



HAL
open science

Apports méthodologiques à la caractérisation des matières colorantes : application à l'abri orné de Leopard Cave (Erongo, Namibie)

Guilhem Mauran

► **To cite this version:**

Guilhem Mauran. Apports méthodologiques à la caractérisation des matières colorantes : application à l'abri orné de Leopard Cave (Erongo, Namibie). Archéologie et Préhistoire. Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS, 2019. Français. NNT : . tel-03020872

HAL Id: tel-03020872

<https://theses.hal.science/tel-03020872>

Submitted on 24 Nov 2020

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.

MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE



École Doctorale 227

Science de la Nature et de l'Homme : évolution et écologie

Année 2019

N° attribué par la bibliothèque

|||||

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Spécialité : Préhistoire

Présentée et soutenue publiquement par

Guilhem MAURAN

le 13 Novembre 2019

Apports méthodologiques à la caractérisation des matières colorantes : application à l'abri orné de Leopard Cave (Erongo, Namibie)

Sous la direction de :

Monsieur BAHAIN, Jean-Jacques, Professeur, Muséum national d'histoire naturel, Paris

Monsieur LEBON, Matthieu, Maître de conférences, Muséum national d'histoire naturel, Paris

JURY :

Mme REICHE Ina	Directeur de Recherche, IRCP, Paris (075)	Rapporteur
M OOSTERBEEK Luis	Professeur, Instituto Politécnico de Tomar, Portugal	Rapporteur
Mme ROUCHON Véronique	Professeur, Muséum national d'histoire naturelle, Paris (075)	Examineur
Mme CHALMIN Emilie	Maître de conférences, USMB, Chambéry (073)	Examineur
Mme NANKELA Alma	Archéologue, National Heritage Council of Namibia, Namibie	Examineur
M BAHAIN Jean-Jacques	Professeur, Muséum national d'histoire naturelle, Paris (075)	Directeur de thèse
M LEBON Matthieu	Maître de conférences, Muséum national d'histoire naturelle, Paris (075)	Directeur de thèse

*À Deike et Harald Rust,
en souvenir de Toa, Aphrodite et Guilhem,*

*Für Deike und Harald Rust,
in Erinnerung an Toa, Aphrodite und Guilhem*

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire est le fruit de travaux de recherche réalisés sur trois ans avec l'aide et la bienveillance de nombreuses personnes. Toutes ces rencontres m'ont non seulement offert l'opportunité d'étudier le *Later Stone Age* d'Afrique australe et l'art rupestre Namibien mais également offert l'immense privilège de découvrir une nation et un pays qui m'ont coupé le souffle. C'est empreint d'une immense gratitude envers tous ceux que j'ai croisés et avec qui j'ai pu échanger, tant d'un point de vue professionnel que personnel, que je rédige ces quelques lignes.

Pas de thèse, sans le site de Leopard Cave et l'ensemble des sites ornés de la ferme d'Omandumba, je me dois donc de remercier Deike et Haral Rust et leur famille, propriétaires de la ferme d'Omandumba-Ouest pour leur soutien au projet et leur curiosité, autorisant et collaborant aux trois missions de terrain que j'ai eu le plaisir d'effectuer. Mais, bien au-delà de ces aspects pratiques, je leur suis infiniment redevable pour leur soutien indéfectible et l'immense honneur qu'ils m'ont fait en nommant un jeune rhinocéros Guilhem. C'est modestement que je leur dédie ces travaux.

Tout d'abord, je remercie Phillipe Walter, du LAMS et directeur de la chaire POLYRE, pour avoir accepté de financer ce travail doctoral à l'aide des financements de la chaire POLYRE (Sorbonne Université). Je lui suis également reconnaissant pour les échanges que nous avons pu avoir au sujet de ma thèse sur les matières colorantes et leur caractérisation.

Il me faut également remercier Sorbonne Université pour le financement de la thèse et du projet APANAM, porté par Matthieu Lebon. Ce projet a permis de financer une grande partie des analyses physico-chimiques de la thèse. Je souhaite également remercier le Muséum pour le financement du projet LAPRUN ayant permis la réalisation des analyses exploratoires d'ablation laser couplées à la spectrométrie de masse, en collaboration avec la plateforme analytique ALIPP6 du laboratoire de l'Institut des Sciences de la Terre de la ville de Paris (ISTeP-UMR 7193).

