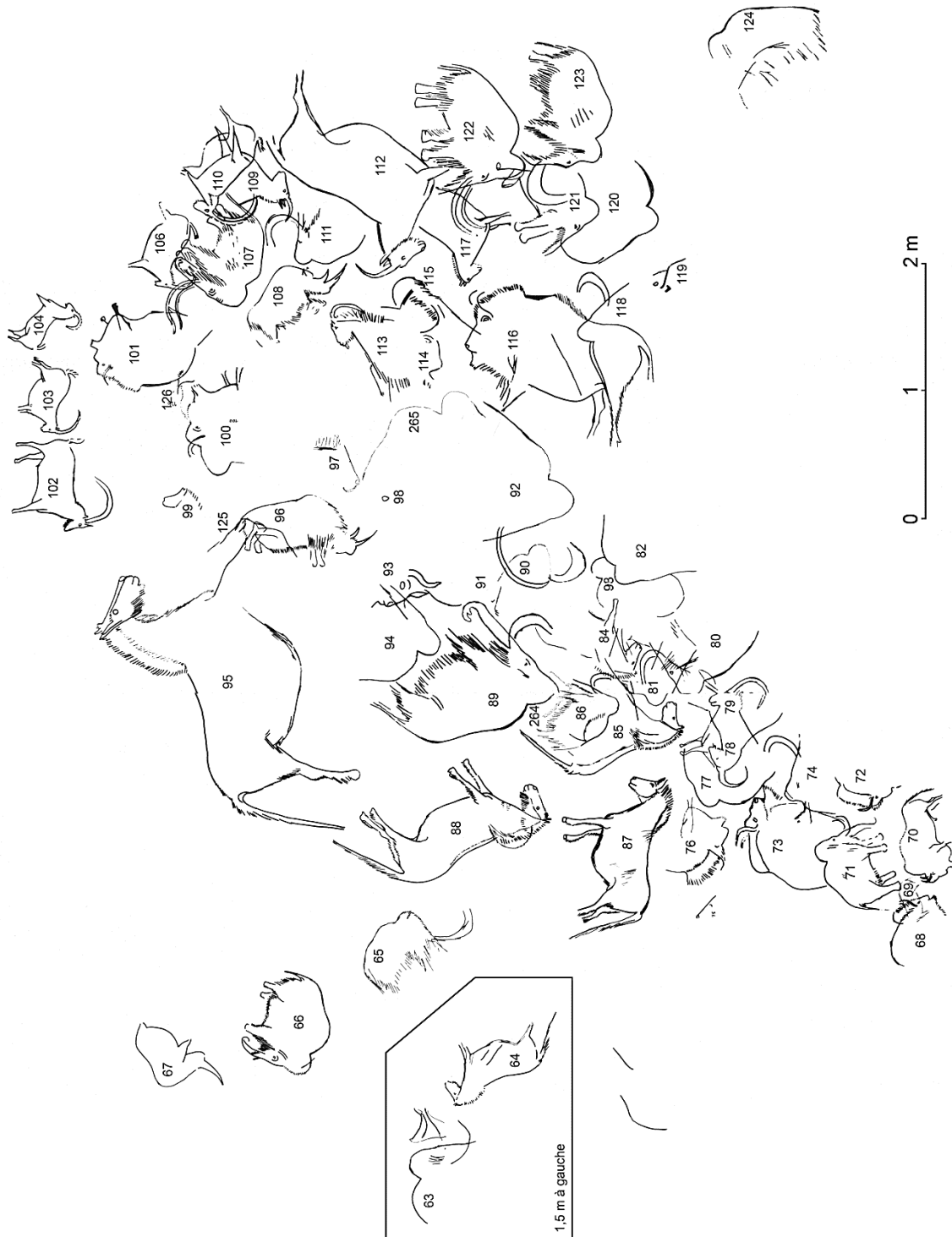


Figure IV. 6 : Relevé des figures composant le Grand Plafond (d'après Barrière Cl., 1982 ; modifié dans Plassard F. et Plassard J., sous presse).

Enfin, se rajoutent à ces deux grands ensembles, des compositions importantes situées au niveau de la galerie du « Plafond aux serpents » (ou galerie A) et du « Salon rouge » (ou galerie D).

IV-a.1.3.3 Les techniques

La technique graphique utilisée à Rouffignac est principalement une technique « d'art au trait » [Plassard F., 2005] ; qu'il s'agisse de dessin au noir de manganèse, à l'argile (un seul exemple), ou de gravure au doigt ou à l'aide de divers outils. Cette technique est employée sur différents supports, calcaire ou paroi plastique, enduit argileux rouge (Salon rouge).

IV-a.1.4 Contexte archéologique

Le contexte archéologique de Rouffignac repose pour l'essentiel sur les travaux que Cl. Barrière mena entre 1957 et 1962, complétés par les recherches plus récentes de F. Plassard poursuivis lors de son doctorat [Plassard F., 2005].

De la collecte du matériel archéologique se trouvant au sol, des fouilles engagées dans le porche d'entrée et dans les galeries profondes de Rouffignac, finalement peu de témoignages archéologiques qui se rattacheraient à la période du Paléolithique supérieur ont été découverts. Cl. Barrière limite ces témoignages à trois vestiges : un burin – dont l'identification comme burin est démenti ensuite par F. Plassard – et une lame, découverts tous deux dans le puits du Grand Plafond, ainsi qu'un ensemble de plaquettes noirâtres trouvées dans la galerie C. L'ensemble est toutefois difficilement datable et ne peut être attribué avec certitude au Paléolithique. Il ne peut être également relié d'aucune façon au dispositif pariétal. Les fouilles du porche d'entrée ne livrèrent, sur une séquence stratigraphique d'environ six mètres de profondeur, que des vestiges holocènes, datant principalement du Mésolithique et des Ages des métaux. Au niveau des galeries profondes, Barrière attire l'attention sur les témoins de débitage de silex, qu'il attribue au Mésolithique.

Les nouvelles recherches entreprises par F. Plassard, dont une opération de fouille en 2003, ont permis de souligner le fort potentiel archéologique de la caverne sans toutefois réussir à restituer aux œuvres leur contexte archéologique de réalisation par les hommes du Paléolithique.

IV-a.1.5 Datation

L'art pariétal de Rouffignac n'est pas daté directement en raison de l'utilisation exclusive d'oxyde de manganèse pour les dessins, et de l'absence d'un contexte archéologique bien établi. Seule une attribution stylistique est donc possible. André Leroi-

Gourhan propose, par comparaison avec le décor pariétal des grottes de Font-de-Gaume, des Combarelles et de Bernifal, une attribution au style IV [Leroi-Gourhan A., 1965]. Les travaux plus récents n'ont pas remis en cause cette lecture et l'art de Rouffignac est associé à une phase récente du Magdalénien.

IV-a.2 Historique des recherches physico-chimiques et conservatoires engagées à Rouffignac depuis sa découverte

Une première étude physico-chimique de la matière picturale noire qui compose l'essentiel du corpus des représentations dessinées de la grotte de Rouffignac, a été réalisée en 1956 par Graziosi, sur les prélèvements de quelques figures du Grand Plafond [Graziosi P., 1956]. Cette étude attesta de la présence de manganèse. En 2004, des nouvelles analyses, complétant les premières mais réalisées quant à elles de manière non-invasives, ont été engagées par Jacques de Sanoit et Dominique Chambellan [de Sanoit J. *et al.*, 2005]. Une première identification *in situ* de la composition élémentaire de dix représentations a ainsi été réalisée par FX, confirmant l'utilisation exclusive d'oxyde de manganèse. Puis entre 2009 et 2011, dans le cadre d'un programme de recherche pluridisciplinaire, le programme ANR MADAPCA (Micro-Analyses et Datation de l'Art Préhistorique dans son Contexte Archéologique), une deuxième étude a été entreprise, étendant la caractérisation des mélanges pigmentaires à quinze autres figures, pour lesquelles de nouvelles données chimiques acquises par FX ont été enrichies par des analyses de la structure minéralogique par DRX [Beck L. *et al.*, 2012, 2014a et 2014b] et Raman [Lahlil S. *et al.*, 2012]. Ces résultats ont permis d'appuyer les observations stylistiques relatives à la composition générale de panneaux ornés et ont ainsi confirmé la présence d'ensembles picturaux homogènes (exemple de la Frise des dix Mammouths) et d'autres hétérogènes (exemple du Grand Plafond).

En parallèle et dans le cadre de ce programme ANR MADAPCA, un inventaire des différents états d'altérations rencontrés dans la grotte, a été réalisé. Deux panneaux ornés, la Frise des dix mammouths et le panneau du Patriarce, situés tous deux dans la Galerie Henri Breuil, ont été retenus pour un début de caractérisation géo-physico-chimique de leur état de surface par des méthodes analytiques non-invasives et portables. Cette caractérisation a permis d'identifier certains phénomènes impliqués dans l'altération des faciès décrits, sans toutefois pouvoir les expliquer de façon précise [Plassard F. *et al.*, 2014]. Le développement de vermiculations dans le secteur d'entrée de la grotte a également été observé et fait actuellement l'objet d'un suivi photographique et colorimétrique, qui a été enrichie par un début de caractérisation physico-chimique [Konik S. *et al.*, 2014]. Cette approche est actuellement étendue à d'autres phénomènes taphonomiques observés à Rouffignac.

Outre l'étude inédite de l'art préhistorique de Rouffignac et de ses faciès d'altérations, les recherches qui ont été entreprises dans ce programme, ont offert la possibilité de tester et de

La grotte de Rouffignac, historique des recherches physico-chimiques et conservatoires

valider [Beck L. *et al.*, 2012], dans les conditions difficiles que présentent les milieux karstiques (humidité élevée, température, accès difficile à la grotte, aux parois et aux plafonds ornés), l'utilisation de différents instruments portables fabriqués sur mesure pour des interventions sur le terrain et déjà mis en œuvre avec succès en contextes muséaux. Il s'agit notamment d'un dispositif unique qui couple des mesures non-invasives de FX et de DRX et largement décrit dans Beck L. *et al.*, 2012 et 2014.

IV-a.3 Les recherches actuelles

IV-a.3.1 Problématique et cadre

Les recherches menées actuellement dans la grotte de Rouffignac prennent leur fondement dans le travail qui avait été engagé lors du programme ANR MADAPCA. Ces recherches tendent toutefois à aller plus loin dans la stratégie analytique employée afin d'acquérir un recul nécessaire pour mieux évaluer les interactions entre support et œuvres, et l'évolution de ces supports ornés dans le temps ; tout cela resitué dans un contexte karstique général [Gay M. *et al.*, 2015].

Le scénario de la mise en place de certain faciès d'altération reste en effet à Rouffignac encore mal défini et une vision claire de la relation pouvant exister entre la présence d'ornementation (gravure, tracés pigmentaires) et l'évolution taphonomique des supports doit être apportée par une réflexion d'ensemble qui concilie l'étude des pigments préhistoriques et des parois. C'est donc une équipe pluridisciplinaire, composée du LAMS, du laboratoire PACEA (de la Préhistoire à l'Actuel, Culture, Environnement, Anthropologie), du Centre National de Préhistoire (CNP) et du Rathgen-Forschungslabor de Berlin, qui intervient actuellement dans la grotte de Rouffignac. Leur complémentarité technique permet d'approcher l'évolution des supports ornés dans leur contexte karstique, à l'aide d'une vision à différentes échelles. D'un point de vue macroscopique, des observations photographiques et colorimétriques des parois permettent un suivi de leur aspect, des décors et de leur évolution au cours du temps, posant les bases d'une approche quantitative inédite axée sur l'acquisition de données colorimétriques, morphométriques et texturales [Konik S. *et al.*, 2014]. Ces observations sont complétées par d'autres, à une plus petite échelle, réalisées par microscopie de terrain. Enfin, ces appréciations macro et microscopiques de l'état de surface de la paroi sont enrichies par des analyses chimiques et structurales de la matière ; analyses *in situ* effectuées avec un dispositif couplant la DRX à la FX, et analyses sur prélèvement par MEB-EDX et FT-IR.

Une étude physico-chimique des figures du Grand Plafond est également présentée ici. Commencée lors du programme ANR MADAPCA par l'analyse de quelques représentations [Beck L. *et al.*, 2012 et 2014], cette étude est maintenant élargie à l'ensemble du plafond afin de palier l'absence d'une vision physico-chimique générale. La caractérisation des différents

mélanges pigmentaires utilisés pour chacun des tracés permettra alors d'apporter un nouvel éclairage sur les relations que peuvent entretenir les images. L'objectif d'une telle étude systématique étant de distinguer des groupes d'images présentant une même signature physico-chimique.

IV-a.3.2 Présentation des *locii* étudiés

Au vu des problématiques de recherche entourant le travail sur la genèse des faciès ornés et l'étude des pigments à Rouffignac, la Frise des dix mammoths, le panneau du Patriarche et le Grand Plafond semblent le choix le plus judicieux pour la poursuite de ce travail. Ils offrent des degrés de conservation divers de leurs états de surface et de leurs décors pariétaux, nous fournissant un cas d'étude complet et cohérent.

IV-a.3.2.1 La Frise des dix mammoths et le panneau du Patriarche

La Frise des dix mammoths et le panneau du Patriarche, situés dans une même galerie, la galerie Henri Breuil (Figure IV.7), peu après le carrefour, réunissent une large diversité de faciès d'altération qui se répartissent en bandes parallèles et horizontales (Figure IV.8).

Ces deux panneaux ont été décrits de façon détaillé dans Plassard F. *et al.*, 2014. Ils présentent à leur sommet et sous un plafond à polygone d'argile, un lit de silex en relief et, à leur base, un ressaut de calcaire oblique recouvert d'un film calcitique de teinte brune due à l'accumulation de poussières, désignée par Breuil sous le nom de « crasse des siècles ».

Ces panneaux, se faisant face, diffèrent par contre l'un de l'autre par la présence, dans le cas de la frise, d'un voile de calcite qui perturbe la lisibilité à la base des dessins, contre la présence d'un support pâteux, plastique, s'étendant le long du panneau du Patriarche et dans lequel une vingtaine de figures animales ont été gravées.

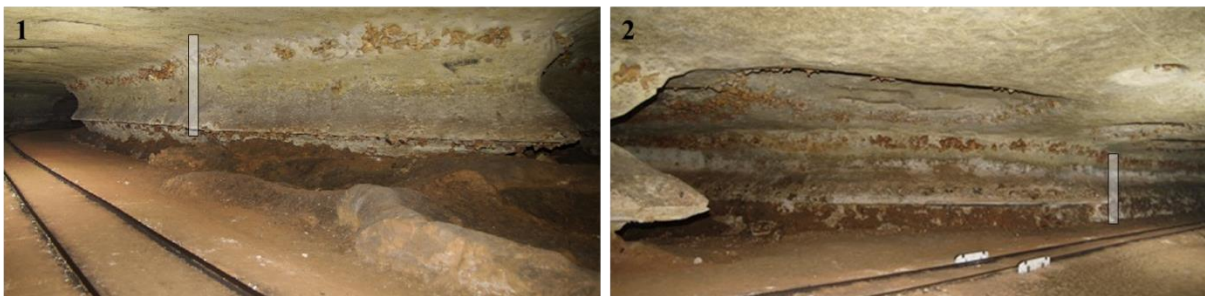
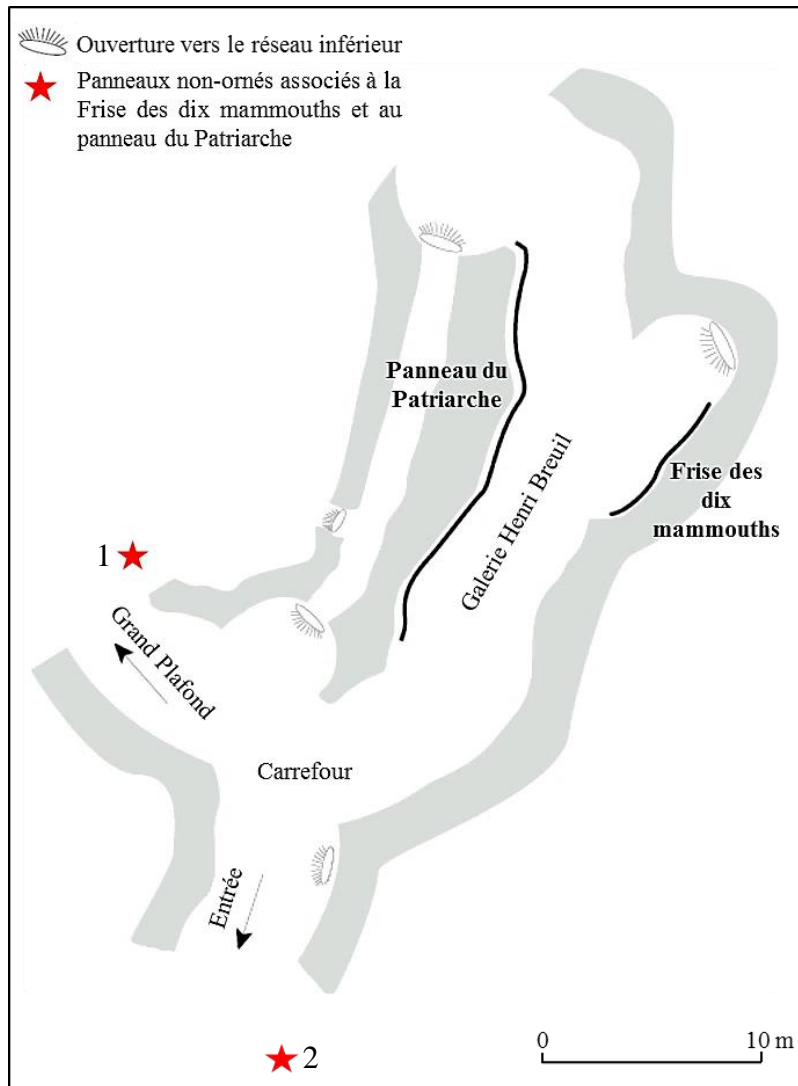


Figure IV. 7 : Localisation des deux panneaux ornés étudiés et non-ornés associés de la grotte de Rouffignac (d'après Plassard F. *et al.*, 2014 et modifiée par Gay M.) (© Plassard F.)

Le faciès calcité se développe sur un bandeau de calcaire d'environ soixante centimètre de haut. A son extrémité supérieure, sur une hauteur allant de dix à quinze centimètres, ce calcaire est induré par un voile de calcite transparente suivi dans sa partie inférieure par un voile de calcite blanche bourgeonnante d'une quarantaine de centimètre de haut. Le faciès plastique, quant à lui, s'étend sur une hauteur d'environ soixante-dix centimètres et présente une profondeur d'altération d'à peu près un centimètre. D'une teinte globale grise, il présente une certaine hétérogénéité avec des plages blanchâtres, orangées ou brunâtre par endroits. Un revêtement gris tacheté de noir, discontinu et mince, s'observe également localement.



a

Lit de silex en relief
Hauteur: 30 à 40 cm

Calcaire nu avec griffades
d'ours
Hauteur: 30 cm

Calcaire recouvert d'un voile
de calcite transparente
Hauteur: 10 à 15 cm

Calcaire recouvert d'un voile
de calcite blanche
Hauteur: 40 cm

Ressaut de calcaire recouvert
de calcite brune, « crasse des
siècles »
Hauteur: 40 cm

b

Lit de silex en relief
Hauteur: 30 à 40 cm

Paroi plastique
Hauteur: 70 cm

Banquette de roche grise
mamelonnée,
« crasse des siècles »
Hauteur: 110 cm

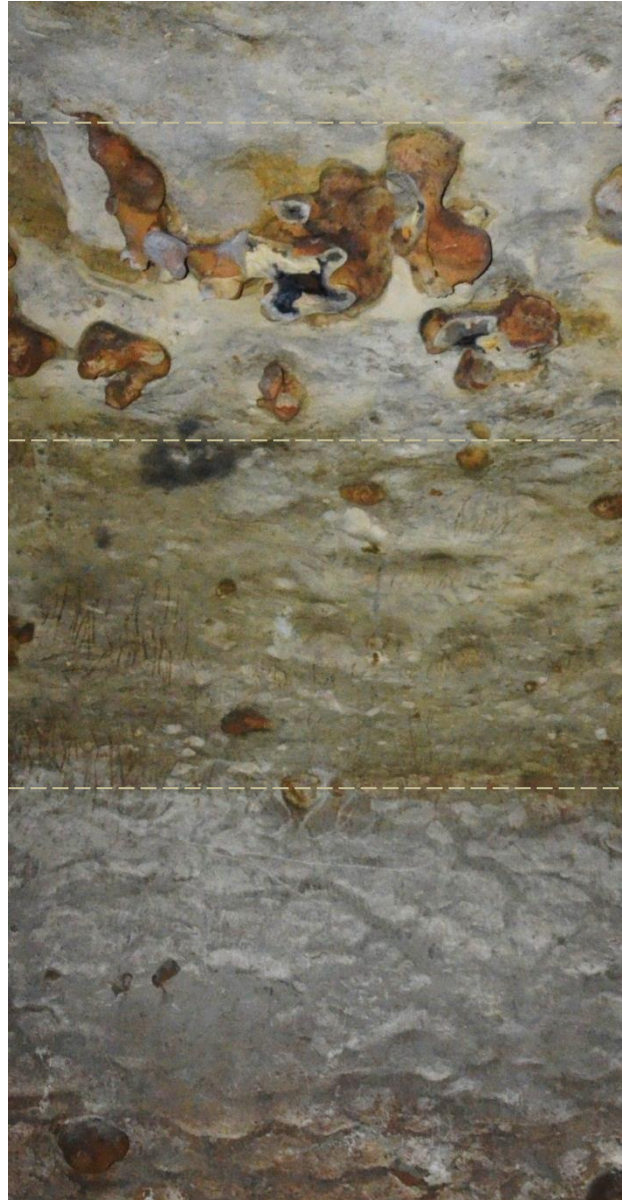


Figure IV. 8 : La Frise des dix mammouths (a) et le panneau du Patriarche (b) de Rouffignac dont les différents faciès sont structurés en bandes parallèles et horizontales (© Gay M./LAMS).

L'évolution taphonomique de la Frise des dix mammouths et du panneau du Patriarche reste encore mal comprise, ainsi que la relation des décors pariétaux avec les différentes altérations qu'ils présentent. Certains processus ont été avancés pour expliquer, par exemple, le développement du voile de calcite au niveau de la Frise des dix mammouths ou la formation du faciès plastique observable sur le panneau du Patriarche. Il a ainsi été envisagé, dans le premier cas, deux mécanismes, une dissolution de la calcite entraînant un lessivage du tracé et/ou une recristallisation de la calcite entre la roche et le pigment provoquant un détachement de celui-ci, et, dans le second, une décarbonatation partielle de la paroi accompagnée d'une

néogène de gypse [Plassard F. *et al.*, 2014]. Mais ces mécanismes doivent être précisés et mis en relation directe avec la présence d'ornementation.

IV-a.3.2.2 Panneaux non-ornés à faciès calcité et à faciès plastique

L'influence des décors pariétaux sur les différents processus taphonomiques observés ne peut être appréciée sur la seule base d'un travail en champ orné. Une comparaison de l'évolution taphonomique entre paroi ornée et non ornée semble importante à réaliser.

Afin qu'une telle association soit cohérente, deux panneaux non ornés présentant les mêmes séries d'étagements de faciès d'altération que les panneaux étudiés ont été sélectionnés. Le panneau associé à la Frise des dix mammoths se situe peu avant le carrefour, sur la paroi droite, celui semblable au panneau du Patriarche, sur la paroi droite également, peu après le carrefour, (Figure IV.7). Ces deux panneaux ne présentent sur plusieurs mètres aucun motif pariétal.

IV-a.3.2.3 Le Grand Plafond

Le Grand Plafond présente quant à lui un cas d'étude différent et complémentaire des précédents, pour lequel la conservation de la paroi et de ses dessins n'est pour ainsi dire pas menacée par des phénomènes d'altération.

*IV-a.3.3 Analyse *in situ* par fluorescence X et diffraction de rayon X portable*

Les nouvelles analyses physico-chimiques de la Frise des dix Mammouths, du panneau du Patriarche et des deux panneaux non-ornés qui leur ont été associés reposent sur l'acquisition d'informations d'ordre chimique et minéralogique obtenues avec un dispositif portable (Figure IV.9), qui combine deux types d'analyse non-invasive, la FX et la DRX [Gianoncelli A. *et al.*, 2008] et déjà testé en milieu karstique [Beck L. *et al.*, 2012 et 2014]. Ces informations complémentaires ont l'avantage d'être recueillies pour une même zone d'analyse, permettant ainsi une corrélation des données entre elles.

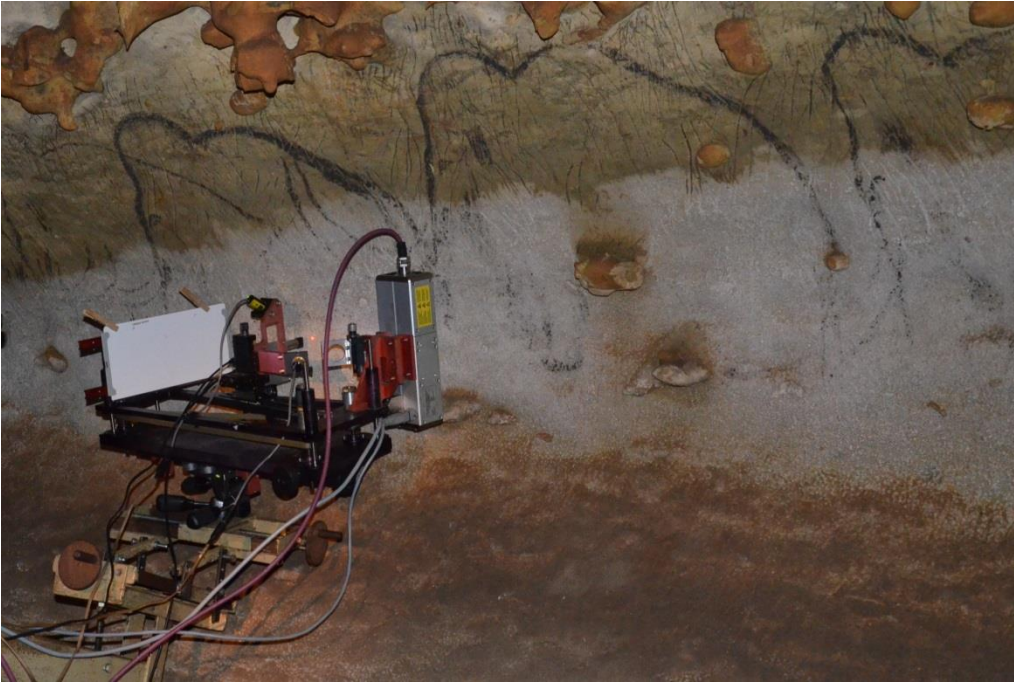


Figure IV. 9 : Dispositif instrumental couplant la DRX et la FX, mis en œuvre face à la Frise des dix mammoths (© Gay M./LAMS). Cet appareil est constituée d'une source de rayons X iMOX micro-foyer de IFG (30W, 40keV et 700 μ A) à anode en cuivre isolée de l'extérieur par une fenêtre en béryllium de 0,01 mm ; d'optiques polycapillaires pour un faisceau parallèle de 3mm de diamètre ; d'un détecteur SDD (*Silicon Drift Detector*) de 7 mm² ; d'un dispositif supportant la plaque-image sur laquelle s'impriment les anneaux de diffraction [Gianoncelli A. *et al.*, 2008].

La caractérisation physico-chimique de cet ensemble de quatre panneaux a été conduite suivant un même protocole analytique pour assurer une comparaison correcte entre les données. Ainsi, un point de mesure pour chacun des faciès identifiés a été réalisé par DRX-FX, sur les deux panneaux ornés ainsi que sur ceux non-ornés qui leur ont été associés (Figure IV.10). Les tableaux IV.1 et IV.2 récapitulent l'ensemble de ces points d'analyse pour les panneaux, respectivement, à faciès plastique et à faciès calcité.

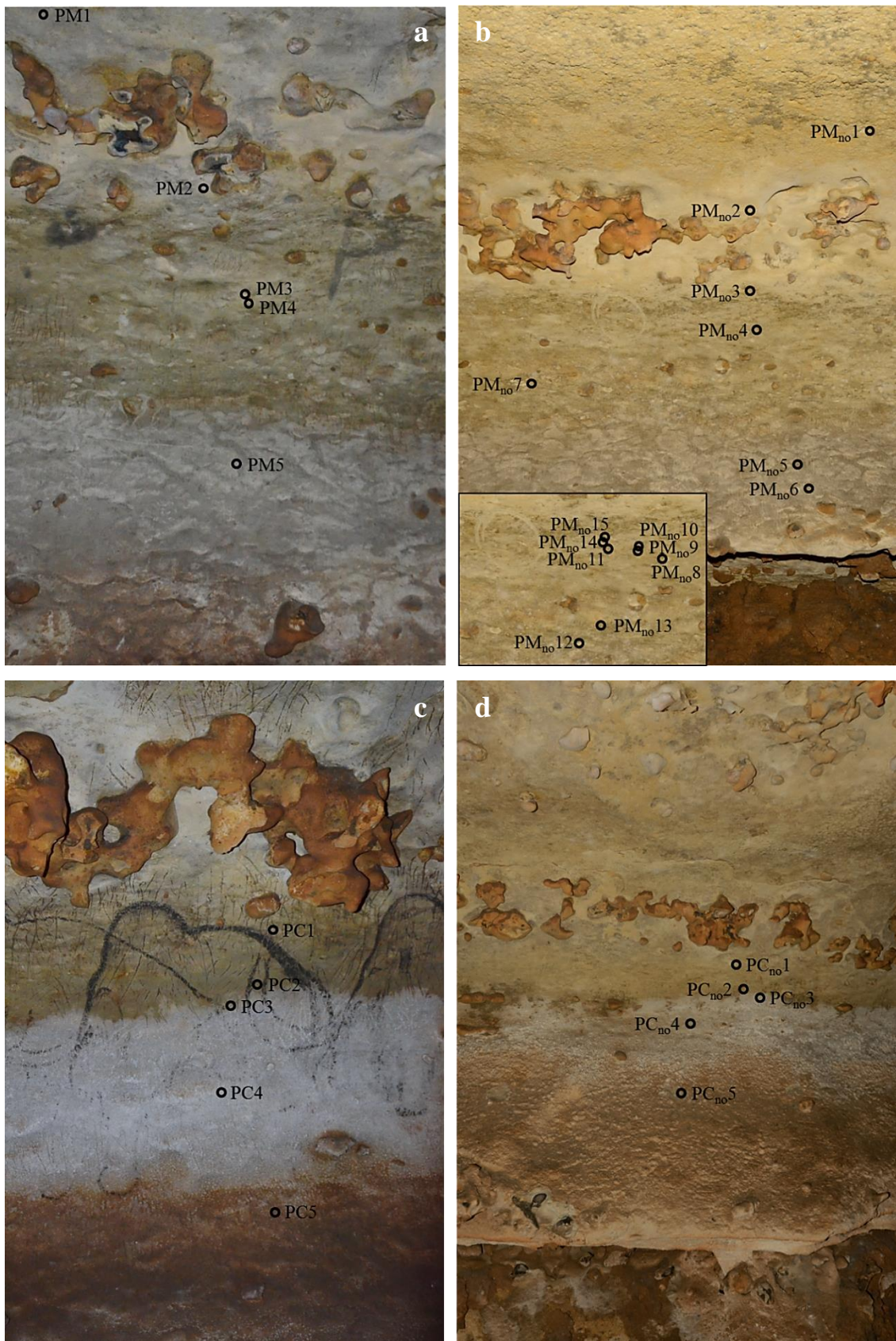


Figure IV. 10 : Localisation des points de mesures *in situ* sur le panneau du Patriarche (a), et sur le panneau non-orné associé (b) ; sur la Frise des dix mammouths (c) et sur le panneau non-orné associé (d) de la grotte de Rouffignac (© Gay M./LAMS).

Tableau IV. 1 : Tableau récapitulatif des mesures *in situ* et des prélèvements qui s'y rapportent dans le cas de la paroi à faciès plastique de la grotte de Rouffignac (cf. Figure IV.10 (a) et (b)).

<i>Réf. pt in situ</i>	<i>Description des états de surface panneau orné Figure IV.10 (a)</i>	<i>Réf. pt in situ</i>	<i>Description des états de surface panneau non-orné Figure IV.10 (b)</i>	<i>Réf. prélèvement</i>	<i>Personne ayant prélevé</i>
PM1	Polygone d'argile	PM _{no} 1	Polygone d'argile	PM_Rouf_01 cf. Fig IV.11 (a)	M. Gay
PM2	Calcaire nu au niveau du bandeau de silex	PM _{no} 2	Calcaire nu au niveau du bandeau de silex	PM_Rouf_02 cf. Fig IV.11 (b)	F. Plassard
PM3	Paroi molle, zone jaunâtre	PM _{no} 3	Limite bandeau de silex/paroi molle	PM_Rouf_03 cf. Fig IV.11 (c)	F. Plassard
PM4	Paroi molle, zone blanchâtre	PM _{no} 4	Paroi molle	PM_Rouf_04 cf. Fig IV.11 (d)	F. Plassard
PM5	Ressaut de calcaire	PM _{no} 5	Ressaut de calcaire + « crasse des siècles »	PM_Rouf_05 cf. Fig IV.11 (e)	F. Plassard
		PM _{no} 6	Ressaut de calcaire	PM_Rouf_06 cf. Fig IV.11 (f)	F. Plassard
		PM _{no} 7	Zone blanchâtre dans paroi molle	PM_Rouf_07 cf. Fig IV.11 (g)	F. Plassard
		PM _{no} 8	Zone jaunâtre tirant sur l'orange		
		PM _{no} 9	Zone brunâtre		
		PM _{no} 10	Zone brunâtre plus claire		
		PM _{no} 11	Zone blanchâtre		
		PM _{no} 12	Zone blanche		
		PM _{no} 13	Zone orange		
		PM _{no} 14	Zone jaunâtre		
		PM _{no} 15	Zone brunâtre		

Tableau IV. 2 : Tableau récapitulatif des mesures *in situ* et des prélèvements qui s’y rapportent dans le cas de la paroi à faciès calcité de la grotte de Rouffignac (cf. Figure IV.10 (c) et (d)).

<i>Réf. pt in situ</i>	<i>Description des états de surface panneau orné Figure IV.10 (c)</i>	<i>Réf. pt in situ</i>	<i>Description des états de surface panneau non-orné Figure IV.10 (d)</i>	<i>Réf. prélèvement</i>	<i>Personne ayant prélevé</i>
PC1	Calcaire nu	PC _{no} 1	Calcaire nu	PC_Rouf_08 cf. Fig IV.12 (h)	F. Plassard
PC2	Calcaire nu entre les défenses	PC _{no} 2	Polygone d’argile	PC_Rouf_09 cf. Fig IV.12 (i)	F. Plassard
PC3	Voile de calcite, limite supérieure	PC _{no} 3	Calcite blanche	PC_Rouf_10 cf. Fig IV.12 (j)	F. Plassard
PC4	Voile de calcite, limite inférieure	PC _{no} 4	Voile de calcite recouvrant le calcaire	PC_Rouf_11 cf. Fig IV.12 (k)	F. Plassard
PC5	Ressaut de calcaire	PC _{no} 5	Roche « mère »	PC_Rouf_12 cf. Fig IV.12 (l)	F. Plassard

IV-a.3.4 De l’*in situ* au prélèvement

Ces analyses *in situ* restent néanmoins limitées à la surface, et ne permettent pas d’avoir une vision physico-chimique précise de ces altérations dans la profondeur. Elles ne renseignent donc pas sur leur évolution taphonomique, depuis leur état considéré comme d’origine jusqu’au plus récent degré d’altération, ainsi que sur la chronologie de mise en place du décor et de son influence éventuelle sur la genèse de certains faciès. De par la complexité de mise en œuvre des instruments portables, il n’est également pas possible d’apprécier convenablement l’hétérogénéité d’un même faciès. Afin d’obtenir ces informations cruciales, des prélèvements hors champ orné ont été réalisés aux emplacements précis où les mesures *in situ* ont été précédemment réalisées afin d’y être reliés. Lorsque la paroi le permettait, les prélèvements ont été faits de manière à conserver leur stratigraphie dans la profondeur. Dans le cas contraire, ils ont été prélevés à l’aide d’une lame de scalpel stérile.

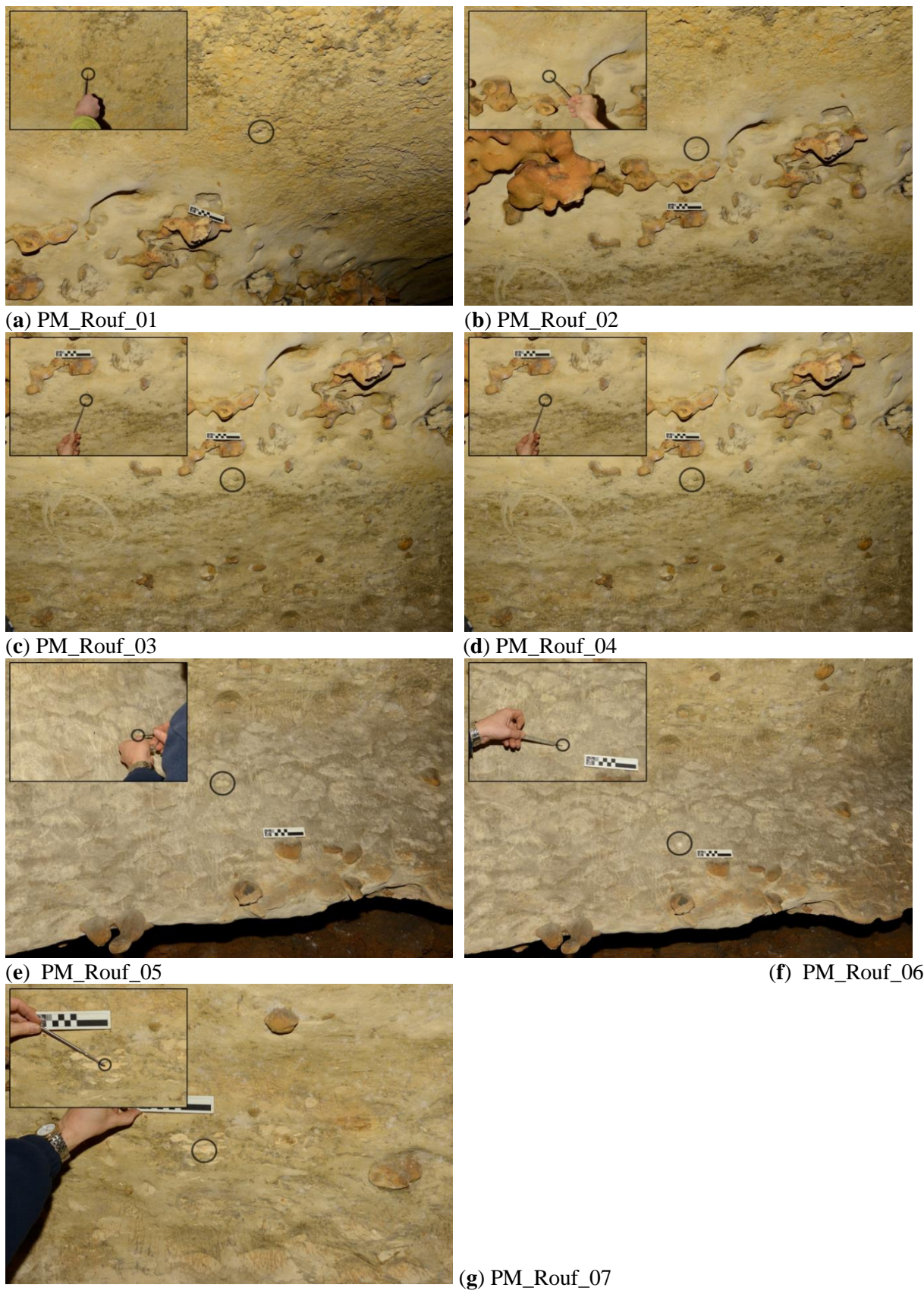


Figure IV. 11 : Prélèvements pour le panneau à faciès plastique de la grotte de Rouffignac (© Konik S./CNP). La description des prélèvements, associés aux mesures *in situ*, est rassemblée dans le tableau IV.1.



(h) PC_Rouf_08



(i) PC_Rouf_09



(j) PC_Rouf_10



(k) PC_Rouf_11



(l) PC_Rouf_12

Figure IV. 12 : Prélèvements pour le panneau à faciès calcité de la grotte de Rouffignac (© Konik S./CNP). La description des prélèvements, associés aux mesures *in situ*, est rassemblée dans le tableau IV.2.

IV-a.3.5 Analyse *in situ* par fluorescence X portable

La matière picturale composant les dessins noirs du Grand Plafond a fait l'objet d'analyse non-invasive avec le spectromètre de FX portable du LAMS (Figure IV.13). Des analyses de DRX ont également été réalisées en quelques points de quatre figures avec le dispositif couplant la FX et la DRX. Mais ce dispositif encombrant et le temps d'acquisition long dans le cas des mesures de diffraction, nous a semblé peu adapté à une systématisation de l'étude des figures de ce plafond, d'autant plus qu'une bonne fiabilité des résultats passe par une multiplication des points d'analyse sur chacune des figures étudiées. Pour un même nombre de points analysés, il faudrait alors multiplier par au moins six le temps de travail passé sur ce plafond, qui a été de dix jours.



Figure IV. 13 : Spectromètre de FX portable analysant le bouquetin 102 (© Gay M./LAMS).

Au total, ce sont trente-neuf dessins noirs du Grand Plafond, sur les soixante-cinq le composant, qui ont fait l'objet de ces analyses : trois rhinocéros, six chevaux, huit bisons, dix bouquetins (la quasi-totalité) et douze mammouths. Pour chacune des figures, des mesures en différents points du tracé ont été réalisées et, pour la plupart d'entre elles, sur deux ou trois parties différentes du corps, à des endroits où la matière picturale semblait suffisamment épaisse pour enregistrer un signal de fluorescence X avec une contribution du pigment plus importante que celle provenant de la paroi sous-jacente. Des analyses de la paroi, à proximité du pigment analysé ont également été réalisées pour juger de la faible hétérogénéité de composition de celle-ci. C'est donc au total, cent quatre-vingt-sept points de mesures sur les tracés, auxquels il faut ajouter les points de paroi, qui ont été acquis au niveau du Grand Plafond. Un enregistrement photographique de ces points a été soigneusement réalisé, permettant de localiser avec précision l'ensemble des analyses. Il est présenté en annexe (Annexe 1), ainsi que le tableau rassemblant l'ensemble des informations relatives à ces analyses (Annexe 2).

IV-a.4 Premiers résultats taphonomiques

IV-a.4.1 Analyse *in situ* par DRX-FX

IV-a.4.1.1 Panneau à faciès plastique

Les analyses élémentaires effectuées par FX au niveau du panneau du Patriarche et du panneau non-orné associé, nous ont permis de remonter à la composition chimique de chacun des faciès d'altération structurant horizontalement ces deux panneaux. Les mêmes éléments chimiques ont été observés : les éléments majeurs sont le calcium et le fer, accompagnés d'aluminium, de silicium, de potassium, de titane, de vanadium, de chrome, de manganèse, de nickel, de zinc et d'arsenic, qui se présentent avec des teneurs plus faibles.

Le faciès plastique se distingue néanmoins des autres par sa composition (Figure IV.14). Par comparaison avec la composition chimique du ressaut de calcaire du même panneau (non recouvert par la « crasse des siècles »), le bandeau plastique présente des variations assez marquées de la teneur de certains éléments. Ainsi, une diminution de la teneur en calcium et une élévation de celles en potassium, en fer et en arsenic, caractérisent ce faciès.

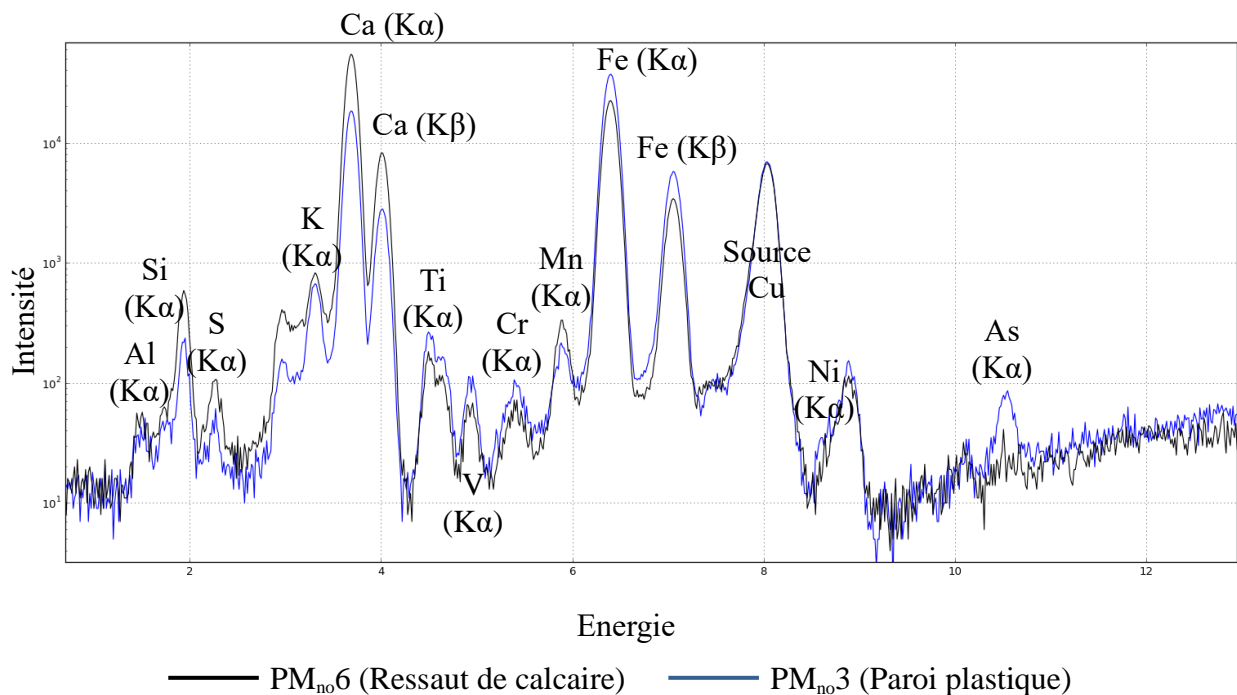


Figure IV. 14 : Spectres de FX représentatifs de la paroi molle (spectre bleu) et de la roche « dure » (spectre noir).

Visuellement, ce faciès plastique est hétérogène, présentant différentes zones, se distinguant par leur teinte variée (blanchâtre, jaunâtre, orangée, brunâtre). Afin d'aborder ce faciès dans son ensemble en tenant compte des hétérogénéités, des points supplémentaires ont été analysés par FX et par DRX pour le panneau non-orné. Les résultats obtenus en FX ont fait l'objet d'une semi-quantification avec PyMca (Annexe 3) afin d'accéder aux concentrations des éléments constitutifs de ces différentes zones. Ces concentrations ont été bouclées à cent pourcent. Leur visualisation dans l'histogramme ci-dessous offre une comparaison des huit points de mesures entre eux (Figure IV.15).

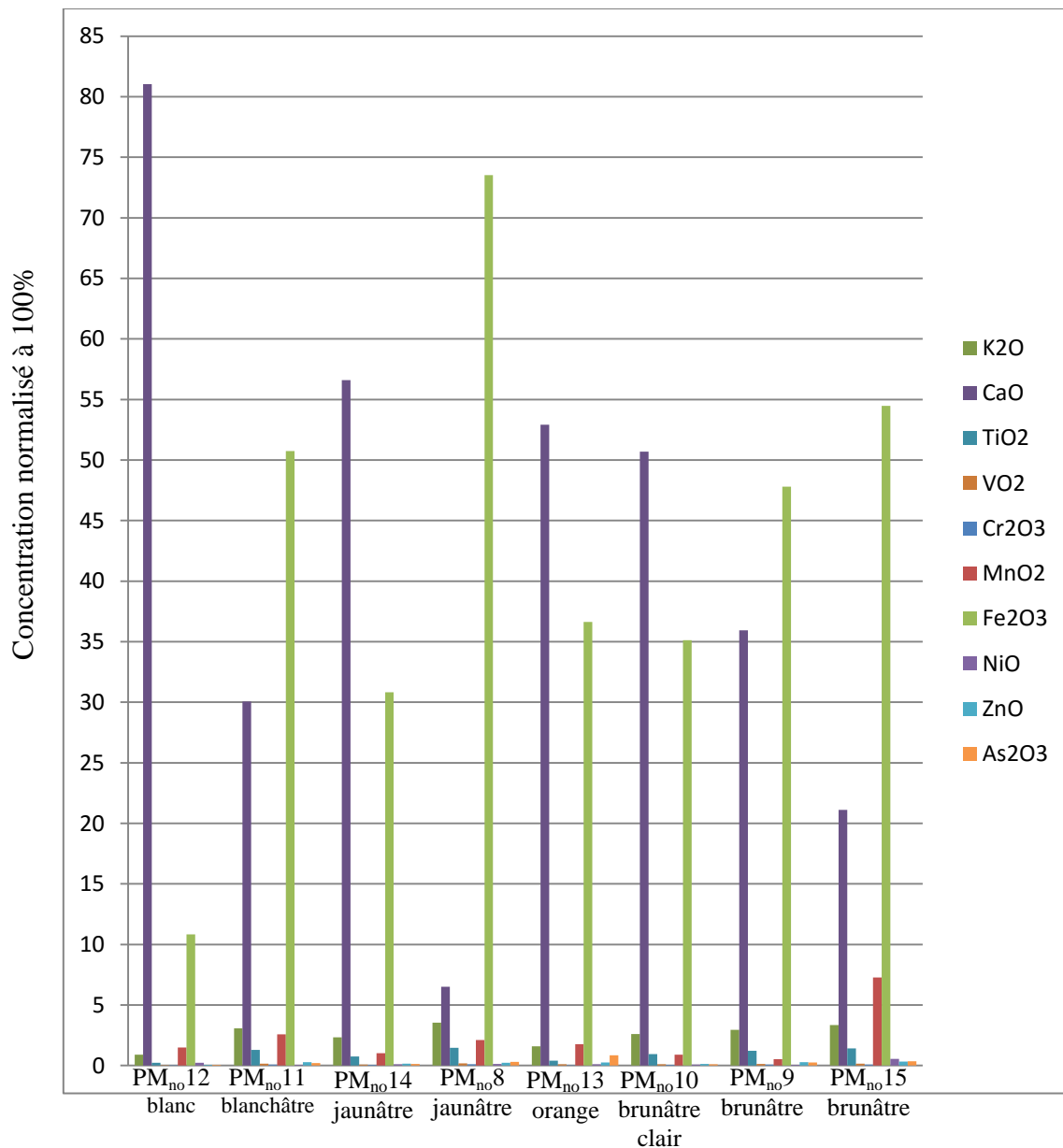


Figure IV. 15: Répartition des éléments chimiques en fonction des zones d'altération du faciès plastique.

Les variations importantes des concentrations des huit zones analysées confirment l'hétérogénéité visuelle de ce faciès, sans pouvoir toutefois être reliées aux différences de teintes observées.

Les résultats obtenus en DRX ont permis de mettre en évidence deux types de minéraux présents dans les différents faciès d'altération : de la calcite et du quartz. Une phase argileuse identifiée comme étant de la glauconite s'ajoute à eux dans le cas du faciès plastique (Figure IV.16), des polygones d'argile du plafond et du ressaut de calcaire lorsqu'il a pris une teinte brune due au dépôt d'une « crasse » au fil du temps (Annexe 4).

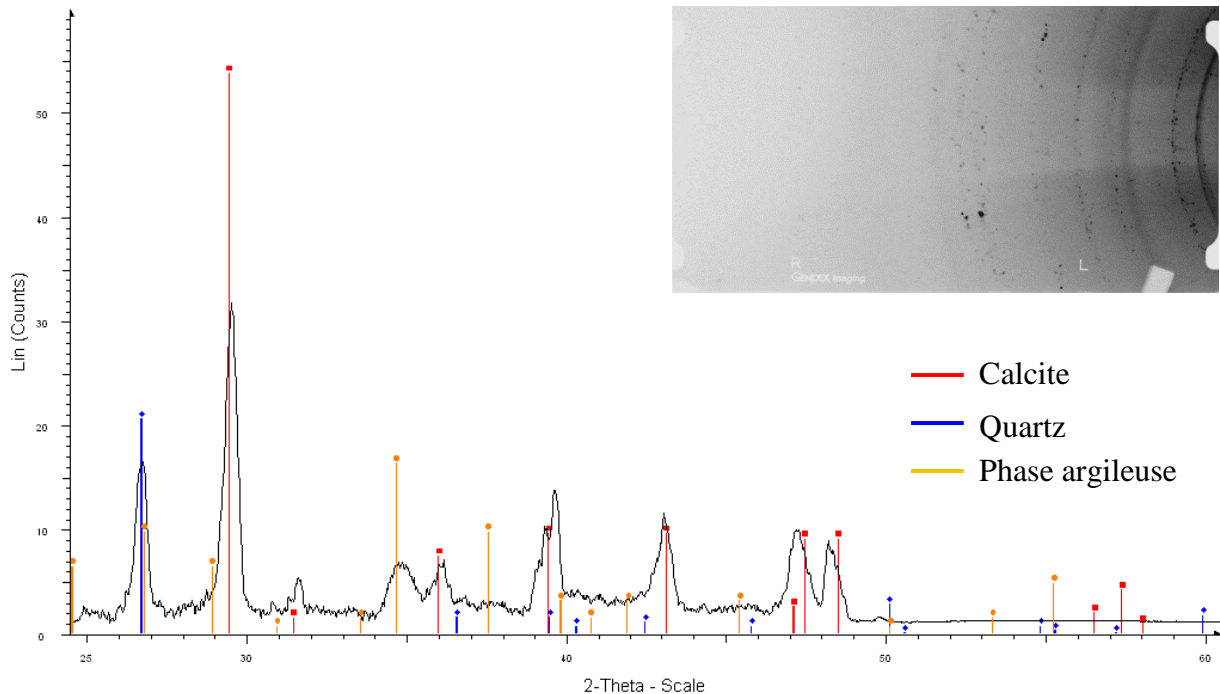


Figure IV. 16 : Diffractogramme du faciès plastique (point PM_{n04}), obtenu à partir de l'*imaging plate* sur laquelle se sont imprimés les anneaux de diffraction et permettant l'identification des minéraux en présence.

IV-a.4.1.2 Panneau à faciès calcité

Les analyses élémentaires effectuées par FX au niveau de la Frise des dix mammoths et du panneau non-orné associé, ont permis de discriminer la composition chimique de chacun des faciès d'altération structurant horizontalement ces deux panneaux. Les mêmes éléments chimiques que ceux composant les deux panneaux précédemment étudiés, ont été observés : l'élément majeur est le calcium, associé à du manganèse et du fer dans des proportions très variables, et qu'accompagnent en des teneurs plus faibles l'aluminium, le silicium, le potassium, le titane, le vanadium, le chrome, le nickel et le zinc.

Les analyses de DRX des deux panneaux à faciès calcité ont permis de mettre en évidence différents états de cristallinité de la calcite présente dans le calcaire de la roche et composant le voile de calcite blanche. Elle est ainsi assez bien cristallisée dans le calcaire (Figure IV.17 (a)), très peu cristallisée dans le cas du voile, ne présentant parfois que quelques gros grains (Figure IV.17 (b)).

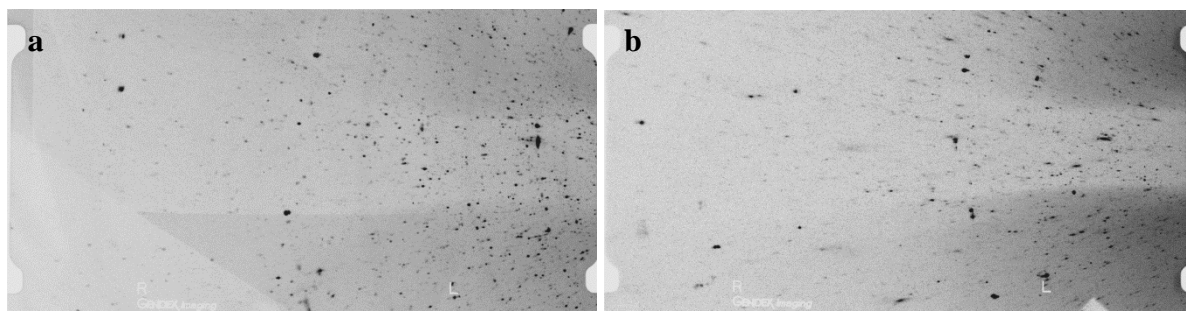


Figure IV. 17 : *Imaging plate* correspondant au calcaire nu (PC_{no}1) (a) et au voile de calcite blanche et opaque (PC_{no}4) (b).

Par ailleurs, au niveau du calcaire nu, la calcite ne possède pas les mêmes orientations préférentielles, qu'elle soit située à la limite avec le banc de rognons de silex (PC1) ou à la limite avec le voile de calcite (PC2) (Figure IV.18).

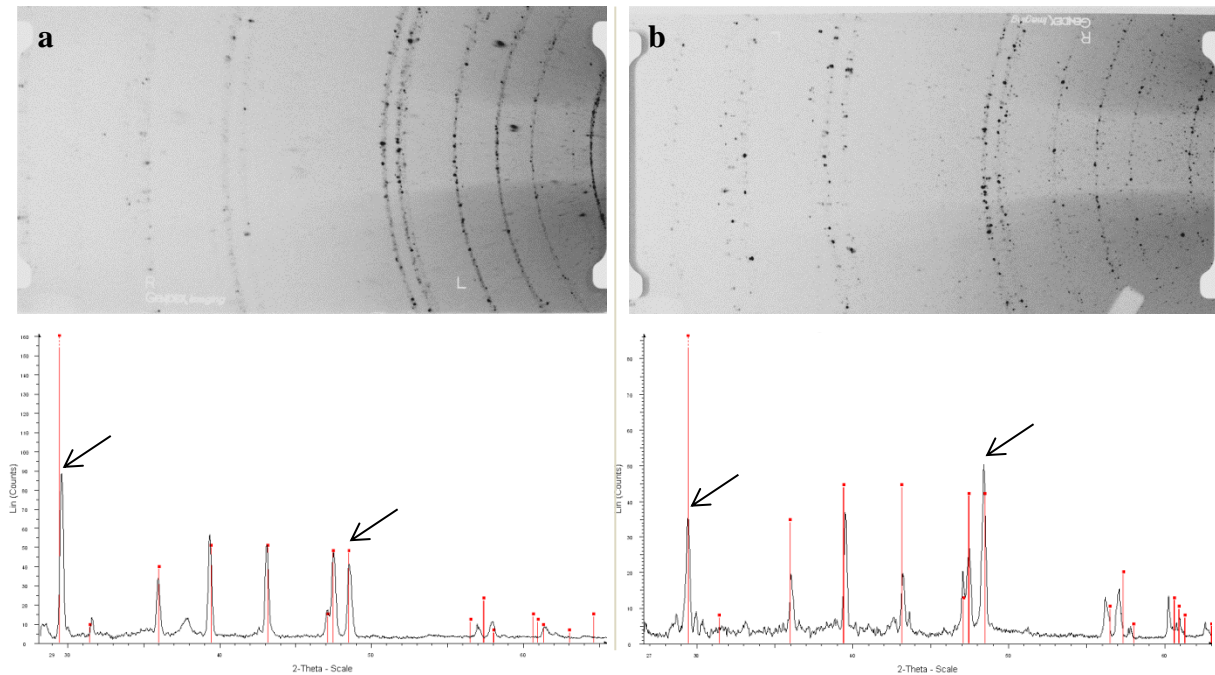


Figure IV. 18 : Imaging plate et diffractogrammes associés du calcaire du banc de rognons de silex (a) et de l'extrémité supérieure du voile de calcite (b).

IV-a.4.2 Analyse en laboratoire

L'étude en laboratoire des phénomènes taphonomiques qui ont touché les parois et plafonds de la grotte de Rouffignac, a porté sur douze prélèvements représentatifs des faciès d'altérations des panneaux à faciès plastique et calcité. Lorsque le plastique de la paroi le permettait, des prélèvements dans la profondeur ont été réalisés, tel un micro-carottage, afin d'accéder à d'éventuels témoignages de l'évolution de l'altération de ces faciès dans le temps. Quatre prélèvements au total ont ainsi conservé leur stratigraphie dans la profondeur. Ils correspondent aux prélèvements PM_Rouf_01, PM_Rouf_02, PM_Rouf_03 et PM_Rouf_04, effectués sur le panneau non-orné à faciès plastique. Les huit autres échantillons de paroi ont été prélevés en surface à l'aide d'une lame de scalpel stérile.

La préparation des quatre micro-carottes s'est avérée délicate. Pour solidifier ces échantillons à la texture légèrement molle et permettre leur analyse, ils ont été enrobés dans une résine. Coupés en deux dans la profondeur et polis sur chacune des deux faces, nous avons pu accéder au profil des altérations.

IV-a.4.2.1 Résultats des analyses aux MEB-EDX

Des cartographies chimiques des profils des quatre faciès d'altération, prélevés dans la profondeur, ont été effectuées au Rathgen-Forschungslabor de Berlin à l'aide d'un MEB *Fei* Quanta 200 équipé d'un système d'analyse EDX. Ces cartographies ont été réalisées sous vide avec une tension d'accélération de 15kV des électrons produits par un filament de tungstène et un courant de 94 μ A.

Elles ont été effectuées sur toute l'épaisseur des altérations, en différents endroits des prélèvements. L'exemple donné ci-dessous, relatif à l'échantillon PM_Rouf_02, illustre les résultats obtenus également pour les trois autres échantillons (Figure IV.19). Une répartition homogène des différents éléments constitutifs de ces faciès est observée, traduisant une homogénéité de l'altération sur l'ensemble de son épaisseur.

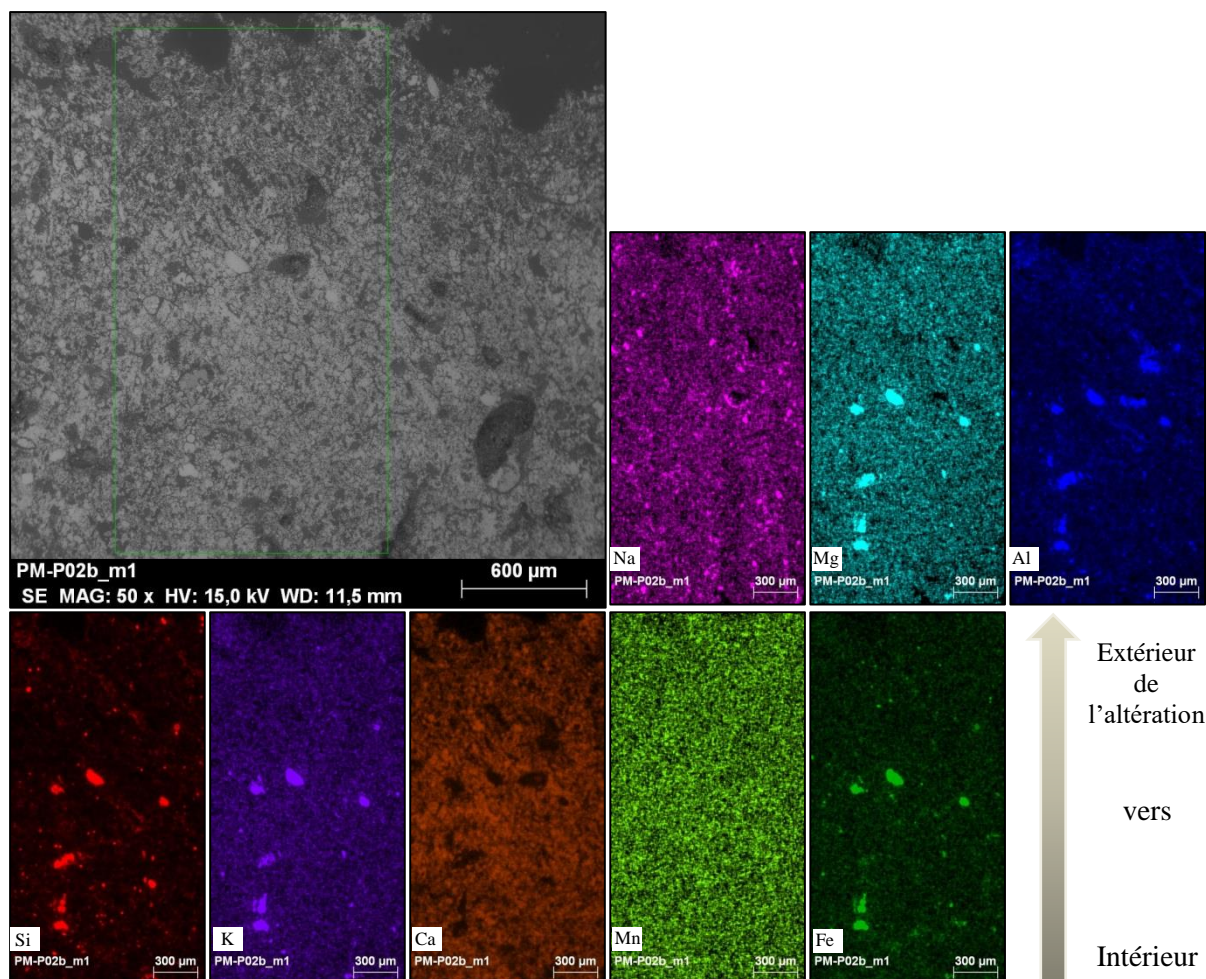


Figure IV. 19 : Image MEB-EDX en électrons secondaires de la micro-carotte PM_Rouf_02 et cartographie chimique en électrons rétrodiffusés de la répartition dans la profondeur des éléments chimiques Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn et Fe au sein du faciès d'altération (1000x1000pixels, 2048 μ s/pixel).

Ces cartographies ont, par ailleurs, permis de mettre en évidence la présence au sein des quatre échantillons, de minéraux se trouvant sous forme de grains d'une centaine de micromètre (Figure IV.20). Au vu des éléments chimiques les composant (Na, Mg, Al, Si, K et Fe), ces grains pourraient être identifiés comme étant de la glauconite, de formule chimique $(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$. Sa présence détectée sous MEB-EDX confirmerait alors les résultats de DRX obtenus sur le terrain et qui l'avaient mis en évidence. Elle coïncide également avec les observations sous loupe binoculaire effectuées en amont et lors desquelles des grains verts avaient été remarqués.

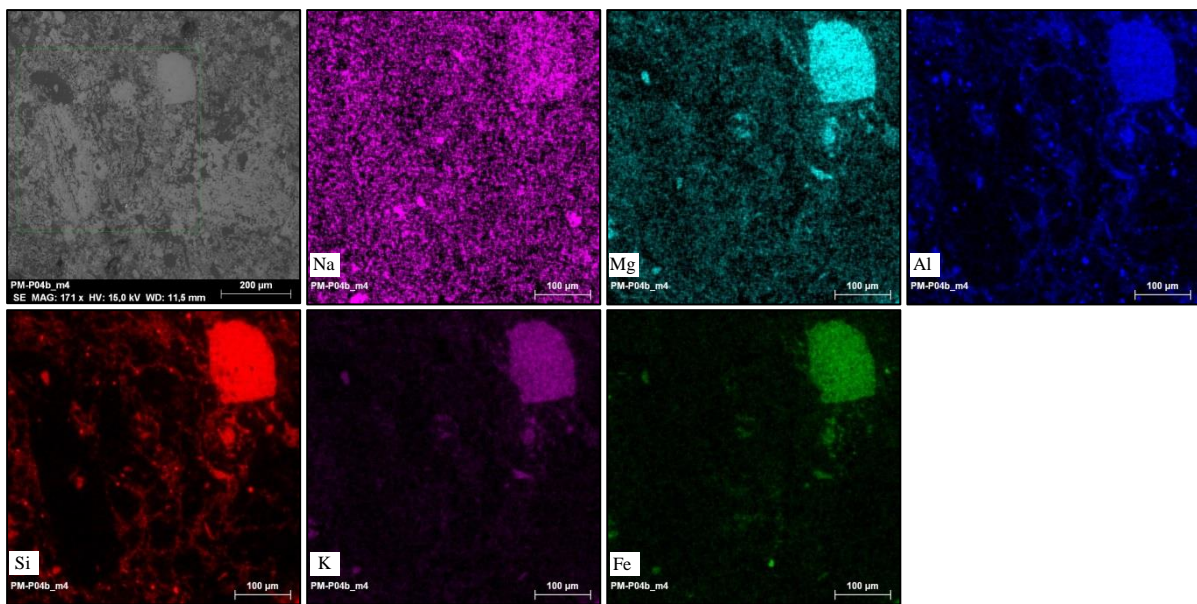


Figure IV. 20 : Image MEB-EDX en électrons secondaires de la micro-carotte PM_Rouf_04 et cartographie chimique en électrons rétrodiffusés mettant en lumière la présence possible de glauconite (1000x1000pixels, 2048µs/pixel).

D'autre part, l'observation au MEB des échantillons PM_Rouf_03, PM_Rouf_04 et PM_Rouf_12, sous une tension de 12,5 kV, a révélé la présence, il semblerait, de différents micro-organismes (Figure IV.21). Leur nature n'a cependant pas été identifiée à l'heure actuelle et nécessitera dans les temps à venir des analyses plus poussées. De plus, aucune corrélation entre la présence de certains micro-organismes et le développement d'un faciès d'altération précis n'a été mise en lumière, du fait du nombre pour le moment limité d'analyses effectuées pour chacun des prélèvements. Il serait intéressant de voir si la présence d'une phase argileuse favorise le développement de micro-organismes.

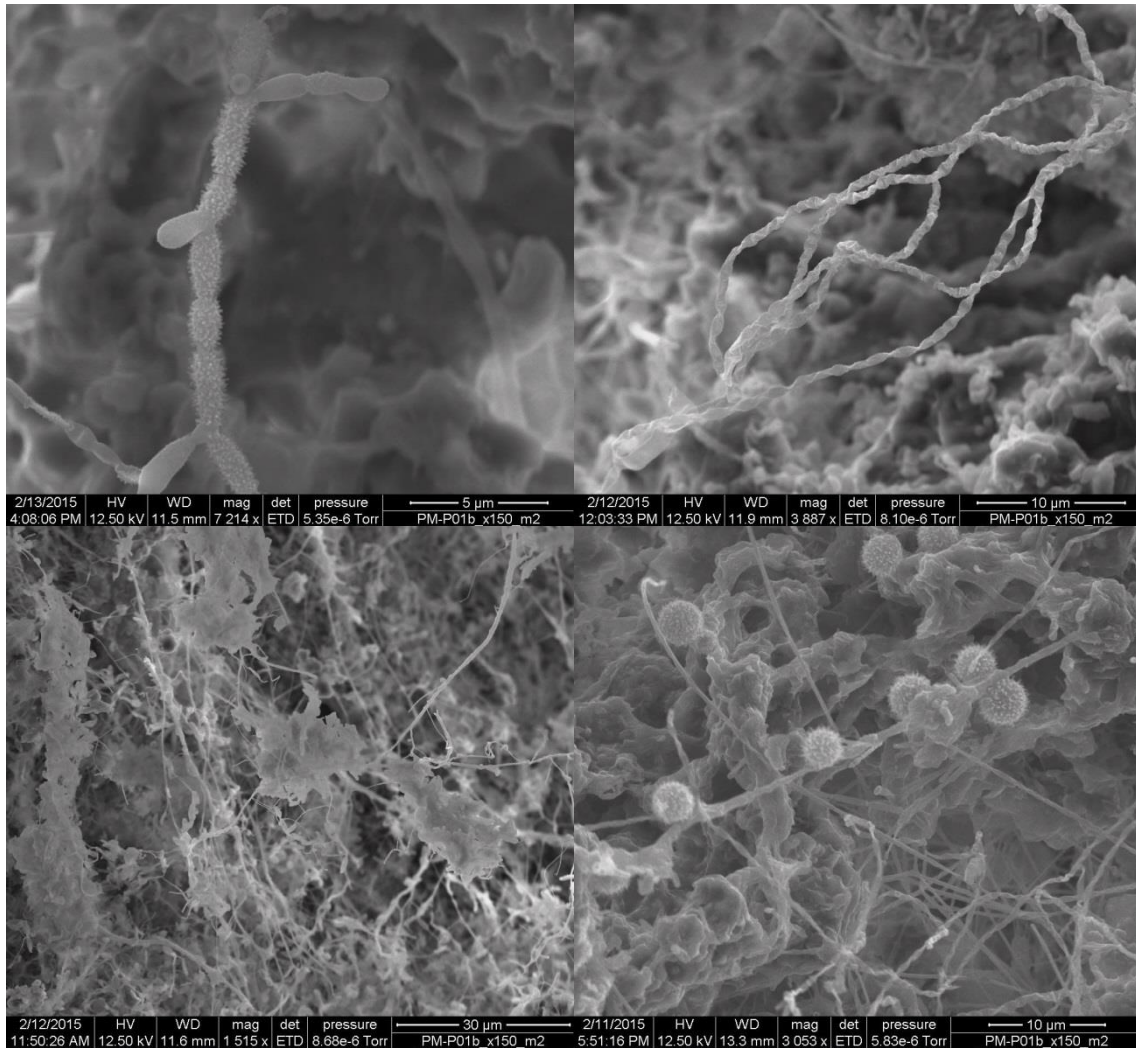


Figure IV. 21 : Image MEB en électrons secondaires Mise en évidence sous MEB de la présence de micro-organismes de différentes natures.

IV-a.5 Discussion

Les faciès d'altération ont peu évolué après l'abandon du site par les artistes du Paléolithique. La paroi molle dans laquelle ont été gravées des représentations semble être restée en l'état depuis leur réalisation, et présente encore un état de plasticité. Le voile de calcite, se développant sur la frise, a pour sa part très probablement subi des modifications au cours du temps qui expliqueraient la difficile lisibilité de la base de la frise. Sur le niveau dépourvu de calcite blanche, la conservation du tracé est bonne. Par contre à la base de la frise, la lecture des tracés devient difficile, voire impossible. Des traits ont totalement disparu, d'autres ne subsistent qu'à l'état de pointillés [Ferrier C. *et al.*, 2012].

Les analyses élémentaires du faciès plastique ont permis de mettre en évidence la forte hétérogénéité de composition chimique de ce faciès, que les observations directes révèlent aussi. L'hétérogénéité de ce bandeau semble illustrer une altération qui ne s'est pas faite uniformément sur toute sa longueur. Certaines zones sembleraient se trouver dans un état d'altération plus avancé que d'autres, et les teneurs en fer et en calcium pourraient en être les marqueurs. Une autre hypothèse suggérerait plutôt une paroi déjà hétérogène qui aurait subi une altération préférentielle suivant la composition de base des différentes hétérogénéités qu'elle présente. Dans la profondeur, l'altération plastique est apparue homogène sous MEB-EDX, pour l'emplacement du micro-carottage. Des cartographies chimiques ont traduit une même répartition des éléments chimiques sur toute l'épaisseur des échantillons et aucun indice qui aurait permis d'appréhender l'évolution de cette altération n'a été observée.

Les précédentes analyses du panneau du Patriarche avait montré la présence de gypse au sein de ce faciès plastique, se présentant sous forme de zones grises tachetées et formant par endroits un revêtement couvrant la pellicule altérée [Plassard F. *et al.*, 2014]. Sa présence avait été identifiée à l'échelle du micromètre par MEB-EDX. Les analyses *in situ* réalisées par DRX considèrent une échelle plus large, de la taille du faisceau. La prédominance de calcite dans la roche, qui ressort de façon importante dans les diffractogrammes, rend alors difficile toute discrimination de gypse dans ces diffractogrammes. Ces études sur le terrain n'ont donc ni confirmé ni infirmé la présence de gypse à la surface du faciès plastique, et ne démentent pas l'hypothèse qui avait été alors avancée, à savoir une décarbonatation de la surface de la paroi libérant du calcium, qui s'est redéposée en tant que gypse néoformé. Les analyses effectuées au MEB-EDX sur les prélèvements n'ont elles aussi pas pu confirmer cette

présence. Elles ont par contre confirmé la présence d'une argile, la glauconite, identifiée par DRX sur le terrain.

Les analyses de DRX du voile de calcite ont montré une structure de la calcite peu ou pas cristallisée. Cette absence de structure pourrait témoigner d'une formation rapide de la calcite formant ce voile opaque [Reiche I. *et al.*, 2007 ; Chalmin E. *et al.*, 2008]. Elle pourrait également découler de phénomènes de dissolution et/ou recristallisation intervenus au cours du temps et proposés dans Plassard F. *et al.* (2014). L'un n'empêchant pas l'autre.

La présence de micro-organisme ne peut pas être reliée à l'heure actuelle à un faciès d'altération précis, du fait du peu d'analyses réalisées pour le moment. Cependant, les faciès d'altération ayant peu évolués depuis leur ornementation, il semblerait que ces micro-organismes (bactéries ou champignons) soient naturellement présents à la surface des parois dans un état d'équilibre, et que le changement de leur environnement lors de l'analyse des échantillons ait favorisé leur croissance.

IV-a.6 Le Grand Plafond vu par spectrométrie de fluorescence X

Avant de présenter les résultats des analyses physico-chimiques qui ont été effectuées sur les trente-neuf figures du Grand Plafond, revenons sur l'étude stylistique qu'il en a été faite.

IV-a.6.1 Son étude stylistique

Cl. Barrière considère l'organisation du Grand Plafond comme ne pouvant être due au hasard ou à une simple disposition du bestiaire autour du puits. Il y voit plutôt un caractère volontaire, du fait de la systématique dans l'alternance et la répartition des animaux. D'après lui, les dessins ne sont pas jetés au hasard comme il apparaît au premier coup d'œil mais sont disposés en demi-cercle, selon un plan en « Oméga » avec des animaux organisés en groupes, allant vers le puits ou en sortant (Figure IV.22). C'est d'ailleurs du fond de ce puits que doit être observé, d'après lui, cette grande composition [Barrière Cl., 1980].

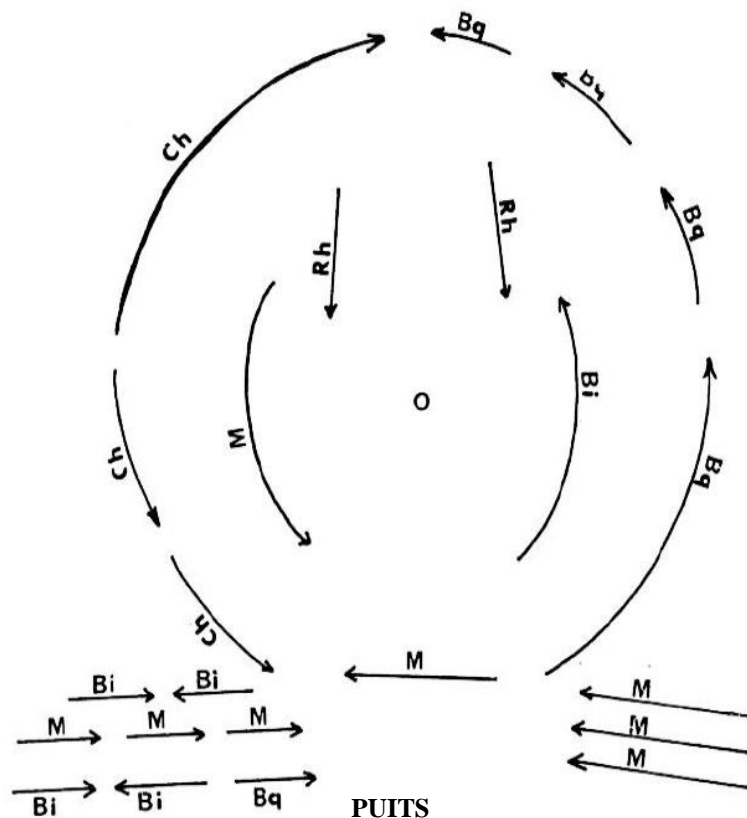


Figure IV. 22 : Schéma de l'organisation du Grand Plafond. Bisons (Bi), mammouths (M), bouquetins (Bq), chevaux (Ch) et rhinocéros (Rh). Source : [Barrière Cl., 1980].

Frédéric et Jean Plassard reviennent sur ces interprétations, les jugeant peu convaincantes, et proposent une relecture du Grand Plafond [Plassard F., Plassard J., sous presse]. Celle-ci est basée sur l'étude des superpositions entre les représentations et permet d'éliminer différentes hypothèses : l'existence de phases séquentielles de réalisation au cours desquelles les sujets d'un même thème auraient été exécutés ; une organisation structurée autour des quatre plus grands sujets du plafond, le bouquetin 112, le mammoth 89, le bison 116 et le cheval 95.

Ils ne voient pas le Grand Plafond comme un ensemble unique mais comme la juxtaposition de compositions distinctes, monothématiques ou plus complexes, associées à des figures isolées. Ils soulignent cependant que cette analyse n'explique pas la disposition de toutes les représentations.

Une identification de la signature chimique de chacun des tracés par FX permettra peut-être de confirmer leur interprétation ; elle apportera du moins un regard différent sur les relations que peuvent entretenir les images et amènera à une nouvelle lecture.

IV-a.6.2 Analyse qualitative

IV-a.6.2.1 Caractérisation chimique

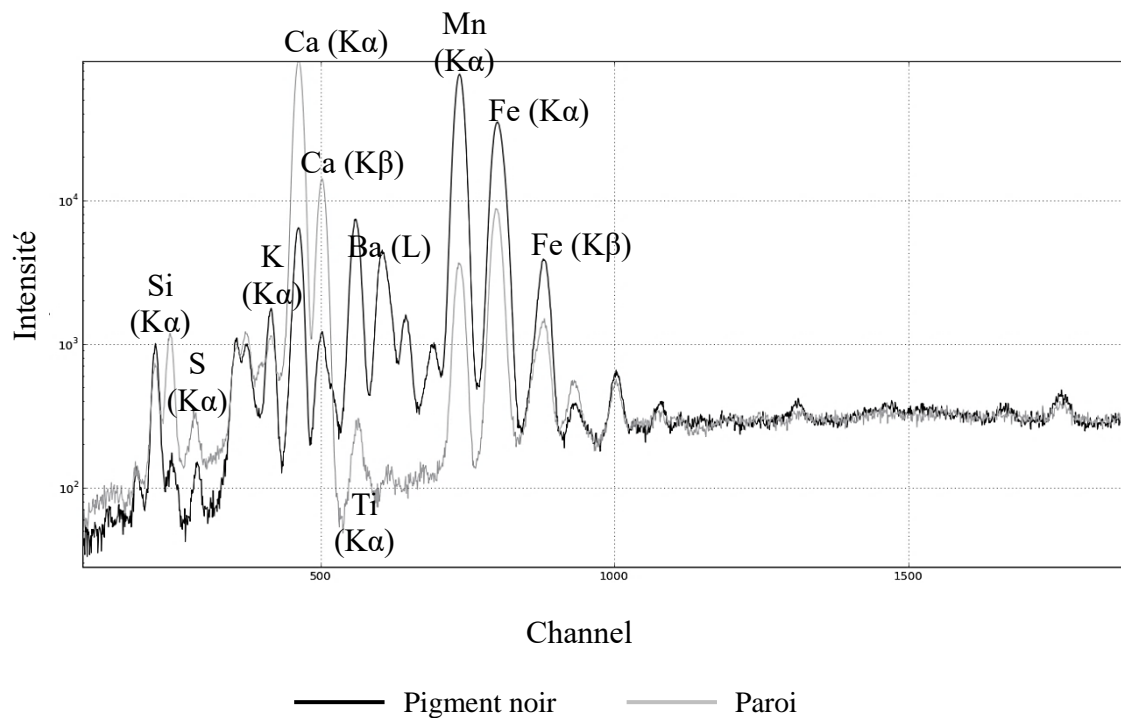


Figure IV. 23 : Spectres de FX relatifs à la paroi (rouge) et au pigment (noir). Exemple représentatif de l'ensemble des résultats.

D'un point de vue qualitatif, les analyses élémentaires de fluorescences X des tracés noirs confirment les observations antérieures [Sanoit (de) J. *et al.*, 2005 ; Beck L. *et al.*, 2012 et 2014], à savoir qu'il s'agit d'oxyde de manganèse contenant du fer et du baryum (Figure IV.23). D'autres éléments mineurs ou traces sont présents aussi, tel le silicium, le soufre, le potassium, le nickel et le zinc. Mais ils le sont également dans la paroi et il sera donc difficile lors du traitement quantitatif de séparer les informations propres au pigment de celles de la paroi.

IV-a.6.3 Analyse quantitative

IV-a.6.3.1 Choix de la méthode d'évaluation des données

Le traitement quantitatif des données acquises à Rouffignac diffère de l'approche que nous avons adoptée pour la grotte de La Garma, exposée dans la partie précédente.

L'approche qui nous a semblé être la plus appropriée dans le cas des dessins noirs de Rouffignac est celle qu'avaient déjà choisi de Sanoit J. *et al.*, 2005 et Beck L. *et al.*, 2012 et 2014 ; c'est-à-dire de considérer des pigments noirs constitués principalement de trois oxydes (oxyde de manganèse, oxyde de fer et oxyde de baryum). Reprendre cette approche nous permettra de comparer nos données avec les leurs.

Le traitement quantitatif que nous avons choisi d'appliquer par la suite pour obtenir les concentrations de ces trois oxydes diffère par contre de celui employé par Jacques de Sanoit (simulations Monte Carlo), pour se rapprocher plutôt de celui utilisé par Lucile Beck. Les simulations Monte Carlo ont en effet fourni des résultats comparables à ceux obtenus par Beck. Longues et complexes à mettre en œuvre, ces simulations ne sont, par surcroît, pas automatisées et sont donc très peu adaptées à la grande quantité de données que nous avons à traiter (cent quatre-vingt-sept analyses) au vu du temps qu'il nous restait. Une utilisation du logiciel PyMca pour extraire les concentrations de nos trois oxydes et un bouclage à cent pourcent de ces concentrations est une approche qui s'adapte bien aux cas pour lesquels les matières picturales étudiées diffèrent par leur composition chimique de la paroi sous-jacente, dont la contribution apparaît inexorablement dans le signal des pigments.

IV-a.6.3.2 Résultats quantitatifs

Les concentrations des trois oxydes considérés comme les constituants du pigment noir, ont été extraites dans le logiciel PyMca, dont le principe a été exposé en détail dans la

deuxième partie de ce manuscrit. Les résultats pour les trente-neuf figures étudiées sont présentés en Annexe 5.

Avant de mener une discussion sur les relations que peuvent entretenir les figures du Grand Plafond entre elles, basées sur des différences de signature chimique, visualisons l'ensemble des résultats à l'aide d'un diagramme tertiaire (Figure IV.24).

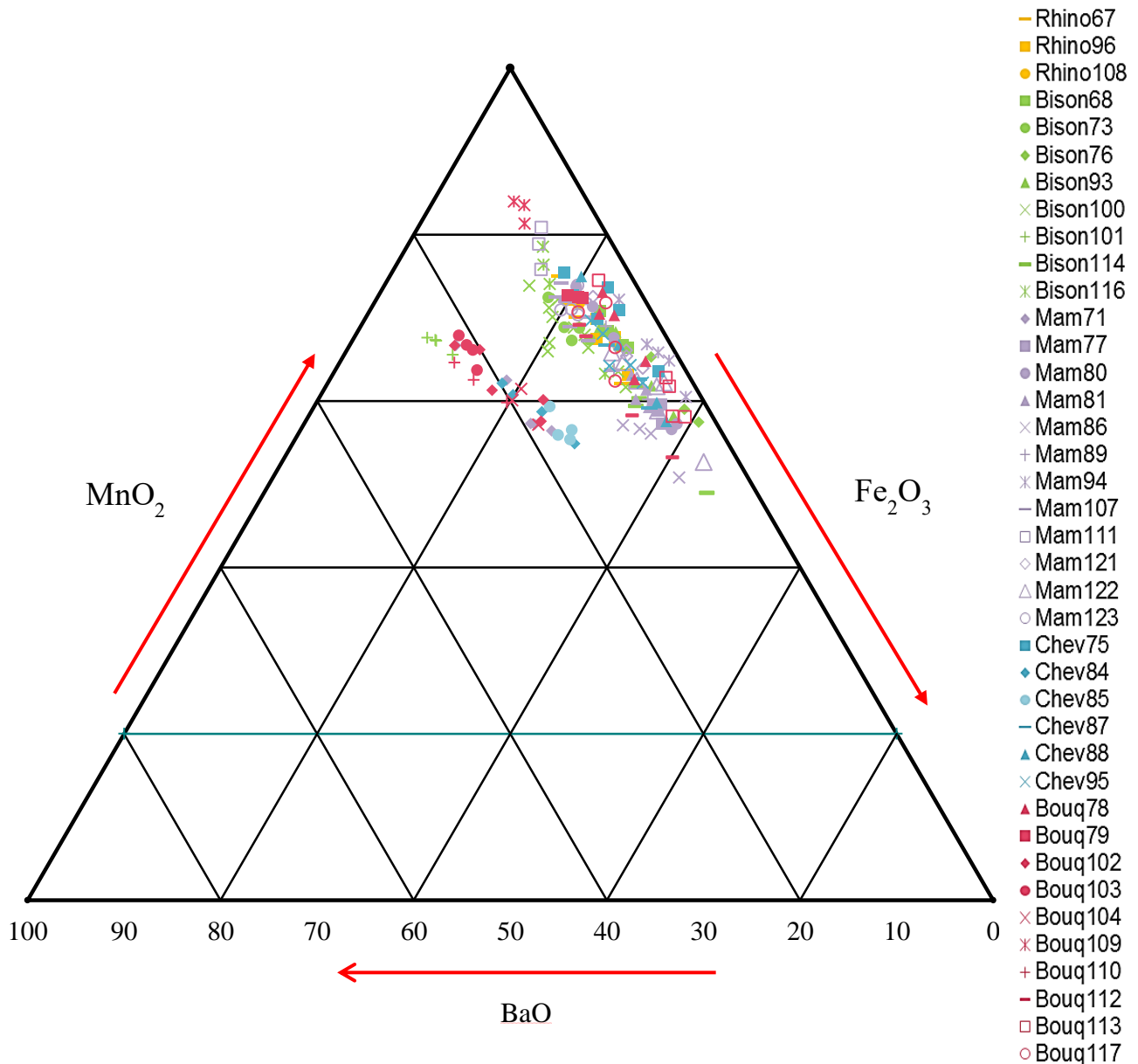


Figure IV. 24 : Diagramme tertiaire présentant les concentrations des trois oxydes (MnO_2 , Fe_2O_3 et BaO) composant les pigments noirs des 39 dessins analysés.

Deux groupes se distinguent dans ce diagramme triangulaire en fonction de leur teneur respective en oxyde de baryum, autour de 6-7% pour le premier et de l'ordre de 20% pour le second. Une dispersion des résultats est observable pour les teneurs en oxyde de manganèse mais elle l'est encore plus pour les oxydes de fer. Cette dispersion viendrait d'une paroi sous-jacente qui est légèrement hétérogène et qui intervient de façon variable dans le signal du pigment.

Le premier groupe est le plus nombreux, rassemblant trente-et-une figures, contre huit seulement pour le second. Cette répartition des représentations entre les deux groupes est récapitulée dans le tableau ci-dessous (Tableau IV. 3).

Tableau IV. 3 : Répartition des figures analysées du Grand Plafond de Rouffignac entre les deux groupes en fonction de leur signature chimique.

	Groupe 1 (~ 6-7% BaO)	Groupe 2 (~ 20% BaO)
Rhinocéros	67, 96, 108	
Bison	68, 73, 76, 93, 100, 114, 116	101
Mammoth	77, 80, 81, 86, 89, 94, 107, 111, 121, 122, 123	71
Cheval	75, 87, 88, 95	84, 85
Bouquetin	78, 79, 109, 112, 113, 117	102, 103, 104, 110

Ces résultats recourent les précédents [de Sanoit J. *et al.*, 2005 et Beck L. *et al.*, 2012 et 2014], confirmant l'existence de deux groupes au sein des représentations du Grand Plafond et l'emploi d'au moins deux oxydes de manganèse, différant par leur teneur respective en oxyde de baryum, pour l'exécution de ce dispositif pariétal. Les analyses de DRX réalisées précédemment par Beck L. *et al.*, 2012 et 2014 avait permis d'identifier ces deux types d'oxyde de manganèse : il s'agissait de pyrolusite dans le cas du pigment noir comportant 6-7% d'oxyde de baryum, et de romanéchine pour le pigment présentant des teneurs en oxyde de baryum plus élevées, d'environ 20%.