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude envers Jean-Jacques Bahain, pour m'avoir toujours accueilli, encadré et écouté pendant ces trois années, en particulier dans les moments difficiles. Ces conseils ont toujours été d'une aide précieuse. Je remercie Matthieu

Lebon d'avoir monté ce projet de thèse, m'avoir offert l'opportunité de travailler à ses côtés dans les meilleures conditions possibles. Nos échanges m'ont toujours poussé à me dépasser et à approfondir ma réflexion.

Je tiens également à remercier Christophe Falguères, directeur de l'unité Histoire Naturelle de l'Homme Préhistorique à mon arrivée en juin 2016, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je suis reconnaissant envers Vincent Lebreton et Magali Delmas, responsables de l'équipe PAYSAGES, biodiversité et environnements : dynamique Spatio-Temporelle (PAST) pour l'accueil et soutien qu'ils m'ont accordé.

Je souhaite également remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger mes travaux.

J'ai eu le plaisir de participer à trois missions archéologiques en Namibie, grâce à la Mission archéologique française en Namibie, financée par le Ministère des Affaires Étrangères et du Développement International. Je tiens, ici, à exprimer ma gratitude la plus sincère à l'ensemble des membres de ces missions. Je garde en mémoire de précieux échanges autour du feu dégustant du « *game* bourguignon » ou un excellent gâteau à l'ananas au milieu du *bush*. En premier lieu, je tiens à remercier David Pleurdeau pour son accueil au sein de l'équipe en Namibie, son soutien, sa prévenance, ses conseils et son dynamisme aussi bien au cours des missions de terrain que lors des analyses en laboratoires, l'obtention des permis d'exportation du matériel archéologique de Leopard Cave, et toute la confiance qu'il a su m'accorder. Grâce à lui, la stratigraphie de Leopard Cave a pris pour moi une autre dimension. Merci également à Alma Nankela du *National Heritage Council of Namibia* pour les échanges et le soutien dont elle a fait part. Ses travaux doctoraux ont également été cruciaux pour la contextualisation de mes travaux de recherche au sein de la Namibie Centrale. Je souhaite également remercier Florent Détroit pour ses constants encouragements, ses exhortations à valoriser au mieux les résultats et son aide précieuse sur la réalisation de différents traitements statistiques. Je remercie également Joséphine Lesur, Louise Le Meillour, Malebogo Mvivi et Iris Guillemard pour les discussions, l'aide et l'ensemble des moments partagés au cours de ma thèse. Je ne saurai oublier Nath' et Alex, hôtes remarquables sans qui cette thèse n'aurait pas abouti.

Impossible de ne pas remercier Océane Lapauze, fournissant un travail important au cours de son mémoire de master sur la diversité des matières colorantes retrouvées à Leopard Cave. J'ai pu m'appuyer sur son travail pour initier mes observations et descriptions du corpus archéologique.

Je remercie José Ugia, pour son accueil sur les plateaux du Musée de l'Homme où j'ai réalisé une grande partie de mes analyses. De la même façon, je tiens à remercier toute l'équipe du plateau de caractérisation des matériaux anciens de l'unité HNHP UMR 7194 : Anta Sow, Xavier Gallet, Simon Puaud, Olivier Tombret et Cécile Chapon-Sao. Je tiens tout particulière-

ment à remercier Simon Puaud pour son aide précieuse pour la réalisation et l'observation des blocs polis de matières colorantes. De même, je remercie Anta Sow pour son aide à la découpe et le broyage des échantillons pour les analyses physico-chimiques invasives. Également un grand merci à Axel Le Doze et Maeva Lafitte pour l'aide fournie pour préparer les standards pastillés et la réalisation de mesures par fluorescence par rayons X. J'exprime également mes remerciements à Cécile Chapon-Sao, pour son suivi des formations CNRS, et l'initiation à la magnétométrie sur échantillons vibrants à l'IPGP en collaboration avec France Gallois. Un grand merci à l'ensemble de l'équipe de l'UMR 7194, au sein de laquelle j'ai eu plaisir à travailler pendant ces trois années.

Je ne saurai oublier Nathalie Charrier-Arrighi et l'équipe de la bibliothèque Yvonne Oddon dont l'aide m'a été précieuse pour ma recherche bibliographique.

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont le fruit de collaborations avec de nombreux autres laboratoires d'analyses, qui ont tous contribué à la bonne conduite de ce projet de recherche. Un grand merci à l'ensemble des équipes qui m'ont ainsi accueilli.