Au vue du Tableau IV. 3, il est clair que la répartition des représentations entre les deux groupes ne dépend aucunement du thème animalier considéré. Le thème du bison, du mammoth, du cheval et du bouquetin se retrouvant tous les quatre dans les deux groupes. Nous n'observons donc pas de structuration monothématique du Grand Plafond.

IV-a.7 Discussion

IV-a.7.1 Mise en relation avec l'étude stylistique

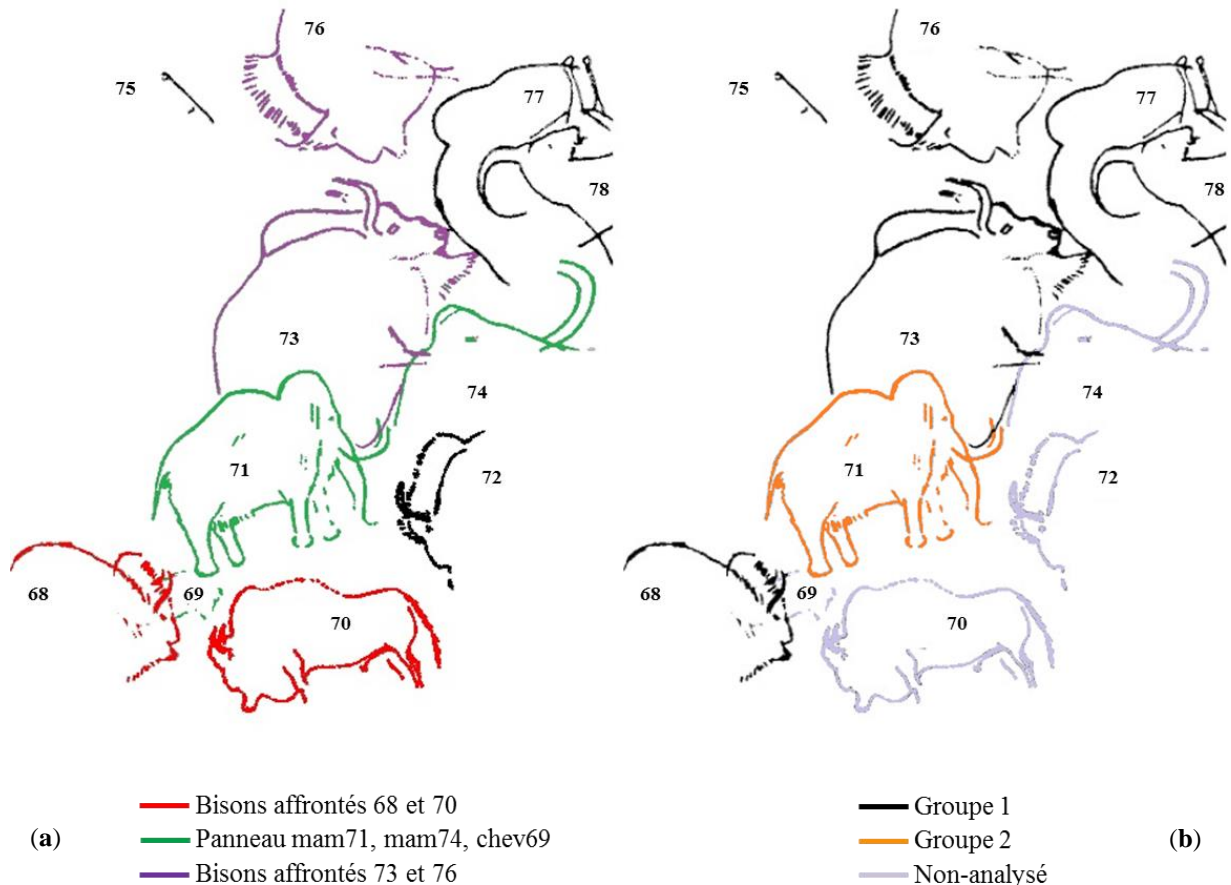


Figure IV. 25 : Premier cas : sous-ensembles structurés stylistiquement (a) (d'après Plassard F. et Plassard J., sous presse, modifié par Gay M.) et mise en relation avec l'étude physico-chimique (b).

Un premier cas discuté par F. et J. Plassard rassemblerait des sous-ensembles structurés (Figure IV.25). Situé en bordure du puits, cet exemple se compose de deux fois deux bisons se faisant face (les bisons 68 et 70, et les bisons 73 et 76), et qui viendraient compléter un panneau rassemblant déjà les mammoths 71 et 74, le cheval gravé 69. D'après les superpositions et l'analyse graphique des dessins, cette composition suggérerait un registre intermédiaire, constitué des mammoths et du cheval, positionné entre deux niveaux de bisons affrontés [Plassard F. et Plassard J., sous presse]. D'un point de vue de leur signature chimique, les trois bisons analysés appartiennent au groupe 1 tandis que le mammoth 71, le seul à avoir été analysé actuellement, appartient au deuxième groupe. Cela laisserait présager

d'un premier ensemble constitué des deux mammoths et du cheval, qui correspondrait au groupe 2 et d'un second ensemble formé par les quatre bisons. Cependant, pour que cette hypothèse soit confirmée, le mammoth 74 devra être analysé ; le cheval 69 étant pour sa part gravé.

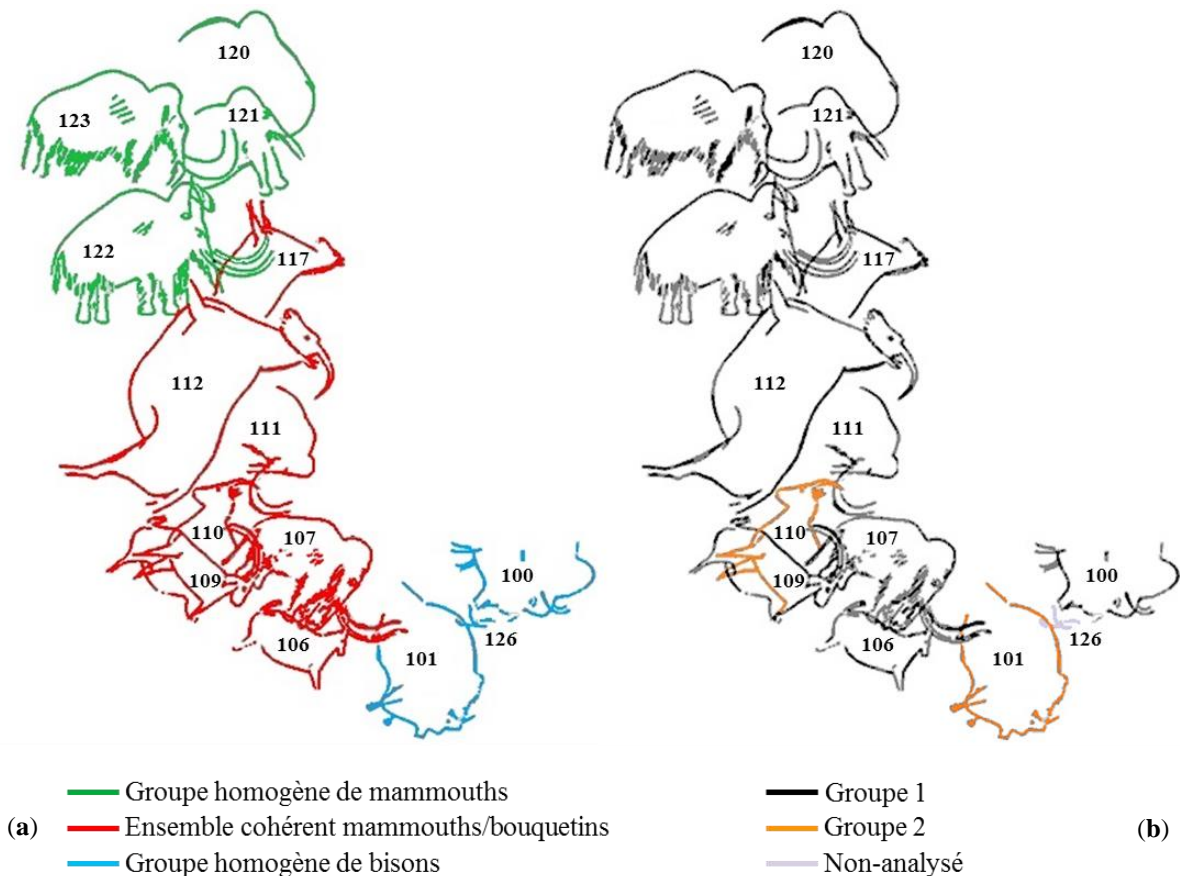


Figure IV. 26 : Deuxième cas : sous-ensembles structurés stylistiquement (a) (d'après Plassard F. et Plassard J., sous presse, modifié par Gay M.) et mise en relation avec l'étude physico-chimique (b).

Un deuxième exemple apparaît dans l'imbrication d'ensembles distincts (Figure IV. 26). L'un est un groupe homogène composé des mammoths 121, 122 et 123, appartenant tous au groupe 1. L'autre partie de cette imbrication est plus complexe à appréhender. Elle s'organiserait autour des mammoths 107 et 111, des bouquetins 106, 109, 110, 112 et 117, et des bisons 100, 101 et 126. F. et J. Plassard suggèrent deux sous-ensembles distincts, avec d'un côté une construction cohérente rassemblant les mammoths et les bouquetins et de l'autre côté un triptyque autonome constitué par les bisons.

Au regard des analyses chimiques, le bouquetin 110 ne participerait pas à cet ensemble « mammoth-bouquetin ». Il présente en effet des teneurs en baryum bien supérieures aux autres figures, se rangeant dans le groupe 2, et résulterait donc de l'utilisation d'un crayon d'oxyde de manganèse différent. Sa place par rapport aux autres figures pousse alors à une relecture de cet ensemble qui ne peut plus être considéré comme cohérent. En effet, d'après l'étude des superpositions, ce bouquetin s'intercale entre d'un côté le mammoth 107 (au-dessous) et de l'autre le bouquetin 109 et le mammoth 111 (au-dessus), et vient donc couper en deux cette structure.

Dans le cas du triptyque, les bisons 100 et 101 ont été réalisés avec deux oxydes de manganèse différents. Le bison 100 appartient donc au groupe 1 et le bison 101 au groupe 2. Le bison 126 n'a quant à lui pas été analysé. Cette différence de signature chimique entre les deux bisons vient donc contredire la formation d'un ensemble monothématique cohérent discuté dans Plassard F. et Plassard J., sous presse.

Regardons maintenant l'ensemble du Grand Plafond et les cinq dernières figures appartenant, de par leur composition chimique, au groupe 2 (bouquetins 102, 103 et 104, chevaux 84 et 85) (Figure IV.28). Il apparaît que celles-ci participent à la formation de deux ensembles monothématiques cohérents : une frise constituée des trois bouquetins; une paire unissant les deux chevaux (Figure IV.27).

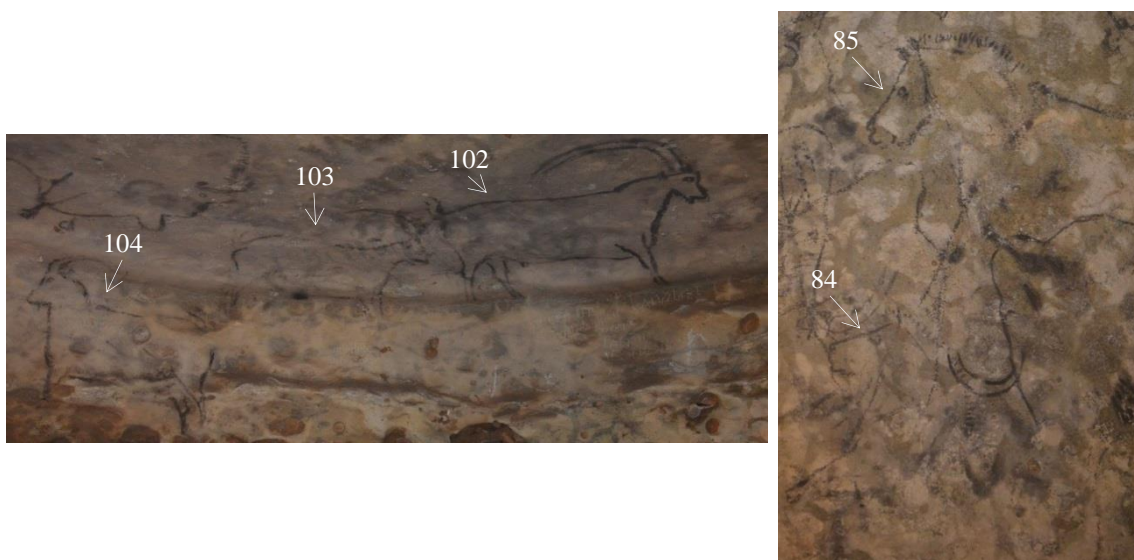


Figure IV. 27 : Les bouquetins 102, 103 et 104 ; les chevaux 84 et 85 (groupe 2) du Grand Plafond de Rouffignac (© Gay M./LAMS).

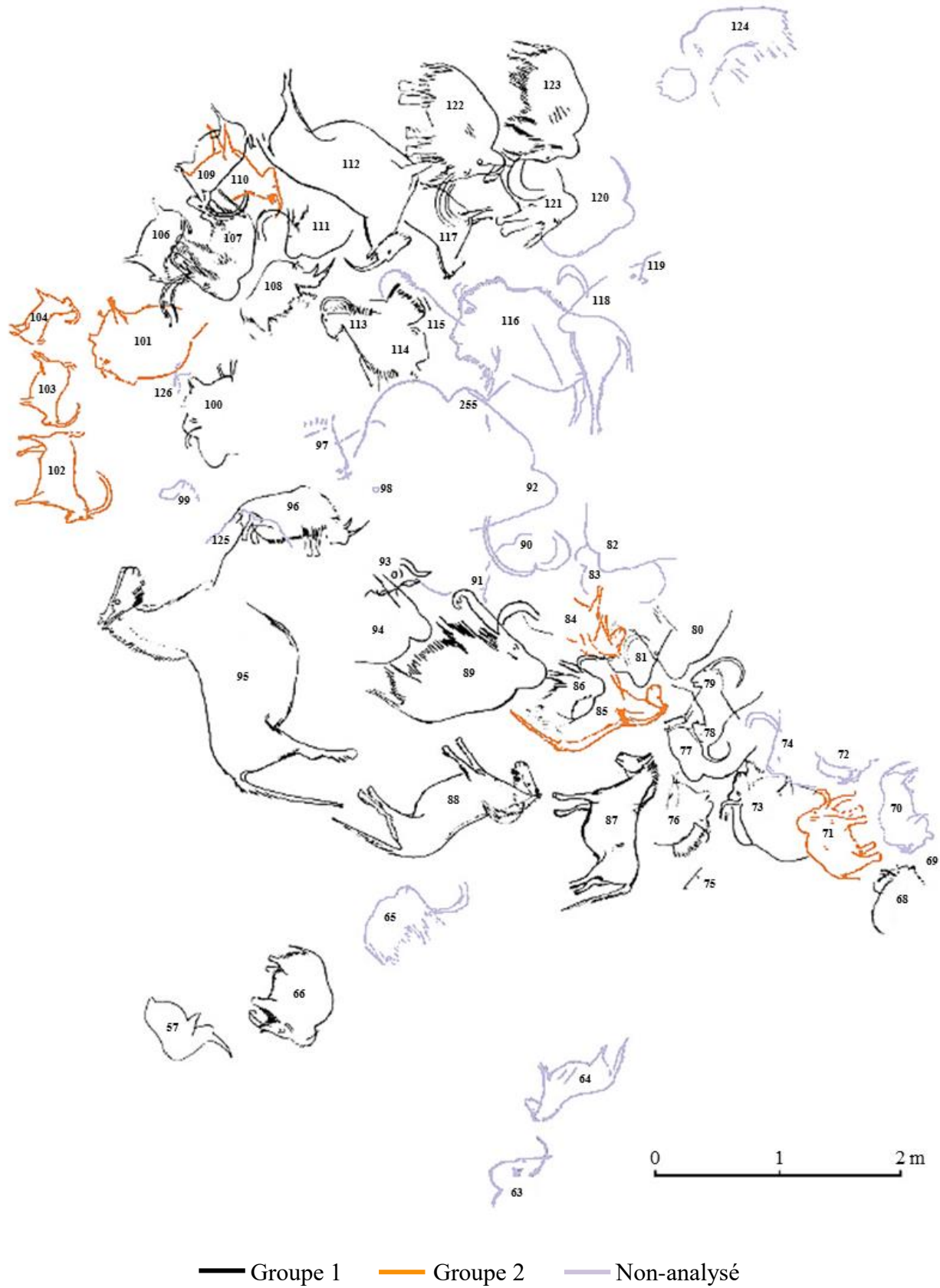


Figure IV. 28 : Visualisation des deux groupes composant le Grand Plafond de Rouffignac (d'après Plassard F. et Plassard J., sous presse, modifié par Gay M.).

IV-a.7.2 Quelques remarques

Des différences de composition chimique d'un tracé d'une même figure sont à noter dans trois cas (Annexe 5) : pour le cheval 75, pour le bouquetin 113 et pour le mammoth 122. Ces différences sont liées à des teneurs différentes en baryum.

Ainsi, nous pouvons noter que les oreilles du cheval 75 présentent des concentrations d'oxyde de baryum différentes de celles mesurées dans le bout du nez de l'animal ; 6% contre 3%. Il s'agirait peut-être d'une contamination résultant de l'intersection de deux traits ou d'un crayon de manganèse dont la composition est hétérogène ou encore de deux crayons différents. De nouvelles analyses de ce cheval pourront éclaircir cette différence surprenante.

Concernant le bouquetin 113, les analyses effectuées dans le haut de ses pattes avant (7% de BaO) divergent de celles réalisées au niveau du chanfrein, de l'arrière de la tête et de la corne (3% de BaO). Ces pattes appartiendraient-elles plutôt au bison 114 ou dans ce cas encore une composition hétérogène du crayon en serait la cause ?

Enfin, dans le cas du mammoth 122, les traits intérieurs et les traits obliques au niveau des pattes avant qui figurent les poils de l'animal (6% de BaO) sont à mettre en opposition avec le tracé de la tête (3% de BaO). Cela laisse penser à un ajout ultérieur de ces signes esthétiques que sont les poils de la bête.

Ces observations font ressortir, au sein du premier groupe chimique possédant des teneurs en oxyde de baryum faible, l'existence de deux groupes distincts, peut-être plus, avec dans un cas un oxyde de manganèse possédant des teneurs en baryum d'environ 6% et dans l'autre un type différent d'oxyde de manganèse présentant des concentrations en baryum d'environ 3%. Un affinage de ce premier groupe semble nécessaire, mais requière l'utilisation d'une approche de traitement quantitatif des données différentes de celle employée ici. Nous pourrions donc reconsidérer l'utilisation de simulations Monte Carlo pour différencier clairement notre couche de pigment de celle de la paroi et ainsi pouvoir s'intéresser à d'autres éléments chimiques mineurs présents dans le pigment mais également dans le substrat.

IV-b La Grotte de Font-de-Gaume

La grotte de Font-de-Gaume est une grotte majeure dans le paysage des cavernes ornées préhistoriques ; l'une des rares grottes à peintures polychromes avec Lascaux à avoir été découverte en France et la seule qui soit encore ouverte au public. Sa découverte, qui a suivi de près celle des Combarelles en 1901, a mis fin au débat sur l'existence ou non d'un art pariétal préhistorique. Du fait de son importance, Font-de-Gaume a été inscrite dès 1979 au patrimoine mondial de l'humanité par l'UNESCO.



Figure IV. 29 : Vue sur la falaise dans laquelle s'ouvre la grotte de Font-de-Gaume. Source : [<http://font-de-gaume.monuments-nationaux.fr>].

Les ouvrages la concernant sont peu nombreux. On doit aux inventeurs de la grotte une monographie qui demeure encore maintenant l'ouvrage de référence, *La Caverne de Font-de-Gaume, aux Eyzies (Dordogne)*, [Capitan L., Breuil H. et Peyrony D., 1910]. Ce document rassemble notamment l'ensemble des relevés des parois exécutés à l'époque par l'Abbé Breuil. D'autres ouvrages plus récents viennent compléter, parfois corriger, ce premier ouvrage. Citons la thèse *Les grottes ornées de Combarelles, Font-de Gaume, Bernifal et*

Rouffignac. Contexte archéologique, thèmes et style des représentations [Plassard F., 2005], et la monographie *La grotte de Font-de-Gaume* [Cleyet-Merle J.J., 2014], sur lesquels reposent en majorité notre travail de bibliographie.

IV-b.1 Présentation générale

IV-b.1.1 Contexte géologique

La grotte de Font-de-Gaume est située à moins d'un kilomètre du village des Eyzies-de-Tayac, sur le flanc droit d'une petite vallée qui s'ouvre sur la vallée de la Beune et la surplombe d'une vingtaine de mètres (Figure IV.29). Son réseau karstique bien développé est façonné horizontalement dans le calcaire gréseux de l'étage géologique du Coniacien supérieur (Crétacé supérieur) sur environ 120 mètres, à partir d'une ancienne diaclase, fissure verticale élargie par les eaux, orientée nord-ouest-sud-est. Son creusement, du fait de son altitude relative, daterait au minimum du Pléistocène moyen.

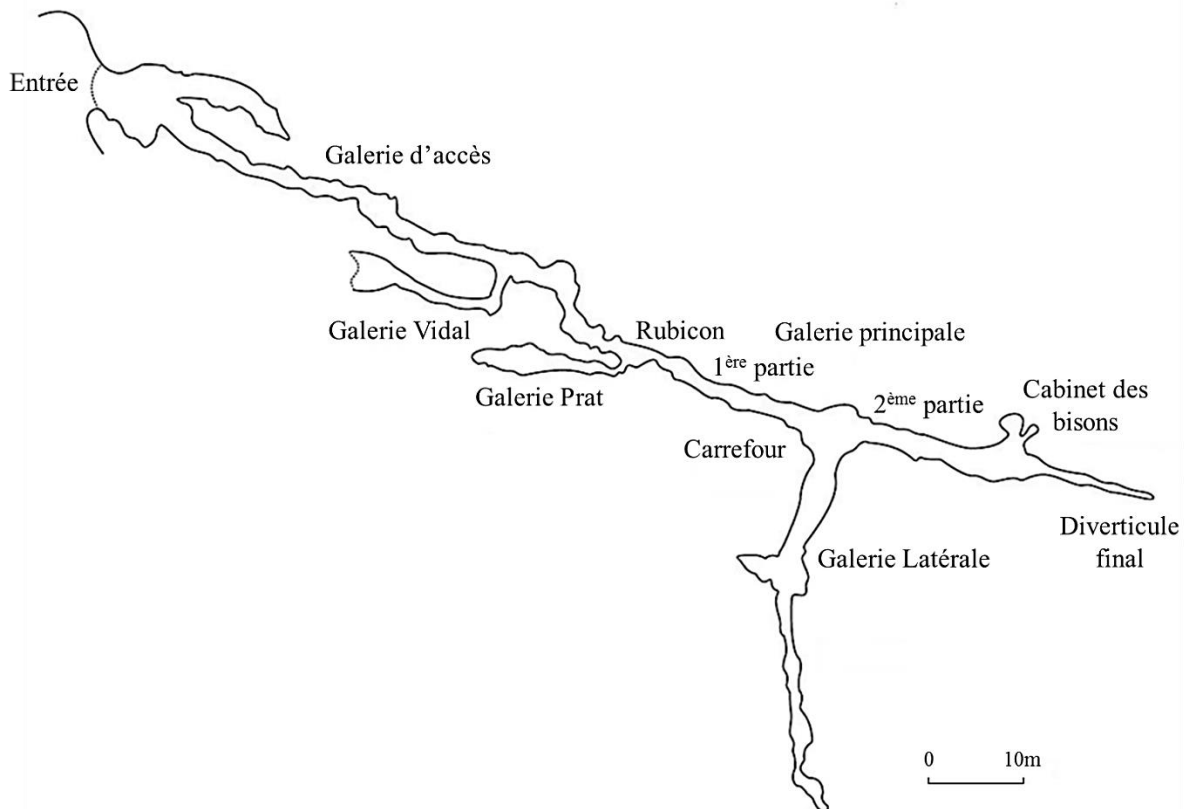


Figure IV. 30 : Plan de la grotte de Font-de-Gaume (d'après les bandes générales de Breuil *in* Capitan, Breuil et Peyrony, 1910).

Une première galerie, la galerie d'accès, permet d'atteindre après une étroiture appelé le « Rubicon », situé à 65 mètres de l'entrée de la grotte, la galerie principale puis le diverticule final (Figure IV.30). À ce boyau principal viennent s'ajouter trois diverticules latéraux, les

galeries Vidal, Prat et latérale et plusieurs boyaux secondaires généralement inaccessibles. Le tracé de ce réseau est assez régulier. Ses galeries étroites – Leroi-Gourhan parle d'ailleurs de « grotte-couloir » [Leroi-Gourhan A., 1965] – conservent une largeur comprise entre 1,50 et 3 mètres, ponctuées de rétrécissements. Leur hauteur varie quant à elle, allant de 1,60 à 3,80 mètres dans la galerie d'accès pour atteindre une dizaine de mètres dans la galerie principale.

IV-b.1.2 Contexte historique

Dans une note adressée à l'Académie des sciences, on put apprendre une découverte majeure sur *une nouvelle grotte avec figures peintes sur les parois à l'époque paléolithique* [Capitan L. et Breuil H., 1901] : « *nous désirons aujourd'hui attirer l'attention sur de véritables peintures à fresques que, sous la conduite de M. Peyrony qui venait de les découvrir, nous avons pu étudier dans la grotte de Font-de-Gaume (...) Cet ensemble de nombreuses et véritables fresques constitue donc une très curieuse manifestation artistique* ». Telle fut la première mention de la découverte des peintures de Font-de-Gaume dont la note, rédigée par Louis Capitan et Henri Breuil immédiatement après leur découverte dans l'intention de la protéger, fut présentée devant l'Académie des sciences le 23 septembre 1901 par Henri Moissan.

Ainsi, quatre jours après la découverte de la grotte des Combarelles et de ses gravures par Louis Capitan, Henri Breuil et Denis Peyrony, ce dernier gravit le 12 septembre 1901 les 400 mètres de dénivelé le séparant d'une caverne connue alors sous le nom de grotte des Sourds [Capitan L., Breuil H. et Peyrony D., 1910]. Et il y découvrit, au passage d'une étroiture (le Rubicon), les fameuses peintures pariétales de la grotte, qui tirera son nom Font-de-Gaume du vallon de même nom à proximité. Cette caverne a pourtant été fréquentée de tout temps, comme en témoignent de nombreux vestiges d'occupation qui couvrent une large fourchette chronologique, retrouvés dans la première partie de la grotte, avant le Rubicon. Outre l'époque paléolithique, celles du néolithiques et de l'âge du bronze sont représentées ainsi que l'époque médiévale. Plus récemment, le vestibule et les deux entrées ont été utilisés comme bergerie. Les dernières traces de passage relèvent de graffitis modernes ou contemporains dégradant les parois avant et après le Rubicon. La grotte a été donnée à l'Etat peu de jours après sa découverte.

IV-b.1.3 Présentation de l'art pariétal de Font-de-Gaume

IV-b.1.3.1 Sa répartition

L'art pariétal de Font-de-Gaume, ou ce qu'il en subsiste, n'est pas réparti uniformément dans la caverne. L'essentiel de cet art se concentre dans la seconde partie de la grotte où une forte densité d'œuvres pariétales s'offre aux yeux des visiteurs. La première partie (avant le Rubicon) ne présente que quelques tâches, vestiges de décors anciens. Capitan, Breuil et Peyrony rejettent l'idée d'une « *localisation intentionnelle des décorations pariétales au fond de galeries obscures* », attribuant cette absence de décors à des « *conditions de conservations défavorables, soit à l'ouverture de la caverne, soit même à une distance plus ou moins considérable de l'entrée* » qui auraient détruit les œuvres [Capitan L., Breuil H. et Peyrony D., 1910]. Frédéric Plassard emploie le terme de conservation différentielle [Plassard F., 2005]. Cette première partie a toutefois livré quelques gravures mais peu lisibles, chevaux, tectiformes et bisons associés à des faisceaux de stries, ainsi que des vestiges de dessins rouges ou noirs, chevaux et mammoths.

Tapissant les parois de la seconde partie de la grotte, un foisonnement d'œuvres majeures (bisons, mammoths, rennes, deux mains négatives) se déroule en de grandes compositions le long de la galerie principale, avec une forte concentration de ces représentations en son début et un rassemblement dans la fin d'une douzaine de bisons, habillant dans une composition tournante le cabinet des Bisons. Prolongeant cette galerie, le diverticule final, boyau très étroit et peu accessible, rassemble quelques espèces peu représentées. C'est le cas d'un rhinocéros et d'un félin. Enfin, la galerie latérale, affectée à son entrée par un fort concrétionnement, possède un dispositif pariétal plus pauvre que la galerie principale mais où le cheval domine.

IV-b.1.3.2 Les techniques

Différentes techniques ont été employées à Font-de-Gaume, parfois seules, parfois associées dans une même composition pour un rendu exceptionnel. La peinture s'allie alors au dessin et à la gravure en une technique mixte de réalisation des œuvres. L'emploi de la gravure lorsqu'elle est associée aux autres techniques permet de détourner l'œuvre en accentuant ses contours, de dessiner des détails (œil, cornes, sabots) ou de créer du « blanc ». A cela s'ajoute une mise à profit du relief de la paroi par les artistes afin de mettre en volume certaines parties de l'animal représenté.

IV-b.1.3.3 Les sujets

L'art pariétal de Font-de-Gaume se compose d'un peu plus de deux cents représentations qui se répartissent entre un art animalier et des signes, dans des proportions d'environ deux tiers un tiers.

« Caverne aux bisons », le bestiaire de Font-de-Gaume est largement dominé par cet animal avec environ quatre-vingts individus. La facture de grande qualité de ces bovidés contribue à donner à cette grotte son importance. On a ainsi des bisons traités par polychromie, où la peinture et la gravure s'associent aux jeux de relief de la paroi. L'archétype de l'« hyperbison », terme introduit par P. Paillet [Paillet P., 1993], se retrouve dans beaucoup de ces individus. Il se traduit par un déséquilibre antéropostérieur très prononcé, où l'avant-train est dilaté, le garrot et le décrochement dorso-lombaire amplifiés et le chignon exagéré grâce à une convexité bien marquée. Le bison ci-dessous en est l'exemple le plus saisissant de la grotte (Figure IV.31).



Figure IV. 31 : Bison polychrome 43, symbole de l'« hyperbison » (1^{er} partie de la galerie principale, paroi droite). Source : [Cleyet-Merle J.J., 2014].

Le cheval et le mammoth représentent chacun une quarantaine de sujets, traités de façon plus discrète. Le cheval se distribue dans l'ensemble de l'espace orné, le plus souvent représenté comme « sortant » de la caverne [Cleyet-Merle J.-J., 2014]. Le mammoth est essentiellement

gravé et passe donc plus inaperçu. Il se localise surtout dans le début de la galerie principale et sur les parois gauches. Une vingtaine de rennes ou cervidés complètent ce dispositif, auquel s'ajoutent en plus petit nombre des capridés ainsi que de façon isolée ou par paire rhinocéros, félin, ours, loup, auroch et forme humaine.

A ce riche bestiaire s'ajoutent des mains négatives, quatre au total, ainsi que des signes divers dont vingt-cinq tectiformes qui se déclinent suivant trois morphologies différentes (pentagonal, triangulaire et ramifié). Ces vingt-cinq tectiformes, spécifiques à la région, représentent à peu près la moitié des exemplaires connus actuellement (Figure IV.32).

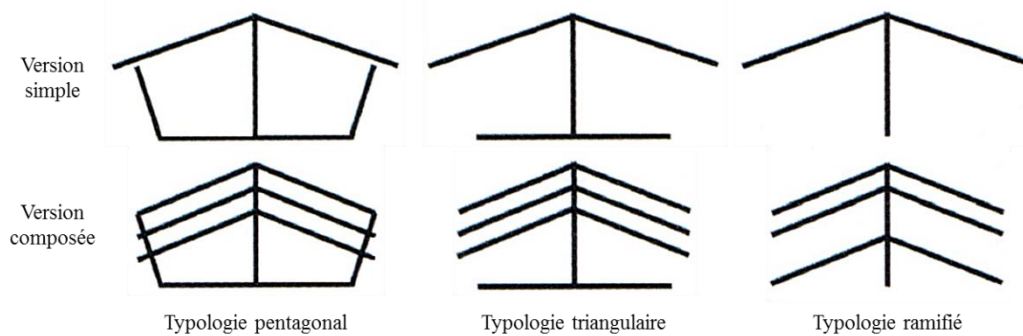


Figure IV. 32 : Les trois morphologies de tectiformes rencontrées dans la grotte de Font-de-Gaume, d'après la typologie mise au point par E. Capdeville, 1986. Source : [Cleyet-Merle J.J., 2014].

IV-b.1.4 Contexte archéologique

Le contexte archéologique de Font-de-Gaume repose essentiellement sur deux séries, la série Capitan-Breuil et la série Prat. La première correspond plus à des récoltes, faites par Peyrony, Breuil et Capitan. La seconde émane de fouilles menées par F. Prat en 1962 et 1963 puis en 1967 et 1968. Dans sa thèse, Plassard a procédé à une révision complète des vestiges archéologiques issus de ces deux séries, de façon à établir le contexte archéologique de la réalisation des œuvres, et par là apporter un éclairage quant à l'âge de réalisation du dispositif pariétal. Cherchant les témoignages d'une fréquentation humaine de la grotte pouvant être rattaché à ce dispositif pariétal, il s'est intéressé plus spécifiquement aux pièces présumées être du Paléolithique supérieur ; période supposée de réalisation du décor [Plassard F., 2005]. Ces deux séries ont livré de grandes quantités de vestiges fauniques, se comptant par milliers, ainsi qu'une industrie lithique plus pauvre. Des traces d'usure ont été observées sur certaines de ces pièces lithiques et seraient caractéristiques de leur utilisation pour la réalisation de

gravures [Capitan L., Breuil H. et Peyrony D., 1910 ; Plassard F., 2005]. Les autres vestiges qui pourraient être reliés à la fréquentation de la grotte par les artistes du Paléolithique sont un bloc d'ocre raclé, deux crayons d'ocre et une lampe.

Les fouilles menées à Font-de-Gaume n'ont donc livré que peu de matériels archéologiques pouvant être rapportés à un travail artistique, et même si les quelques pièces lithiques, le bloc d'ocre, les crayons et la lampe témoignent d'une fréquentation de la grotte aux cours du Paléolithique supérieur, ils ne peuvent être rattachés avec certitude aux passages des artistes. Une analyse physico-chimique de ces matières colorantes et leur comparaison avec l'analyse *in situ* des mélanges pigmentaires employés à la réalisation des œuvres serait intéressante à mener et pourrait apporter de nouveaux indices sur les liens possibles entre le passage des artistes et la réalisation des œuvres.

IV-b.1.5 Datation

Aucune datation directe de l'art pariétal de Font-de-Gaume n'a pu être effectuée, en l'absence de tracés au charbon de bois. L'estimation de l'âge des figures de la grotte repose donc sur une étude stylistique des panneaux ornés et une étude de la superposition des représentations ; l'étude du contexte archéologique n'ayant apporté aucun indice.

D'après Breuil, la réalisation des œuvres s'accumulerait sur une longue période de temps, depuis l'Aurignacien jusqu'au Magdalénien. La chronologie qu'il propose est basée sur une appréciation de l'évolution au cours du temps de la technique et de la thématique. Ainsi, les figures de la galerie Prat et de la deuxième partie de la Galerie latérale appartiendraient aux phases les plus anciennes [Capitan L., Breuil H. et Peyrony D., 1910 ; Plassard F., 2005]. Leroi-Gourhan rapporte cette chronologie aux styles III et IV, la ramassant dans le temps. Il attribue ainsi à la partie profonde de la grotte le style III ainsi qu'à un aurochs du cabinet des Bisons et peut-être également aux quelques figures fragmentaires de la galerie Prat ; le style IV s'attachant à la partie centrale de l'ornementation [Leroi-Gourhan A., 1965]. Clottes dans *l'art des cavernes préhistoriques* évoque quant à lui une attribution « *dans son ensemble au magdalénien ancien, voir au solutréen final pour une minorité et au magdalénien moyen pour nombre de chercheurs* ». [Clottes J., 2008]. Enfin, Cleyet-Merle parle « d'ultime recours » dans la comparaison du style des œuvres avec d'autres, pariétales ou mobilières, voisines ou lointaines, dont l'âge est connu. Il attribue ainsi le décor pariétal de Font-de-Gaume à la phase moyenne du magdalénien, vers 15 000 ou 14 000 ans [Cleyet-Merle J.J., 2014].

IV-b.2 Historique des recherches physico-chimiques et conservatoires engagées à Font-de-Gaume depuis sa découverte

Les premières analyses chimiques de la matière picturale de la grotte de Font-de-Gaume ont été réalisées dès 1902 sur des prélèvements – des poudres noires et rouges, confiés par Capitan et Breuil à Moissan. Les résultats furent publiés dans les comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences de juin 1902, concluant qu'il s'agissait d'ocres formés d'oxydes de fer et de manganèse [Moissan H., 1902]. Ce furent les seules analyses, dont on ne connaît pas la nature exacte, des mélanges pigmentaires de la grotte.

D'autres études ont été initiées depuis, touchant à la conservation de cette cavité. Des études menées par le pôle grottes ornées du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) se sont attachées dans un premier temps à évaluer la nature d'altérations d'origine biologique pour les traiter. Depuis les années 1990, une politique de prévention est préférée et appliquée pour maintenir l'équilibre naturel de la grotte. Un suivi climatique et un contrôle biologique régulier, sans traitement biocide, ont ainsi été instaurés pour assurer une bonne gestion de ce milieu karstique.

Récemment, une étude portant sur le développement de vermiculations affectant les parois ornées de la grotte, a été menée par le Centre National de Préhistoire (CNP). Celles-ci mobilisent en effet des matériaux en surface des parois (matériaux naturels, pigments) et menacent la conservation des œuvres pariétales [Konik S. *et al.*, 2014].

IV-b.3 Les recherches actuelles

IV-b.3.1 Problématique et cadre

L'absence d'une vision physico-chimique détaillée, qui participerait à la connaissance générale du site de Font-de-Gaume, en apportant de nouvelles voies de réflexion sinon un soutien à sa compréhension stylistique, fait aujourd'hui cruellement défaut. Les quelques éléments de réponse fournis par la première identification des pigments utilisés par les artistes du Paléolithique n'apporte pas suffisamment d'informations pour améliorer notre compréhension du décor pariétal de la caverne. En conséquence, une caractérisation de la composition chimique des mélanges pigmentaires des peintures et dessins de Font-de-Gaume a été engagée en 2013. Un des objectifs est, par la multiplication des analyses, de pouvoir comparer les signatures physico-chimiques d'une image à l'autre.

Ces recherches sur l'identification de la matière picturale accompagnent les travaux naissant portant sur la taphonomie des parois, et plus particulièrement ceux sur le développement de vermiculations qui affectent certaines œuvres. Ce volet est piloté par le CNP (Centre National de Préhistoire).

IV-b.3.2 Composition de notre corpus

Au total, douze représentations ont été étudiées par FX portable. Les zones concernées sont localisées par un marquage vert sur le plan de la grotte (Figure IV.33) ; auquel nous avons associé les relevés que l'on doit à Breuil de chacune de ces zones ornées et sur lesquelles sont indiquées les figures composant notre corpus (Figure IV.34).

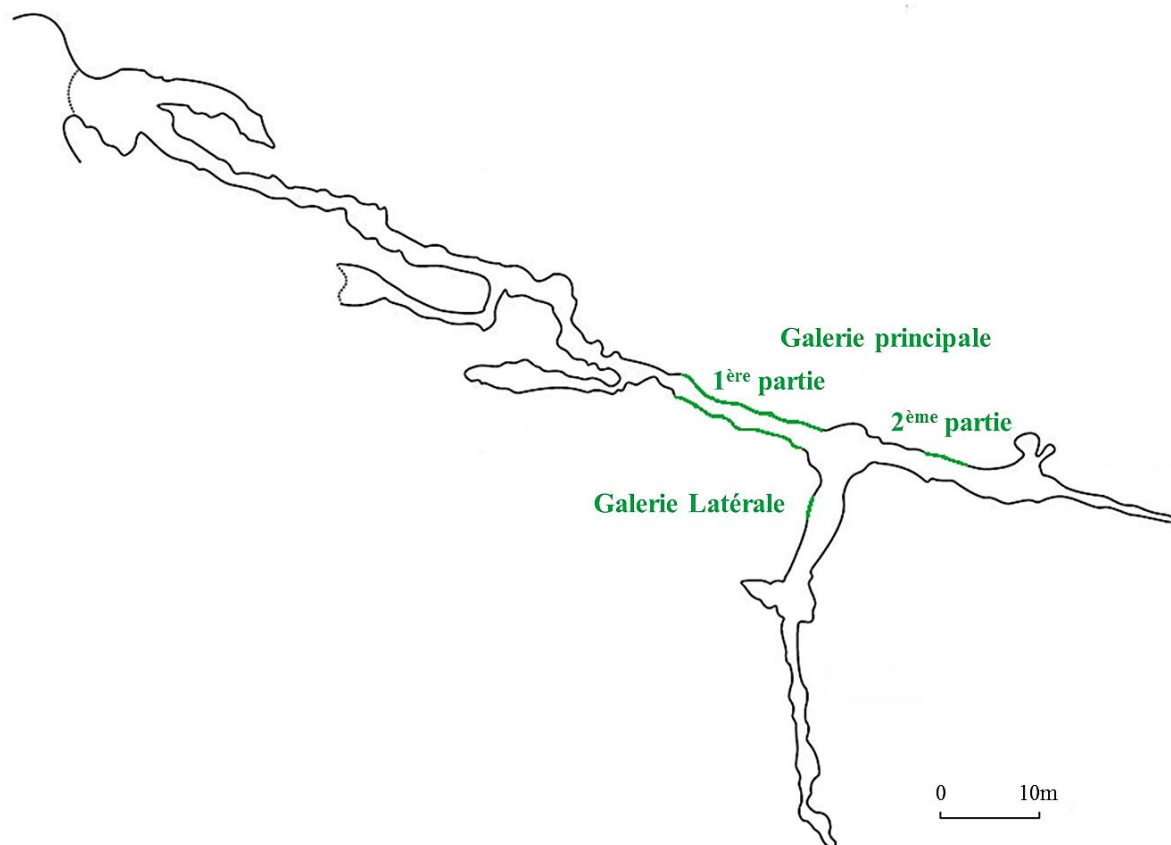
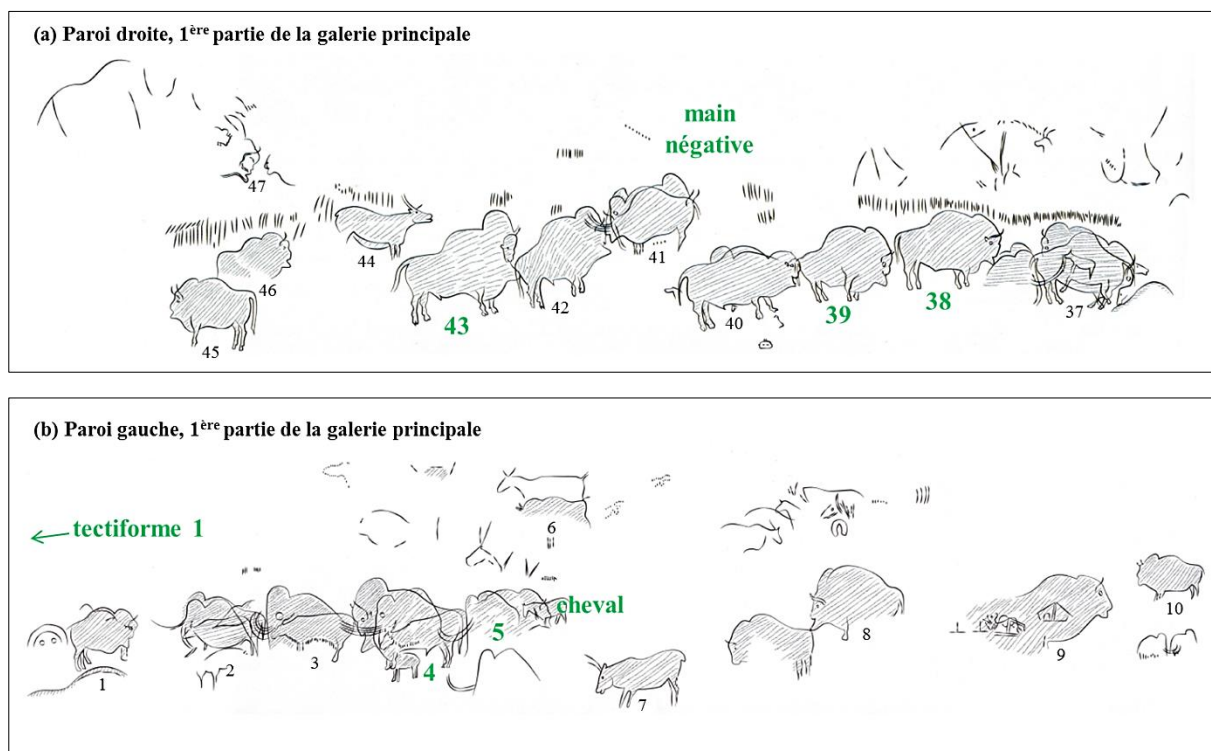


Figure IV. 33 : Localisation des zones ornées de la grotte de Font-de-Gaume où se situent les figures étudiées (d'après les bandes générales de Breuil *in* Capitan, Breuil et Peyrony, 1910).