Je tiens à remercier Benoît Caron de l'ISTeP pour son accueil chaleureuse dans son laboratoire, le temps qu'il m'a consacré pour me former à l'analyses par spectrométrie optique et spectrométrie de masse aussi bien en solution que par ablation laser, ainsi qu'aux traitements des données, et son suivi de mes travaux tout au long de ma thèse. Également merci à Benoit Villemant et Giulia pour leur accueil et nos échanges constructifs.

Je remercie également chaleureusement toute l'équipe du CERP-Tautavel (UMR-7194) pour l'accueil qu'ils m'ont fait à chacune de mes visites. Merci en particulier à Thibaud Saos pour sa contribution à la partie diffractométrie et microscopie électronique à balayage. Je remercie vivement Cécric Fontaneil pour le temps qu'il m'a accordé pour m'aider à élaborer une base de données. Un grand merci également à Vincenzo, Christian Perrenoud, Agnès Testu et Sophie Grégoire pour les échanges que nous avons pu avoir. Je remercie également Sylvain Pont de la plateforme analytique du muséum pour sa large contribution à la partie microscopie électronique à balayage.

Je tiens à remercier Thomas Calligaro pour sa très large contribution aux traitements des spectres de fluorescence par rayons X, ainsi que l'ensemble de l'équipe d'AGLAE pour le temps qu'ils m'ont consacré à chacune de mes visites. Un grand merci à Lucile Beck pour m'avoir initié à la PIXE et l'ensemble de nos discussions sur PyMCA, la datation des altérations des peintures, et son muguet salvateur. Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à Stéphanie Leroy, LAPA-IRAMAT, pour ses nombreux conseils et l'aide qu'elle a fourni avec Enrique Vega pour la calibration de la XRF.

Je remercie également l'équipe du laboratoire EDYTEM et son directeur, Jean-Jacques Delannoy; exprimant plus particulièrement toute ma gratitude et mon amitié à Émilie Chalmin, Hélène Salomon, Géraldine Castets et Claire Chanteraud pour les quelques jours passés là-bas et qu'elles ont su rendre enrichissants et agréables. Je souhaite tout particulièrement

exprimer ma profonde gratitude à Hélène Salomon, qui m'a poussé à toujours me dépasser davantage en m'initiant à la pétrographie des matières colorantes et échangeant sur de nombreux concepts, me permettant de sortir d'ores et déjà du simple cadre de la thèse. Je ne saurai oublier Émilie Chalmin dont les critiques constructives de mes publications ont grandement contribué à les améliorer.

Je remercie également l'ensemble des personnes qui m'ont aidé lors de la prospection, en particulier Peter Gariseb, sans qui cette thèse n'aurait pas pu se faire. Je remercie également l'ensemble des équipes du *National Heritage Council of Namibia*, du *National Museum of Namibia* et du *National Geological Survey* pour leur aide dans l'obtention des permis d'exportation des pièces archéologiques et géologiques.

Je tiens à exprimer mes remerciements sincères aux différents chercheurs qui m'ont soutenu, conseillé et encouragé au fil des rencontres, en premier lieu Dominique Grimaud-Hervé, Camille Daujard, Christine Verna, mais également Nadia Cantin, Yannick Lefrais, Rémy Chapoulie, Catherine Ferrier, Manon Castelle, Esther Montalvo-Lopez, Anne Nivart, Loïc Ségalen, Martine Gérard, Eric Goemare, Eric Robert, Peter Breunig, John Kinahan, Guillaume Porraz, Laure Dayet et Sam Challis.

Merci à mes collègues les plus proches, doctorants et jeunes docteurs des différents laboratoires que j'ai pu visiter. Merci à eux pour tous les échanges et les moments de convivialités. En particulier merci à Lou Albessard, Bérénice Allard, Eslem Ben Arrous, Jérémy Duveau, Raphaël Hanon, Loïc Lebreton, Cyrielle Mathias, Isis Mesfin, Hélène Monod, Delphine Vettese et mes compagnons de rédaction Camille Devineau et Emma Maines.

Merci à Léna Bassel, Jessica Delavoipière, Benoit Caron, Hélène Salomon, David Pleurdeau, mes directeurs et mon père pour leur relectures attentives et bienveillantes de mon manuscrit. Enfin, merci à l'ensemble de mes proches pour leur soutien inconditionnelle tout au long de ces trois années.