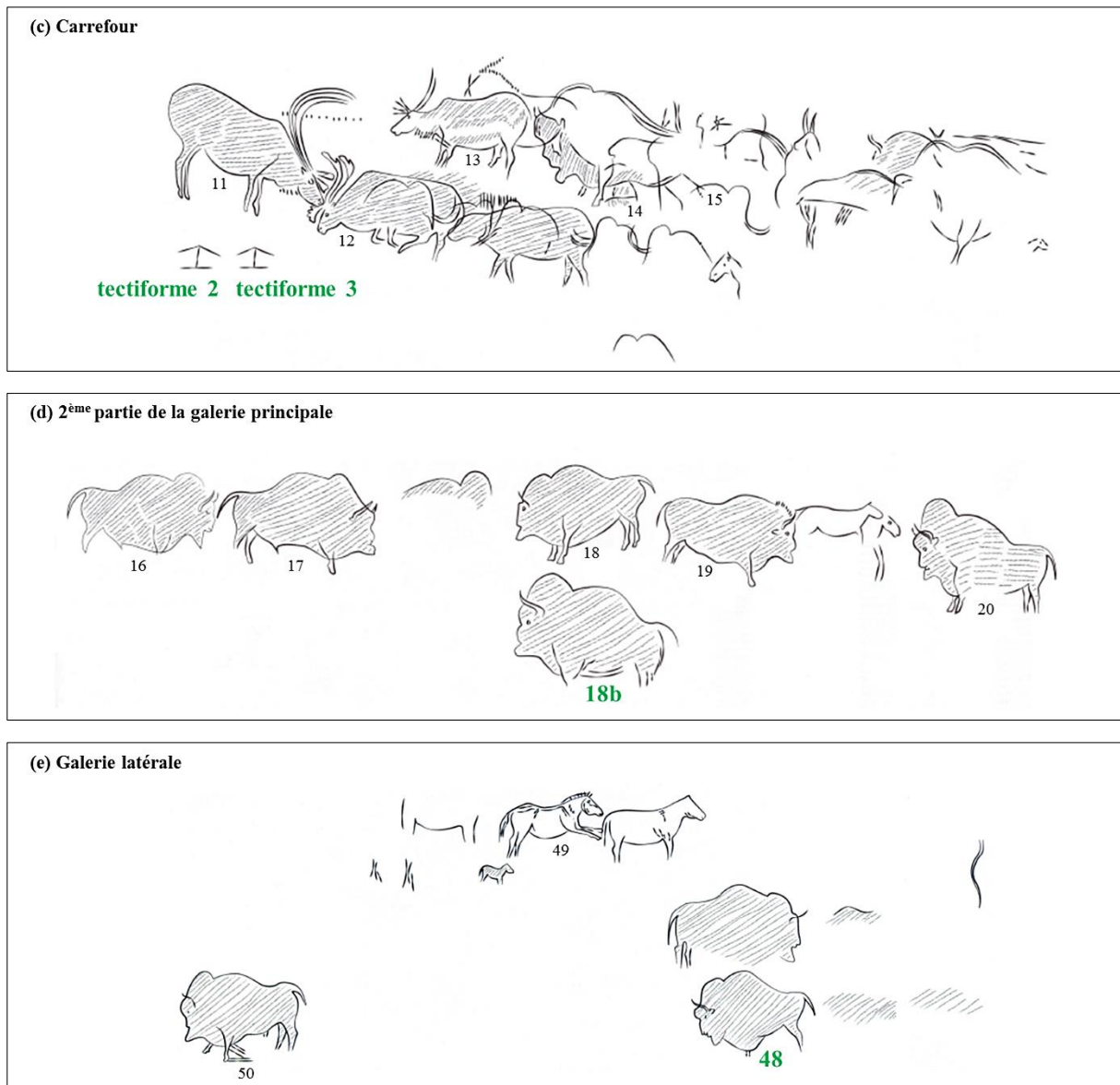


Figure IV. 34 : Disposition des représentations sur les parois de la 1^{ère} partie de la galerie principale (a) et (b), du carrefour (c), de la 2^{ème} partie de la galerie principale (d) et de la galerie latérale (e) (d'après les bandes générales de Breuil *in* Capitan, Breuil et Peyrony, 1910).

La majorité de ces représentations est localisée dans la première partie de la galerie principale, se répartissant sur les parois droite et gauche sous forme de frises plus ou moins complexes. Elles sont figurées en vert sur les schémas tirés des relevés de Breuil (Figure IV.34).

Sur la paroi droite, en direction du carrefour, trois bisons ont été analysés, les bisons polychromes 38, 39 et 43, auxquels s'ajoute une main négative noire (Figure IV.34 (a)). Sur la paroi opposée, ont été étudiés deux bisons, le bison polychrome 4 et le bison rouge 5, un cheval noir recouvert par la tête et l'avant-train du bison 5, ainsi qu'un premier tectiforme situé juste après le passage du Rubicon (Figure IV.34 (b)). Nous le noterons tectiforme 1 et

les suivants tectiforme 2 et tectiforme 3 en suivant le sens de progression dans la grotte. Ces deux autres tectiformes se rencontrent l'un à côté de l'autre au début du carrefour, en restant sur la paroi gauche (Figure IV.34 (c)). A ces figures s'ajoutent, au milieu de la seconde partie de la galerie principale, un bison qui fait partie d'un ensemble d'au moins six bisons polychromes. Il appartient à un registre qui est inférieur aux cinq autres, situé immédiatement sous le bison 18, et que l'on notera bison 18b (Figure IV.34 (d)). Enfin, vient compléter cet ensemble le bison polychrome 48 situé au début de la galerie latérale (Figure IV.34 (e)).

Le corpus des figures analysées a été choisi de manière à être le plus représentatif possible du dispositif pariétal de Font-de-Gaume, englobant une large diversité thématique (bison, cheval, main négative, tectiforme) et technique (peinture monochrome ou polychrome, dessin, présence de gravure, traitement par raclage) ainsi que plusieurs phases de réalisation supposées. A cela se sont ajoutées des contraintes pratiques, liées bien évidemment à l'accès difficile aux représentations, qui a limité le corpus.

Ce choix de corpus offre la possibilité de comparer la signature chimique de la matière picturale de douze figures situées en différents endroits de la grotte afin de mettre en lumière d'éventuelles hétérogénéités de composition chimique entre les représentations qui coïncideraient avec des différences stylistiques et/ou techniques.

Une première comparaison peut ainsi être faite entre bovidés de la première partie de la galerie principale. Les bisons de la paroi droite (38, 39 et 43), disposés en file indienne, s'opposent à ceux de la paroi gauche (4 et 5) qui s'enchevêtrent en une composition plus complexe. A ces cinq bisons, peuvent être comparés celui de la deuxième partie de la galerie principale (18b) et celui de la galerie latérale (48) qui présentent des techniques d'exécution différentes. Les premiers sont peints, travaillés par raclage, et leur contour est souligné par un large trait noir à l'exception du bison 5. La gravure s'y ajoute pour appuyer les contours et dessiner certains éléments internes ; l'œil, les cornes et les sabots du bison 43. Contrastant avec le modelé rouge-brun de ces bisons, le brun du bison 18b est plus sombre et semble provenir d'un mélange avec de l'argile. Le bison polychrome 48 est quant à lui situé très près du sol et diffère par la quasi absence de traces de raclage.

L'étude de trois tectiformes rouges offre la possibilité de rapprocher ou non leur composition chimique à celle des mélanges pigmentaires utilisés pour réaliser les bisons de la première partie de la galerie principale et de la galerie latérale.

En ce qui concerne le pigment noir, une comparaison pourra être faite entre les bisons polychromes, la main négative et le cheval.

IV-b.3.4 Analyse *in situ* par fluorescence X portable

La matière picturale composant les douze figures mentionnées précédemment a été analysée de manière non-invasive avec le spectromètre de FX portable du LAMS afin de caractériser le plus précisément possible sa composition chimique (Figure IV.35).

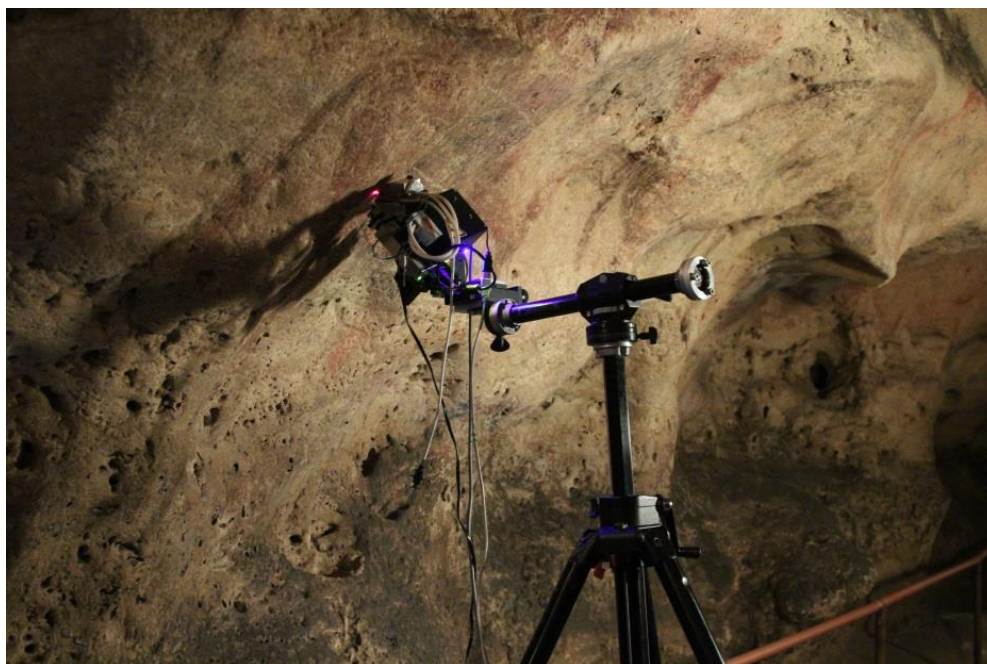
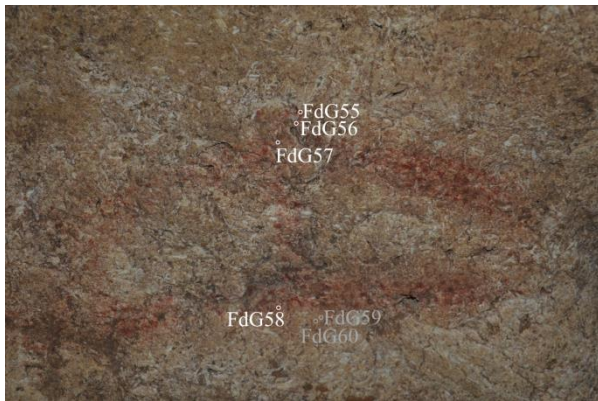
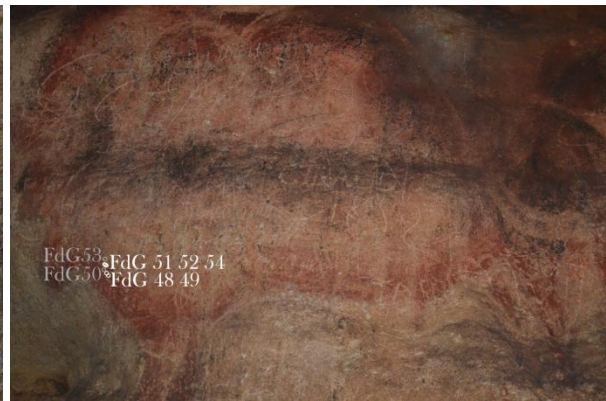


Figure IV. 35 : Spectromètre de FX portable face au bison 43 (© Gay M./LAMS).

L'analyse de chacune des représentations a été effectuée suivant la stratégie déjà adoptée pour l'étude de la matière picturale des grottes de La Garma et de Rouffignac, pour lesquelles différents points de mesure ont été analysés sur chacune des figures. Cela permet d'obtenir une caractérisation chimique représentative de la matière picturale composant les figures dans leur ensemble, et des résultats statistiques fiables de la concentration de chacun des éléments chimiques constituant les mélanges picturaux. Cette multiplication des points tire toute son importance du fait que la matière picturale des tracés n'est pas déposée de façon homogène sur la paroi et que par endroit peu de matière demeure à sa surface, engendrant une forte contribution de la paroi dans les données acquises pour le pigment. Afin de soustraire cette contribution dans le signal de FX propre au pigment, des analyses de la paroi au plus près des points de mesures sur les pigments ont été réalisées. Les photographies suivantes permettent de localiser précisément, sur les douze figures étudiées, ces points de mesure, pour les pigments et la paroi (Figure IV.36).



(a) Tectiforme 1



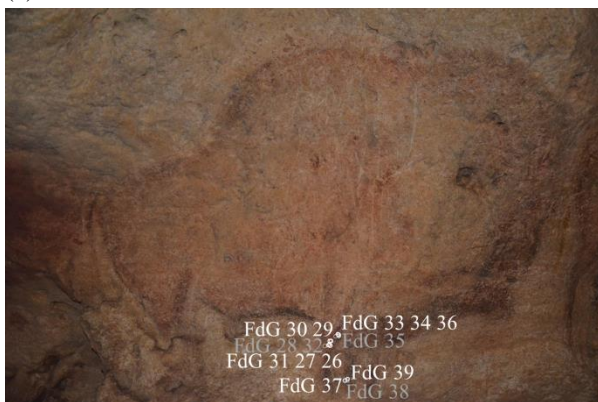
(b) Bison 4



(c) Bison 5 et cheval



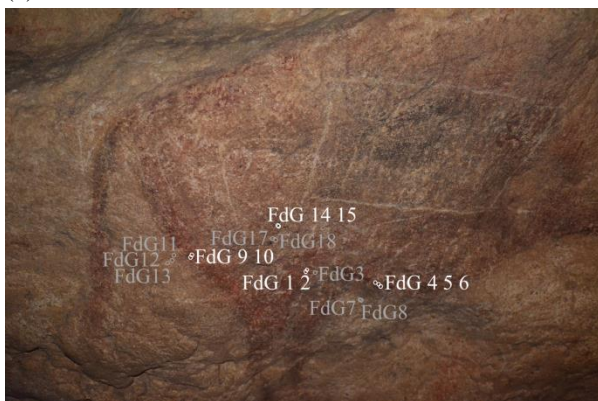
(d) Bison 38



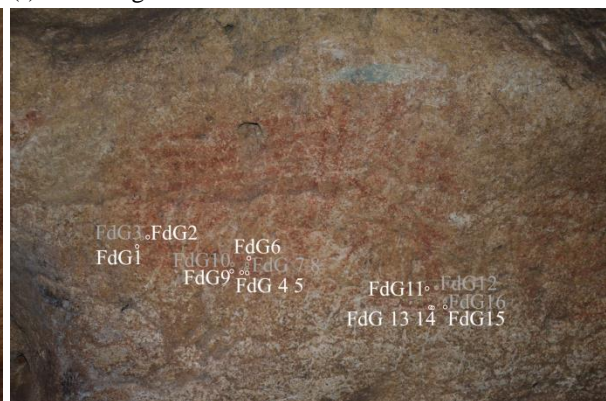
(e) Bison 39



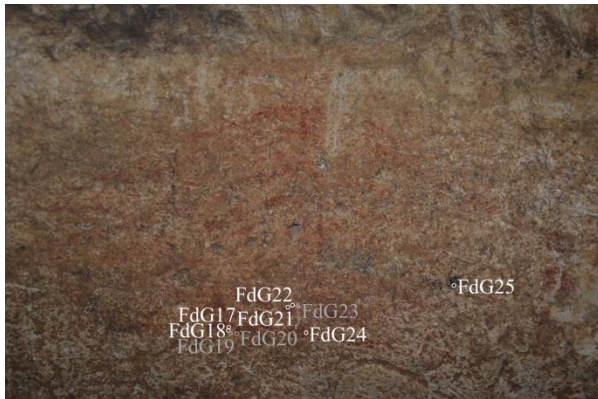
(f) Main négative



(g) Bison 43



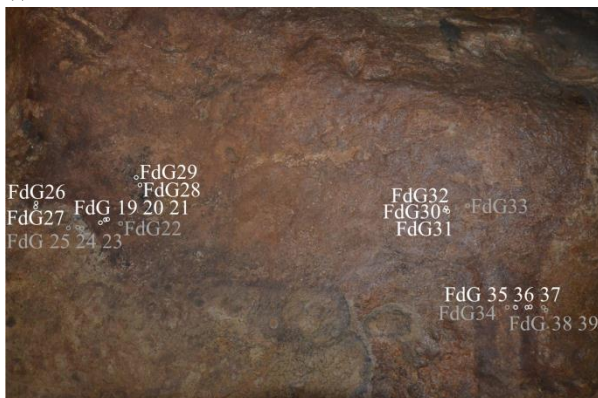
(h) Tectiforme 2



(i) Tectiforme 3



(j) Bison 48



(k) Bison 18b

Figure IV. 36 : Localisation des points d'analyse effectués sur la matière picturale (annotations blanches) et sur la paroi (annotations grises) sur les tectiformes 1 (a), 2 (h) et 3 (i), les bisons 4 (b), 5 (c), 38 (d), 39 (e), 43 (g), 48 (j) et 18b (k), un cheval noir (c) et une main négative noire (f) (© Gay M./LAMS).

Le tableau ci-dessous rassemble l'ensemble des informations concernant les œuvres étudiées (Figure IV.11).

Tableau IV. 4 : Tableau répertoriant l'ensemble des analyses *in situ* effectuées par spectrométrie FX portable à Font-de-Gaume.

Figure	Référence du point de mesure	Localisation	Couleur analysée	Nombre de points de mesure	Campagne de mesure
Tectiforme 1	FdG1-55 FdG1-56 FdG1-57 FdG1-58	1 ^{ère} partie de la galerie principale, en débouchant du Rubicon, paroi gauche	Rouge	n _{rouge} = 4 + paroi	2013
Bison polychrome 4	FdG2-48 FdG2-49 FdG2-51 FdG2-52 FdG2-54	1 ^{ère} partie de la galerie principale, paroi gauche	Rouge	n _{rouge} = 5 + paroi	2014
Bison rouge 5	FdG2-62 FdG2-63 FdG2-64 FdG2-65 FdG2-67	1 ^{ère} partie de la galerie principale, paroi gauche	Rouge	n _{rouge} = 5 + paroi	2014
Cheval sous bison 5	FdG2-55 FdG2-56 FdG2-57 FdG2-59 FdG2-60	1 ^{ère} partie de la galerie principale, paroi gauche	Noir	n _{noir} = 5 + paroi	2014
Bison polychrome 38	FdG2-40 FdG2-41 FdG2-42 FdG2-45 FdG2-46	1 ^{ère} partie de la galerie principale, paroi droite	Rouge Noir	n _{rouge} = 2 + paroi n _{noir} = 3 + paroi	2014
Bison polychrome 39	FdG2-26 FdG2-27 FdG2-29 FdG2-30 FdG2-31 FdG2-33 FdG2-34 FdG2-36 FdG2-37 FdG2-39	1 ^{ère} partie de la galerie principale, paroi droite	Rouge Noir	n _{rouge} = 5 + paroi n _{noir} = 5 + paroi	2014
Main négative	FdG1-61 FdG1-62 FdG1-63	1 ^{ère} partie de la galerie principale, paroi droite	Noir	n _{noir} = 3 + paroi	2013

Bison polychrome 43	FdG1-1	1 ^{ère} partie de la galerie principale, paroi droite	Rouge	$n_{\text{rouge}} = 4 + \text{paroi}$	2013				
	FdG1-2		Noir			$n_{\text{noir}} = 6 + \text{paroi}$			
	FdG1-4								
	FdG1-5								
	FdG1-6								
	FdG1-9								
	FdG1-10								
	FdG1-14								
	FdG1-15								
	FdG1-16								
	Tectiforme 2		FdG2-1	Début du carrefour, paroi gauche			Rouge	$n_{\text{rouge}} = 10 + \text{paroi}$	2014
			FdG2-2						
			FdG2-4						
			FdG2-5						
			FdG2-6						
			FdG2-9						
FdG2-11									
FdG2-13									
FdG2-14									
FdG2-15									
Tectiforme 3	FdG2-17	Début du carrefour, paroi gauche	Rouge	$n_{\text{rouge}} = 6 + \text{paroi}$	2014				
	FdG2-18								
	FdG2-21								
	FdG2-22								
	FdG2-24								
	FdG2-25								
Bison polychrome 48	FdG1-44	Galerie latérale, paroi droite	Rouge	$n_{\text{rouge}} = 2 + \text{paroi}$	2013				
	FdG1-45		Noir	$n_{\text{noir}} = 4 + \text{paroi}$					
	FdG1-49								
	FdG1-50								
	FdG1-51								
Bison polychrome 18b	FdG1-19	2 ^{ème} partie de la galerie principale, paroi gauche	Brun	$n_{\text{brun}} = 11 + \text{paroi}$	2013				
	FdG1-20		Noir	$n_{\text{noir}} = 4 + \text{paroi}$					
	FdG1-21								
	FdG1-26								
	FdG1-27								
	FdG1-28								
	FdG1-29								
	FdG1-30								
	FdG1-31								
	FdG1-32								
	FdG1-35								
	FdG1-36								
FdG1-37									

IV-b.4 Résultats

L'ensemble des spectres acquis par FX portable a été considéré pour en tirer des informations qualitatives. Néanmoins, seule la moitié des données a été évaluée quantitativement pour le moment par la méthode Monte Carlo. Les figures dont les concentrations chimiques ont été calculées, correspondent au tectiforme 2 et aux bisons 4, 6, 38, 39 et 43, tous situés dans la première partie de la galerie principale.

IV-b.4.1 Analyse qualitative

Une analyse qualitative des spectres obtenus par FX nous a permis d'identifier les principaux éléments chimiques présents au sein de nos différents mélanges pigmentaires. Nous présenterons ces résultats pour les matières picturales rouge et noire, ainsi que pour la paroi, en ne nous arrêtant que sur un exemple (qui nous paraît être représentatif) pour chacun de ces cas.

IV-b.4.1.1 Caractérisation des mélanges pigmentaires rouges

Les analyses des mélanges pigmentaires rouges des bisons et des tectiformes nous ont permis d'identifier les éléments qui en sont constitutifs.

L'élément fer est le principal constituant de cette matière picturale rouge, associé à d'autres éléments chimiques présents en plus faibles teneurs, tel que le silicium, le soufre, le potassium, le titane et le manganèse. Des éléments traces sont également présents, le chrome, le nickel, le cuivre et le zinc. Nous attribuerons la présence du calcium uniquement à la contribution de la paroi sous-jacente, pour faciliter quelque peu le traitement des données par la suite. Remarquons que pour une même figure – nous prendrons ici l'exemple du bison 4 – l'ensemble de ces éléments chimiques sont associés au fer dans des proportions variables (Figure IV.37).

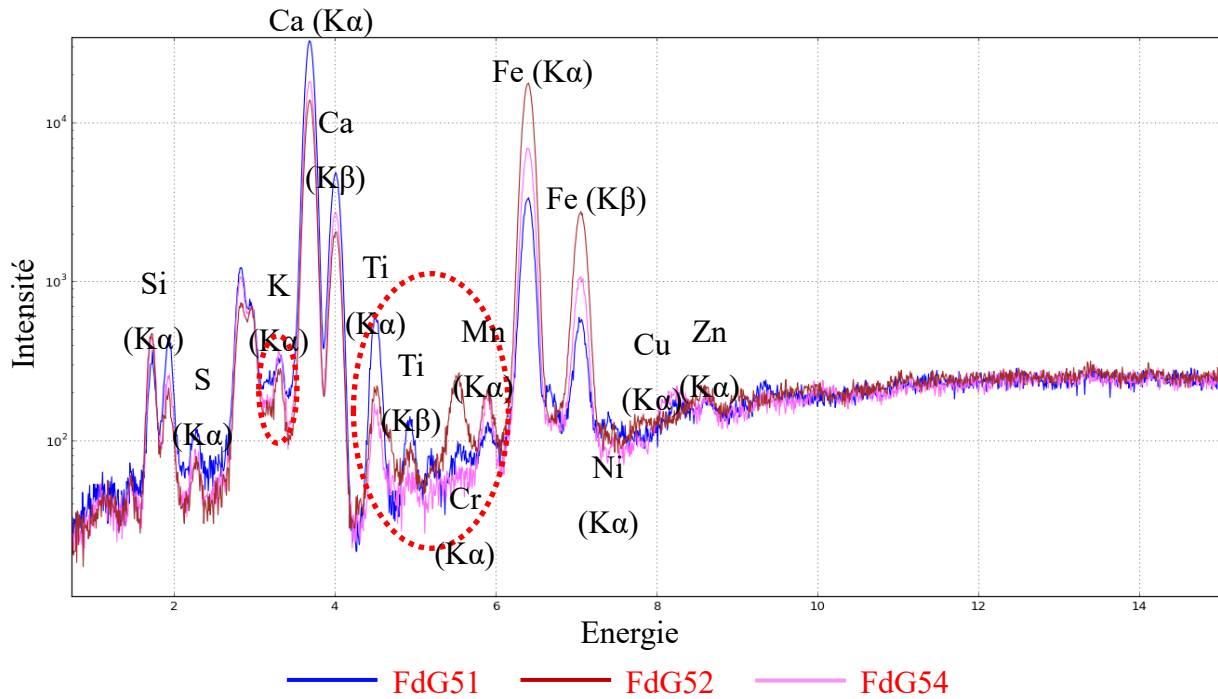


Figure IV. 37 : Spectres de FX obtenus en trois points, FdG51, FdG52 et FdG54, peu distants les uns des autres (voir Figure IV.10 pour leur localisation précise).

L'ensemble des spectres recueillis témoigne de l'utilisation d'un oxyde de fer ou d'une ocre pour la réalisation de ces figures. Il est difficile de trancher entre l'emploi de l'un ou de l'autre, du fait de la présence d'aplat d'argile en beaucoup d'endroits de la paroi et très probablement sous le tracé aussi.

IV-b.4.1.2 Caractérisation des mélanges pigmentaires noirs

Dans le cas du noir, les analyses de FX effectuées sur une main négative, un cheval et plusieurs bisons polychromes ont permis d'identifier le manganèse comme étant le constituant principal du pigment, associé majoritairement à du fer et à du baryum dans certain cas. Ces analyses mettent également en évidence la présence d'autres éléments chimiques, en faibles teneurs pour le silicium, le soufre, le potassium et le titane, et sous forme de traces pour le nickel, le cuivre et le zinc. Comme précédemment, nous considérerons dans la suite que le calcium provient essentiellement de la paroi sous-jacente.

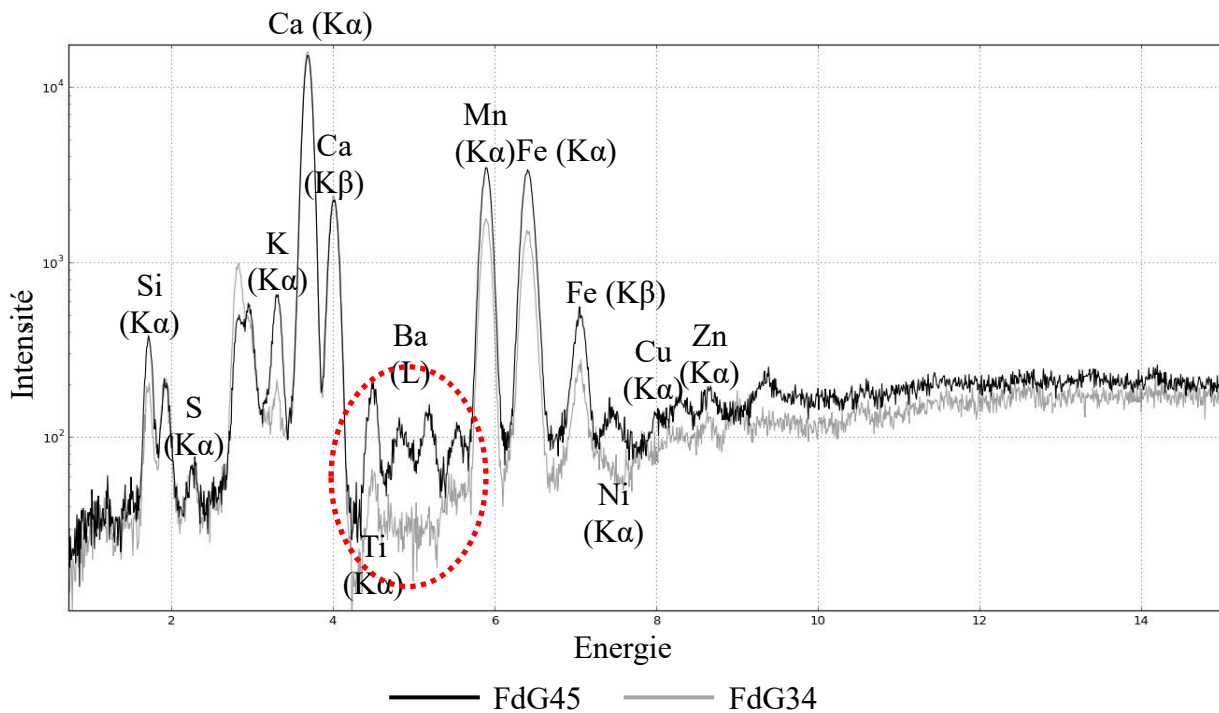


Figure IV. 38 : Spectres de FX obtenus pour deux bisons polychromes différents, les bisons 38 (FdG45) et 39 (FdG34) (voir Figure IV.10 pour leur localisation précise).

Nous sommes donc en présence d'oxyde de manganèse. La présence variable de baryum, que l'on ne trouve que pour certaines représentations, laisse présager l'utilisation de deux types d'oxyde de manganèse différents. La Figure IV.38 illustre ces premières observations.

IV-b.4.1.3 Caractérisation du substrat

Une analyse systématique de la paroi a accompagné les analyses de la matière picturale. Il en est ressorti une paroi composée majoritairement de calcium. Les autres éléments chimiques présents sont ceux qui ont été également identifiés dans les mélanges picturaux rouge et noir : le silicium, le soufre, le potassium, le titane, le manganèse, le fer, le cuivre et le zinc. Ces éléments s'associent au calcium dans des proportions variables, comme en témoignent les quatre spectres de la Figure IV.39 qui nous montre un substrat très hétérogène de par sa composition chimique, sur une zone somme toute très restreinte.

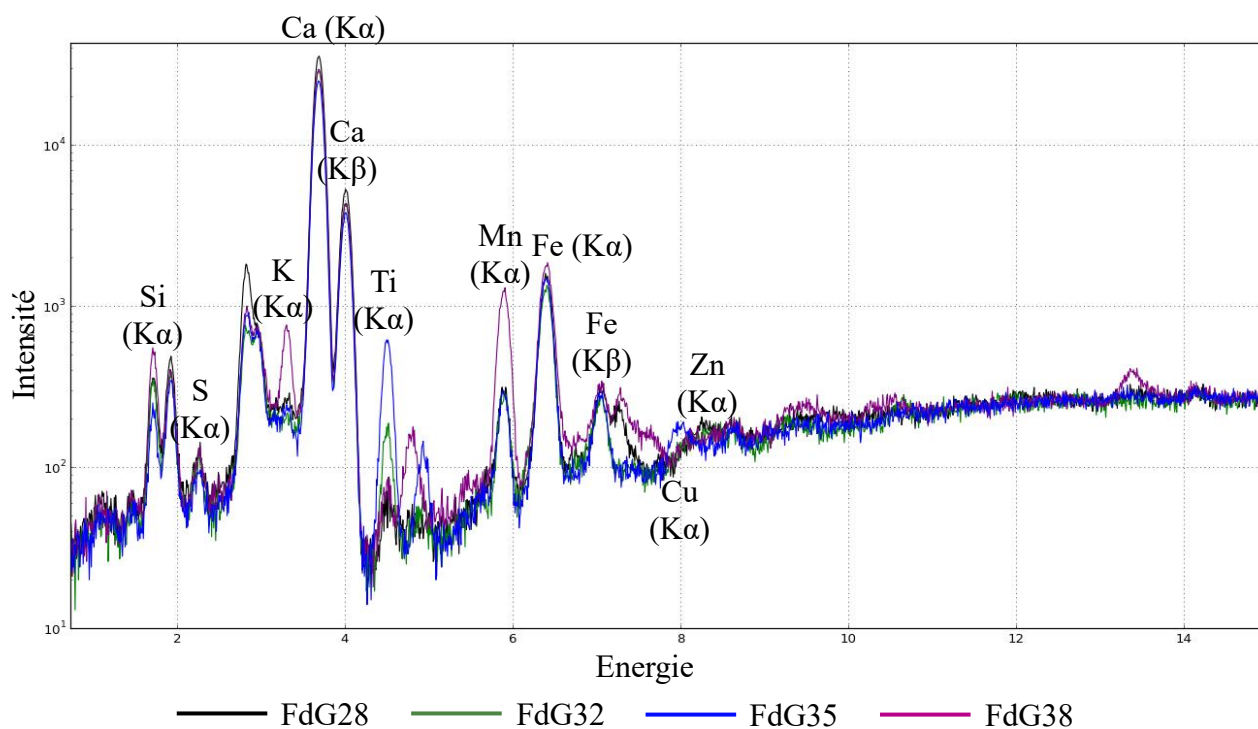


Figure IV. 39 : Spectres de FX obtenus sur une zone restreinte situé au niveau des pattes avant du bison 39 qui témoignent d'une forte hétérogénéité de la paroi (voir Figure IV.10 pour leur localisation précise).

A cette forte hétérogénéité du substrat peut être reliée les variations de la teneur des éléments chimiques associés au fer, observée précédemment dans le cas du pigment rouge.

IV-b.4.2 Analyse quantitative

IV-b.4.1.1 Choix de la méthode d'évaluation des données

L'approche quantitative que nous avons choisi d'adopter à Font-de-Gaume pour évaluer les spectres acquis par FX est radicalement différente de celle qui a été appliquée dans la grotte de La Garma ou encore dans celle de Rouffignac ; et cela pour différentes raisons. La méthode d'évaluation employée à La Garma a permis d'approcher certaines propriétés physiques du tracé et des mélanges picturaux. Elle ne saurait s'appliquer à Font-de-Gaume dans la mesure où l'état de conservation des œuvres de la grotte, " affadies " par le temps pour reprendre le terme employé par Cleyet-Merle [Cleyet-Merle, 2014], où la couleur a été lessivée à certains endroits, rend inappropriée une comparaison entre figures qui serait basée sur des propriétés physiques des matières picturales.

De plus, l'approche conduite à La Garma n'a permis aucunement de remonter à la concentration des éléments chimiques présents au sein des pigments. Afin d'accéder directement à ces concentrations, nous avons décidé d'adopter une méthode d'évaluation basée sur des simulations de Monte Carlo. Ce choix se justifie d'autant plus que les mélanges pigmentaires rouges contiennent les mêmes éléments chimiques que la paroi et rendent impossible un traitement quantitatif qui aurait pu être sinon similaire à celui employé pour les dessins noirs de Rouffignac traités dans un bouclage de trois oxydes caractéristiques du pigment noir avec le logiciel PyMca ou dans une autre mesure traité également avec PyMca en mode multicouches.

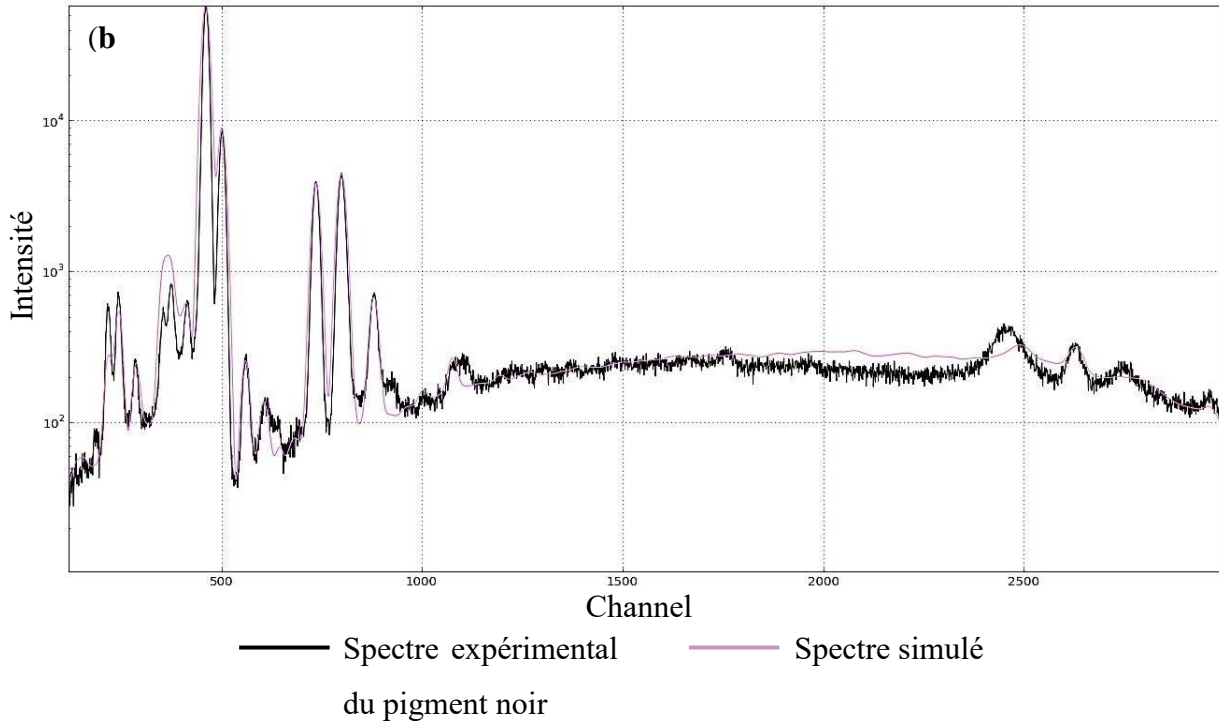
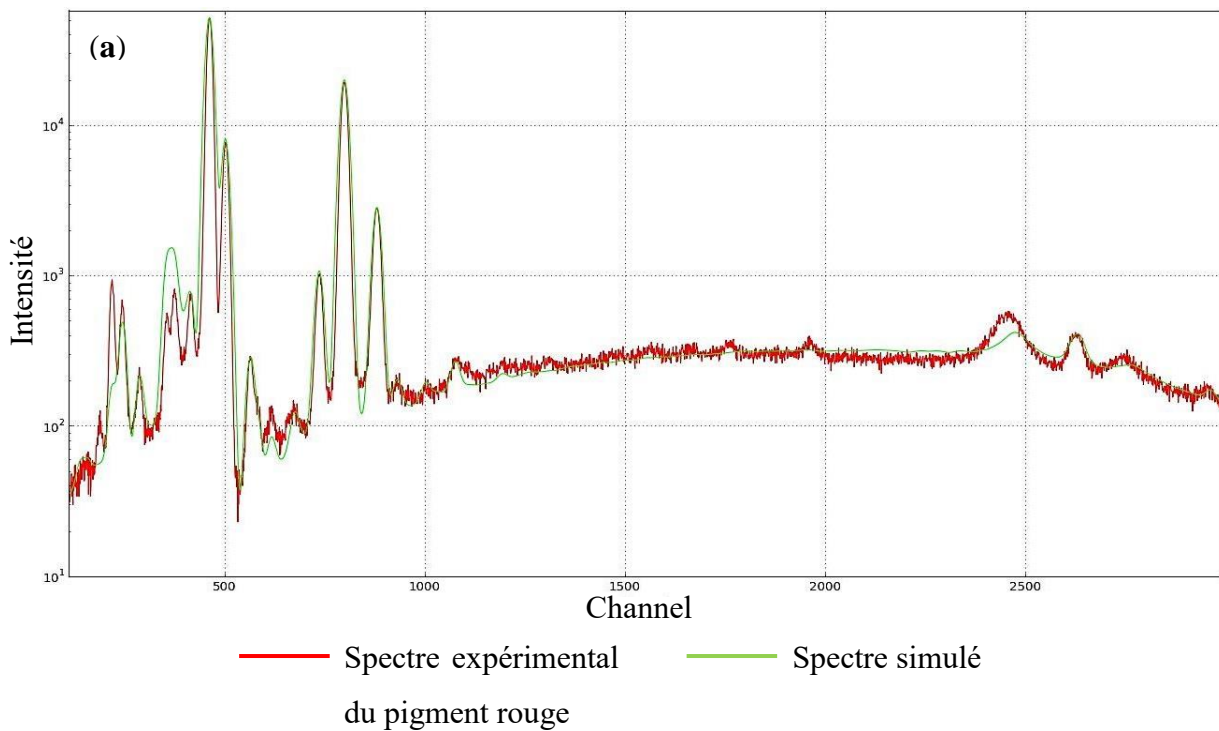
IV-b.4.1.1 Simulations des spectres par Monte Carlo

Une méthode basée sur des simulations Monte Carlo – dont le principe général a été expliqué précédemment – a été mise en œuvre de manière à reproduire la réponse spectrale de notre spectromètre FX dans le cas de nos analyses de pigments. Pour réaliser ces simulations, nous avons utilisé le logiciel XMI-MSIM. Notre matériau y est défini comme la superposition de trois couches : en partant du spectromètre, nous avons une couche d'air, une couche de pigments et une couche de paroi. Cette définition en multicouches n'est pas possible avec le logiciel PyMca où nos différentes couches doivent contenir des éléments chimiques différents pour qu'ils soient quantifiés. Dans notre cas, la paroi et le pigment présentent des éléments similaires.

La première étape a été de définir la couche de substrat, c'est-à-dire les éléments chimiques la constituant et leur concentration. Un premier calcul de ces concentrations a été réalisé avec le logiciel PyMca, puis les concentrations ont été intégrées dans le logiciel de simulation Monte Carlo et ajustées pour que le spectre simulé concorde avec celui acquis expérimentalement. Nous avons dans ce cas-là un matériau constitué de deux couches, air et paroi. Ayant constaté une grande hétérogénéité de la paroi, cette première étape a été effectuée en amont de chaque modélisation des pigments.

Une fois la paroi bien définie, la couche de pigments peut être ajoutée à notre matériau. Cette deuxième étape comprend une estimation grossière, dans PyMca, de la concentration de chacun des éléments chimiques constituant le pigment, en soustrayant la contribution de la paroi. Cette première estimation, inexacte pour des raisons déjà exposées dans la troisième partie de ce manuscrit, constitue tout de même une première base aux simulations de la couche pigmentaire.

La Figure IV.40 illustre ces simulations dans le cas de la matière colorante rouge (Figure IV.40 (a)), noire (Figure IV.15 (b)) et de la paroi (Figure IV.15 (c)).



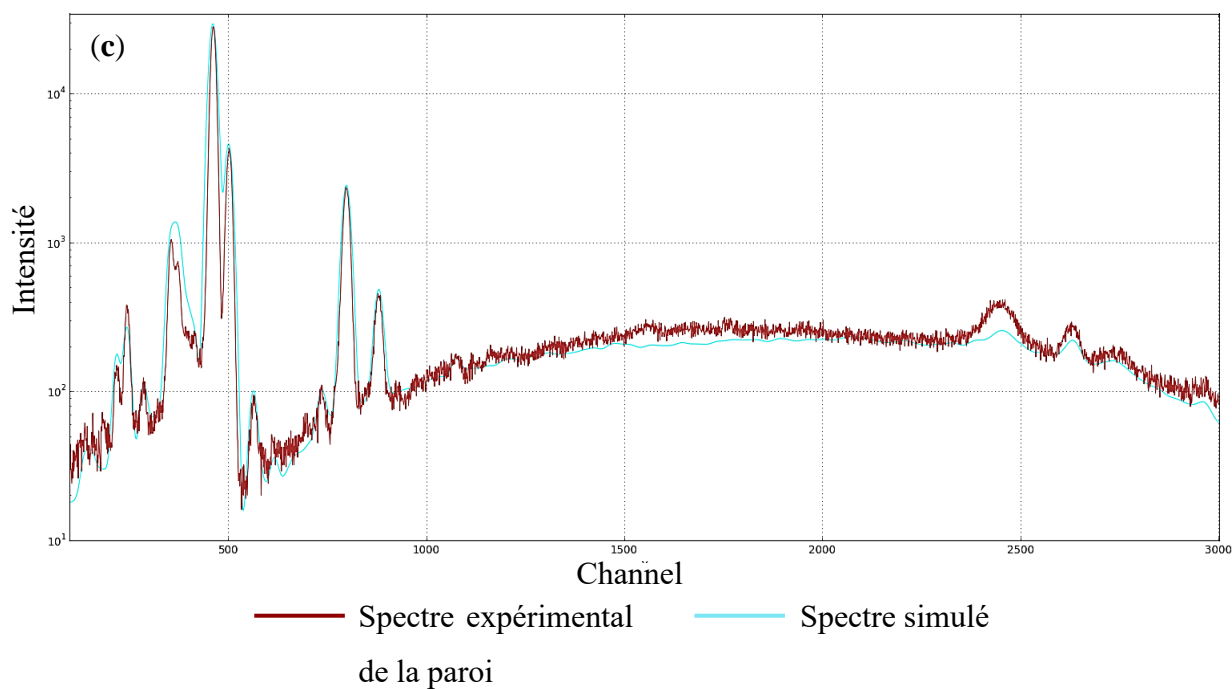


Figure IV. 40 : Spectres expérimentaux et leur spectres simulés par XMI-MSIM ; l'exemple du bison 43 avec le point de mesure FdG1 pour le rouge (a), FdG5 pour le noir (b) et la paroi (c) de la grotte de Font-de-Gaume.

Il nous a alors été possible de distinguer notre couche pigmentaire de la couche sous-jacente (la paroi), et de différencier les informations chimiques provenant de chacune. Les concentrations des différents oxydes présents au sein des pigments analysés ont donc été extraites à partir des spectres expérimentaux. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que les écart-types associés aux concentrations des mélanges picturaux rouges sont élevés. Cela est lié aux variations importantes de la teneur des éléments chimiques accompagnant le fer, observées précédemment sur les spectres de FX.

Tableau IV. 5 : Evaluation semi-quantitative des données acquises à Font-de-Gaume par FX à l'aide du logiciel XMI-MSIM. La valeur de σ est dans certain cas plus grande que la valeur de la concentration mesurée. Cela est dû à l'hétérogénéité de la composition de la paroi sous-jacente.

Rouge	n° point	TiO2	σ	Cr2O3	σ	MnO2	σ	Fe2O3	σ	NiO	σ	CuO	σ	ZnO	σ
Bison 4	FdG4-48	2,04	$\pm 1,18$	0,00	$\pm 0,66$	4,76	$\pm 1,93$	91,84	$\pm 1,91$	-	-	0,54	$\pm 0,37$	0,81	$\pm 0,18$
	FdG4-49	1,73	0,00	0,00	1,45	95,38	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,72
	FdG4-52	4,18	0,00	0,00	1,39	93,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,72
	FdG4-54	1,75	1,32	0,30	0,30	96,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,72
Bison 6	FdG-62	1,14	$\pm 0,73$	-	-	6,39	$\pm 5,81$	92,33	$\pm 5,09$	-	-	0,00	$\pm 0,36$	0,14	$\pm 0,28$
	FdG-63	2,84	-	-	0,42	96,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,71
	FdG-64	1,81	-	-	2,09	94,71	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84	0,00	0,56	0,56
	FdG-65	1,43	-	-	0,86	97,45	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,11	0,11
Bison 38	FdG-67	1,04	-	-	14,31	84,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10
	FdG-41	1,39	$\pm 0,23$	-	-	4,00	$\pm 4,44$	93,93	$\pm 4,66$	0,16	$\pm 0,00$	0,17	$\pm 0,00$	0,35	$\pm 0,01$
Bison 39	FdG-42	1,71	-	-	10,28	87,34	0,16	0,00	0,00	0,16	$\pm 0,00$	0,17	$\pm 0,00$	0,34	0,34
	FdG-26	2,15	$\pm 0,37$	1,97	$\pm 0,86$	1,61	$\pm 4,66$	93,02	$\pm 3,93$	0,00	$\pm 0,75$	0,89	$\pm 0,39$	0,36	$\pm 0,14$
Bison 43	FdG-27	1,84	0,67	8,36	88,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,50
	FdG-29	2,72	0,00	1,59	95,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,41
	FdG-30	2,51	0,00	0,33	95,35	1,67	0,00	0,00	0,00	1,67	0,00	0,00	0,00	0,13	0,13
	FdG-31	1,98	0,00	10,65	86,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,30	0,30
Tectiforme 1	FdG-1	1,72	$\pm 0,62$	0,17	$\pm 0,06$	4,80	$\pm 0,95$	92,65	$\pm 0,44$	0,34	$\pm 0,06$	0,14	$\pm 0,01$	0,17	$\pm 0,00$
	FdG-2	2,59	0,09	3,46	93,28	0,26	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,16	0,00	0,17	0,17
Tectiforme 1	FdG-11	1,02	$\pm 3,04$	0,25	$\pm 0,15$	0,16	$\pm 0,75$	96,93	$\pm 3,96$	0,33	$\pm 0,02$	0,98	$\pm 0,05$	0,33	$\pm 0,09$
	FdG-15	5,33	0,46	1,22	91,33	0,30	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,91	0,00	0,46	0,46

Noir	n° point	TiO2	σ	MnO2	σ	Fe2O3	σ	NiO	σ	CuO	σ	ZnO	σ	BaO	σ
Bison 43	FdG-4	0,47	$\pm 0,27$	33,00	$\pm 10,54$	61,28	$\pm 12,21$	0,31	$\pm 0,17$	0,06	$\pm 0,02$	0,94	$\pm 0,24$	3,93	$\pm 1,54$
	FdG-5	0,93	53,97	37,01	0,62	0,08	0,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	6,94	6,94
	FdG-6	0,45	45,27	46,78	0,60	0,10	0,75	0,00	0,00	0,10	0,00	0,75	0,00	6,03	6,03
Bison 38	FdG-45	0,70	$\pm 0,12$	59,44	$\pm 1,54$	31,47	$\pm 1,09$	0,52	$\pm 0,00$	0,17	$\pm 0,12$	0,70	$\pm 0,13$	6,99	$\pm 0,59$
	FdG-46	0,53	61,62	29,93	0,53	0,88	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,88	0,00	6,16	6,16
Bison 39	FdG-33	1,74	$\pm 0,35$	70,91	$\pm 7,02$	26,05	$\pm 5,69$	-	-	0,72	$\pm 1,28$	0,58	$\pm 0,08$	-	-
	FdG-34	1,61	71,64	26,32	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	-	-
Tectiforme 1	FdG-36	1,42	61,08	34,09	-	2,84	0,00	0,00	0,00	2,84	0,00	0,57	0,00	-	-
	FdG-37	0,95	78,09	20,23	-	0,31	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00	0,42	0,00	-	-

IV-b.4.3 Analyse multivariée (ACP)

Les concentrations des différents oxydes obtenues par simulation de Monte Carlo ont été ensuite traitées par analyse en composantes principales (ACP), afin de mettre en évidence des relations entre ces données selon certaines combinaisons de variables.

IV-b.4.3.1 Analyse en composantes principales des matières picturales rouges

Dans le cas du pigment rouge, les deux principales composantes, permettant de regrouper le maximum de variance et donc le maximum d'information, sont faibles (Figure IV.41). La première composante principale (CP1) n'explique que 25,5 % de la dispersion des données tandis que la seconde (CP2) n'en explique que 24,8 %.

Nous observons donc une dispersion des résultats, qui s'explique par la forte hétérogénéité de la paroi mise en évidence précédemment. Malgré cela, nous sommes amenés à penser que de plus fortes différences de composition chimique entre mélanges pigmentaires rouges auraient conduit à une distinction de groupes au sein des représentations étudiées. Ces mélanges pigmentaires de la première partie de la galerie principale semblent donc, de par leur composition chimique, relativement homogènes.

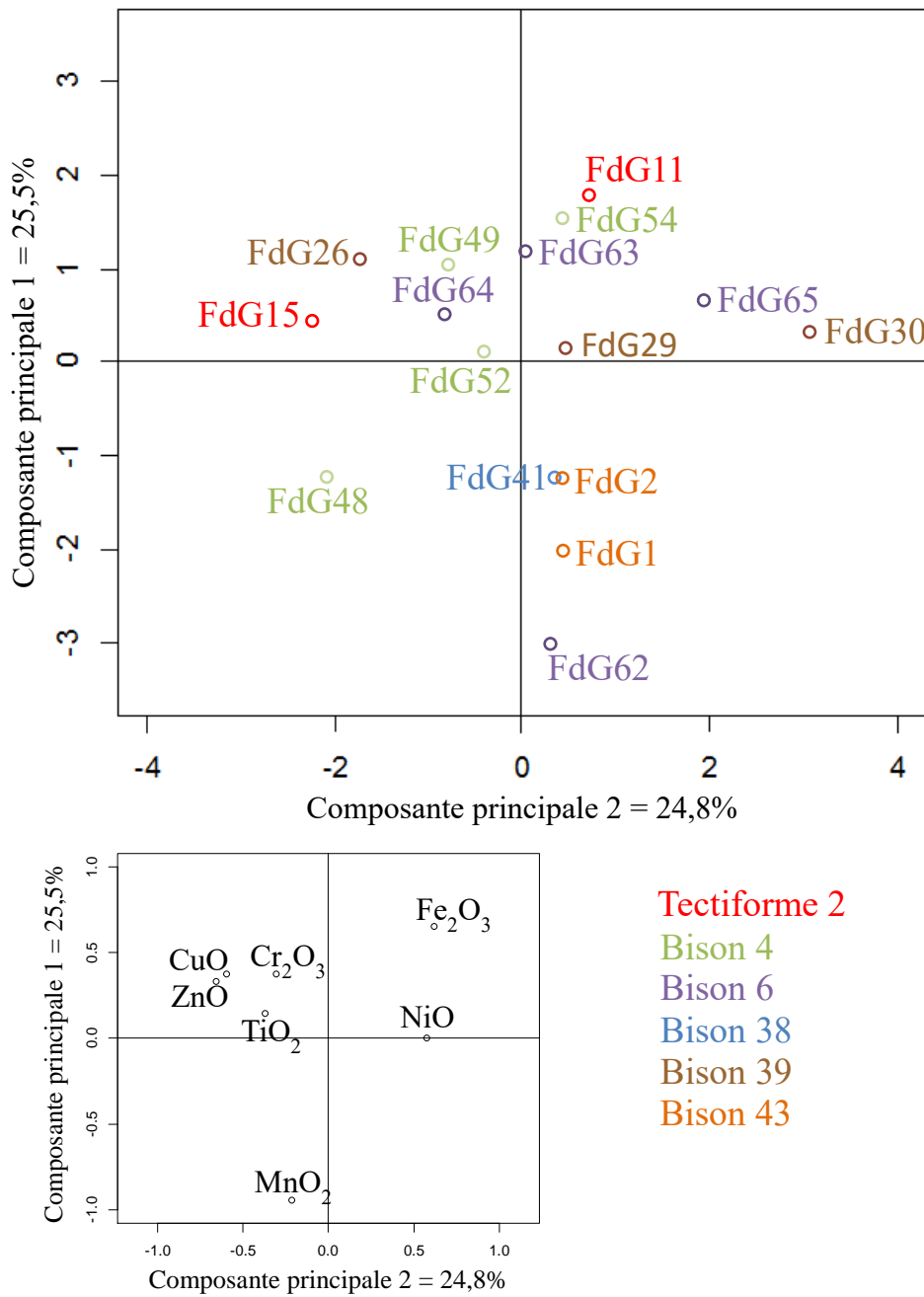


Figure IV. 41 : Analyse par composantes principales des concentrations chimiques des matières picturales rouges de Font-de-Gaume. Projection selon les deux premiers axes. En haut, projection des vecteurs représentatifs des points de mesure ; en bas, projection des variables initiales selon les mêmes axes.

IV-b.4.3.2 Analyse en composantes principales des matières picturales noires

Le cas du pigment noir est différent. Deux oxydes de manganèse se sont distingués dès l'observation des spectres de FX, l'un présentant notamment du baryum et du fer associés au manganèse tandis que l'autre non.

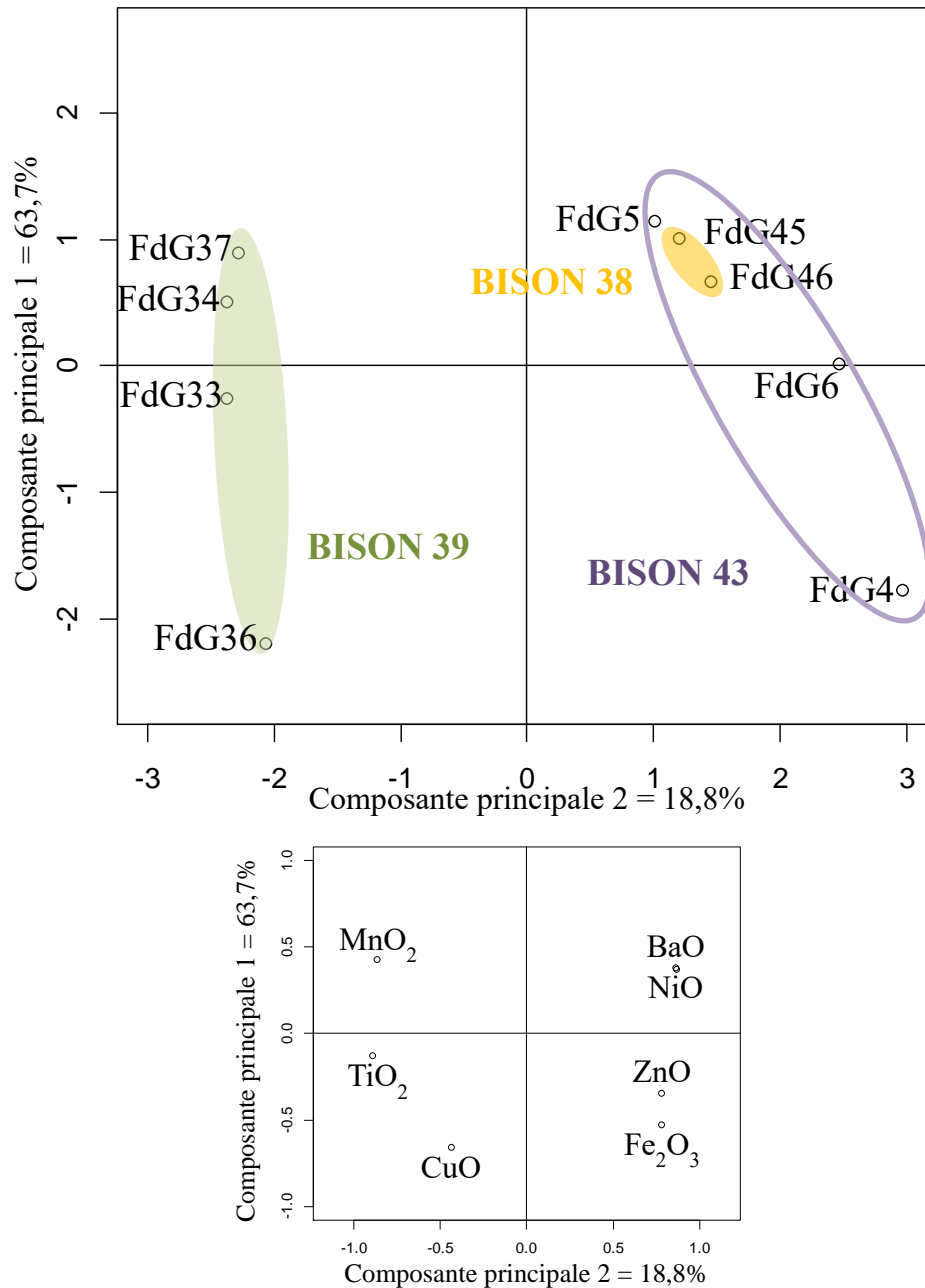


Figure IV. 42 : Analyse par composantes principales des concentrations chimiques des matières picturales noires de Font-de-Gaume. Projection selon les deux premiers axes. En haut, projection des vecteurs représentatifs des points de mesure ; en bas, projection des variables initiales selon les mêmes axes.

L'ACP permet de visualiser ces deux types d'oxyde (Figure IV.42). Elle rassemble l'information grâce à une première composante principale (CP1) qui explique l'information à 63,7% et une seconde (CP2) à 18,8%. Les vecteurs propres, qui rendent compte de la contribution des différents oxydes composant le pigment à la formation des deux groupes, permettent d'expliquer cette distinction. Ainsi, d'un côté, la formation d'un premier groupe, relatif au Bison 39, s'explique par la forte contribution de l'oxyde de manganèse de l'oxyde

de titane. De l'autre, la présence des oxydes de fer et de baryum associés à l'oxyde de manganèse sont à l'origine de la distinction du second comprenant les Bisons 38 et 43.

On a donc un premier groupe pour lequel l'oxyde de manganèse est relativement « pur » et un second où cet oxyde est associé à du baryum et à du fer. Ce qui laisse penser à l'utilisation de deux crayons noirs différents pour la réalisation de ces bisons par les artistes du Paléolithique.

IV-b.4.4 Limites et remarques aux simulations Monte Carlo

Tous les points de mesure n'ont pu être traités faute de temps. En effet, lors de la simulation de certains spectres, nous nous sommes aperçus qu'en descendant sous une certaine épaisseur du tracé, l'information relative au pigment ne jouait plus aucun rôle dans la simulation, qui n'était alors basée plus que sur celle du support. Il était alors impossible de coller au spectre expérimental par simulation en jouant uniquement sur la composition de la couche picturale.

Dans ces simulations, il est supposé que les couches de pigments soient réparties sur la paroi de façon homogène, sans présenter de discontinuité du tracé. Or, ce n'est pas le cas. La contribution de la paroi est alors minimisée, et compensée par la valeur de l'épaisseur que l'on donne à notre pigment. Cette observation démontre l'importance de l'épaisseur du pigment analysé mais plus encore de la quantité de matière se trouvant sous le faisceau de rayons X.

Par ailleurs, plus le tracé pictural est fin et/ou discontinu, plus les variations de composition chimique de la paroi vont impacter le spectre simulé du pigment ; cette grande hétérogénéité s'accompagnant d'une difficulté à appréhender de façon certaine sa composition sous le tracé. Cela amène à une dispersion des résultats comme celle que l'on a pu observer dans nos données acquises pour les matières picturales rouges. Dans le cas du pigment noir où certains éléments sont caractéristiques du pigment et peu présents dans la paroi (Mn et Ba), cette hétérogénéité affecte moins les résultats et permet de discerner nettement deux groupes.

IV-b.5 Premières conclusions

Malgré les différentes contraintes inhérentes au pigment (épaisseur, quantité de matière), qui ont été mises en évidence lors des simulations Monte Carlo (épaisseur, uniformité du tracé) et qui viennent d'être énoncées, cette première caractérisation des pigments ou mélanges pigmentaires des peintures de la grotte de Font-de-Gaume a permis de différencier l'utilisation de deux types de matières colorantes noires, ainsi que de mettre en lumière une certaine homogénéité des matières picturales rouges, employée dans la première partie de la galerie principale.

Un rapprochement entre les Bisons 38 et 43 a ainsi pu être fait, par le choix du pigment noir utilisé à leur exécution, les distinguant clairement du Bison 39. L'analyse de la matière picturale rouge employée à leur réalisation, n'a par contre mis en évidence aucune différence nette dans leur composition chimique, ne permettant ni rapprochement, ni distinction entre ces trois bisons ; ni entre les autres représentations rouges de la première partie de la galerie principale.

Le nombre limité de représentations étudiées pour le moment, les nombreuses données qui doivent être traitées très prochainement (cela concerne les tectiformes 1 et 3, la main négative et le cheval pour la première partie de la galerie, le Bison 18b pour la seconde partie et le Bison 48 de la galerie latérale) et le peu d'information apporté par l'analyse des mélanges pigmentaires rouges, ne permettent pas à cet instant, d'émettre un premier avis quant à l'existence de différentes phases d'exécution.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Trois cas d'études ont été présentés dans ce travail, portant sur les grottes de **Rouffignac** et de **Font-de-Gaume** situées en Périgord dans le sud-ouest de la France, et la grotte de **La Garma** localisée dans la région Cantabrique dans le nord de l'Espagne. Pour des raisons de préservation de l'intégrité de leur art pariétal, ces grottes ont fait l'objet d'analyses non-invasives aux moyens d'instruments portables. L'objectif étant d'apporter une vision physico-chimique détaillée de l'art pariétal et des phénomènes taphonomiques touchant les parois et les plafonds, qui participerait à la connaissance et à la compréhension générale de ces trois sites.

Des analyses élémentaires par spectrométrie FX ont été conduites dans chacun des cas afin d'accéder à la signature physico-chimique des matières picturales et pouvoir comparer les représentations pariétales les unes aux autres.

Une des premières constatations qui a été faite lors de ce travail, concerne les défis qu'il y a eu à extraire l'information, propre à la matière picturale que l'on cherchait à caractériser. Ces défis, communs à l'art rupestre, proviennent de tracés picturaux peu épais et ne couvrant pas de façon uniforme la paroi, faisant qu'une contribution importante de celle-ci se retrouve généralement dans le signal de FX du pigment.

Une autre difficulté est propre aux mélanges pigmentaires rouges. Contrairement aux oxydes de manganèse des pigments noirs, qui se discriminent du substrat par leur composition chimique (le manganèse que l'on ne trouve que très peu dans le substrat et dans certain cas le baryum associé au manganèse), les matières picturales rouges présentent quant à elles une composition similaire à celle de la paroi. Il est ainsi relativement aisé, dans le premier cas, d'extraire les éléments chimiques caractéristiques du pigment et d'en exprimer les concentrations sous forme d'une semi-quantification de ces éléments. Dans le second cas les éléments chimiques du pigment rouge sont ceux qui caractérisent aussi la paroi, soulevant alors des problèmes méthodologiques de traitement des données. Comme nous l'avons discuté, une soustraction du signal de la paroi à celui du pigment semble peu correcte dès lors que l'environnement karstique (essentiellement la non-planéité de la paroi) qui entoure les mesures varie d'une mesure à l'autre, rendant une comparaison des concentrations d'un point à l'autre impossible.

Ces difficultés nous ont poussé à réfléchir à de nouvelles procédures quantitatives de traitement des données pour pouvoir accéder aux informations du pigment de façon la plus précise possible. Dans certain cas, elles pourraient justifier également le recours à des

prélèvements, occasionnels et restreints mais dont le choix, en accord avec l'étude *in situ*, serait plus pertinent.

Trois approches ont ainsi été développées et testées pour appréhender la matière picturale de nos trois grottes.

Les tracés noirs du Grand Plafond de **Rouffignac** ont été abordés comme nous venons de le mentionner, à travers la semi-quantification de trois oxydes qui discriminent le pigment de la paroi, bouclés à cent pourcent : les oxydes de manganèse, de baryum et de fer. Les résultats nous ont permis de séparer les représentations du Grand Plafond en deux groupes suivant leur signature chimique respective, et notamment en fonction de leur teneur en oxyde de baryum, autour de 6-7% pour le premier groupe et de l'ordre de 20% pour le second. Confrontée à l'étude stylistique qu'il en a été fait, cette distinction de deux oxydes de manganèse a permis, pour certaines parties du plafond, de confirmer les conclusions proposées quant à l'organisation des figures. Pour d'autres parties cependant, les résultats de la composition chimique des tracés sont allés à l'encontre des observations stylistiques et des relations établies entre images. Les analyses physico-chimiques apportent donc dans ce cas-là, de nouveaux indices pour corriger et aller plus loin dans la compréhension de ce plafond orné.

L'approche menée pour la grotte de **La Garma** a été différente, du fait de l'analyse d'oxydes de fer. Une semi-quantification par rapport à l'élément calcium a été adoptée, de façon à ce que la contribution de la paroi sous-jacente à travers la couche picturale reste la même d'un point de mesure à l'autre. Cette approche nous a permis, à défaut de remonter jusqu'à la composition chimique en concentration des mélanges pigmentaires, d'accéder à d'autres propriétés de ces mélanges, telle la densité pigmentaire et le pouvoir couvrant des tracés picturaux. Ces propriétés sont reliées directement aux pratiques artistiques des populations du Paléolithique qui se retrouvent dans les techniques de préparations et/ou d'application des matières picturales.

L'étude de la grotte de **Font-de-Gaume** a demandé d'appliquer une méthodologie de traitement encore différente des deux autres, l'analyse de mélanges pigmentaires rouges et le lessivage qu'ont subi les panneaux ornés ne permettant pas de les aborder comme précédemment. Une approche par simulation Monte Carlo a donc été mise en place afin de séparer radicalement les informations de la paroi de celles du pigment. Cette méthode s'est néanmoins heurtée à une hétérogénéité importante de la paroi qui se répercute directement dans les simulations, malgré une caractérisation systématique de la paroi à proximité de

l'analyse du pigment. Certaines observations ont tout de même pu être apportées à l'issue de cette étude. Ainsi, une utilisation de deux types d'oxydes de manganèse a été avérée, l'un quasiment "pur" et l'autre présentant du baryum et du fer associés au manganèse. La mise en lumière d'une relative homogénéité des matières picturales rouges, employée dans la première partie de la galerie principale, a également été apportée.

Ce travail démontre de la complexité des études portant sur l'art pariétal ou rupestre. Chaque site étant différents, une méthodologie unique de travail ne peut être appliquée. Trois approches ont été développées dans ce travail et nous permettent actuellement de proposer des outils dédiés à l'étude de grotte ou abri-sous-roche orné ainsi qu'une méthodologie s'adaptant aux spécificités du site que l'on entreprend d'étudier. Ces spécificités sont :

- la nature des matières picturales employées par les artistes du Paléolithique. Il peut s'agir d'oxyde de manganèse, d'oxyde de fer ou d'ocre. Dans le cas d'un corpus constitué majoritairement de représentations noires, l'étude qu'il en sera fait, sur le modèle de celle réalisée à Rouffignac, en sera simplifiée. Au contraire, un corpus de représentations réalisées avec des oxydes de fer ou des ocres impliquera un traitement des données plus long car nécessitant une discrimination de la matière picturale de la paroi sous-jacente.

- la nature du tracé (épaisseur et le fait qu'il recouvre ou non de façon la plus uniforme possible la roche) et son état de conservation. Dans le cas de l'emploi d'oxyde de fer ou d'ocre ces deux paramètres vont être importants à prendre en compte avant de choisir la méthodologie à adopter. Pour un état de conservation laissant apparaître par exemple le lessivage des pigments, et qui ne permet pas d'appliquer l'approche développée à La Garma, l'emploi de simulation Monte Carlo apparaît nécessaire. Le travail de dépouillement des données sera dans ce cas très long avec un logiciel tel que celui que nous avons utilisé et dont les simulations ne sont pas encore automatisées.

- l'état d'hétérogénéité du substrat. Pour un substrat très hétérogène comme celui observé à Font-de-Gaume, il sera nécessaire de multiplier les points d'analyse au plus près du tracé (en parallèle de ceux effectués sur le pigment) afin d'en apporter une caractérisation la plus juste possible. Ce point devra d'ailleurs être pris en compte lors des prochaines analyses *in situ* menées dans cette grotte. Le temps d'analyse sur le terrain en sera alors allongé.

La prise en considération de ces différents paramètres spécifiques d'un site orné, vont permettre, avant de s'engager dans son étude, d'apporter une première estimation de

l'ampleur du travail (travail expérimental sur le terrain et travail de traitement des données) et du temps qu'il faudra y consacrer.

Concernant le travail engagé à Rouffignac sur l'étude des phénomènes taphonomiques touchant les parois de la grotte, celui-ci est de plus longue haleine. Des analyses élémentaires et structurales *in situ* par FX et DRX ont été effectuées afin de caractériser les différents états de surface rencontrés dans la grotte. S'y sont ajoutés des prélèvements hors champ ornés, dont les premières analyses en laboratoire par MEB-EDX ont permis d'accéder à des informations complémentaires ou parfois inédites. Des premières réflexions ont ainsi pu être apportées sur la formation de certains faciès d'altération (faciès plastique et faciès calcité). Ces informations ne peuvent cependant être considérées seules pour expliquer les phénomènes taphonomiques qui ont eu lieu dans cette cavité. Elles doivent être maintenant mises en relation avec les observations microscopiques, colorimétriques, morphométriques et texturales obtenues par l'équipe de PACEA et du CNP, dans une réflexion globale.

L'ensemble de ce travail a permis de poser de premières bases afin d'appréhender dans son ensemble la genèse des faciès des parois et l'étude des mélanges pigmentaires. Le but étant d'acquérir le recul nécessaire pour mieux évaluer les interactions entre support et œuvres, et l'évolution des supports ornés, resitués dans leur contexte karstique général. La finalité d'un tel travail est de fournir une méthodologie d'étude applicable à d'autres grottes ornées.

Cette recherche et ses premières conclusions ouvrent à beaucoup de perspectives.

Un travail important reste encore à faire dans le cas de la grotte de Font-de-Gaume. Des données FX déjà acquises sur le terrain doivent encore être traitées pour penser, dans un second temps, à une systématisation de l'étude des représentations de la grotte. Il est envisagé également d'étendre la démarche de simulation Monte Carlo testée à Font-de-Gaume, à la poursuite de l'étude de l'art pariétal de La Garma, afin de renseigner cette fois-ci sur les concentrations des éléments chimiques des matières picturales.

Par ailleurs, des mesures complémentaires de colorimétrie peuvent être pensées pour accéder au pouvoir couvrant des matières picturales et soutenir, dans le cas de La Garma, les observations faites sur les modes de préparation de ces mélanges. Ce pouvoir colorant peut être appréhendé à travers les paramètres de clarté, de teinte et de saturation acquis par colorimétrie. Des différences pourraient résulter de l'ajout de substances minérales (charges)

au pigment lors de sa préparation, ou témoigner d'une nature cristalline différente de la matière première colorante utilisée. On trouve par exemple des pigments naturellement associés à diverses phases minérales, comme le quartz, la calcite ou encore à des argiles.

Ce travail, mené de façon isolé dans les trois grottes, devra être également étendu à une échelle spatiale plus large pour une comparaison entre grottes.

BIBLIOGRAPHIE

A

- Álvarez-fernández E., Aparicio-Alonso M. T., Armendariz Á., Ontañón R., Arias P. 2013. « Etude archéomalacologique du gisement mésolithique de El Truchiro (Omoño, Ribamontán al Monte, Cantabrie) », *Anthropozoologica*, 48 (1) : 153-170.
- Arai T. 2006. "Chapter 1. Introduction", in : Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R. and Wolff H. (eds), *Practical X-ray fluorescence analysis*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg : 1-26.
- Arias P., González Sainz C., Moure A., Ontañón R. 1996. « L'art pariétal Paléolithique du complexe archéologique de La Garma (Omoño, Cantabria, Espagne). Approche préliminaire », *International Newsletter On Rock Art*, N. 14 : 1-4.
- Arias P., González Sainz C., Moure A., Ontañón R. 2000. « La zona arqueológica de la Garma (Cantabria) : investigación, conservación y uso social », *Trabajos de Prehistoria*, 57, N. 2 : 41-56.
- Arias P., Laval E., Menu M., González Sainz C., Ontañón R. 2011. « Les colorants dans l'art pariétal et mobilier paléolithique de La Garma (Cantabrie, Espagne) », *L'Anthropologie*, 115 : 425-445.
- Arias P., Ontañón R. 2012. "Chapter 8. La Garma (Spain): Long-term Human Activity in a karst system", in : K. A. Bergsvik and R. Skeates (eds), *Caves in Context: the cultural significance of caves and rockshelters in Europe*, Oxbow, Oxford : 101-117.
- Arnold M., Aujoulat N., Baffier D., Clottes J., Debard E., Delannoy J.-J., Evin J., Feruglio V., Fosse P., Ferrier C., Fritz C., Garcia M.-A., Gély B., Geneste J.-M., Girard M., Guérin C., Kervazo B., Le Guillou Y., Maksud F., Morel P., Oberlin C., Packer C., Perrette Y., Philippe M., Robert-Lamblin J., Rouzaud F., Schefer J.-L., Tisnérat N., Tosello G., Valladas H. 2010. *La Grotte Chauvet, l'art des origines*, in : Clottes J. (dir.), Editions du Seuil, 226p.
- Aujoulat N. 2004. *Lascaux. Le geste, l'espace et le temps*. Paris, Edition du Seuil, 274p.

B

- Baffier D., Girard M., Menu M., Vignaud C. 1999. « La couleur à la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne) », *L'Anthropologie*, 103 : 1-21.
- Balbin (de) R., González J.J.A. 2009. « Les colorants de l'art paléolithique dans les grottes et en plein air », *L'Anthropologie*, 113 : 559-601.
- Ballet O., Bocquet A., Bouchez R., Coey J.M.D., Cornu, A. 1979. « Étude technique des poudres colorées de Lascaux », in : Leroi-Gourhan A. & Allain J. (eds), *Lascaux Inconnu, XIIème Supplément à Gallia Préhistoire*. Paris : Éditions du CNRS : 171-174.
- Barrière Cl. 1980. « Le Grand Plafond de Rouffignac », *Bulletin de la Société préhistorique française*, 77, N. 9 : 269-276.
- Barrière Cl. 1982. *L'Art pariétal de Rouffignac*. Paris, Picard, Fondation Singer-Polignac, 208p.

- Barrière Cl. 1984. « Grotte de Rouffignac », in : A. Leroi-Gourhan (eds), *L'art des cavernes. Atlas des grottes ornées paléolithiques françaises*. Ministère de la Culture, Imprimerie Nationale : 201-207.
- Bastian F., Jurado V., Novakova A., Alabouvette C., Saiz-Jimenez C. 2010. “The microbiology of Lascaux cave”, *Microbiology*, 156 : 644-652.
- Beck L., Rousselière H., Castaing J., Duran A., Lebon M., Lahlil S., Plassard F. 2012. « Analyse in situ des dessins préhistoriques de la grotte de Rouffignac par fluorescence X et diffraction X portable », *ArchéoSciences*, 36 : 139-152.
- Beck L., Rousselière H., Castaing J., Duran A., Lebon M., Moignard B., Plassard F. 2014a. “First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in situ analysis of prehistoric rock art”, *Talanta*, 129 : 459-464.
- Beck L., Lebon M., Lahlil S., Grégoire S., Odin G. P., Rousselière H., Castaing J., Duran A., Vignaud C., Reiche I., Lambert E., Salomon H., Genty D., Chiotti L., Nespoulet R., Plassard F., Menu M. 2014b. « Analyse non destructive des pigments préhistoriques : de la grotte au laboratoire », in: Paillet P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation*. Actes du colloque « *Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique* », MADAPCA, Paris, N° spécial PALEO : 63-74.
- Benazzi S., Douka K., Coquerelle M., Condemi S. 2011. “Early dispersal of modern humans in Europe and implications for Neanderthal behaviour”, *Nature*, 479 : 525-529.
- Breuil H. 1959. « Des preuves de l'authenticité des figures pariétales de la Caverne de Rouffignac », *Bulletin de la Société préhistorique de France*, 56, N.1-2 : 82-92.
- Bourges F., Mangin A., Genthon P., Genty D., D'Hulst D., Mauduit E. 2014. « Conservation et gestion des grottes ornées préhistoriques : apports du suivi environnemental de la grotte Chauvet-Pont d'Arc (Vallon-Pont-d'Arc, Ardèche, France) », in: Paillet P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation*. Actes du colloque « *Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique* », MADAPCA, Paris, N° spécial PALEO : 339-345.
- Bourges F., Mauduit E., Begouën R. 2010. « Développement durable et patrimoine souterrain : le cas des grottes ornées paléolithiques », Communication au colloque E3D (Eau, déchets et développement durable) d'Alexandrie (Egypte).
- Broll N. 1996. « Fluorescence X : de la découverte des rayons de Rontgen aux identités de Tertian », *Journal de Physique IV*, 06 (C4) : 583-597.
- C**
- Cabrera-Garrido J. M. 1978. « Les matériaux des peintures de la grotte d'Altamira », in : *Actes de la 5^{ème} réunion internationale de l'ICOM*. Zagreb : 1-9.
- Capitan L., Breuil H. 1901. « Une nouvelle grotte à parois gravées à l'époque paléolithique », *Compte-rendu des séances de l'Académie des Sciences*, 133 : 478-480.

- Capitan L., Breuil H, Peyrony D. 1910. *La caverne de Font-de-Game aux Eyzies (Dordogne)*. Imprimerie Veuve A. Chêne, Monaco. 271p.
- Carthailhac E. 1902. « La grotte d'Altamira, Espagne. Mea Culpa d'un sceptique », *L'Anthropologie*, 13 : 348-354.
- Chalmin E., Menu M., Altuna J. 2002. « Les matières picturales de la grotte d'Ekain (Pays Basque) », *Munibe*, 54 : 35-51.
- Chalmin E. 2003. *Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur*. Thèse de Doctorat de l'Université de Marne-la-Vallée, 382p.
- Chalmin E., Menu M., Vignaud C. 2003. "Analysis of rock art paintings and technology of Palaeolithic painters", *Measurement Science and Technology*, 14 : 1590-1597.
- Chalmin E., Menu M., Pomiés M.-P., Vignaud C., Aujoulat N., Geneste J.-M. 2004. « Les blasons de Lascaux », *L'Anthropologie*, 108 : 571-592.
- Chalmin E., Sansot E., Oriol G., Bousta F., Reiche I. 2008. "Microanalysis and synthesis of calcite. Growth mechanisms on prehistoric paintings in the *Large Cave*, Arcy-sur-Cure (Yonne, France)", *X-ray spectrometry*, 37 : 424-434.
- Chalmin E., Reiche I. 2013. "Synchrotron X-Ray Microanalysis and Imaging of Synthetic Biological Calcium Carbonate in Comparison With Archaeological Samples Originating from the Large Cave of Arcy-sur-Cure (28000-24500 BP, Yonne, France)", *Microscopy and Microanalysis*, vol 19, issue 06 : 1523-1534.
- Chessel D., Dufour A.B., Thioulouse J. 2004. "The ade4 package – I: One-table methods", *R News*, 4/1 : 5-10.
- Cleyet-Merle J.-J. 2014. *La Grotte de Font-de-Gaume*. Paris. Edition du patrimoine. Centre des Monuments Historique. 64p.
- Clot A., Menu M., Walter P. 1995. « Manières de peindre les mains à Gargas et Tibiran (Hautes-Pyrénées) », *L'Anthropologie*, 99 (2/3) : 221-235.
- Clottes J., Menu M., Walter Ph. 1990. « La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégeoises », *Bulletin de la Société préhistorique française*, 87, N. 6. : 170-192.
- Clottes J. 2008. *L'art des cavernes préhistoriques*. Paris, Phaidon, 336p.
- Conard N. J., Floss H. 2001. Une statuette en ivoire de 30 000 ans B.P. trouvée au Hohle Fels près de Schelklingen (Baden-Württemberg, Allemagne) », *PALEO*, 13 : 241-244.
- Conard N. J. 2009. "A female figurine from the basal Aurignacian of Hohle Fels Cave in southwestern Germany", *nature*, 459 : 248-252.
- Couraud C., Laming-Empeire A. 1979. « Les colorants », in : Leroi-Gourhan A. & Allain J. (eds), *Lascaux Inconnu, XIIème Supplément à Gallia Préhistoire*. Paris : Éditions du CNRS : 153-170.

Couté A., Yéprémian C. 2002. « Les contaminants biologiques des biens culturels (L'homme et les algues des cavernes) », *in* : Roquebert M.-F. (dir), Elsevier : 420p.

D

Despujols J. 2000. Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, 695p.

F

Ferrier C., Debard E., Kervazo B., Aujoulat N., Baffier D., Denis A., Feruglio V., Fritz C., Gély B., Geneste J.-M., Konik S., Lacanette D., Lastennet R., Maksud F., Malaurent Ph., Plassard F., Tosello G. 2012. « Approche taphonomique des parois des grottes ornées », *in*: Clottes J. (dir.), *L'art pléistocène dans le monde*, Actes du Congrès IFRAO, Tarascon-sur-Ariège, septembre 2010, Symposium « *Datation et taphonomie de l'art pléistocène* », N° spécial de Préhistoire, Art et Sociétés, Bulletin de la Société Préhistorique Ariège-Pyrénées, LXV-LXVI, 2010-2011, CD : 1071-1093.

Ferrier C., Aujoulat N., Denis A., Kervazo B., Konik S., Lacanette D., Large D., Lastennet R., Malaurent P. 2014. « Une grotte-laboratoire pour l'étude taphonomique des parois des grottes ornées : la grotte de Leye à Marquay (Dordogne, France) », *in* : Paillet P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation*. Actes du colloque « *Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique* », MADAPCA, Paris, N° spécial PALEO : 331-338.

G

Gay M., Müller K., Plassard F., Reiche I. 2015. « Les pigments et les parois des grottes préhistoriques ornées : Apport des développements analytiques récents à l'identification et à l'évaluation de leur évolution dans le temps », *Les Nouvelles de l'Archéologie*, 138 : 14-18.

Gay M., Alfeld M., Menu M., Laval E., Arias P., Ontañón R., Reiche I. 2015. "Palaeolithic paint palettes used at La Garma Cave (Cantabria, Spain) investigated by means of combined *in situ* and synchrotron X-ray analytical methods", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30 : 767-776.

Gardner R.P., Hawthorne A.R. 1975. "Monte Carlo simulation of the X-ray fluorescence excited by discrete energy photons in homogeneous samples including tertiary inter-element effects", *X-ray Spectrometry*, 4 : 138-148.

Gianoncelli A., Castaing J., Ortega L., Doorhyée E., Salomon J., Walter P., Hodeau J.-L., Bordet P. 2008. "A portable instrument for *in situ* determination of the chemical and phase composition of cultural heritage objects", *X-ray Spectrometry*, 37 : 418-423.

Grazioso P. 1956. « Analyses chimiques des peintures de la grotte de Rouffignac », *La Nature*, 3258, revue mensuelle, Dunod.

H

Hernanz A., Gavira-Vallejo J.M., Ruiz-López J.F., Martín S. Maroto-Valiente A., Balbín-Behrmann (de) R., Menéndez M., González J.J.A. 2011. "Spectroscopy of Palaeolithic rock paintings from the Tito Bustillo and El Buxu caves, Asturias, Spain", *Journal of Raman Spectroscopy*, 43 : 1644-1650.

Higham T., Jacobi R., Ramsey C. 2011. "Earliest evidence for anatomically modern humans in northwestern Europe", *Nature*, 479 : 521-524.

Hocquet F.-P., Garnir H.-P., Marchal A., Clar M., Oger C., Strivay D. 2008. "A remote controlled XRF system for field analysis of cultural heritage objects", *X-Ray Spectrometry*, 37 : 304-308.

Hoërlé S., Konik S., Chalmin E. 2011. « Les vermiculations de la grotte de Lascaux : des matériaux mobilisables par microanalyses physico-chimiques », *Karstologia*, 58 : 29-40.

J

Jenkins R., Gould R. W., Gedcke D. 1995. *Quantitative X-ray spectrometry. Second edition*, Marcel Dekker, Inc. 491p.

K

Kervazo B., Feruglio V., Baffier D., Debard E., Ferrier C., Perroux A.-S., Aujoulat N., Delannoy J.-J., Yves P. 2010. « Parois et art pariétal : approche taphonomique. L'exemple de la grotte Chauvet-Pont d'Arc (Ardèche) », *PALEO*, supplément n°3 : 43-52.

Konik S., Lafon-Pham D., Riss J., Aujoulat N., Ferrier C., Kervazo B., Plassard F., Reiche I. 2014. « Étude des vermiculations par caractérisation morphologique, chromatique et chimique. L'exemple des grottes de Rouffignac et de Font-de-Gaume (Dordogne, France) », in: Paillet P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation. Actes du colloque « Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique »*, MADAPCA, Paris, N° spécial PALEO : 311-321.

L

Lacanette D., Large D., Ferrier C., Aujoulat N., Bastian F., Denis A., Jurado V., Kervazo B., Konik S., Lastennet R., Malaurent Ph., Saiz-Jimenez C. 2013. "A laboratory cave for the study of wall degradation in rock art caves: an implementation in the Vézère area", *Journal of Archaeological Science*, 40 : 894-903.

Lacanette D., Malaurent P. 2014. « Altération des parois et climat souterrain », in: Paillet P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation. Actes du colloque « Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique »*, MADAPCA, Paris, N° spécial PALEO : 323-328.

Lahlil S., Lebon M., Beck L., Rousselière H., Vignaud C., Reiche I., Menu M., Paillet P., Plassard F. 2012. "The first in situ micro-Raman spectroscopic analysis of prehistoric cave art of Rouffignac St-Cernin, France", *Journal of Raman Spectroscopy*, 43 : 1637-1643.

Leroi-Gourhan A. 1965. « Le Châtelperronien : problème ethnologique », in: *Miscelanea Homenaje al Abate Henri Breuil*, vol. II, *Barcelona : Instituto de Prehistoria y Arqueologia* : 75-81.

Lorblanchet M., Labeau M., Vernet J.-L., Fitte P. 1990. « Etude des pigments des grottes ornées paléolithiques du Quercy », *Bulletin de la société des études littéraires, scientifiques et artistiques du Lot*, 2 : 93-143.

Lumley (de) H. 1966. « Les fouilles de Terra Amata à Nice (A.-M.). Premiers résultats », *Bulletin du Musée d'Anthropologie préhistorique de Monaco*, 13 : 29-51.

M

Mantler M. 2006. "Chapter 5. Quantitative analysis", in : Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R. and Wolff H. (eds), *Practical X-ray fluorescence analysis*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg : 309-407.

Markowicz A. 2011. "An overview of quantification methods in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis", *Pramana – Journal of physics*, 76, 2 : 321-329.

Martin-Sanchez P.M., Novakova A., Bastian F., Alabouvette C., Saiz-Jimenez C. 2012. "Two new species of the genus *Ochroconis*, *O. lascauxensis* and *O. anomala* isolated from black stains in Lascaux Cave, France", *Fungal Biology*, 116 : 574-589.

Menu M., Walter P. 1992. "Prehistoric cave painting PIXE analysis for the identification of paint "pots"", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 64 : 547-552.

Menu M., Walter Ph., Vigears D., Clottes J. 1993. « Façons de peindre au Magdalénien », *Bulletin de la Société préhistorique française*, 90, N. 6. : 426-432.

Moissan H. 1902. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 134 : 1536-1540.

Moissan H. 1903. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 136 : 144-146.

N

Navarro J.V., Gómez M.L. 2003. « Resultados analíticos obtenidos en el análisis de pigmentos y posibles materiales colorantes de las pinturas de la cueva de Tito Bustillo », in : Balbín Behrmann R. et Bueno Ramírez P. (eds), *El Arte Prehistórico desde los inicios del siglo XXI. Primer Symposium Internacional de Arte Prrehistórico de Ribadesella* : 161-172.

O

Olivares M., Castro K., Corchón M.-S., Gárate D., Murelaga X., Sarmiento A., Etxebarria N. 2013. "Non-invasive portable instrumentation to study Palaeolithic rock paintings: the case of La Peña Cave in San Roman de Candamo (Asturias, Spain)", *Journal of Archaeological Science*, 40 : 1354-1360.

Ontañón R. 2003. « Sols et structures d'habitat du Paléolithique supérieur, nouvelles données depuis les Cantabres : la Galerie Inférieure de La Garma (Cantabrie, Espagne) », *L'Anthropologie*, 107 : 333-363.

P

Paillet P. 1993. *Les traitements magdaléniens de l'image du bison dans l'art pariétal et mobilier du Périgord. Nouvelle approche d'un thème du bestiaire paléolithique*. Thèse du Muséum National d'Histoire Naturelle.

Pepe C., Clottes J., Menu M., Walter P. 1991. Le liant des peintures préhistoriques ariégeoises. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 312 : 926-934.

Plassard F., Plassard J. 2000. « Figures inédites de la grotte de Rouffignac », *Gallia Préhistoire*, 42 : 85-106.

Plassard F. 2005. *Les grottes ornées de Combarelles, Font-de-Gaume, Bernifal et Rouffignac. Contexte archéologique, thèmes et style des représentations*. Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux 1, 413 p.

Plassard F., Kervazo B., Ferrier C., Reiche I., Konik S., Castaing J., Rousselière H., Aujoulat N. 2014. « Altérations et dépôts sur les parois de la grotte de Rouffignac : premiers résultats d'analyses », in: Paillet P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation*. Actes du colloque « *Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique* », MADAPCA, Paris, N° spécial PALEO : 299-310.