Table des matières

I	Introduction	1
I. A	« L'art rupestre San du <i>Later Stone Age</i> »	3
I. B	Attributions culturelles de l'art rupestre de l'Afrique australe	4
I. B. 1	Œuvres attribuées aux chasseurs-cueilleurs	4
I. B. 2	Œuvres attribuées aux populations des premiers éleveurs	5
I. B. 3	Œuvres attribuées aux agro-pasteurs de l'âge du fer	6
I. B. 4	Œuvres attribuées aux populations « créolisées »	7
I. C	Les ensembles rupestres du nord-ouest de la Namibie	8
I. D	Contexte archéologique du massif de l'Erongo	11
I. D. 1	Les peintures rupestres de l'Erongo	11
I. D. 2	Les sites archéologiques et lien avec l'art rupestre	12
I. D. 3	Choix du site de Leopard Cave	16
I. E	Problématique et enjeux de l'étude.	17
I. E. 1	Problématique archéologique	17
I. E. 2	Enjeux méthodologiques	18
I. F	Synthèse du contexte de l'étude.	21
II	Etude des matières colorantes	23
II. A	Chaîne évolutive des matières colorantes : conceptualisation	24
II. A. 1	Les pigments préhistoriques	25
II. A. 2	Matières colorantes et pigments : définitions	32
II. A. 3	Chaîne évolutive et cycle de vie des matières colorantes : concepts	34
II. B	Etude des chaînes évolutives des matières colorantes	37
II. B. 1	Stade géologique	37
II. B. 2	Provenance des matières colorantes.	45
II. B. 3	Méthodes analytiques pour caractériser les matières colorantes.	48
II. B. 4	Transformation des matières colorantes	53
II. B. 5	Usage des matières colorantes	59
II. B. 6	Études des pigments de l'art rupestre	64
II. C	Synthèse des études menées sur les matières colorantes.	68

III	Présentation du matériel d'étude et stratégie analytique	71
III. A	Le corpus d'étude	72
III. A. 1	Le site de Leopard Cave : contexte archéologique.	76
III. A. 2	La prospection géologique.	86
III. A. 3	Les gîtes prospectés.	89
III. A. 4	Valorisation du matériel géologique collecté.	96
III. B	Méthodes utilisées et stratégie analytique.	96
III. B. 1	Considérations préliminaires	96
III. B. 2	Premières observations et sélection des échantillons	97
III. B. 3	Méthodes employées	106
III. B. 4	Définition de la stratégie analytique utilisée dans ce travail.	115
III. C	Synthèse du matériel et des méthodes de l'étude	117
IV	Résultats et considérations méthodologiques	119
IV. A	Développement d'analyse pXRF semi-quantitative	120
IV. A. 1	Protocole de quantification par la méthode des paramètres fondamentaux	121
IV. A. 2	Étalonnage de la XRF quantitative	123
IV. B	Analyses élémentaires et variabilités intra- et inter-sources	139
IV. B. 1	Comparaison des performances analytiques	140
IV. B. 2	Influence des méthodes analytiques sur les variabilités inter- et intrazones orogènes	144
IV. C	Synthèse des résultats méthodologiques	154
V	Analyses des matières premières colorantes géologiques	155
V. A	Examen macroscopique	157
V. B	Sections polies : pétrographie et MEB-EDXS	157
V. B. 1	Échantillons massifs	158
V. B. 2	Grès	164
V. B. 3	Brèches	166
V. B. 4	Marnes et argilites.	167
V. B. 5	Synthèse pétrographique	167
V. C	Analyses minéralogiques	170
V. C. 1	Analyses DRX sur poudre	170
V. C. 2	Identification des minéraux traces par MEB-EDXS	171
V. D	Analyses élémentaires.	176
V. E	Synthèse des analyses des matières colorantes géologiques.	199