Plassard F., Plassard J. « Le grand plafond de Rouffignac. De nouveaux indices sur l'organisation des images », N° spécial PALEO, sous presse.

Pomiès M.-P. 1997. *Pigments rouges préhistorique : goethite chauffée ou hématite nanocristalline naturelle ?* Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 232p.

Pomiès M.-P., Menu M., Vignaud C. 2000. « Lascaux, pigments préhistoriques à base d'oxydes de fer : hématite naturelle collectées ou goethite chauffé », in : Goupy J. (eds), *Art et Chimie – La couleur, Actes du congrès*, Editions du CNRS, Paris : 22-27.

R

Reiche I., Menu M., Chalmin E., Charlet L., Oriol G., Bousta F., Baffier D. 2008. « Formation de calcite dans les grottes préhistoriques ornées : caractérisation et évaluation de l'impact sur les peintures rupestres. La « Grande Grotte » d'Arcy-sur-Cure, Yonnes », in : Max-Colinart S. (dir.), Actes du colloque « *Sciences des matériaux du patrimoine culturel* », Hors-série, *Technè* : 120-129.

Rousseau R.M. 1993. "Advantages of the fundamental algorithm in quantitative XRF analysis", *geoanalysis 90, an international symposium on the analysis of geological materials*, bulletin 451 : 153-157.

S

Salomon H. 2009. *Les matières colorantes au début du Paléolithique supérieur. Sources, transformations et fonctions*. Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux 1, 432p.

Sanoit (de) J., Chambellan D., Plassard F. 2005. « Caractérisation in situ du pigment noir de quelques œuvres pariétales de la Grotte de Rouffignac à l'aide d'un système portable d'analyse par fluorescence X (XRF) », *ArchéoSciences*, 29 : 61-68.

Schabereiter-Gurtner C., Saiz-Jiménez C., Piñar G., Lubitz W., Rölleke S. 2004. "Phylogenetic diversity of bacteria associated with Paleolithic paintings and surrounding rock walls in two Spanish caves (Llonín and La Garma). *FEMS Microbiology Ecology*, 47 : 235–247.

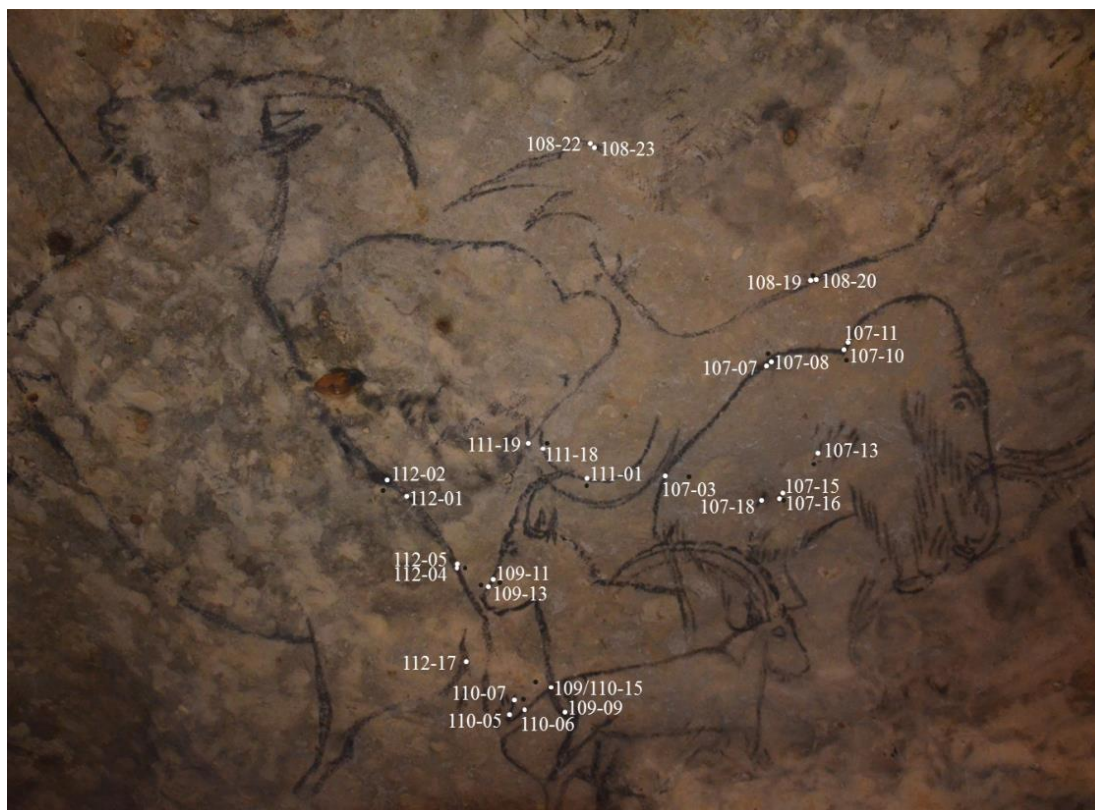
Schoonjans T., Vincze L., Solé V.A., del Rio M.S., Brondeel P., Silversmit G., Appel K., Ferrero C. 2012. "A general Monte Carlo simulation of energy dispersive X-ray

- fluorescence spectrometers – Part 5. Polarized radiation, stratified samples, cascade effects, M-lines”, *Spectrochimica Acta Part B*, 70 : 10-23.
- Schoonjans T., Solé V.A., Vincze L., del Rio M.S., Appel K., Ferrero C. 2013. “A general Monte Carlo simulation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers – Part 6. Quantification through iterative simulations”, *Spectrochimica Acta Part B*, 82 : 36-41.
- Sholler H. 1967. « Conduite de l'étude hydrogéologique et climatologique des grottes descendantes », *Spélunca mémoire*, 5 : 76-93.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. 2003. *Principes d'analyse instrumentale*. De Boeck Diffusion s.a., 357p.
- Solé V.A., Papillon E., Cotte M., Walter P., Susini J. 2007. “A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra”, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 : 63-68.
- Soubeyran M. 1990. « Une reconnaissance tardive : la grotte de Rouffignac ou « vous qui passez sans les voir » », *Paléo*, hors-série : 51-53.
- V**
- Vandiver P. 1983. *Palaeolithic pigments and processing*. Master Science Thesis, department of material science and engineering, MIT university.
- Varichon A. 2000. *Couleurs, pigments et teintures dans les mains des peuples*. Edition du Seuil, 288p.
- Vicenzi E.P., Eggins S., Logan A., Wysoczanski R. 2002. “Microbeam characterization of Corning archeological reference glasses: new additions to the Smithsonian Microbeam Standard Collection”, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107, 6 : 719-727.
- Vignaud C., Salomon H., Chalmin E., Geneste J.-M., Menu M. 2006. « Le groupe des « bisons adossés » de Lascaux. Etude de la technique de l'artiste par analyse des pigments », *L'Anthropologie*, 110 : 482-499.
- Viguerie (de) L. 2009. *Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du sfumato*. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 308p.
- Viguerie (de) L., Duran A., Solé V.A., Bouquillon A., Castaing J., Walter P. 2009. “Quantitative X-ray fluorescence analysis of an egyptian faience pendant and comparison with PIXE”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7) : 2219-2225.
- Vincze L., Janssens K., Adams F., Jones K.W. 1995. “A general Monte Carlo simulation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers – Part 3. Polarized polychromatic radiation, homogeneous samples”, *Spectrochimica Acta Part B*, 50 : 1481-1500.
- Vouvé J., Vouvé F., Brunet J., Malaurent Ph. 2000. « Apport de l'analyse colorimétrique à propos de la caractérisation in situ des peintures préhistoriques dans une démarche conservatoire : cas de la grotte Chauvet (Ardèche, France) », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la Terre et des planètes*, 331 : 627-632.

ANNEXES

Annexe 1

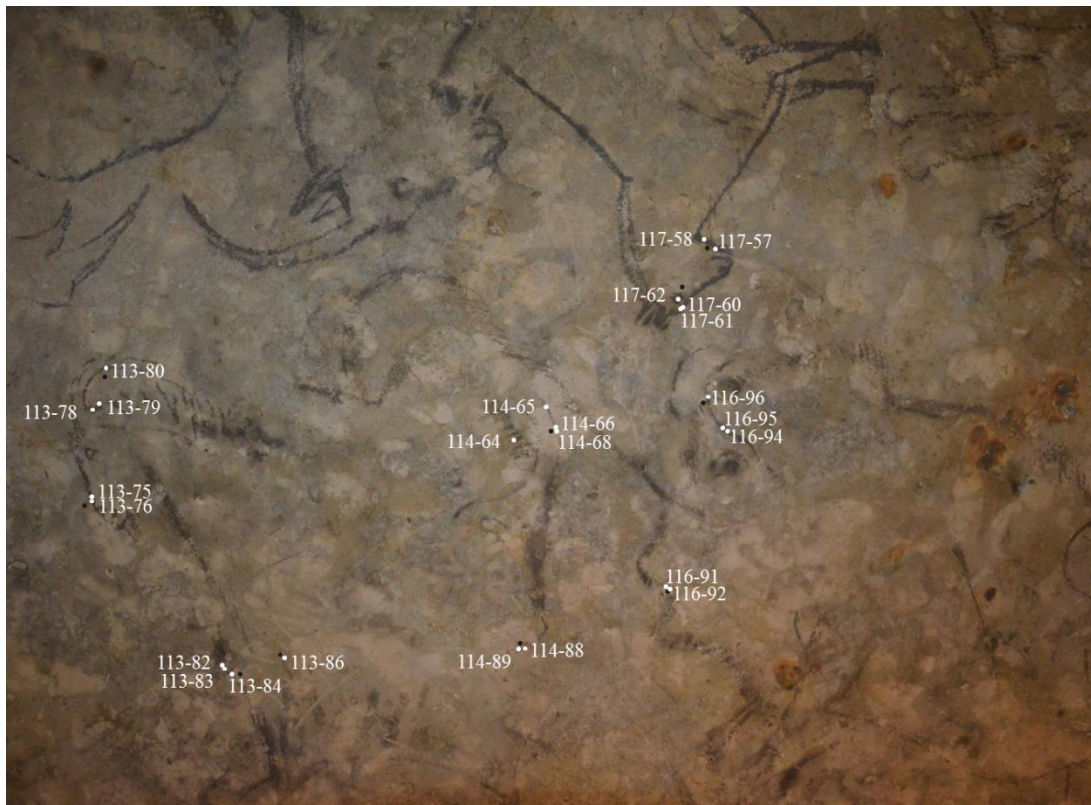
Localisation des points d'analyse effectués sur la matière picturale (annotations blanches) et sur la paroi (points gris) du Grand Plafond de Rouffignac (© Gay M./LAMS).



Mammouth 107, Rhinocéros 108, Bouquetin 109, Bouquetin 110,
Mammouth 111, Bouquetin 112



Bison 100, Bison 111, Bouquetin 102, Bouquetin 103, Bouquetin 104



Bouquetin 113, Bison 114, Bison 116, Bouquetin 117



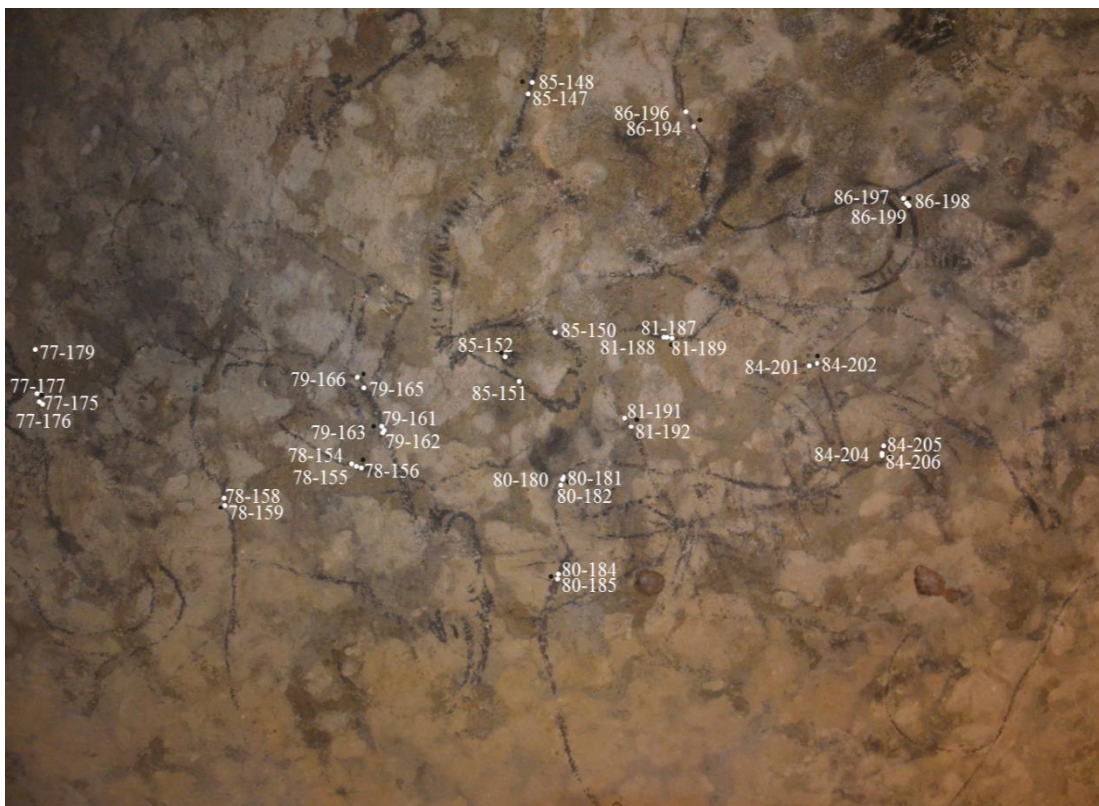
Mammoth 121, Mammoth 122, Mammoth 123



Cheval 95



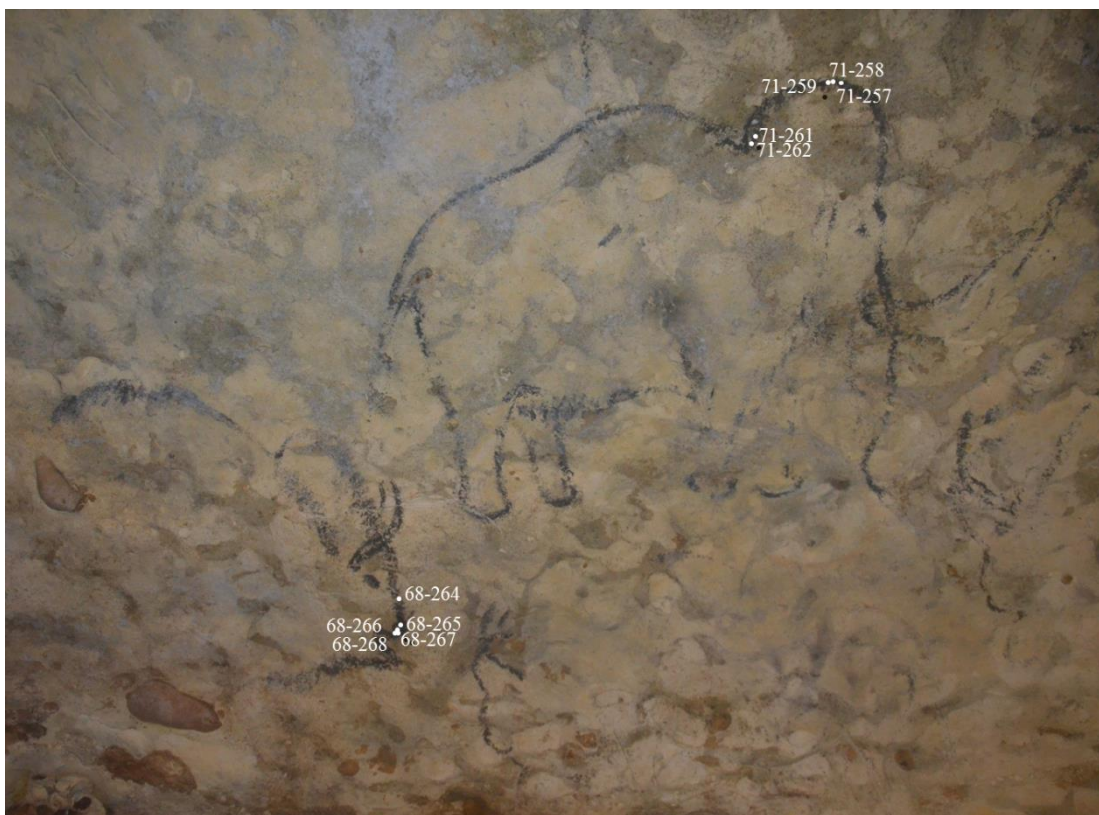
Cheval 88



Mammouth 77, Bouquetin 78, Bouquetin 79, Mammouth 80, Mammouth 81,
Cheval 84, Cheval 85, Mammouth 86



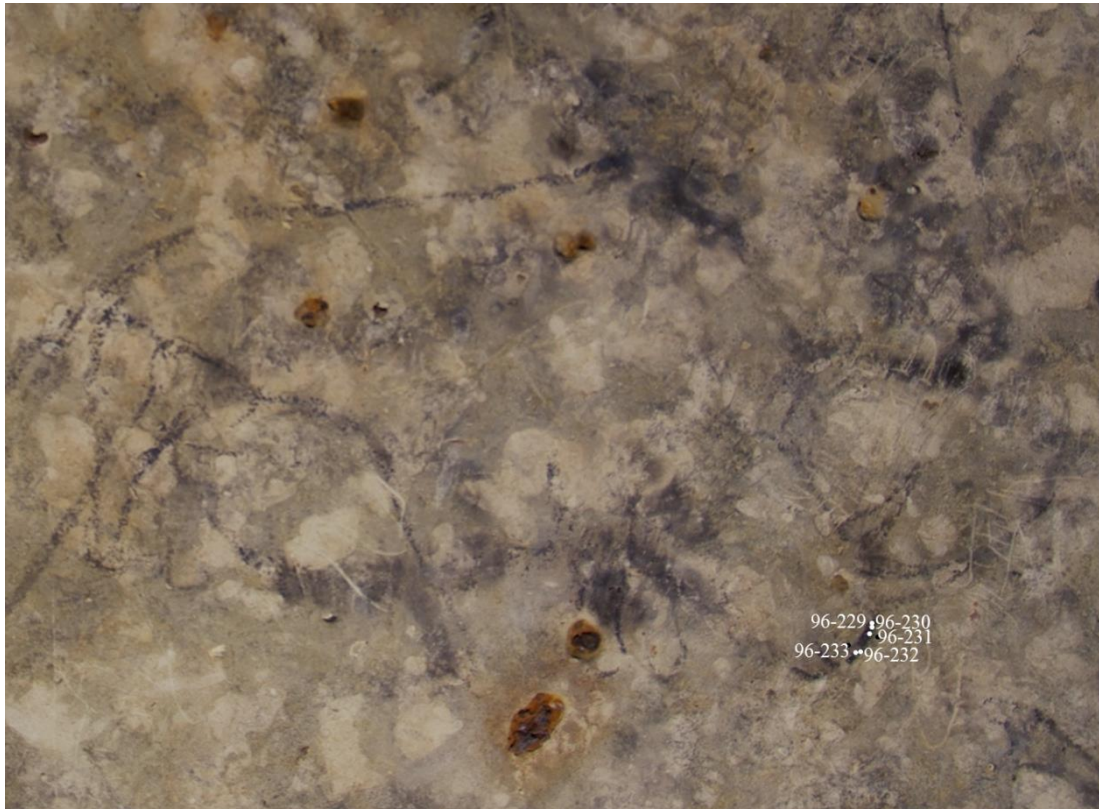
Rhinocéros 67, Mammouth 89, Bison 93, Mammouth 94



Bison 68, Mammouth 71



Cheval 74, Bison 76



Rhinocéros 96

Annexe 2

Tableau répertoriant l'ensemble des analyses *in situ* effectuées au Grand Plafond de Rouffignac par spectrométrie FX portable.

Figure	Référence du point de mesure	Localisation du point de mesure sur la figure	Campagne de mesure
Rhinocéros 67	Rhino67-236	postérieur	2015
	Rhino67-237	postérieur	
	Rhino67-238	postérieur	
	Rhino67-240	pattes arrière	
	Rhino67-241	pattes arrière	
Bison 68	Bison68-264	chanfrein	2015
	Bison68-265	nez	
	Bison68-266	nez	
	Bison68-267	nez	
	Bison68-268	nez	
Mammouth 71	Mam71-257	sommet de la tête	2015
	Mam71-258	sommet de la tête	
	Mam71-259	sommet de la tête	
	Mam71-261	dos de la tête	
	Mam71-262	dos de la tête	
Bison 73	Bison73-168	lèvre supérieur	2015
	Bison73-169	lèvre supérieur	
	Bison73-170	barbichette	
	Bison73-172	œil	
	Bison73-173	œil	
Cheval 75	Cheval75-243	bout du nez	2015
	Cheval75-244	bout du nez	
	Cheval75-245	bout du nez	
	Cheval75-247	oreille	
	Cheval75-248	oreille	
Bison 76	Bison76-250	base des cornes	2015
	Bison76-252	corne	
	Bison76-253	corne	
	Bison76-254	corne	
	Bison76-255	corne	
Mammouth 77	Mam77-175	milieu du dos	2015
	Mam77-176	milieu du dos	
	Mam77-177	milieu du dos	
	Mam77-179	milieu du dos	
Bouquetin 78	Bouq78-154	poitrail	2015
	Bouq78-155	poitrail	
	Bouq78-156	poitrail	
	Bouq78-158	haut du dos	
	Bouq78-159	haut du dos	
Bouquetin 79	Bouq79-161	bas du poitrail	2015
	Bouq79-162	bas du poitrail	
	Bouq79-163	bas du poitrail	
	Bouq79-166	entre les pattes avant	

Mammoth 80	Mam80-180	sommet de la tête	2015
	Mam80-181	sommet de la tête	
	Mam80-182	sommet de la tête	
	Mam80-184	haut du dos	
	Mam80-185	haut du dos	
Mammoth 81	Mam81-187	arrière de la tête	2015
	Mam81-188	arrière de la tête	
	Mam81-189	arrière de la tête	
	Mam81-191	base de la trompe	
	Mam81-192	base de la trompe	
Cheval 84	Cheval84-201	oreille	2015
	Cheval84-202	oreille	
	Cheval84-204	ganache	
	Cheval84-205	ganache	
	Cheval84-206	ganache	
Cheval 85	Cheval85-147	dos	2015
	Cheval85-148	dos	
	Cheval85-150	ganache	
	Cheval85-151	œil	
	Cheval85-152	œil	
Mammoth 86	Mam86-194	haut du dos	2015
	Mam86-196	haut du dos	
	Mam86-197	défense	
	Mam86-198	défense	
	Mam86-199	défense	
Cheval 87	Cheval87-140	chanfrein	2015
	Cheval87-141	chanfrein	
	Cheval87-143	lèvre inférieur	
	Cheval87-144	lèvre inférieur	
	Cheval87-145	lèvre supérieur	
Cheval 88	Cheval88-133	patte avant	2015
	Cheval88-134	patte avant	
	Cheval88-136	patte arrière	
	Cheval88-137	patte arrière	
	Cheval88-138	queue	
Mammoth 89	Mam89-208	milieu du dos	2015
	Mam89-209	milieu du dos	
	Mam89-210	milieu du dos	
	Mam89-212	haut du dos	
	Mam89-213	haut du dos	
Bison 93	Bison93-215	corne	2015
	Bison93-216	corne	
	Bison93-218	corne	
	Bison93-219	œil	
	Bison93-220	œil	
Mammoth 94	Mam94-222	haut du dos	2015
	Mam94-223	haut du dos	
	Mam94-224	haut du dos	
	Mam94-226	base de la trompe	
	Mam94-227	base de la trompe	
Cheval 95	Cheval95-126	chanfrein	2015
	Cheval95-127	base de l'oreille	
	Cheval95-128	base de l'oreille	
	Cheval95-130	bout de l'oreille	
	Cheval95-131	bout de l'oreille	

Rhinocéros 96	Rhino96-229	front	2015	
	Rhino96-230	front		
	Rhino96-231	front		
	Rhino96-231	chanfrein		
	Rhino96-233	chanfrein		
Bison 100	Bison100-31	tête	2014	
	Bison100-32	tête		
	Bison100-34	pattes avant	2015	
	Bison100-35	pattes avant		
	Bison100-36	pattes avant		
	Bison100-69	pattes avant		
	Bison100-70	pattes avant		
	Bison100-71	pattes avant		
	Bison100-72	pattes avant		
	Bison100-73	base du garrot		
	Bison100-74	base du garrot		
	Bison 101	Bison101-24		dos
Bison101-25		dos		
Bison101-27		dos		
Bison101-28		dos		
Bison101-29		dos		
Bouquetin 102	Bouq102-38	corne, au niveau du tag nettoyé	2014	
	Bouq102-39	corne, au niveau du tag nettoyé		
	Bouq102-40	corne, au niveau du tag nettoyé		
	Bouq102-42	corne, au niveau du tag nettoyé		
	Bouq102-43	corne, au niveau du tag nettoyé		
	Bouq102-44	museau		
Bouquetin 103	Bouq102-46	cou	2014	
	Bouq103-47	bas des fesses		
	Bouq103-48	bas des fesses		
	Bouq103-50	bas des fesses		
	Bouq103-51	bas des fesses		
Bouquetin 104	Bouq104-53	patte arrière	2014	
	Bouq104-54	ventre à côté patte avant		
	Bouq104-55	ventre à côté patte avant		
Mammoth 107	Mam107-03	arrière train	2013	
	Mam107-07	haut du dos	2014	
	Mam107-08	haut du dos		
	Mam107-10	bas de la tête		
	Mam107-11	bas de la tête		
	Mam107-13	taches à l'intérieur		
	Mam107-15	taches à l'intérieur		
	Mam107-16	taches à l'intérieur		
	Mam107-18	taches à l'intérieur		
Rhinocéros 108	Rhino108-19	dos	2014	
	Rhino108-20	dos		
	Rhino108-22	base corne		
	Rhino108-23	base corne		
Bouquetin 109	Bouq109-09	poitrail	2013	
	Bouq109-11	chanfrein		
	Bouq109-13	chanfrein		
Bouquetin 110	Bouq110-05	queue	2013	
	Bouq110-06	queue		
	Bouq110-10	queue		

Mammouth 111	Mam111-01	trompe	2013
	Mam111-18	trompe	
	Mam111-19	trompe	
Bouquetin 112	Bouq112-17	dessous de la queue	2013
	Bouq112-01	haut de la croupe	2014
	Bouq112-02	haut de la croupe	
	Bouq112-04	milieu de la croupe	
	Bouq112-05	milieu de la croupe	
Bouquetin 113	Bouq113-75	chanfrein	2015
	Bouq113-76	chanfrein	
	Bouq113-78	arrière de la tête	
	Bouq113-79	arrière de la tête	
	Bouq113-80	corne	
	Bouq113-82	haut de la patte avant	
	Bouq113-83	haut de la patte avant	
	Bouq113-84	haut de la patte avant	
	Bouq113-86	haut de la patte avant	
Bison 114	Bison114-64	corne	2014
	Bison114-65	corne	
	Bison114-66	corne	
	Bison114-68	corne	
	Bison114-88	museau	
Bison 116	Bison114-89	museau	2015
	Bison116-91	bas du museau	
Bouquetin 117	Bison116-92	bas du museau	2015
	Bison116-94	corne	
	Bison116-95	corne	
	Bison116-96	corne	
	Bouq117-57	menton	
Bouq117-58	menton		
Bouq117-60	front		
Bouq117-61	front		
Bouq117-62	œil		
Mammouth 121	Mam121-98	pattes arrière	2015
	Mam121-99	pattes arrière	
	Mam121-101	pattes arrière	
	Mam121-102	pattes arrière	
	Mam121-103	pattes arrière	
Mammouth 122	Mam122-109	arrière de la tête	2015
	Mam122-110	arrière de la tête	
	Mam122-111	arrière de la tête	
	Mam122-113	poils patte avant	
	Mam122-114	poils patte avant	
	Mam122-116	trait à l'intérieur	
	Mam122-117	trait à l'intérieur	
Mammouth 123	Mam123-105	défense	2015
	Mam123-106	trompe	
	Mam123-107	défense	
	Mam123-119	dos	
	Mam123-120	dos	
	Mam123-122	dos	
	Mam123-123	trait à l'intérieur	
	Mam123-124	trait à l'intérieur	

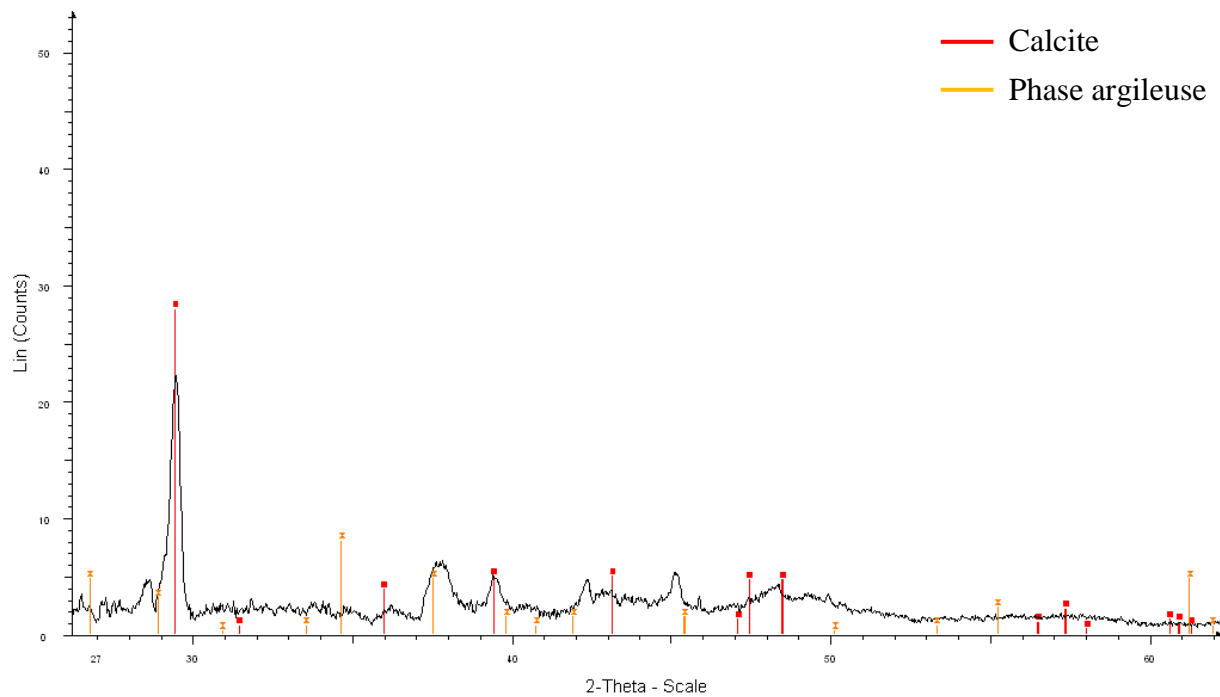
Annexe 3

Evaluation semi-quantitative des données de FX acquises avec le dispositif de FX-DRX sur le faciès plastique de la grotte de Rouffignac à l'aide du logiciel PyMca. La valeur de σ est dans certain cas plus grande que la valeur de la concentration mesurée. Cela est dû à l'hétérogénéité de la composition de la paroi sous-jacente. L'incertitude relative est d'environ 30%.

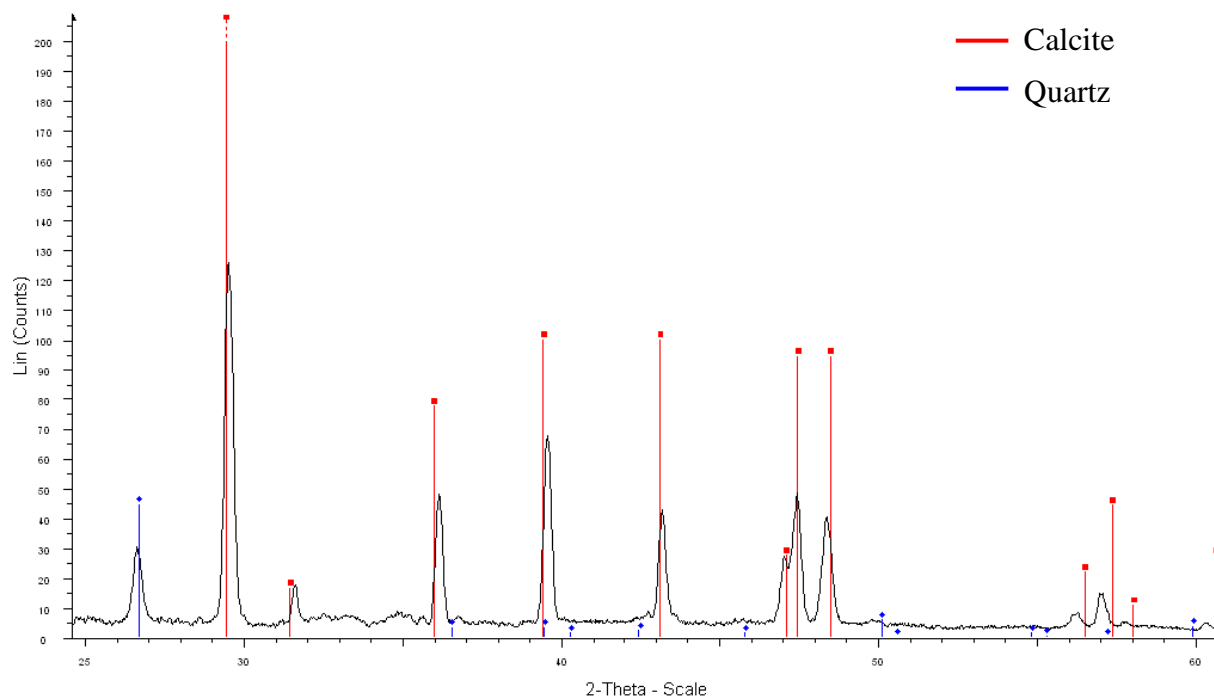
	K2O	σ	CaO	σ	TiO2	σ	VO2	σ	Cr2O3	σ	MnO2	σ	Fe2O3	σ	NiO	σ	ZnO	σ	As2O3	σ
PMno08	3,54	$\pm 0,90$	6,50	$\pm 23,32$	1,46	$\pm 0,47$	0,18	$\pm 0,05$	0,11	$\pm 0,03$	2,12	$\pm 2,15$	73,53	$\pm 18,63$	0,13	$\pm 0,16$	0,24	$\pm 0,09$	0,31	$\pm 0,25$
PMno09	2,95		35,95		1,23		0,13		0,09		0,53		47,79		0,06		0,28		0,27	
PMno10	2,60		50,68		0,94		0,11		0,07		0,91		35,13		0,09		0,15		0,10	
PMno11	3,07		30,07		1,30		0,15		0,09		2,58		50,73		0,06		0,29		0,22	
PMno12	0,91		81,03		0,24		0,03		0,02		1,50		10,82		0,23		0,07		0,06	
PMno13	1,59		52,92		0,41		0,10		0,04		1,75		36,64		0,11		0,25		0,85	
PMno14	2,34		56,59		0,74		0,08		0,07		1,03		30,83		0,12		0,15		0,14	
PMno15	3,34		21,11		1,41		0,15		0,09		7,27		54,48		0,55		0,33		0,35	

Annexe 4

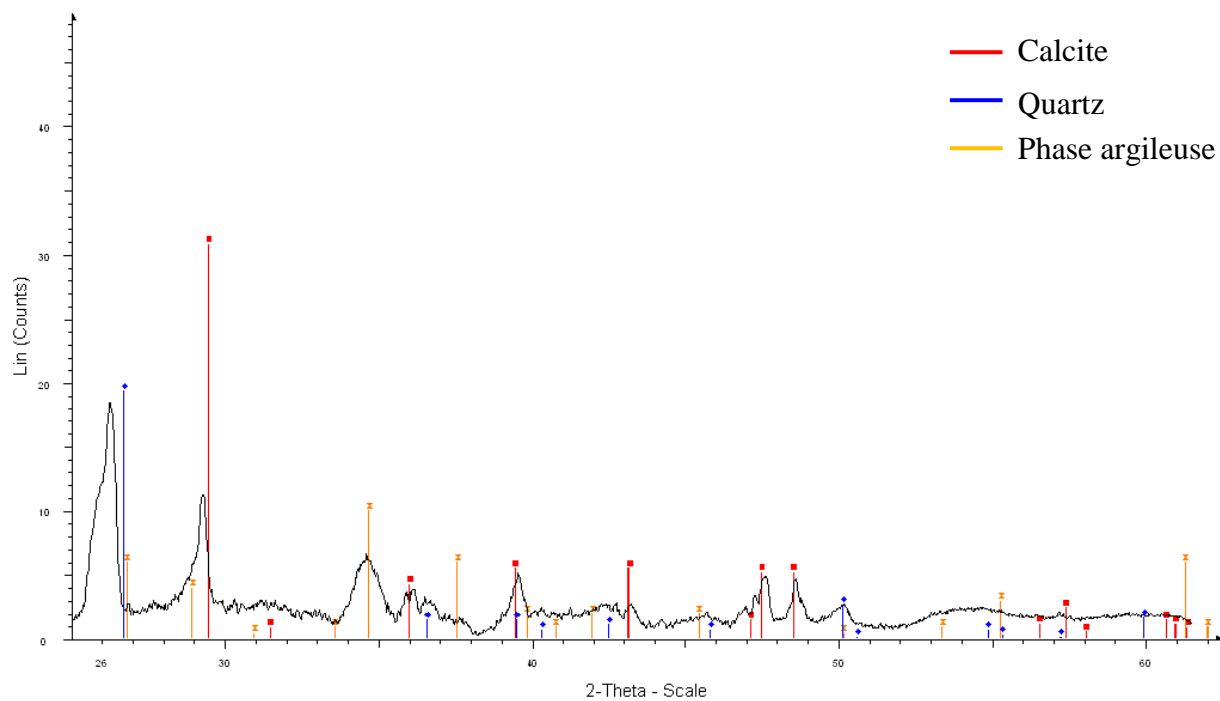
Diffractogramme du faciès 1 à polygones d'argile du plafond de Rouffignac (point PM_{no}1) :



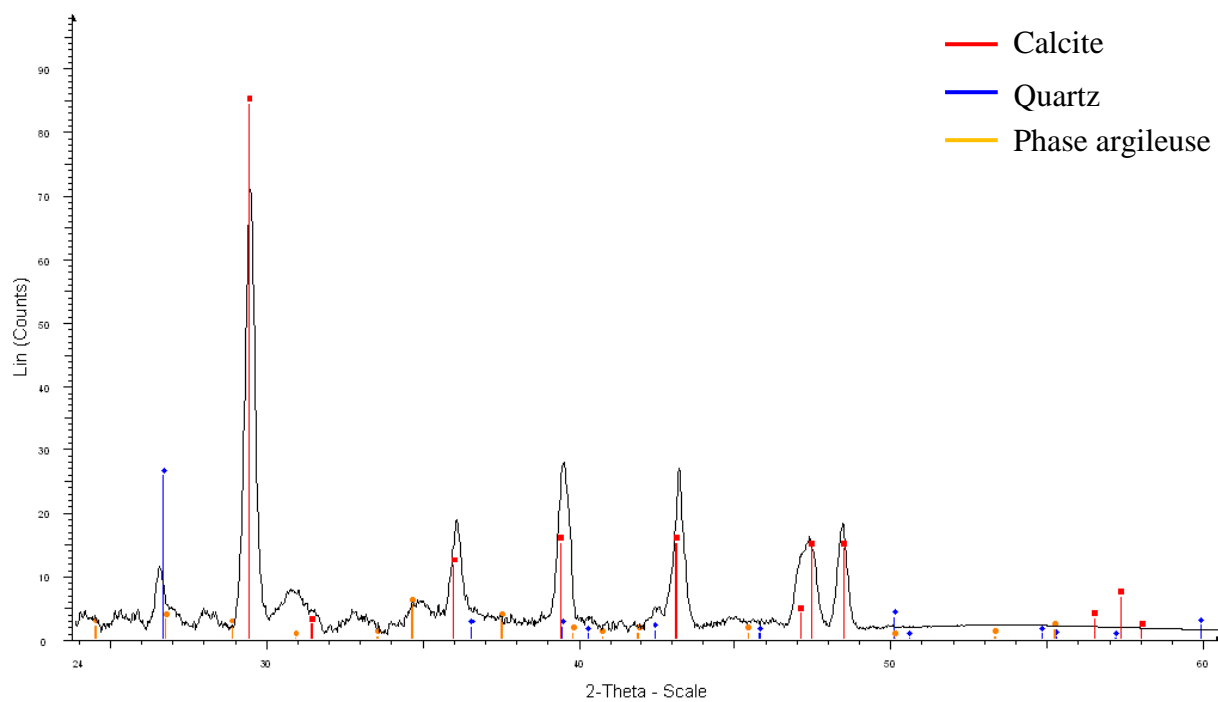
Diffractogramme du faciès 2 du calcaire nu au niveau du bandeau de silex de Rouffignac (point PM_{no}2) :



Diffractogramme du faciès 3 à la limite du bandeau de silex et de la paroi molle de Rouffignac (point PM_{no3}) :



Diffractogramme du faciès 4 du ressaut de calcaire avec de la « crasse des siècles » de Rouffignac (point PM_{no5}) :



Annexe 5

Concentration des trois oxydes constitutifs des pigments noirs du Grand Plafond de Rouffignac, bouclés à cent pourcent. L'incertitude relative a été déterminée par la mesure de standards deux fois par jour (au début et à la fin) et est d'environ 10%.

Figure	Référence du point de mesure	MnO ₂ % oxyde	σ	Fe ₂ O ₃ % oxyde	σ	BaO % oxyde	σ
Rhinocéros 67	Rhino67-236	62,08	$\pm 5,47$	30,57	$\pm 5,59$	7,35	$\pm 0,36$
	Rhino67-237	70,10		21,80		8,10	
	Rhino67-238	71,62		20,47		7,91	
	Rhino67-241	74,97		17,59		7,44	
Bison 68	Bison68-264	68,38	$\pm 2,06$	25,90	$\pm 2,35$	5,72	$\pm 0,45$
	Bison68-265	66,65		28,34		5,01	
	Bison68-266	66,36		28,97		4,67	
	Bison68-268	70,84		23,84		5,31	
Mammouth 71	Mam71-257	57,17	$\pm 4,43$	23,94	$\pm 6,03$	18,90	$\pm 1,76$
	Mam71-258	56,42		26,06		17,52	
	Mam71-259	57,30		23,45		19,25	
	Mam71-261	66,65		11,02		22,33	
	Mam71-262	62,48		18,38		19,14	
Bison 73	Bison73-168	72,45	$\pm 2,11$	17,71	$\pm 2,57$	9,84	$\pm 0,92$
	Bison73-169	67,34		24,54		8,11	
	Bison73-170	68,85		21,15		10,01	
	Bison73-172	68,77		22,74		8,48	
	Bison73-173	67,25		22,73		10,02	
Cheval 75	Cheval75-243	63,54	$\pm 5,23$	33,57	$\pm 5,36$	2,89	$\pm 0,2$
	Cheval75-244	73,66		23,26		3,08	
	Cheval75-245	70,87		25,85		3,28	
	Cheval75-247	69,85	$\pm 3,98$	24,10	$\pm 4,44$	6,05	$\pm 0,47$
	Cheval75-248	75,47		17,82		6,71	
Bison 76	Bison76-250	59,00	$\pm 4,13$	38,53	$\pm 4,58$	2,47	$\pm 0,52$
	Bison76-253	57,47		40,77		1,76	
	Bison76-254	65,27		31,95		2,78	
Mammouth 77	Mam77-175	59,52	$\pm 1,09$	35,15	$\pm 0,81$	5,33	$\pm 0,46$
	Mam77-176	58,78		35,88		5,33	
	Mam77-177	57,24		37,09		5,67	
	Mam77-179	59,58		35,83		4,58	
Bouquetin 78	Bouq78-154	62,61	$\pm 4,37$	31,55	$\pm 4,15$	5,85	$\pm 1,02$
	Bouq78-155	73,09		23,00		3,91	
	Bouq78-156	70,46		23,98		5,56	
	Bouq78-158	70,29		25,62		4,09	
	Bouq78-159	64,78		31,60		3,62	

Bouquetin 79	Bouq79-161	72,65	± 0,13	19,65	± 0,71	7,71	± 0,58
	Bouq79-162	72,45		20,78		6,77	
	Bouq79-163	72,34		21,32		6,34	
	Bouq79-166	72,46		20,81		6,73	
Mammoth 80	Mam80-180	67,58	± 7,96	26,92	± 8,72	5,49	± 0,83
	Mam80-181	71,32		22,85		5,82	
	Mam80-182	73,71		19,95		6,33	
	Mam80-184	57,24		38,61		4,15	
	Mam80-185	56,57		38,40		5,04	
Mammoth 81	Mam81-187	61,34	± 1,66	33,40	± 1,54	5,26	± 0,68
	Mam81-189	59,22		34,71		6,07	
	Mam81-191	63,10		30,99		5,90	
	Mam81-192	60,22		32,87		6,91	
Cheval 84	Cheval84-201	62,14	± 3,16	18,08	± 4,93	19,78	± 1,79
	Cheval84-202	60,73		19,91		19,35	
	Cheval84-204	58,69		23,91		17,41	
	Cheval84-206	54,88		29,21		15,92	
Cheval 85	Cheval85-147	55,38	± 1,76	28,50	± 1,84	16,12	± 0,7
	Cheval85-148	56,51		28,10		15,39	
	Cheval85-150	59,32		24,40		16,27	
	Cheval85-152	55,90		26,99		17,10	
Mammoth 86	Mam86-196	56,06	± 2,93	36,50	± 3,85	7,43	± 1,2
	Mam86-197	50,79		42,07		7,14	
	Mam86-198	57,07		33,11		9,82	
	Mam86-199	56,65		35,07		8,28	
Cheval 87	Cheval87-141	59,17	± 6,06	34,79	± 6,69	6,04	± 0,76
	Cheval87-143	73,26		19,60		7,14	
	Cheval87-144	62,59		32,01		5,40	
	Cheval87-145	66,70		26,62		6,68	
Cheval 88	Cheval88-134	59,79	± 7,84	35,27	± 7,95	4,94	± 0,18
	Cheval88-136	74,95		19,86		5,19	
	Cheval88-137	66,75		27,89		5,37	
	Cheval88-138	57,54		37,37		5,08	
Mammoth 89	Mam89-208	71,60	± 5,31	22,52	± 5,54	5,87	± 0,91
	Mam89-209	63,81		28,82		7,37	
	Mam89-210	68,97		25,41		5,62	
	Mam89-212	60,19		34,14		5,67	
	Mam89-213	59,63		35,48		4,89	
Bison 93	Bison93-215	68,69	± 4,91	25,42	± 5,76	5,88	± 0,95
	Bison93-216	68,30		26,75		4,96	
	Bison93-218	68,89		24,81		6,30	
	Bison93-219	61,84		33,70		4,46	
	Bison93-220	58,15		37,82		4,02	
Mammoth 94	Mam94-222	64,85	± 4,19	33,99	± 4,67	1,15	± 0,63
	Mam94-223	65,81		32,39		1,80	
	Mam94-224	66,78		30,74		2,47	
	Mam94-226	60,48		37,92		1,60	
	Mam94-227	72,16		25,17		2,67	

Cheval 95	Cheval95-126	64,20	± 3,07	28,18	± 3,63	7,62	± 1,01		
	Cheval95-127	69,64		23,51		6,85			
	Cheval95-128	68,06		25,54		6,41			
	Cheval95-130	62,19		32,62		5,19			
	Cheval95-131	64,31		30,28		5,42			
Rhinocéros 96	Rhino96-229	67,59	± 2,78	27,06	± 2,84	5,35	± 0,81		
	Rhino96-230	63,18		30,56		6,26			
	Rhino96-231	67,43		25,25		7,32			
	Rhino96-233	69,84		24,05		6,12			
Bison 100	Bison100-31	65,97	± 3,67	20,89	± 4,80	13,14	± 1,99		
	Bison100-32	66,96		20,58		12,47			
	Bison100-34	61,66		31,11		7,22			
	Bison100-35	71,20		18,42		10,38			
	Bison100-36	63,54		29,38		7,08			
	Bison100-69	70,08		19,32		10,60			
	Bison100-70	72,21		18,83		8,96			
	Bison100-71	66,40		24,88		8,72			
	Bison100-72	67,95		23,72		8,33			
	Bison100-73	73,86		15,02		11,12			
	Bison100-74	68,81		22,19		9,00			
	Bison 101	Bison101-24	67,22	± 0,94	8,71	± 1,57		24,07	± 0,65
		Bison101-25	67,62		7,59			24,79	
Bison101-27		65,54		11,26		23,20			
Bison101-28		67,33		8,55		24,11			
Bouquetin 102	Bouq102-38	61,28	± 3,94	17,47	± 5,87	21,25	± 2,39		
	Bouq102-42	57,57		24,38		18,05			
	Bouq102-43	60,14		23,35		16,51			
	Bouq102-44	66,14		13,77		20,09			
	Bouq102-46	66,67		10,89		22,44			
Bouquetin 103	Bouq103-47	63,70	± 1,76	14,70	± 1,67	21,60	± 0,34		
	Bouq103-48	67,87		10,72		21,40			
	Bouq103-50	66,73		12,12		21,15			
	Bouq103-51	66,14		13,05		20,82			
Bouquetin 104	Bouq104-53	61,45	± 2,19	20,39	± 2,33	18,16	± 0,83		
	Bouq104-54	57,16		24,30		18,54			
	Bouq104-55	60,09		20,15		19,76			
Mammouth 107	Mam107-03	72,08	± 3,26	19,78	± 3,35	8,14	± 0,78		
	Mam107-07	63,63		28,65		7,72			
	Mam107-08	68,91		21,68		9,41			
	Mam107-10	74,11		18,19		7,70			
	Mam107-11	72,49		18,44		9,07			
	Mam107-13	67,27		24,40		8,33			
	Mam107-15	71,93		19,73		8,34			
	Mam107-16	72,40		20,14		7,46			
	Mam107-18	70,08		22,99		6,92			
Rhinocéros 108	Rhino108-19	71,80	± 3,01	21,27	± 3,86	6,93	± 0,85		
	Rhino108-20	71,68		21,22		7,10			
	Rhino108-22	66,52		27,94		5,55			

Bouquetin 109	Bouq109-09	83,98	± 1,44	8,38	± 1,22	7,64	± 0,57
	Bouq109-11	83,54		9,66		6,80	
	Bouq109-13	81,30		10,82		7,88	
Bouquetin 110	Bouq110-05	64,62	± 2,42	11,89	± 3,96	23,49	± 1,55
	Bouq110-06	59,79		19,75		20,46	
	Bouq110-10	62,53		14,94		22,53	
Mammouth 111	Mam111-01	75,80	± 2,54	15,27	± 1,28	8,93	± 1,27
	Mam111-18	78,86		13,52		7,62	
	Mam111-19	80,83		12,78		6,38	
Bouquetin 112	Bouq112-17	58,26	± 7,65	33,49	± 8,31	8,26	± 0,82
	Bouq112-02	53,20		40,17		6,63	
	Bouq112-04	67,76		23,97		8,27	
Bouquetin 113	Bouq112-05	69,14		22,56		8,30	
	Bouq113-75	58,15	± 9,00	37,69	± 8,92	4,15	± 0,66
	Bouq113-76	58,07		39,05		2,87	
	Bouq113-78	62,80		34,71		2,49	
	Bouq113-79	61,75		35,58		2,67	
	Bouq113-80	74,49		21,91		3,60	
	Bouq113-82	46,69		49,65		3,66	
	<i>Bouq113-83</i>	66,98	± 10,82	25,64	± 11,48	7,38	± 0,74
<i>Bouq113-84</i>	56,60		36,06		7,34		
<i>Bouq113-86</i>	45,36		48,57		6,08		
Bison 114	Bison114-65	60,32	± 5,87	33,17	± 6,52	6,51	± 0,88
	Bison114-66	59,41		33,29		7,30	
	Bison114-68	48,95		45,86		5,19	
	Bison114-89	61,83		32,10		6,08	
Bison 116	Bison116-91	63,28	± 6,77	28,15	± 6,45	8,57	± 0,65
	Bison116-92	76,36		15,27		8,37	
	Bison116-94	74,07		17,04		8,89	
	Bison116-96	78,51		14,11		7,37	
Bouquetin 117	Bouq117-57	71,80	± 4,30	23,99	± 3,58	4,21	± 1,74
	Bouq117-58	70,68		21,67		7,65	
	Bouq117-60	62,39		29,64		7,97	
	Bouq117-62	66,42		27,65		5,94	
Mammouth 121	Mam121-98	65,39	± 3,81	29,33	± 4,05	5,28	± 0,43
	Mam121-99	72,54		22,30		5,16	
	Mam121-101	66,10		28,94		4,96	
	Mam121-102	63,94		31,75		4,31	
Mammouth 122	Mam122-109	62,20	± 5,39	34,82	± 5,28	2,98	± 0,49
	Mam122-110	61,77		34,28		3,95	
	Mam122-111	52,66		43,69		3,65	
	<i>Mam122-113</i>	65,81	± 3,07	27,63	± 3,58	6,56	± 0,53
	<i>Mam122-114</i>	64,65		29,36		5,99	
	<i>Mam122-116</i>	62,44		31,88		5,68	
	<i>Mam122-117</i>	58,82		35,87		5,31	
Mammouth 123	Mam123-106	70,36	± 1,58	21,82	± 0,93	7,82	± 1,34
	Mam123-119	73,88		20,04		6,08	
	Mam123-120	70,92		19,76		9,32	
	Mam123-123	71,04		20,81		8,14	

Annexe 6

JAAS



PAPER



Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 767

Palaeolithic paint palettes used at La Garma Cave (Cantabria, Spain) investigated by means of combined *in situ* and synchrotron X-ray analytical methods

M. Gay,^{*a} M. Alfeld,^b M. Menu,^c E. Laval,^c P. Arias,^d R. Ontañón^d and I. Reiche^{ae}

La Garma Cave is part of the most exceptional Palaeolithic sites discovered at the end of the 20th century in the North of Spain and was included by UNESCO in the World Heritage List in 2008. This cave contains more than 500 exceptional Palaeolithic graphical units, some of them linked to the Magdalenian floors. La Garma Cave was never opened to the public and thus provides a closed karst system with untouched archaeological surfaces, conferring to it an important position in the study of the Upper Palaeolithic in this region. A combined analytical strategy was chosen to enhance the understanding of the rock art distribution in this cave, looking for different decorative steps. SEM-EDX analysis carried out on fifty-six samples was complemented by μ XRF and μ XANES measurements at the Fe K-edge at the Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY (Hamburg, Germany). A systematic study of the prehistoric representations on-site has been initiated with portable XRF instruments. The new data acquired by the combination of synchrotron radiation methods and the first *in situ* measurements in the cave provide more detailed insights into the characterisation of the pictorial matters used by the prehistoric artists. Data evaluation was performed using principal component analyses. It offers arguments to link specific pictorial properties to particular periods of ornamentation inside the cave.

Received 1st November 2014

Accepted 29th January 2015

DOI: 10.1039/c4ja00396a

www.rsc.org/jaas

Introduction

The lower gallery of La Garma is a major site of Palaeolithic rock art in the Cantabrian region, and one of the most relevant for the study of its archaeological context. The original entrance was blocked at the end of the Pleistocene and so the Upper Palaeolithic floors and structures were preserved in their original state. Hence, this site offers a rare state of preservation for rock art research. It contains an important ensemble of rock art including more than 500 graphic units, among them 92 animal figures, 109 signs and 40 hand stencils. On the basis of its importance, La Garma has been included in the World Heritage List of the UNESCO.

The lower gallery with its well preserved Magdalenian floors also provides exceptional information about the context in which the rock art was produced. Some stains of paint on the

floor, palettes with remains of crushed iron oxide and the sources of certain raw materials used to prepare the paintings in the cave have been studied.⁴ The first physicochemical studies of this rock art were conducted in order to enhance the archaeological and stylistic knowledge acquired about the cave.^{2–5} This additional information complements that provided by archaeological investigations, by providing knowledge about the composition of the palettes used by prehistoric artists. This has improved the comprehension of the overall organisation of the figures inside this cave and allows highlighting the existence of different decorative steps.

To achieve these new observations, 56 representative samples⁴ of La Garma rock art have been first physicochemically characterised by energy dispersive X-ray spectrometry coupled to a scanning electron microscope (SEM-EDX) in the Centre for Research and Restoration of the French Museums (C2RMF) in Paris. The new results has answered many archaeological questions about the preparation of the paint matter and the use of specific paint pots, providing the basis for a better understanding of this major decorated cave. However, some issues remained unresolved, requiring complementary analyses by micro-X-ray fluorescence and micro-X-ray absorption near edge structure (μ XRF/ μ XANES) analyses of the Fe K-edge at beamline P06 of the Deutsches Elektronen-Synchrotron in Hamburg (Germany) to determine the oxidation state and coordination environment.

^aSorbonne Universités, Université Paris 6, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, UMR 8220 CNRS – Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France. E-mail: marine.gay@upmc.fr

^bDeutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestrasse 85, D-22607 Hamburg, Germany

^cCentre de Recherche et de Restauration des Musées de France, UMR 8247, Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris, France

^dInstituto Internacional de Investigaciones Prehistóricas de Cantabria, Universidad de Cantabria, av. de los Castros s/n, 39005 Santander, Spain

^eRathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin-Stiftung Preußischer Kulturbesitz, Schloßstraße 1a, 14059 Berlin, Germany

Both methods, synchrotron X-ray and SEM-EDX analyses, are well-established techniques for the study of rock art.^{6,7} They are mainly focussed on the characterisation of the pigment and its physical properties and chemical composition. As they are destructive methods, they are limited to the investigation of samples taken from the original art works. In order to investigate a wider range of art works in La Garma Cave while preserving the integrity of its prehistoric representations, *in situ* investigations were performed with a mobile XRF instrument. The use of such portable methods is becoming more widespread,^{8–11} taking advantage of the instrumental developments made in the last few years in the XRF technique.¹² This led to a renewal of the physicochemical analyses of rock art by non-invasive methods.

The question posed in this article is whether a specific palette (as chemically identified) can be linked to the ornamentation of a particular room and/or to a specific decorative

step. In investigating this question, we have gained detailed insights into the spatial, stylistic and temporal relationships between the figures.

Additionally, we address the extent to which the different methods used are complementary. Further, a procedure is presented to account for the effect of the wall support in the evaluation of the *in situ* measurements.

Materials

Archaeological materials

Samples. In a previous study,¹ 56 micro samples of pigments have been taken from the intermediate and lower galleries of La Garma (Fig. 1). In the order scale of just a few one-tenths of a millimetre, they have been carefully selected by Pablo Arias and co-workers in order to be representative of the different colours

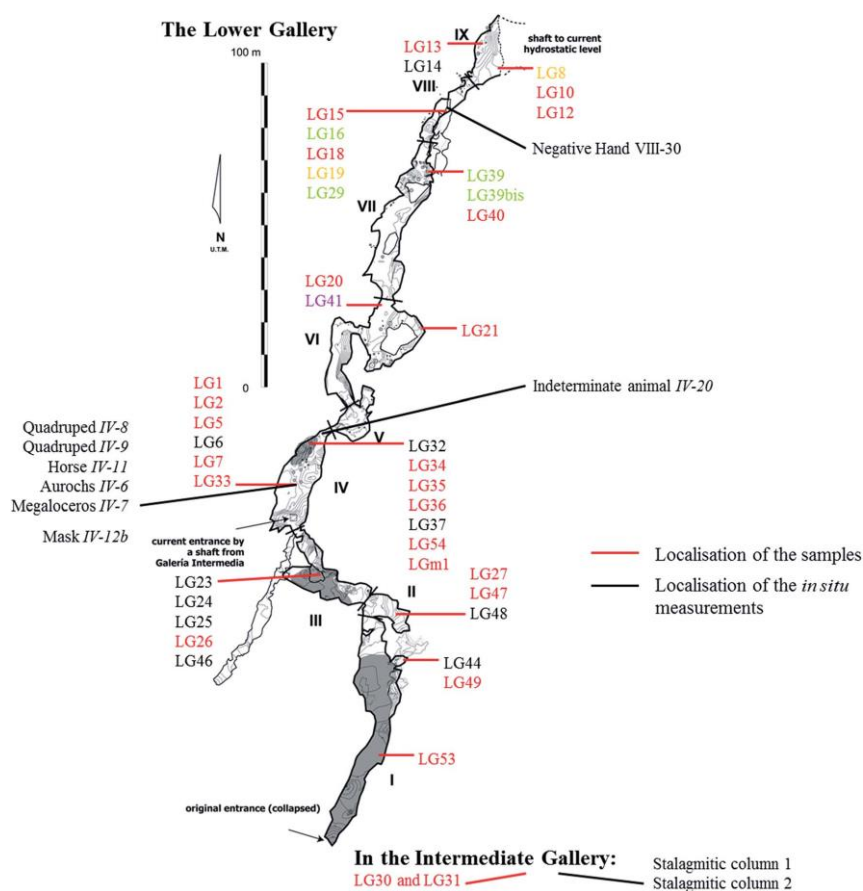


Fig. 1 Localisation of the 42 analysed samples by SEM-EDX among the 56 which were sampled in the intermediate and lower galleries. Localisation of the figures analysed by pXRF in the intermediate and lower galleries.

(black, red, yellow and purple) and decorated areas found in the cave. This set of samples gathered different mineral phases of iron oxides, manganese oxides, mixtures and charcoal. The selected

samples therefore provide a global vision, as representative as possible, of the pictorial matter used by prehistoric artists at La Garma. They have been taken off with a sterile scalpel blade.



Fig. 2 Indication of the analysed points in the stalagmitic column 1 (intermediate gallery) and in the decorated panel of the southern part of the zone IV (lower gallery), which includes five animal representations (aurochs IV-6, megaloceros IV-7, quadrupeds IV-8 and IV-9 and horse IV-11).

Table 1 Description of selected area and representations analysed by XRF spectrometry, related to previous SEM-EDX results

Reference	Prehistoric representation	Localisation	Colour	Number of XRF measurements	Previous SEM-EDX result ¹
AP_LG1 AP_LG3 AP_LG4 AP_LG5 AP_LG7 AP_LG9	Stalagmitic column 1	Intermediate gallery	Red	$n = 5$	Hematite Hb0.1
AP_LG20 AP_LG21 AP_LG22 AP_LG25 AP_LG26 AP_LG27 AP_LG28 AP_LG29	Stalagmitic column 2 Aurochs IV-6	Intermediate gallery Zone IV, lower gallery	Red Red	$n = 1$ $n = 3$	Hematite Hb0.1 Hematite Hb0.5
AP_LG11 AP_LG31 AP_LG32 AP_LG13 AP_LG18	Megaloceros IV-7	Zone IV, lower gallery	Red	$n = 2$	Hematite Hp5
AP_LG14 AP_LG15 AP_LG16	Quadruped IV-8	Zone IV, lower gallery	Red	$n = 3$	Non-analysed
AP_LG34 AP_LG35 AP_LG36 AP_LG37 AP_LG38 AP_LG39	Quadruped IV-9	Zone IV, lower gallery	Red	$n = 2$	Hematite Hp5
AP_LG44 AP_LG45 AP_LG47 AP_LG50 AP_LG51	Horse IV-11	Zone IV, lower gallery	Red	$n = 3$	Hematite Hp5
AP_LG54 AP_LG55	Mask IV-12b	Zone IV, lower gallery	Red	$n = 3$	Hematite Hp5
			Black	$n = 3$	Manganese oxide
	Indeterminate animal IV-20	Zone IV, lower gallery	Black	$n = 3$	Manganese oxide
			Red stain	$n = 2$	Non-analysed
	Negative hand VIII-30	Zone VIII, lower gallery	Yellow	$n = 2$	Non-analysed

Twenty-six of the 56 micro-samples (from LG30 to LG55) previously observed and analysed by SEM-EDX have been recently the target of synchrotron μ XRF and μ XANES analyses.

Decorated panels. In parallel, non-invasive analyses have been performed in the cave using a portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) instrument. Different decorated areas of interest were chosen for this first *in situ* study of the rock art of La Garma. In total, three zones have been analysed, as indicated in Fig. 1: two in the lower gallery, the zones IV and VIII, and one in the intermediate gallery. These areas are extremely difficult to access and require the use of portable instruments of minimal possible weight. Therefore, a series of spots was investigated, but no imaging experiments were carried out. However, the non-invasive nature of such instruments enables the acquisition of statistically relevant data by multiple measurements of different spots on the same artistic element, as illustrated by the example of two decorated panels (Fig. 2). With particular attention, each analysed point had to be representative for the investigated figure. In total, 57 points from ten individual representations and one stain of red pictorial matter were measured (Table 1). In all cases, the underlying rock surface was analysed for comparison.

Reference compounds for XANES

Based on the work of Wilke *et al.*,¹³ four compounds have been selected for the characterisation of Fe²⁺ and Fe³⁺ in various coordination environments: siderite (Fe²⁺CO₃) and staurolite (Fe₄²⁺Al₁₈Si₈O₄₆(OH)₂) for ^VFe²⁺ and ^{IV}Fe²⁺, respectively, and andradite (Ca₃Fe₂³⁺(SiO₄)₃) and ferriorthoclase (Fe³⁺PO₄) for ^VFe³⁺ and ^{IV}Fe³⁺, respectively. The reference compounds were pressed into pellets with boron nitride.

Experimental

Synchrotron instrumentation

Scanning μ XRF and μ XANES measurements at the Fe K-edge were performed at the Hard X-ray Microprobe beamline P06 at the PETRA III storage ring of the Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY).

The primary radiation emitted by the undulator device was monochromatized with an Oxford High-heat load Double-crystal Monochromator using Si (111) crystals and focused by a pair of KB-mirrors, yielding a beam size of $0.6 \times 0.6 \mu\text{m}^2$.

The intensity of the primary beam before the sample was recorded with an ionization chamber, while the intensity of the transmitted beam was determined with a PIPS diode. The fluorescence radiation emitted by the sample was recorded with a Maia detector array, which consists of 384 energy dispersive detector elements with an active area of 1 mm^2 each. The Maia detector is designed for fast imaging experiments and provides outgoing count rates of up to 10 million counts per second.

Consequently, it allows acquiring elemental distribution images with a dwell time below 1 ms,¹⁴ provided that the elements of interest in the sample give rise to fluorescence radiation of sufficient intensity.

For the investigation at beamline P06, 26 selected samples from La Garma Cave were deposited in powdered form on

Mylar® tape, which was mounted on the same sample carrier. An overview scan of the entire range of samples was performed with a step size of $5 \mu\text{m}$ and a dwell time of 1 ms at a primary energy of 21.2 keV.

The primary energy was lowered after this scan to 7.2 keV for the acquisition of XANES data. XANES acquisition was performed in imaging mode, *i.e.* a stack of elemental distribution images is acquired at different primary energies. After fitting the raw data the result is a data cube with two lateral dimensions and one energy dimension, in which a full XANES spectrum is acquired for each pixel investigated.

The XANES profiles were recorded in the energy range of 7.08–7.20 keV, with an energy step size of 0.5 eV, with the exception of the pre-edge range (7.106–7.118 keV), in which an energy step of 0.1 eV was used, and the energy range from 7.14 to 7.20 keV, for which an energy step of 1.0 eV was used.

Reference XANES profiles were acquired on reference samples under the same conditions as given above. Meaningful profiles were acquired by summing the XANES scans of several hundred pixels per material.

The samples were measured in a similar fashion with a lateral step size $50 \mu\text{m}$ and 1 ms dwell time. The rather coarse lateral resolution and the dwell time were due to technical difficulties of the storage ring, which reduced the time available for the experiment. The data evaluation was performed using the GeoPIXE software package.¹⁵

In situ instrumentation and data evaluation

The XRF analyses have been carried out with a portable spectrometer constructed in-house. This device is composed of a



Fig. 3 Portable XRF apparatus implemented in La Garma Cave.

Table 2 Semi-quantitative evaluation of the concentration of pXRF exploitable data using PyMca. The σ value is bigger for some oxides than the measured value, due to the non-planarity of the wall and to the different pigmented densities of a paint layer. Relative uncertainties are determined according to the analysis of standards each day before and after the set of measurements and are 10% approx

Rock-art reference	pXRF points reference	K ₂ O (% oxide) σ	CaO (% oxide) σ	TiO ₂ (% oxide) σ	MnO ₂ (% oxide) σ	Fe ₂ O ₃ (% oxide) σ	NiO (% oxide) σ	CuO (% oxide) σ	ZnO (% oxide) σ	As ₂ O ₃ (% oxide) σ	SiO (% oxide) σ	BaO (% oxide) σ										
Stalagmitic columns	AP LG3	0.221	±0.122	55.219	±0.382	0.099	±0.031	0.027	±0.010	2.109	±0.296	0.002	±0.001	0.012	±0.003	0.032	±0.005	0.004	±0.001	0.088	±0.025	—
	AP LG5	0.448	55.303	0.22	0.026	0.001	0.015	0.003	0.015	0.008	0.068	—										
	AP LG7	0.257	55.918	0.061	0.043	1.569	0.001	0.008	0.024	0.006	0.038	—										
	AP LG14	0.023	±0.073	56.310	±1.305	0.014	±0.009	0.023	±0.004	0.894	±0.128	0.021	±0.015	0.021	±0.009	0.393	±0.102	—	—	—	—	
	AP LG15	0.069	54.421	0.024	0.017	0.965	0.005	0.019	0.045	0.012	0.260	—	—									
QuadrupedIV-9	AP LG16	0.165	56.925	0.033	0.025	0.723	0.004	0.014	0.041	0.003	0.192	—										
	AP LG18	0.267	±0.178	56.771	±0.524	0.065	±1.010	0.002	±0.001	0.014	±0.001	0.036	±0.002	0.006	±0.006	0.154	±0.087	—	—	—		
	AP LG20	0.038	±0.049	55.918	±1.581	0.014	±0.007	0.860	—	0.015	±0.003	0.040	±0.015	±0.009	0.012	±0.006	0.277	±0.011	—	—	—	
AurochsIV-6	AP LG21	0.055	56.268	0.027	0.019	0.482	0.001	0.011	0.024	0.001	0.062	—										
	AP LG22	0.130	53.372	0.022	0.024	0.838	0.001	0.010	0.028	0.006	0.078	—										
MegalocerosIV-7	AP LG25	0.062	±0.202	57.289	±0.819	0.031	±0.197	0.008	±0.002	0.014	±0.004	0.391	±0.132	—	—	—	—	—	—	—	—	
	AP LG26	0.044	55.051	0.042	0.008	0.349	0.001	0.012	0.034	0.010	0.245	—										
	AP LG27	0.411	56.660	0.044	0.015	0.598	0.003	0.011	0.027	0.005	0.082	—										
	AP LG28	0.493	56.380	0.039	0.016	0.580	0.003	0.013	0.031	0.006	0.193	—										
	AP LG29	0.238	56.198	0.050	0.022	0.723	—	0.011	0.025	0.005	0.069	—										
QuadrupedIV-8	AP LG31	0.241	±0.102	56.827	±1.047	0.001	±0.026	0.006	±0.003	0.251	±0.005	0.057	±0.006	2.151	±0.036	—	—	—	—	—	—	
	AP LG31	0.235	56.897	0.042	0.016	2.079	—	0.021	0.048	0.013	0.357	—										
	AP LG32	0.061	55.051	0.048	0.014	1.003	—	0.017	0.041	0.004	0.409	—										
Red stain	AP LG50	0.097	±0.039	55.974	±0.574	0.025	±0.002	0.025	±0.001	0.018	±0.005	0.032	±0.001	0.013	±0.037	—	—	—	—	—	—	
	AP LG51	0.152	56.785	0.023	0.034	0.684	0.002	0.011	0.026	0.006	0.066	—										
MaskIV-12b	AP LG36	0.052	±0.029	56.268	±0.679	0.069	±0.254	0.002	±0.002	0.017	±0.006	0.036	±0.003	0.133	±0.038	0.005	±0.030	—	—	—	—	
	AP LG44	0.038	±0.029	57.429	±0.679	0.029	±0.030	0.308	±0.107	0.259	±0.006	0.041	±0.007	0.010	±0.038	0.002	±0.030	—	—	—	—	
	AP LG45	0.010	57.443	0.009	0.449	0.275	0.006	0.020	0.031	0.007	0.074	—										
The animalIV-20	AP LG47	0.041	56.254	0.002	0.567	0.325	0.005	0.010	0.024	0.005	0.061	—										
	AP LG47	0.041	56.254	0.002	0.567	0.325	0.005	0.010	0.024	0.005	0.061	—										

40 kV MOXTEK X-ray tube with a palladium anode. By employing a collimator, a beam spot size of approximately 1 mm² on the sample is achieved. The XRF signal is collected using a 7 mm² Silicon Drift Detector with an energy resolution of 140 eV (FWHM at 5.9 keV). The incident angle of the X-ray is 45° to the analysed surface while the detector is perpendicular to it. Both the X-ray tube and detector are fixed on a positioning system, allowing micrometric movements, that is itself fixed on a tripod (Fig. 3). This configuration is well-suited for the study of panels that are difficult to access.

Semi-quantitative data obtained by XRF have been extracted from the fit results of the spectra using the software PyMca.¹⁶ Since *in situ* measurements are performed in the atmosphere, the X-ray energy of the elements with a low mass, below the mass of K, is attenuated. These elements are detected but cannot be considered in the semi-quantification of the data because of the uncertainty of X-ray attenuation.

The chemical concentrations of eleven oxides have been determined on nine figures (Table 2) (from one to five measurements per figure). The concentration of each element present in the paint has been evaluated using PyMca in such a way that the contribution in the concentration of the substrate detected through the paint layer remains the same. This semi-quantification related to Ca seems to provide a fair comparison between the set of studied representations. Before this, the substrate had been well-characterised, but the subtraction of its contribution proved to be incorrect because of the significant and unquantified bias related to the uncontrolled X-ray incidence and detection angles. This is due to the non-planarity of the wall and plays an important role in the varying fluorescence intensity, being the main experimental uncertainty of the measurement. The calculation of the concentration for each element of the paint was therefore performed without subtracting the signal of the support.

Owing to the acquisition of a large number of values, the use of a principal component analysis (PCA) procedure for their interpretation seemed advised.¹⁷

This statistical treatment has been performed on the determined elemental concentrations, reported in Table 2, using the ade4 package implemented in the R environment.¹⁸

Results and discussion

Previous SEM-EDX results

Initial characterisation of a set of sample representative of the colours (black, red, yellow and purple) found at La Garma was the focus of a previous study. This was carried out by SEM-EDX analyses, and provided both morphological and chemical information for each colour.

The black colour has been divided into two types: type 1 composed of charcoal and type 2, composed of manganese oxides. The latter has been attributed to two different oxides according to their chemical composition. For the red colour, one type of iron oxide has been identified as hematite. However, three different types of hematite have been identified, depending on the crystal size and morphology. They are labelled as Hp0.3, Hb0.1 and Hp5, consisting of, respectively,

clay-bearing platelets with sizes ranging from 0.3 to 0.5 μm, spherical grains ranging from 0.1 to 0.2 μm and platelets ranging from 1 to 5 μm.

The two others colours, yellow and purple, are less common. They correspond to mixtures of iron oxide and aluminosilicate minerals. Goethite has been identified as the iron oxide in yellow samples, while hematite with small amounts of manganese produces the purple colour.

Their distribution inside the cave is not arbitrary and suggests the use of specific paint pots that indicate the existence of different artistic phases in the overall composition. This is especially notable in the case of the red pigments, for which the morphological structure of hematite varied by the area in which the pigment was applied.

Synchrotron μXRF/μXANES results

Twenty six of the 56 micro-samples studied by SEM-EDX were investigated by μXRF and μXANES imaging.

The μXRF mapping of the samples has revealed a high heterogeneity of the elemental distribution within some of the pigments, as exemplary shown in Fig. 4.

The comparison of μXANES spectra of the archaeological samples with those acquired for the reference compounds permitted the identification of Fe³⁺ as the predominant oxidation state of iron (Fig. 5).

However, exact spectrum evaluation according to the procedure for identification of the chemical species, as described by Wilke *et al.*,¹³ was not found possible because of the low signal to noise ratio. This is a result of the reduced time available for the XANES experiments.

Towards a non-invasive analytical strategy by pXRF

Portable XRF analyses have been performed on the paint layer and simultaneously on the underlying rock surface close to the pigment to enable us to distinguish between the element characteristic of the pigments from those derived from the painted surface. The effect of the substrate on the paint layer

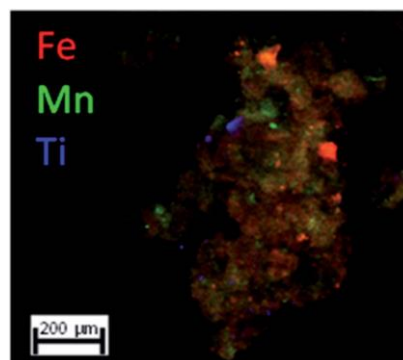


Fig. 4 Composition of elemental distribution images Fe (red), Mn (green) and Ti (blue), showing the heterogeneity of a selected sample.

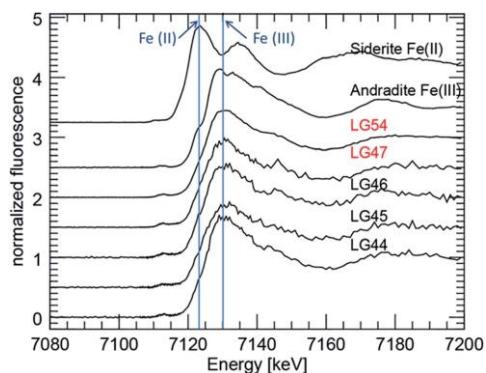


Fig. 5 Examples of XANES profiles extracted from selected samples and two reference compounds. The colours of the sample represent the coloration of the paint samples.

spectrum makes the identification of the chemical components of the pigments difficult. However, the main characteristic elements can still be observed on the paint layer spectrum. For example, the spectrum of a red paint layer is shown (Fig. 6), where Fe, Ti and K can be identified as the main constituents of the pigment.

Multivariate statistical data analyses. The treatment of the dataset by the PCA procedure allows us to identify data groups in principal component (PC) space. The two first principal components explain 45% and 25.7% of the variance, permitting distinction between the main components of the red and black paint layers (Fig. 7). Thus, Fe_2O_3 associated with TiO_2 and K_2O contribute strongly to the colour of red paint layers whereas MnO_2 and BaO are characteristic of the black pigments.

The second plot (Fig. 8) is related to the PCA model for the red colour only, and is comprised of data obtained for seven different decorative elements in different areas of the cave. The two first principal components explain 52.5% and 20.5% of the variance. Two groups can be distinguished in the score plot. The first one corresponds to the pigments of five prehistoric drawings located on the same panel (aurochs IV-6, megaloceros IV-7, quadrupeds (Ibex or Deer) IV-8 and IV-9, and horse IV-11) and the stain of red matter below the indeterminate animal IV-20, in zone IV of the lower gallery. The second group is related to the deposit of colorant on stalagmitic columns in the intermediate gallery. The main oxide responsible for this second group is Fe_2O_3 . It can be explained by the fact that the pigment of these columns seems to have a higher pigment density than the ornament panel of the zone IV. Moreover, the strongest influence of the substrate contribution (CaO) in the formation of the lower gallery group is clearly visible in this score plot, revealing less densely pigmented paint layers. These observations provide clear evidence of the impact of pigment density on paint layers.

Potential of a combined data interpretation. The decorated panel of the southern part of zone IV, which includes five red animal representations, is a unique and interesting one, in part because two successive phases of decoration can be distinguished. This is based on the superposition of the figures and the types of paints (different line width and colour of the paint layers are observed): the earlier phase includes the aurochs representation IV-6 and the quadrupeds IV-8 and IV-9, whereas the later one includes the horse IV-11 and the megaloceros IV-7.

Two different types of hematite constituting the red pigments used to draw these distinct sets of representations have been identified by SEM-EDX. The Hp5 (1–5 μm platelets) hematite species has been identified in the case of the quadruped IV-9, the horse IV-11 and the megaloceros IV-7, while the aurochs IV-6 revealed the use of different hematite types, the Hb0.5 (0.5 μm spherical grains). Regarding pXRF analyses, no significant differences between the chemical compositions of

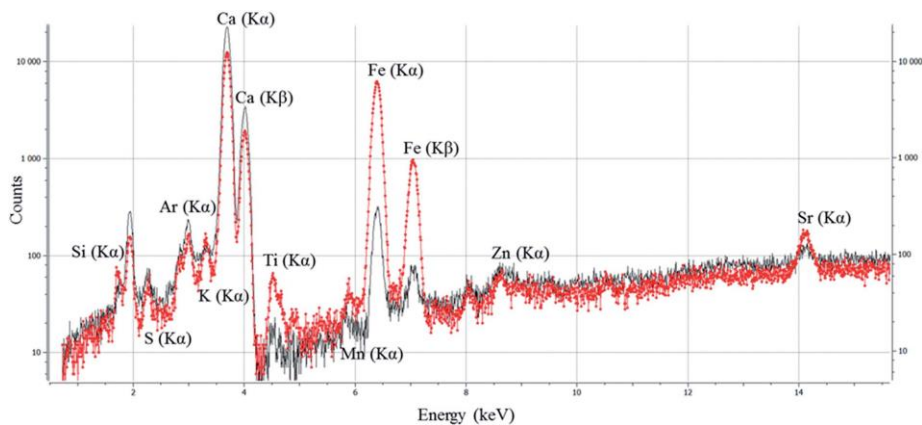


Fig. 6 XRF spectra from an iron oxide based paint layer (red spectrum) and from the substrate (black spectrum).

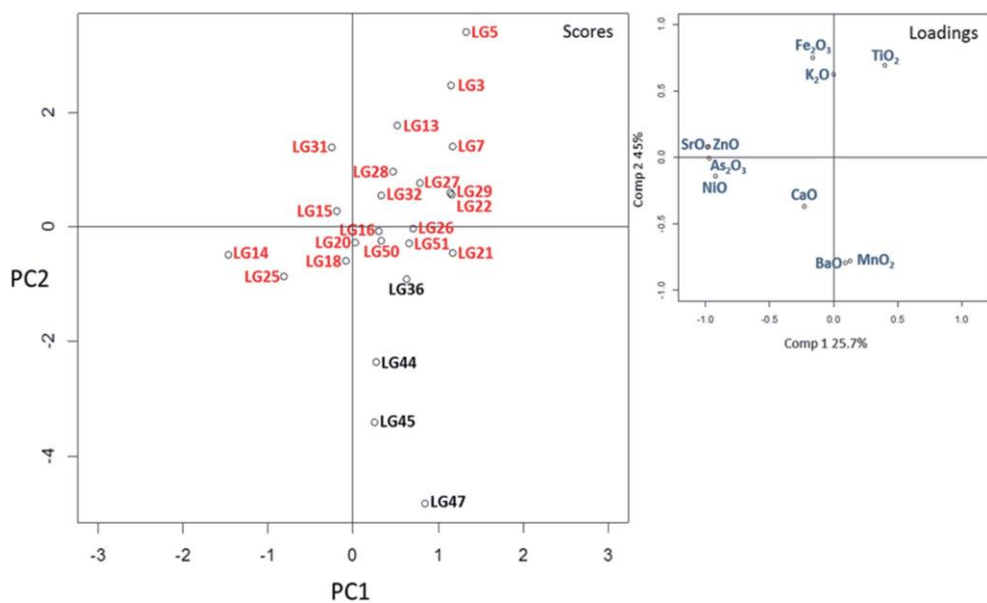


Fig. 7 Score plot (PC1 vs. PC2) of black representation (black points) and red representation (red points) summarized in Table 1; and loading plot to specify the main oxides influencing the structuration of the dataset.

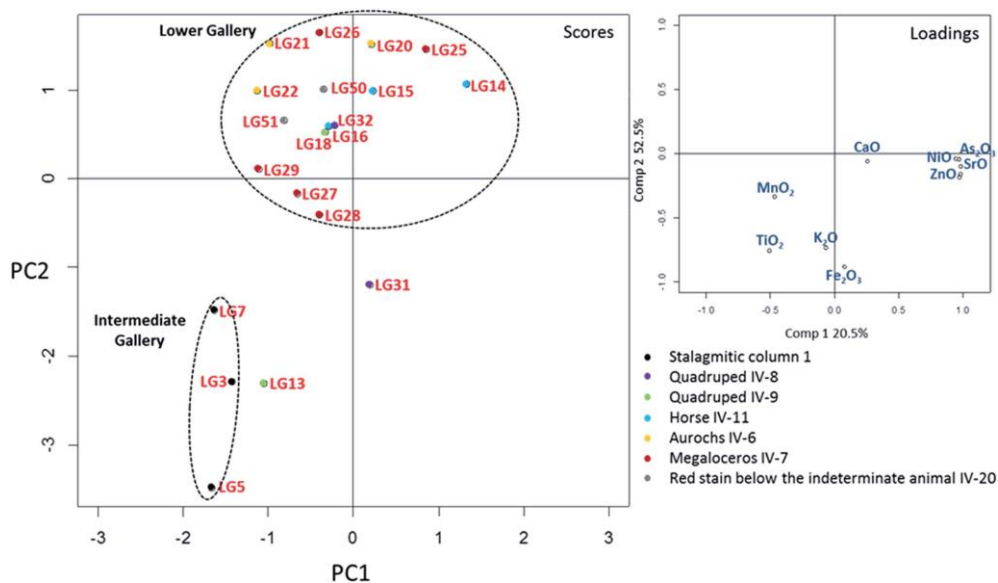


Fig. 8 Score plot (PC1 vs. PC2) of the red rock art analysed by XRF in the intermediate gallery (stalagmitic column 1) and in the lower gallery (aurochs IV-6, megaloceros IV-7, quadrupeds IV-8 and IV-9, horse IV-11 and the red stain below the indeterminate animal IV-20); and the loading plot to specify the main oxides influencing the structuration of the dataset.

the red paint layers of all the representations of this panel have been revealed. Neither the chemical composition of these drawings nor the difference between the hematite types could bring new insight to support the stylistic observations and explain the technical difference between the drawings.

Multivariate analyses of the pXRF data did not allow any further discrimination for this panel. However, applied to the red rock art at a widest scale of the cave, the multivariate analysis permitted the identification of two groups, one particular to the intermediate gallery and the other to the lower gallery. According to the loading plot, these groups seem to be linked to physical properties (such as grain morphology) of the paint layers rather than to their chemical composition. The SEM-EDX results supplement the former observations. The group of the intermediate gallery, corresponding to the LG30 and LG31 samples, is associated with one particular hematite type, Hb0.1 (0.1–0.2 μm spherical grains). The small size of the particles of this hematite type could contribute to the intensity and the high coverage power of these paint layers revealed by the PCA analysis. In contrast, the decorated panel in the lower gallery, included in the second group, is related to the LG2, LG5 and LG33 samples identified as Hp5 (1–5 μm platelets). The larger size of the particles of this hematite type could explain the lower intensity and coverage power of the paint layers. The notable differences between these two groups might be linked to different methods of preparation of the paint palette, with different types of hematite mixed (or not) with binders. A higher pigment-density in the paint layer could also explain the distinction between these two groups. This would indicate different methods of applying paint by prehistoric artists. These methods are directly linked to the surface state of the wall and its geological and physicochemical nature.

To confirm these observations on the preparation of the prehistoric palette and its mode of application, *in situ* analysis of a higher number of representations must be made.

Conclusions and perspectives

This study of the rock art of La Garma has demonstrated the success of a combined approach, relying on the use of synchrotron, laboratory and portable X-ray analyses. The use of one method alone would not provide sufficient new insights into the pigments and therefore more detailed insights into the spatial, stylistic and temporal relationships between the prehistoric representations. However, the combined approach enabled us to distinguish unique paint layers based on their physical properties.

Although the full potential of micro-XANES could not be exploited, the synchrotron X-ray analyses have demonstrated the potential of the method to characterise such heterogeneous prehistoric paint samples and to differentiate between paint layers on the microscopic scale.

In parallel, the XRF evaluation procedure using multivariate statistical analyses has proven to be effective in such studies under difficult on-site conditions. It did not enable a discrimination of the pigments in terms of their chemical composition due to the inhomogeneous measurement conditions (wall

geometry, uncontrolled X-ray incidence and detection angles between the wall and the spectrometer) and the varying contribution from the wall support in the spectra. However, the application of multivariate statistical methods such as PCA in the treatment of pXRF data has shown that grouping of pigments used to produce different prehistoric figures is possible. These differences are likely related to other non-chemical paint properties such as the intensity of the colorant or the paint-layer density. These properties are the record of artistic practices of the prehistoric artists, such as methods of paint preparation or the application techniques employed.

This study showed that *in situ* results can be used to differentiate prehistoric paint layers by their physical properties. The next phase of this research will be a systematic on-site study of La Garma rock art by portable and non-invasive methods, which can be implemented while preserving the integrity of its prehistoric representations. Further spatially resolved synchrotron X-ray analyses will be performed for a more precise chemical differentiation of the prehistoric paints.

Acknowledgements

The German Electron Synchrotron (DESY) is acknowledged for having provided beam time at the P06 beamline of PETRA III. Gerald Falkenberg is thanked for supporting this project. Max Wilke is thanked for providing the Fe XANES reference samples. The authors also acknowledge the support of the LAMS for providing the portable XRF spectrometer as well as the Region Ile de France that provided a PhD grant to Marine Gay at the doctoral school (ED388) of UPMC through the DIM Analytics programme. Africa Pitarch Marti is thanked for her help during the pXRF measurements at La Garma Cave. Thank to Claire Heckel of the University of New York for her careful rereading.

Notes and references

- 1 P. Arias, E. Laval, M. Menu, C. González Sainz and R. Ontañón, *L'Anthropologie*, 2011, **115**, 425–445.
- 2 R. Ontañón, *L'Anthropologie*, 2003, **107**, 333–363.
- 3 P. Arias and R. Ontañón, *Caves in Context: the cultural significance of caves and rockshelters in Europe*, ed. K. A. Bergsvik and R. Skeates, Oxbow, Oxford, 2012, pp. 101–117.
- 4 P. Arias, R. Ontañón, E. Álvarez Fernández, M. Cueto, M. Elorza, C. García-Moncó, A. Güth, M. J. Iriarte, L. C. Teira and D. Zurro, *Site-internal spatial organization of hunter-gatherer societies: case studies from the European Palaeolithic and Mesolithic*, ed. S. Gaudzinski-Windheuser, O. Jöris, M. Sensburg, M. Street and E. Turner, Verlag des Römisch-Germanischen Zentralmuseums, Mainz, 2011, pp. 31–51.
- 5 C. González Sainz, *Arte prehistórico desde los inicios del s. XXI. Primer Symposium Internacional de Arte Prehistórico de Ribadesella*, ed. R. de Balbín and y. P. Bueno, Asociación Cultural Amigos de Ribadesella, Ribadesella, 2003, pp. 201–222.
- 6 E. Chalmin, C. Vignaud, H. Salomon, F. Farges, J. Susini and M. Menu, *Appl. Phys. A*, 2006, **83**, 213–218.

- 7 C. Vignaud, H. Salomon, E. Chalmin, J.-M. Geneste and M. Menu, *L'Anthropologie*, 2006, **110**, 482–499.
- 8 J. de Sanoit, D. Chambellan and F. Plassard, *ArchéoSciences*, 2005, **29**, 61–68.
- 9 M. J. Nuevo, A. Martín Sánchez, C. Oliveira and J. de Oliveira, *X-Ray Spectrom.*, 2012, **41**, 1–5.
- 10 M. Olivares, K. Castro, M. S. Corchón, D. Gárate, X. Murelaga, A. Sarmiento and N. Etxebarria, *J. Archaeol. Sci.*, 2013, **40**, 1354–1360.
- 11 L. Beck, H. Rousselière, J. Castaing, A. Duran, M. Lebon, B. Moignard and F. Plassard, *Talanta*, 2014, **129**, 459–464.
- 12 M. West, A. T. Ellis, P. J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, D. Wegrzynek and P. Wobrauschek, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 1289–1326.
- 13 M. Wilke, F. Farges, P. E. Petit, G. E. Brown Jr and Fr. Martin, *Am. Mineral.*, 2001, **86**, 714–730.
- 14 C. G. Ryan, D. P. Siddons, R. Kirkham, Z. Y. Li, M. D. de Jonge, D. J. Paterson, A. Kuczewski, D. L. Howard, P. A. Dunn, G. Falkenberg, U. Boesenberg, G. D. Geronimo, L. A. Fisher, A. Halfpenny, M. J. Lintern, E. Lombi, K. A. Dyl, M. Jensen, G. F. Moorhead, J. S. Cleverley, R. M. Hough, B. Godel, S. J. Barnes, S. A. James, K. M. Spiers, M. Alfeld, G. Wellenreuther, Z. Vukmanovic and S. Borg, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2014, **499**, 012002.
- 15 C. Ryan, B. Etschmann, S. Vogt, J. Maser, C. Harland, E. van Achterbergh and D. Legnini, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2005, **231**, 183–188.
- 16 V. A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter and J. Susini, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, **62**, 63–68.
- 17 M. J. Baxter and I. C. Freestone, *Archaeometry*, 2006, **48**(3), 511–531.
- 18 D. Chessel, A. B. Dufour and J. Thioulouse, *R News*, 2004, **4**, 5–10.

Annexe 7

Les pigments et les parois des grottes préhistoriques ornées

Apport des développements analytiques récents
à l'identification et à l'évaluation
de leur évolution dans le temps

*Marine Gay**, *Katharina Müller**, *Frédéric Plassard***, *Ina Reiche****

La reconnaissance officielle au début du xx^e siècle de l'art pariétal comme témoignage artistique des cultures du Paléolithique a engendré une forte sollicitation des méthodes physico-chimiques pour son analyse. Cette sollicitation, de plus en plus systématique, et qu'illustrent les premières analyses réalisées par Henri Moissan des peintures de Font-de-Gaume (Moissan 1902) puis de La Vache (Moissan 1903) sur la demande de l'Abbé H. Breuil, traduit le besoin d'une démarche pluridisciplinaire pour accompagner et enrichir l'étude stylistique de cet art dans son contexte archéologique.

Jusqu'à une époque récente, cette recherche physico-chimique sur l'art des cavernes s'attachait exclusivement à l'analyse de prélèvements. Les études étaient alors focalisées principalement sur la matière picturale et ses modes de préparation en vue d'appréhender le savoir-faire des peuples du Paléolithique et la chaîne opératoire liée à leurs pratiques artistiques (Clottes *et al.* 1990; Menu *et al.* 1993; Chalmin

* UPMC Univ. Paris 06, CNRS, UMR 8220,
Laboratoire d'archéologie moléculaire et
structurale, LAMS, FR-75005, Paris,
marine.gay@upmc.fr,
katharina.muller@upmc.fr

** SARL Grotte de Rouffignac, FR-24580
Rouffignac-Saint-Cernin,
frederic.plassard@wanadoo.fr

*** UPMC Univ. Paris 06, CNRS, UMR 8220,
Laboratoire d'archéologie moléculaire et
structurale, LAMS, FR-75005, Paris et
Rathgen-Forschungslabor Staatliche
Museen zu Berlin, Stiftung Preussischer
Kulturbesitz Berlin,
ina.reiche@upmc.fr,
I.Reiche@smb.spk-berlin.de

Marine Gay *et al.* | Les pigments et les parois des grottes préhistoriques ornées

et al. 2003). Dans certains cas, des prélèvements demeurent encore indispensables lorsque, par exemple, l'accès difficile à une grotte et à ses parois ornées rend toute analyse chimique et structurale des mélanges pigmentaires impossible à réaliser seulement avec des instruments portables. Toutefois, en France, cette pratique tend à diminuer fortement en faveur de méthodes de caractérisation respectueuses de l'intégrité des archives archéologiques. Une renaissance s'est donc opérée, ces dernières années, fondée sur les exigences liées au respect des témoignages du passé, uniques et fragiles. Elle s'est nourrie des avancées technologiques, notamment celles utilisant les rayons X et les lasers, survenues dans le domaine médical, et plus récemment dans celui des sciences de l'univers, pour aller plus loin dans la miniaturisation et la portabilité d'instruments de mesure non invasifs.

Les chercheurs ont ainsi aujourd'hui à leur disposition des instruments portables combinant différentes méthodes analytiques qui leur ouvrent directement, sur le terrain, de nouvelles perspectives d'acquisition de données pertinentes et presque équivalentes à celles acquises avec des équipements de laboratoire, avec l'avantage de pouvoir multiplier les points et les zones d'analyses sans porter atteinte à la paroi. De telles méthodes, telles que la colorimétrie (Vouvé *et al.* 2000), la spectroscopie Raman (Hernanz *et al.* 2011 ; Lahlil *et al.* 2012), la spectrométrie de fluorescence X (FX) (de Sanoit *et al.* 2005 ; Beck *et al.* 2012 ; Olivares *et al.* 2013 ; Beck *et al.* 2014a et b) ou encore la diffraction de rayons X (DRX) (Beck *et al.* 2012, 2014a et b), ont montré toute leur efficacité et leur complémentarité pour l'étude *in situ* de l'art pariétal. Mais ces travaux demeurent encore peu nombreux comparés aux nombres de sites à investiguer.

La recherche sur les colorants dans l'art paléolithique est bien établie, contrairement au travail sur l'état de conservation des parois des grottes ornées qui est resté peu pris en compte jusque dans les années 1950, quand des démarches entamées pour sauvegarder l'intégrité des peintures de la célèbre grotte de Lascaux ont posé les prémices d'une réflexion sur l'environnement karstique et la complexité de son équilibre dynamique. L'émergence de notions nouvelles, sur lesquelles repose la conservation des œuvres pariétales et des vestiges archéologiques, a nourri progressivement les recherches engagées pour comprendre les principaux processus, aussi bien passés que présents, responsables de l'évolution des milieux souterrains. L'article de Ferrier *et al.* (2012) revient sur l'évolution de ces concepts dans les consciences, évolution qui a marqué le début d'une recherche axée sur les processus taphonomiques. Cette recherche a connu un essor lors des découvertes de grottes qui n'ont pas été foulées par l'homme depuis leur ornementation et fournissent ainsi un système fermé où l'impact anthropique contemporain a été minime face à l'équilibre cyclique du milieu. La grotte Chauvet, découverte en 1994, en est un exemple, et les recherches qui y sont menées par une équipe pluridisciplinaire depuis près de 17 ans ont permis de poser les premières bases d'une approche taphonomique des parois ornées (Kervazo *et al.* 2010). Un projet ambitieux de grotte laboratoire, le programme « Conservation et étude des grottes ornées » (CEGO, C. Ferrier dir.), initié en 2011, propose quant à lui de fournir un modèle et une méthodologie pour comprendre le fonctionnement interne d'une cavité et appré-

hender l'impact de changements environnementaux sur son équilibre et son évolution au cours du temps (Lacanette *et al.* 2013 ; Ferrier *et al.* 2014). Ces problématiques restent cependant encore peu traitées et, à l'exception de certains travaux, notamment ceux engagés dans la grotte laboratoire, l'absence d'une vision physico-chimique des altérations de surface qui viendrait compléter le corpus de données obtenues en karstologie, géologie, sédimentologie, microbiologie, etc., est parfois à déplorer.

La recherche physico-chimique menée dans les grottes ornées préhistoriques s'illustre donc par deux approches, avec d'un côté le désir de remonter jusqu'au savoir-faire des artistes du Paléolithique et, de l'autre, la nécessité de comprendre les milieux karstiques pour pouvoir évaluer leur évolution au cours du temps, dans un souci de conserver et d'exploiter les archives archéologiques qu'ils détiennent. Peu de travaux croisent les données taphonomiques avec celles obtenues sur l'art pariétal. Une étude conjointe de ces deux thématiques est néanmoins indispensable pour conduire une réflexion d'ensemble car elles sont indissociables pour acquérir une meilleure appréciation des interactions pigments-paroi, resituées dans leur contexte environnemental global (Kervazo *et al.* 2010).

Cas de la grotte de Rouffignac (Dordogne)

Historique des recherches

La grotte de Rouffignac, située dans le sud-ouest de la France, en Périgord, est mentionnée dans la littérature depuis 1575 ; mais il semblerait qu'elle ait été fréquentée de tout temps puisque son entrée est restée ouverte depuis le Paléolithique (Barrière 1984). Ses œuvres n'ont été reconnues qu'en 1956 par L.-R. Nougier et R. Robert et authentifiées comme paléolithiques la même année par H. Breuil. Les premiers travaux que Cl. Barrière y a entrepris se sont attachés à restituer le contexte archéologique. S'ensuivit l'étude et le relevé détaillé de ses décors pariétaux (Barrière 1982 ; Plassard 2005), complétés, en 2004, par des analyses physico-chimiques poussées de la matière picturale noire qui compose l'essentiel du corpus des représentations dessinées de la grotte (de Sanoit *et al.* 2005). Une première identification *in situ* et non invasive de la composition élémentaire de dix représentations a ainsi été réalisée par FX, confirmant l'utilisation exclusive d'oxyde de manganèse. Puis, entre 2009 et 2011, dans le cadre d'un programme de recherche pluridisciplinaire, ANR « Micro-analyses et datation de l'art préhistorique dans son contexte archéologique » (MADAPCA, P. Paillet dir.), une deuxième étude a été entreprise, étendant la caractérisation des mélanges pigmentaires à quinze autres figures, pour lesquelles les nouvelles données chimiques acquises par FX ont été enrichies par des analyses de la structure minéralogique par DRX (Beck *et al.* 2012 et 2014b) et Raman (Lahlil *et al.* 2012). Ces résultats ont permis d'appuyer les observations stylistiques relatives à la composition générale de panneaux ornés et ont ainsi confirmé la présence d'ensembles picturaux homogènes (exemple de la *Frise des dix mamouths*) et d'autres hétérogènes (exemple du *Grand Plafond*).

En parallèle, et dans le cadre de ce programme ANR MADAPCA, un inventaire des différents états d'altérations rencontrés dans la grotte a été réalisé. Deux panneaux ornés, la *Frise des dix*

Dossier *Méthodes et formations en archéométrie en France*

Mammouths et le *Panneau du Patriarche*, situés tous deux dans la Galerie Henri-Breuil, ont été retenus pour un début de caractérisation géo-physico-chimique de leur état de surface par des méthodes analytiques non invasives et portables. Cette première caractérisation a permis d'identifier certains phénomènes impliqués dans l'altération des faciès décrits, sans toutefois pouvoir les expliquer de façon précise (Plassard *et al.* 2014). Des vermiculations ont également été observées dans la grotte. Celles-ci mobilisent des matériaux en surface des parois (matériaux naturels, pigments). Elles sont actuellement l'objet d'un suivi photographique et colorimétrique, qui a été enrichi par un début de caractérisation physico-chimique. Ces observations photographiques et colorimétriques posent les bases d'une approche quantitative inédite, axée sur l'acquisition de données colorimétriques, morphométriques et texturales, pour un suivi de l'aspect des parois, des décors et de leur évolution au cours du temps (Konik *et al.* 2014). Cette approche est actuellement étendue à d'autres phénomènes taphonomiques observés à Rouffignac.

Outre l'étude inédite de l'art préhistorique de Rouffignac et de ses faciès d'altération, les recherches qui ont été entreprises dans ce programme ont offert la possibilité de tester et de valider (Beck *et al.* 2012), dans les conditions difficiles que présentent les milieux karstiques (humidité élevée, température, accès difficile à la grotte, aux parois et aux plafonds ornés), l'utilisation de différents instruments portables fabriqués sur mesure pour des interventions sur le terrain et déjà mis en œuvre avec succès en contexte muséal. Il s'agit notamment d'un dispositif unique qui couple des mesures non invasives des FX et de DRX, largement décrit dans Beck *et al.* 2012 et 2014b.

Enjeux des recherches actuelles

Ces recherches se poursuivent. Le scénario de la mise en place de certains faciès d'altération reste encore mal défini et une vision claire de la relation pouvant exister entre la présence d'ornementation (gravure, tracés pigmentaires) et l'évolution taphonomique des supports doit encore être apportée par une réflexion d'ensemble conciliant l'étude des pigments préhistoriques et celle des parois. La *Frise des dix Mammouths*, le *Panneau du Patriarche* et le *Grand Plafond* restent le choix le plus judicieux pour ces nouvelles recherches, offrant des degrés de conservation divers de leurs états de surface et des décors pariétaux.

Les deux premiers, situés presque face à face dans une même galerie, réunissent une large diversité de faciès d'altération qui se succèdent horizontalement ; ces séries étagées diffèrent l'une de l'autre par la présence, dans le cas de la frise, d'un voile de calcite qui perturbe la lisibilité à la base des dessins, contre la présence d'un support pâteux, plastique, s'étendant le long du *Panneau du Patriarche* et dans lequel une vingtaine de figures animales ont été gravées (Ferrier *et al.* 2012 ; Plassard *et al.* 2014). L'évolution taphonomique de ces deux panneaux et la relation des décors pariétaux avec ces altérations restent encore mal comprises. Certains processus ont été avancés pour expliquer, par exemple, le développement du voile de calcite au niveau de la *Frise des dix Mammouths* ou la formation du faciès plastique observable sur le *Panneau du Patriarche*. Il a ainsi été envisagé, dans le premier cas, deux

mécanismes, une dissolution de la calcite entraînant un lessivage du tracé et/ou une recristallisation de la calcite entre la roche et le pigment, provoquant un détachement de celui-ci ; et, dans le second, une décarbonatation partielle de la paroi accompagnée d'une néogenèse de gypse (Plassard *et al.* 2014). Mais ces mécanismes doivent être précisés et mis en relation directe avec la présence d'ornementation. Le *Grand Plafond* présente quant à lui un cas d'étude différent et complémentaire des deux précédents, pour lequel la conservation de la paroi et de ses dessins n'est pour ainsi dire pas menacée par des phénomènes d'altération.

Cette nouvelle étude sur les pigments et les parois de la grotte de Rouffignac semble dans ce contexte indispensable. Elle se veut innovante pour cette grotte dans le sens où elle combine le travail sur la genèse des faciès des parois à l'évaluation des interactions entre support et œuvres, pour appréhender ces évolutions des supports ornés dans leur contexte karstique général. D'une manière plus générale, elle se place dans la poursuite des études initiées à Chauvet-Pont d'Arc par les pionniers de la discipline (Kervazo *et al.* 2010) et à l'instigation de Norbert Aujoulat.

De nouvelles analyses à Rouffignac

De nouvelles analyses physico-chimiques de la *Frise des dix Mammouths*, du *Panneau du Patriarche* et du *Grand Plafond* sont actuellement menées. Elles reposent sur l'acquisition d'informations d'ordres chimique et minéralogique, obtenues avec un dispositif portable déjà testé en milieu karstique qui combine deux types d'analyse non invasive, la FX et la DRX. Ces informations complémentaires ont l'avantage d'être recueillies pour une même zone d'analyse, permettant ainsi une corrélation des données entre elles. Un second appareil portable, uniquement de FX, plus compact, est utilisé en plus pour accéder à certaines zones restées inaccessibles par le premier (fig. 1). Ces analyses élémentaires et structurales sont réalisées dans une réflexion pluridisciplinaire, conjointement à des observations macro- et microscopiques et une étude spectro-radiométrique des parois ornées. Leur caractère non invasif offre en outre la possibilité de multiplier les points de mesure pour acquérir une vision plus statistique des interactions parois/pigments (fig. 2).

En revanche, l'influence des décors pariétaux sur les différents processus taphonomiques observés ne peut pas être appréciée sur la seule base d'un travail en champ orné. Une comparaison de l'évolution taphonomique entre paroi ornée et non ornée semble importante à réaliser. Afin qu'une telle association soit cohérente, deux panneaux non ornés présentant les mêmes séries d'étagements de faciès d'altération que les panneaux étudiés ont été sélectionnés et y ont été rattachés macroscopiquement et microscopiquement. La caractérisation physico-chimique de cet ensemble de quatre panneaux a ensuite été conduite suivant un même protocole analytique pour assurer une comparaison correcte entre données. Les mesures de FX et de DRX ont pu valider cette association entre panneaux, les résultats pour un même faciès étant comparables, comme en témoigne l'exemple du faciès plastique (*faciès 3*) étudié sur le *Panneau du Patriarche* et sur le panneau non orné associé, qui présente dans les deux cas une même composition chimique et structurale (fig. 3).

Marine Gay et al. | Les pigments et les parois des grottes préhistoriques ornées

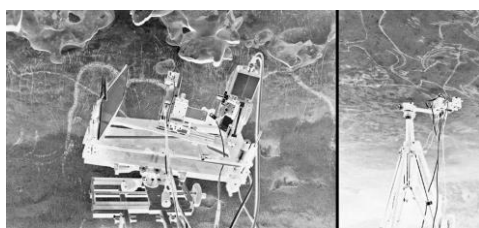


Fig. 1 – a. Dispositif portable couplant la FX et la DRX, monté sur une grue et mis en œuvre sur la *Frise des dix Mammouths*. b. Spectromètre de FX monté sur un pied photo pour l'étude des figures du *Grand Plafond* (© M. Gay, LAMS).

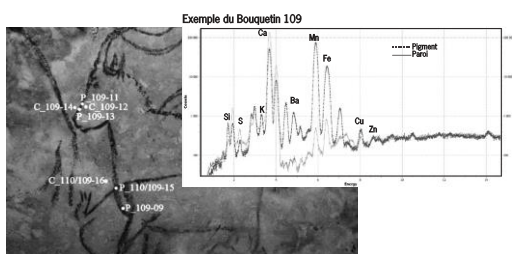


Fig. 2 – a. Multiplication des points de mesure au niveau des Bouquetins 109 et 110 du *Grand Plafond* (© M. Gay, LAMS). b. Spectre de FX caractéristique du mélange pigmentaire du Bouquetin 109 ainsi que de la paroi sous-jacente.

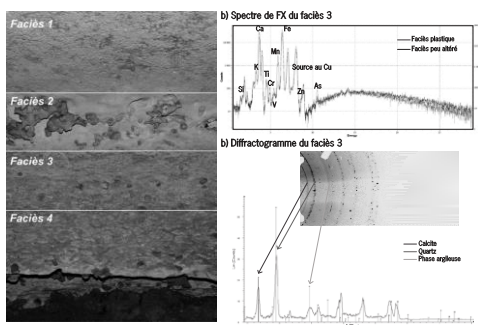


Fig. 3 – a. Étagement de faciès d'altération dans le cas du panneau à faciès plastique (© M. Gay, LAMS). b et c. Résultats de FX et de DRX représentatifs du faciès plastique (faciès 3) qui est observable sur le *Panneau du patriarce* et le panneau non orné associé : b. d'un point de vue élémentaire, ce faciès est caractérisé par un net appauvrissement en Ca accompagné d'un enrichissement en Fe et, en plus faible proportion, d'un enrichissement en As ; c. d'un point de vue structural, des phases argileuses ont été mises en évidence, accompagnant la présence de calcite et de quartz.

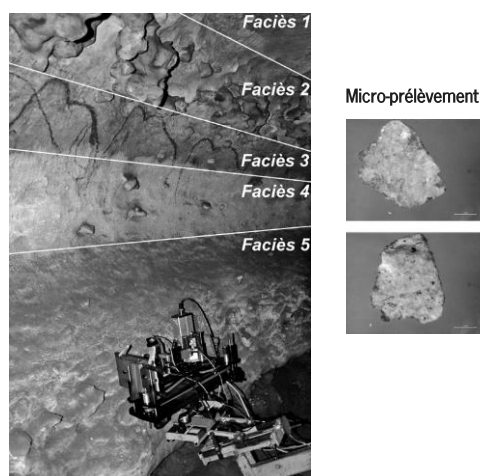


Fig. 4 – a. Étagement des différents faciès d'altération observables sur la *Frise des dix Mammouths* (© M. Gay, LAMS). b. Microprélèvement effectué sur le panneau non orné associé à la *Frise des dix Mammouths* pour mieux caractériser le faciès 4 et ses hétérogénéités.

Ces analyses *in situ* restent néanmoins limitées en surface, ce qui ne permet pas d'avoir une vision physico-chimique précise de ces altérations dans la profondeur. Elles ne renseignent donc pas sur leur évolution taphonomique, depuis leur état considéré comme d'origine jusqu'au plus récent degré d'altération, ainsi que sur la chronologie de mise en place du décor et de son influence éventuelle sur la genèse de certains faciès. De par la complexité de mise en œuvre des instruments portables, il n'est également pas possible d'apprécier convenablement l'hétérogénéité d'un même faciès. Afin d'obtenir ces informations cruciales, des prélèvements hors champ orné ont été réalisés de manière à conserver leur stratigraphie, aux emplacements précis où les mesures *in situ* ont été précédemment réalisées afin d'y être reliés (fig. 4). Des analyses plus poussées de ces échantillons en laboratoire permettront de mieux cerner l'hétérogénéité de chacun des faciès ainsi que les phénomènes taphonomiques qui s'y rattachent, et d'évaluer la pertinence des données acquises directement sur le terrain avec les équipements portables. Celles-ci sont en cours.

Conclusion et perspectives

Le travail de recherche poursuivi dans la grotte de Rouffignac se veut une approche combinant deux thèmes souvent traités séparément. Le travail sur la genèse des faciès des parois est ainsi appréhendé en même temps que l'étude des mélanges pigmentaires afin d'acquies le recul nécessaire pour mieux évaluer les interactions entre support et œuvres et l'évolution des supports ornés, resitués dans leur contexte karstique général.

Dossier *Méthodes et formations en archéométrie en France*

Par ailleurs, l'ensemble de ce travail, reposant pour l'essentiel sur des analyses *in situ* non invasives, contribue au mouvement qui s'opère depuis quelques années dans le développement et la miniaturisation d'instruments portables toujours plus performants et plus adaptés aux milieux difficiles dans lesquels ils sont mis en œuvre (grotte, abri-sous-roche). La comparaison entre mesure sur le terrain et sur prélèvements permet, de surcroît, de mettre l'accent sur le développement des capacités analytiques de ces instruments, en évaluant la qualité des mesures effectuées directement sur le terrain. Le désir est d'aller vers une acquisition de données dont la pertinence équivaldrait celle obtenue avec des équipements de laboratoire et une suppression définitive du besoin d'effectuer des microprélèvements.

La finalité d'une telle approche non invasive est de fournir un outil d'étude applicable à d'autres grottes ornées, telle la grotte de Font-de-Gaume en Dordogne qui présente des peintures polychromes.

Remerciements

Nous remercions la région Île-de-France et le Dim Analytics, ainsi que le conservateur régional de l'archéologie pour leur soutien financier.

Références bibliographiques

- BARRIÈRE Cl. 1982. *L'Art pariétal de Rouffignac*. Paris, Picard, Fondation Singer-Polignac.
- 1984. «Grotte de Rouffignac», in: A. LEROI-GOURHAN (éd.), *L'art des cavernes. Atlas des grottes ornées paléolithiques françaises*. Ministère de la Culture, Imprimerie nationale : 201-207.
- BECK L., ROUSSELIÈRE H., CASTAING J., DURAN A., LEBON M., LAHLIL S., PLASSARD F. 2012. «Analyse *in situ* des dessins préhistoriques de la grotte de Rouffignac par fluorescence X et diffraction X portable», *ArchéoSciences*, 36 : 139-152.
- BECK L., ROUSSELIÈRE H., CASTAING J., DURAN A., LEBON M., MOIGNARD B., PLASSARD F. 2014a. "First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for *in situ* analysis of prehistoric rock art", *Talanta*, 129 : 459-464.
- BECK L., LEBON M., LAHLIL S., GRÉGOIRE S., ODIN G. P., ROUSSELIÈRE H., CASTAING J., DURAN A., VIGNAUD C., REICHE I., LAMBERT E., SALOMON H., GENTY D., CHIOTTI L., NESPOULET R., PLASSARD F., MENU M. 2014b. «Analyse non destructive des pigments préhistoriques : de la grotte au laboratoire», in: PAILLET P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation. Actes du colloque «Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique»*, MADAPCA, Paris, n° spécial *PALEO* : 63-74.
- CHALMIN E., MENU M., VIGNAUD C. 2003. "Analysis of rock art paintings and technology of Palaeolithic painters", *Measurement Science and Technology*, 14 : 1590-1597.
- CLOTES J., MENU M., WALTER Ph. 1990. «La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégeoises», *Bulletin de la Société préhistorique française*, 87, N. 6 : 170-192.
- FERRIER C., DEBARD E., KERVAZO B., AUJOULAT N., BAFFIER D., DENIS A., FERUGLIO V., FRITZ C., GÉLY B., GENESTE J.-M., KONIK S., LACANETTE D., LASTENNET R., MAKSUD F., MALAURENT Ph., PLASSARD F., TOSELLO G. 2012. «Approche taphonomique des parois des grottes ornées», in: CLOTES J. (dir.), *L'art pléistocène dans le monde*, Actes du Congrès IIRAO, Tarascon-sur-Ariège, septembre 2010, Symposium «Datation et taphonomie de l'art pléistocène», n° spécial de *Préhistoire, Art et Sociétés*, Bulletin de la Société Préhistorique Ariège-Pyrénées, LXV-LXVI, 2010-2011, CD : 1071-1093.
- FERRIER C., AUJOULAT N., DENIS A., KERVAZO B., KONIK S., LACANETTE D., LARGE D., LASTENNET R., MALAURENT P. 2014. «Une grotte-laboratoire pour l'étude taphonomique des parois des grottes ornées : la grotte de Leye à Marquay (Dordogne, France)», in: PAILLET P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation. Actes du colloque «Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique»*, MADAPCA, Paris, n° spécial *PALEO* : 331-338.
- KERVAZO B., FERUGLIO V., BAFFIER D., DEBARD E., FERRIER C., FERROUX A.-S., AUJOULAT N., DELANNOY J.-J., YVES P. 2010. «Parois et art pariétal : approche taphonomique. L'exemple de la grotte Chauvet-Pont d'Arc (Ardèche)», *PALEO*, supplément n° 3 : 43-52.
- KONIK S., LAFON-PHAM D., RISS J., AUJOULAT N., FERRIER C., KERVAZO B., PLASSARD F., REICHE I. 2014. «Étude des vermiculations par caractérisation morphologique, chromatique et chimique. L'exemple des grottes de Rouffignac et de Font-de-Gaume (Dordogne, France)», in: PAILLET P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation. Actes du colloque «Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique»*, MADAPCA, Paris, n° spécial *PALEO* : 311-321.
- LACANETTE D., LARGE D., FERRIER C., AUJOULAT N., BASTIAN F., DENIS A., JURADO V., KERVAZO B., KONIK S., LASTENNET R., MALAURENT Ph., SAIZ-JIMENEZ C. 2013. "A laboratory cave for the study of wall degradation in rock art caves: an implementation in the Vézère area", *Journal of Archaeological Science*, 40 : 894-903.
- LAHLIL S., LEBON M., BECK L., ROUSSELIÈRE H., VIGNAUD C., REICHE I., MENU M., PAILLET P., PLASSARD F. 2012. "The first *in situ* micro-Raman spectroscopic analysis of prehistoric cave art of Rouffignac St-Cernin, France", *Journal of Raman Spectroscopy*, 43 : 1637-1643.
- MENU M., WALTER Ph., VIGÉARS D., CLOTES J. 1993. «Façons de peindre au Magdalénien», *Bulletin de la Société préhistorique française*, 90, 6 : 426-432.
- MOISSAN H. 1902. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 134 : 1536-1540.
- 1903. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 136 : 144-146.
- OLIVARES M., CASTRO K., CORCHÓN M.-S., GÁRATE D., MURELAGA X., SARMIENTO A., ETXEBARRIA N. 2013. "Non-invasive portable instrumentation to study Palaeolithic rock paintings: the case of La Peña Cave in San Roman de Candamo (Asturias, Spain)", *Journal of Archaeological Science*, 40 : 1354-1360.
- PLASSARD F. 2005. *Les grottes ornées de Combarelles, Font-de-Gaume, Bernifal et Rouffignac. Contexte archéologique, thèmes et style des représentations*. Thèse de l'université Bordeaux 1.
- PLASSARD F., KERVAZO B., FERRIER C., REICHE I., KONIK S., CASTAING J., ROUSSELIÈRE H., AUJOULAT N. 2014. «Altérations et dépôts sur les parois de la grotte de Rouffignac : premiers résultats d'analyses», in: PAILLET P. (dir.), *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation. Actes du colloque «Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique»*, MADAPCA, Paris, n° spécial *PALEO* : 299-310.
- SANOIT (de) J., CHAMBELLAN D., PLASSARD F. 2005. «Caractérisation *in situ* du pigment noir de quelques œuvres pariétales de la Grotte de Rouffignac à l'aide d'un système portable d'analyse par fluorescence X (XRF)», *ArchéoSciences*, 29 : 61-68.
- VOUVÉ J., VOUVÉ F., BRUNET J., MALAURENT Ph. 2000. «Apport de l'analyse colorimétrique à propos de la caractérisation *in situ* des peintures préhistoriques dans une démarche conservatoire : cas de la grotte Chauvet (Ardèche, France)», *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la Terre et des planètes*, 331 : 627-632.

Table des illustrations

Figure 1 : Echelle chronologique pour la période du Paléolithique, resituant nos trois sites d'étude (La Garma, Rouffignac et Font-de-Gaume) par rapport aux quelques principaux sites pariétaux de France (d'après Clottes J., 2008, modifié par Gay M.).	15
Figure 2 : Une vue de la répartition de l'art pariétal dans l'espace Franco-Cantabrique (d'après Clottes J., 2008, modifié par Gay M.).	17
Figure I. 1 : Un large éventail de couleurs dans l'art pariétal ; l'exemple de la grotte de Lascaux et d'un de ses « blasons » peint sous la Vache noire de la Nef.	20
Figure II. 1 : Schématisation du principe de la fluorescence X et de l'effet Auger (a) ainsi que de la notation des raies (b)	37
Figure II. 2 : Schéma du dispositif expérimental de FX et modélisation des filtres sur le trajet du faisceau.	41
Figure II. 3 : Disposition expérimental disposé en grotte (© Gay M./LAMS).	42
Figure II. 4 : Schématisation de marches successives du photon lors de son trajet dans la matière.	52
Figure II. 5 : Schéma de la géométrie de l'expérience.	55
Figure II. 6 : Simulations d'un standard avec ajustements des paramètres de la source : épaisseur de l'anode et de la fenêtre de la source.	56
Figure II. 7 : Tracés pariétaux de la grotte de La Garma (© Gay M./LAMS).	57
Figure III. 1 : Photographie de la colline de La Garma (© Ontañón R. /Groupe de recherche de La Garma).	60
Figure III. 2 : Schéma du complexe archéologique de La Garma (© Groupe de recherche de La Garma).	61
Figure III. 3 : Plan de la Galerie Inférieure, sur lequel sont indiqués les gisements d'occupation (zones grisées) (© Groupe de recherche de La Garma).	63
Figure III. 4 : Schéma synthétisant les périodes chronologiques des différentes unités archéologiques du complexe de La Garma (© Groupe de recherche de La Garma).	66
Figure III. 5 : Sol d'occupation, zone IV de la Galerie Inférieure (© Ontañón R. /Groupe de recherche de La Garma).	68
Figure III. 6 : Localisation des figures analysées par spectrométrie FX portable dans les Galerie Intermédiaire et Inférieure. Sont également localisés et repérés par leur couleur	

respective, les 42 échantillons analysés précédemment par MEB-EDX [Arias P. <i>et al.</i> , 2011] (d'après le plan du Groupe de recherche de La Garma, modifié par M. Gay).....	72
Figure III. 7 : Mise en œuvre du spectromètre de fluorescence X portable pour l'analyse du panneau aux cinq figures animales (© Gay M./LAMS).	73
Figure III. 8 : Localisation des points d'analyse effectués sur la matière picturale (annotations blanches) et sur la paroi (cercles noirs).	74
Figure III. 9 : Spectres de FX obtenus pour la matière picturale rouge (spectre rouge) et la paroi (spectre gris).....	76
Figure III. 10 : Spectres de FX obtenus pour la matière picturale noire (spectre noir) et la paroi (spectre gris).....	77
Figure III. 11 : Spectres de FX obtenus pour la matière picturale jaune (spectre jaune) et la paroi (spectre gris).....	78
Figure III. 12 : Analyse par composantes principales des concentrations chimiques des matières picturales rouges de La Garma. Projection selon les deux premiers axes. En haut, projection des vecteurs représentatifs des points de mesure ; en bas, projection des variables initiales selon les mêmes axes.....	82
Figure IV. 1 : Vue sur l'entrée de la grotte de Rouffignac.....	86
Figure IV. 2 : Plan de la grotte de Rouffignac avec les principaux secteurs riches en art pariétal (d'après Plassard F., 2005).....	88
Figure IV. 3 : L'un des premiers plans du souterrain de Miremont datant des alentours de 1759.....	89
Figure IV. 4 : Aperçu de la Frise des dix mammoths de la grotte de Rouffignac (© Gay M./LAMS).....	91
Figure IV. 5 : Le « Patriarce » du panneau du Patriarce de la grotte de Rouffignac (© Plassard J.).....	92
Figure IV. 6 : Relevé des figures composant le Grand Plafond (d'après Barrière Cl., 1982 ; modifié dans Plassard F. et Plassard J., sous presse).	93
Figure IV. 7 : Localisation des deux panneaux ornés étudiés et non-ornés associés de la grotte de Rouffignac (d'après Plassard F. <i>et al.</i> , 2014 et modifiée par Gay M.) (© Plassard F.)	100
Figure IV. 8 : La Frise des dix mammoths (a) et le panneau du Patriarce (b) de Rouffignac dont les différents faciès sont structurés en bandes parallèles et horizontales (© Gay M./LAMS).....	102
Figure IV. 9 : Dispositif instrumental couplant la DRX et la FX, mis en œuvre face à la Frise des dix mammoths (© Gay M./LAMS).....	104

Figure IV. 10 : Localisation des points de mesures <i>in situ</i> sur le panneau du Patriarche (a), et sur le panneau non-orné associé (b) ; sur la Frise des dix mammoths (c) et sur le panneau non-orné associé (d) de la grotte de Rouffignac (© Gay M./LAMS).	105
Figure IV. 11 : Prélèvements pour le panneau à faciès plastique de la grotte de Rouffignac (© Konik S./CNP). La description des prélèvements, associés aux mesures <i>in situ</i> , est rassemblée dans le tableau IV.1.	108
Figure IV. 12 : Prélèvements pour le panneau à faciès calcité de la grotte de Rouffignac (© Konik S./CNP). La description des prélèvements, associés aux mesures <i>in situ</i> , est rassemblée dans le tableau IV.2.	109
Figure IV. 13 : Spectromètre FX portable analysant le bouquetin 102 (© Gay M./LAMS) .	110
Figure IV. 14 : Spectres de FX représentatifs de la paroi molle (spectre bleu) et de la roche « dure » (spectre noir).	112
Figure IV. 15: Répartition des éléments chimiques en fonction des zones d'altération du faciès plastique.	113
Figure IV. 16 : Diffractogramme du faciès plastique (point PM _{no} 4), obtenu à partir de l' <i>imaging plate</i> sur laquelle se sont imprimés les anneaux de diffraction et permettant l'identification des minéraux en présence.	114
Figure IV. 17 : <i>Imaging plate</i> correspondant au calcaire nu (PC _{no} 1) (a) et au voile de calcite blanche et opaque (PC _{no} 4) (b).	115
Figure IV. 18 : <i>Imaging plate</i> et diffractogrammes associés du calcaire du banc de rognons de silex (a) et de l'extrémité supérieur du voile de calcite (b).	116
Figure IV. 19 : Image MEB-EDX en électrons secondaires de la micro-carotte PM_Rouf_02 et cartographie chimique en électrons rétrodiffusés de la répartition dans la profondeur des éléments chimiques Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn et Fe au sein du faciès d'altération (1000x1000pixels, 2048µs/pixel).	117
Figure IV. 20 : Image MEB-EDX en électrons secondaires de la micro-carotte PM_Rouf_04 et cartographie chimique en électrons rétrodiffusés mettant en lumière la présence possible de glauconite (1000x1000pixels, 2048µs/pixel).	118
Figure IV. 21 : Image MEB en électrons secondaires Mise en évidence sous MEB de la présence de micro-organismes de différentes natures.	119
Figure IV. 22 : Schéma de l'organisation du Grand Plafond. Bisons (Bi), mammoths (M), bouquetins (Bq), chevaux (Ch) et rhinocéros (Rh). Source : [Barrière Cl., 1980].	122
Figure IV. 23 : Spectres de FX relatifs à la paroi (rouge) et au pigment (noir). Exemple représentatif de l'ensemble des résultats.	123

Figure IV. 24 : Diagramme tertiaire présentant les concentrations des trois oxydes (MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ et BaO) composant les pigments noirs des 39 dessins analysés.....	125
Figure IV. 25 : Premier cas : sous-ensembles structurés stylistiquement (a) (d'après Plassard F. et Plassard J., sous presse, modifié par Gay M.) et mise en relation avec l'étude physico-chimique (b).....	127
Figure IV. 26 : Deuxième cas : sous-ensembles structurés stylistiquement (a) (d'après Plassard F. et Plassard J., sous presse, modifié par Gay M.) et mise en relation avec l'étude physico-chimique (b).....	128
Figure IV. 27 : Les bouquetins 102, 103 et 104 ; les chevaux 84 et 85 (groupe 2) du Grand Plafond de Rouffignac (© Gay M./LAMS).....	129
Figure IV. 28 : Visualisation des deux groupes composant le Grand Plafond de Rouffignac (d'après Plassard F. et Plassard J., sous presse, modifié par Gay M.).....	130
Figure IV. 29 : Vue sur la falaise dans laquelle s'ouvre la grotte de Font-de-Gaume.....	133
Figure IV. 30 : Plan de la grotte de Font-de-Gaume (d'après les bandes générales de Breuil <i>in</i> Capitan, Breuil et Peyrony, 1910).....	135
Figure IV. 31 : Bison polychrome 43, symbole de l'« hyperbison » (1 ^{er} partie de la galerie principale, paroi droite).....	138
Figure IV. 32 : Les trois morphologies de tectiformes rencontrées dans la grotte de Font-de-Gaume, d'après la typologie mise au point par E. Capdeville, 1986.....	139
Figure IV. 33 : Localisation des zones ornées de la grotte de Font-de-Gaume où se situent les figures étudiées (d'après bandes générales de Breuil <i>in</i> Capitan, Breuil et Peyrony, 1910).	143
Figure IV. 34 : Disposition des représentations sur les parois de la 1 ^{ère} partie de la galerie principale (a) et (b), du carrefour (c), de la 2 ^{ème} partie de la galerie principale (d) et de la galerie latérale (e) (d'après les bandes générales de Breuil <i>in</i> Capitan, Breuil et Peyrony, 1910).....	144
Figure IV. 35 : Spectromètre de FX portable face au bison 43 (© Gay M./LAMS).....	146
Figure IV. 36 : Localisation des points d'analyse effectués sur la matière picturale (annotations blanches) et sur la paroi (annotations grises) sur les tectiformes 1 (a), 2 (h) et 3 (i), les bisons 4 (b), 5 (c), 38 (d), 39 (e), 43 (g), 48 (j) et 18b (k), un cheval noir (c) et une main négative noire (f) (© Gay M./LAMS).....	148
Figure IV. 37 : Spectres de FX obtenus en trois points, FdG51, FdG52 et FdG54, peu distants les uns des autres (voir Figure IV.10 pour leur localisation précise).....	152
Figure IV. 38 : Spectres de FX obtenus pour deux bisons polychromes différents, les bisons 38 (FdG45) et 39 (FdG34) (voir Figure IV.10 pour leur localisation précise).....	153

Figure IV. 39 : Spectres de FX obtenus sur une zone restreinte situé au niveau des pattes avant du bison 39 qui témoignent d'une forte hétérogénéité de la paroi (voir Figure IV.10 pour leur localisation précise).	154
Figure IV. 40 : Spectres expérimentaux et leur spectres simulés par XMI-MSIM ; l'exemple du bison 43 avec le point de mesure FdG1 pour le rouge (a), FdG5 pour le noir (b) et la paroi (c) de la grotte de Font-de-Gaume.	157
Figure IV. 41 : Analyse par composantes principales des concentrations chimiques des matières picturales rouges de Font-de-Gaume. Projection selon les deux premiers axes. En haut, projection des vecteurs représentatifs des points de mesure ; en bas, projection des variables initiales selon les mêmes axes.	160
Figure IV. 42 : Analyse par composantes principales des concentrations chimiques des matières picturales noires de Font-de-Gaume. Projection selon les deux premiers axes. En haut, projection des vecteurs représentatifs des points de mesure ; en bas, projection des variables initiales selon les mêmes axes.	161

Table des tableaux

Tableau III. 1 : Tableau récapitulatif des analyses <i>in situ</i> effectuées à La Garma par FX portable, reliées aux résultats précédemment obtenus par MEB-EDX.....	75
Tableau III. 2 : Evaluation semi-quantitative des données acquises à La Garma par FX à l'aide du logiciel PyMca.....	80
Tableau IV. 1 : Tableau récapitulatif des mesures <i>in situ</i> et des prélèvements qui s'y rapportent dans le cas de la paroi à faciès plastique de la grotte de Rouffignac (cf. Figure IV.10 (a) et (b))......	106
Tableau IV. 2 : Tableau récapitulatif des mesures <i>in situ</i> et des prélèvements qui s'y rapportent dans le cas de la paroi à faciès calcité de la grotte de Rouffignac (cf. Figure IV.10 (c) et (d)).	107
Tableau IV. 3 : Répartition des figures analysées du Grand Plafond de Rouffignac entre les deux groupes en fonction de leur signature chimique.....	126
Tableau IV. 4 : Tableau répertoriant l'ensemble des analyses <i>in situ</i> effectuées par spectrométrie FX portable à Font-de-Gaume.....	149
Tableau IV. 5 : Evaluation semi-quantitative des données acquises à Font-de-Gaume par FX à l'aide du logiciel XMI-MSIM. La valeur de σ est dans certain cas plus grande que la valeur de la concentration mesurée. Cela est dû à l'hétérogénéité de la composition de la paroi sous-jacente.....	158

Résumé :

A travers l'étude par fluorescence X et diffraction de rayons X de trois grottes ornées Paléolithiques en rapport avec les questionnements des archéologues, c'est un travail de recherche physico-chimique autant que méthodologique qui est présenté au lecteur. La complexité analytique qu'il y a derrière l'étude *in situ* et non-invasive d'un art rupestre, a guidé notre réflexion sur le développement de procédures de traitement quantitatif des données, adaptées au site étudié (nature des pigments analysés, condition de conservation des œuvres). Cette complexité vient du fait qu'une couche picturale, tracée sur un support rocheux, est discontinue et ne recouvre pas uniformément la roche. Elle est de plus généralement peu épaisse. Pour ces raisons, une forte contribution de la paroi se retrouve dans l'information physico-chimique propre au pigment.

Trois approches différentes ont ainsi été proposées pour approcher la matière picturale des grottes de **Rouffignac** et de **Font-de-Gaume**, situées en Périgord dans le sud-ouest de la France, et de la grotte de **La Garma**, localisée dans la région Cantabrique dans le nord de l'Espagne. L'une consiste en la semi-quantification d'oxydes discriminant le pigment de la paroi, bouclés à cent pourcent, permettant de s'affranchir de paramètres propres aux conditions expériences ; une deuxième est une semi-quantification par rapport à l'élément calcium, de sorte que la contribution de la paroi à travers la couche picturale reste la même d'un point de mesure à l'autre ; la dernière adopte une approche par simulation Monte Carlo afin de séparer clairement les informations de la paroi de celles du pigment. L'application de ces approches quantitatives a permis d'enrichir la connaissance stylistique que les archéologues en avaient, en apportant une vision physico-chimique à l'organisation des œuvres au sein de la grotte et des relations qu'elles entretiennent les unes avec les autres. Ce travail s'ouvre également au milieu karstique lui-même en intégrant à l'étude de l'art pariétal, un travail sur la genèse des faciès des parois. Le but étant d'acquérir le recul nécessaire pour mieux évaluer les interactions entre support et œuvres, et l'évolution des supports ornés, resituées dans leur contexte karstique général.

Mots clés : art pariétal Paléolithique, altération de surface, analyse *in situ* et non-invasive, fluorescence des rayons X, diffraction des rayons X, procédure analytique quantitative.

Development of new quantitative procedures to better understand pigments and wall taphonomy of prehistoric cave art

Abstract:

The present study is a physicochemical research as well as a methodological work, carried out through the study of three Palaeolithic caves by X-ray fluorescence and X-ray diffraction. The analytical complexity behind *in situ* and non-invasive study of rock art, has guided our reflexion about the development of quantitative procedures of data processing, in order to adjust them appropriately to the specificity of the site and its rock art (specific constitution of the analysed pigment and conservation condition of the ornamented wall). This complexity is due to the fact that pigment layers don't cover uniformly the rock surface. Also, the layers are generally very thin. For this reason, in the pigment signal, the proportion of the physicochemical information specific to the substrate is very high.

Three approaches have been tested in the caves of **Rouffignac**, **Font-de-Gaume** and **La Garma** to characterise their Palaeolithic rock art. The two first are located in the Périgord region in the south-west of France, the last one in the Cantabrian region of Spain. One is related to the semi-quantification of oxides which discriminate the pigment from the substrate, allowing to not taking account experimental condition parameters; the second is a semi-quantification related to Ca, in order that the contribution in the concentration of the substrate detected through the paint layer remains the same for each measurement point; the last one is based on a Monte Carlo simulations method to separate distinctly the pigment information to those from the wall. These quantitative approaches enhanced the stylistic knowledge of archaeologists, bringing new physicochemical insights into the organisation of the representations and their relationship with the others inside the cave. Also, this work is concerned by the karstic environment; incorporating a research on wall taphonomy to the pigment study. The aim

is to access to a better appreciation of the pigment-wall interactions and their evolution during time, given their global environmental context.

Keywords: Palaeolithic rock art, wall alterations, *in situ* and non-invasive analysis, X-ray fluorescence, X-ray diffraction, quantitative processing procedure.