VI	Analyses des matières colorantes de Leopard Cave	201
VI. A	Les blocs et fragments de matières colorantes	202
VI. A. 1	Aspects généraux : dimensions, masses et teintes.	203
VI. A. 2	Nature des matières premières	205
VI. A. 3	Distribution des matières premières de Leopard Cave	212
VI. A. 4	Évolution et transformations des blocs et fragments	215
VI. A. 5	Provenance des matières colorantes.	221
VI. B	Les résidus rouges sur artefacts	227
VI. B. 1	Les outils de transformation des matières colorantes	227
VI. B. 2	Éléments de parures	234
VI. C	Distributions spatiale et stratigraphique des restes archéologiques	240
VI. C. 1	Distribution stratigraphique	240
VI. C. 2	Distribution spatiale	241
VI. D	Mise en relation des différents vestiges	244
VI. D. 1	Comparaison des ratios au fer en tungstène et bismuth.	244
VI. D. 2	Comparaison des ratios au fer en tungstène et arsenic.	246
VI. D. 3	Synthèse des comparaisons des ratios au fer en tungstène, bismuth et arsenic.	246
VI. E	Synthèse des analyses des matières colorantes de Leopard Cave	248
VII	Analyses des pigments de l'art rupestre de l'Erongo	249
VII. A	Les analyses pXRF <i>in situ</i>	250
VII. B	Analyses de micro-prélèvements	281
VII. B. 1	Les altérations	282
VII. B. 2	Pigments utilisés pour les peintures de Leopard Cave	284
VII. C	Synthèse des analyses des pigments des peintures	291
VII. D	Perspectives méthodologiques : LA-ICP-MS	292
VII. D. 1	Conditions des analyses et traitement des données	292
VII. D. 2	Comparaison avec les données des analyses en solution	301
VII. D. 3	Perspectives et discussion	302
VII. D. 4	Synthèse des analyses LA-ICP-MS	304
VIII	Conclusions et perspectives	305
VIII. A	Vers une méthodologie commune	306
VIII. A. 1	La pXRF : outils de pré-sélection des échantillons	306
VIII. A. 2	La méthode de comparaison de nos données élémentaires.	307
VIII. A. 3	De la LIBS et du Mössbauer	308
VIII. A. 4	Conservation et échantillonnage.	309

VIII. B	Chaîne évolutive des matières colorantes retrouvées à Leopard Cave	310
VIII. B. 1	Choix techno-culturels, collecte et stratégie d’approvisionnement	310
VIII. B. 2	Transformations anthropiques des matières colorantes	311
VIII. B. 3	Usages des matières colorantes.	312
VIII. B. 4	Contexte chrono-culturel	314
VIII. C	Taphonomie des matières colorantes	315
VIII. C. 1	Processus taphonomiques au sein des couches archéologiques	315
VIII. C. 2	Taphonomie des parois	316
VIII. D	Conclusion générale.	317
	Table des figures	321
	Table des tableaux	328
	Bibliographie	331
	Annexes	375
A. 1	Spectrométrie par fluorescence de rayons X : principes	375
A. 2	Fiches descriptives des sites et échantillons	382
A. 3	Illustration macroscopique des familles pétrographiques	385
A. 4	Expérimentations sur les modes de transformations	386

Chapitre I

Introduction

*Dans ce pays lointain où //Kabbo vivait autrefois,
les sorciers, en dansant, tombaient parfois en transes.
Ils voulaient vous faire croire qu'ils n'étaient plus des hommes;
ainsi nos sorciers se changeaient en oiseaux
et nous pensions vraiment qu'ils étaient des oiseaux.
Là où vivait //Kabbo, très loin, plus loin encore,
quand un sorcier voulait nous tuer, il arrivait
qu'il se changeât en chacal, méchamment.
Et pour nous, les sorciers étaient vraiment chacals.
Là-bas où nous vivions, c'était vraiment possible.
Nous vivions alors dans un monde d'hommes devenus oiseaux.*

([Longuenesse et Watson, 2000](#), p.31)

Identifier un objet, un territoire, un corps, ou même un concept est l'une des fonctions primordiales du langage. Ce rôle est également réalisé par les modes d'expression de l'art corporel et de l'art rupestre. Pour Leroi-Gourhan, ce dernier correspond à diverses expressions humaines réalisées sur des supports fixes (Leroi-Gourhan, 1984). Les représentations artistiques pariétales font usage de symboles, signes porteurs d'un sens différents de celui du corps sur lequel ce signe est représenté (Godelier, 2015). C'est pourquoi, l'art rupestre préhistorique est considéré comme un témoignage ou un vestige de comportements symboliques de nos ancêtres, parfois attribué à une certaine modernité des populations humaines (Henshilwood *et al.*, 2018).

Les représentations, gravées ou peintes, sont nombreuses en Afrique australe, région délimitée par les océans Indien et Atlantique et les fleuves du Zambèze et du Kunene (Figure I.1). Dans cette région, qui regroupe la Namibie, l'Afrique du Sud, l'Eswatini, le Lesotho, le Botswana, la Zambie et le sud du Mozambique, l'art rupestre est traditionnellement attribué aux populations de chasseur-cueilleurs San du *Later Stone Age* (LSA - Coulson et Campbell, 2001 ; Mitchell et Mitchell, 2002).

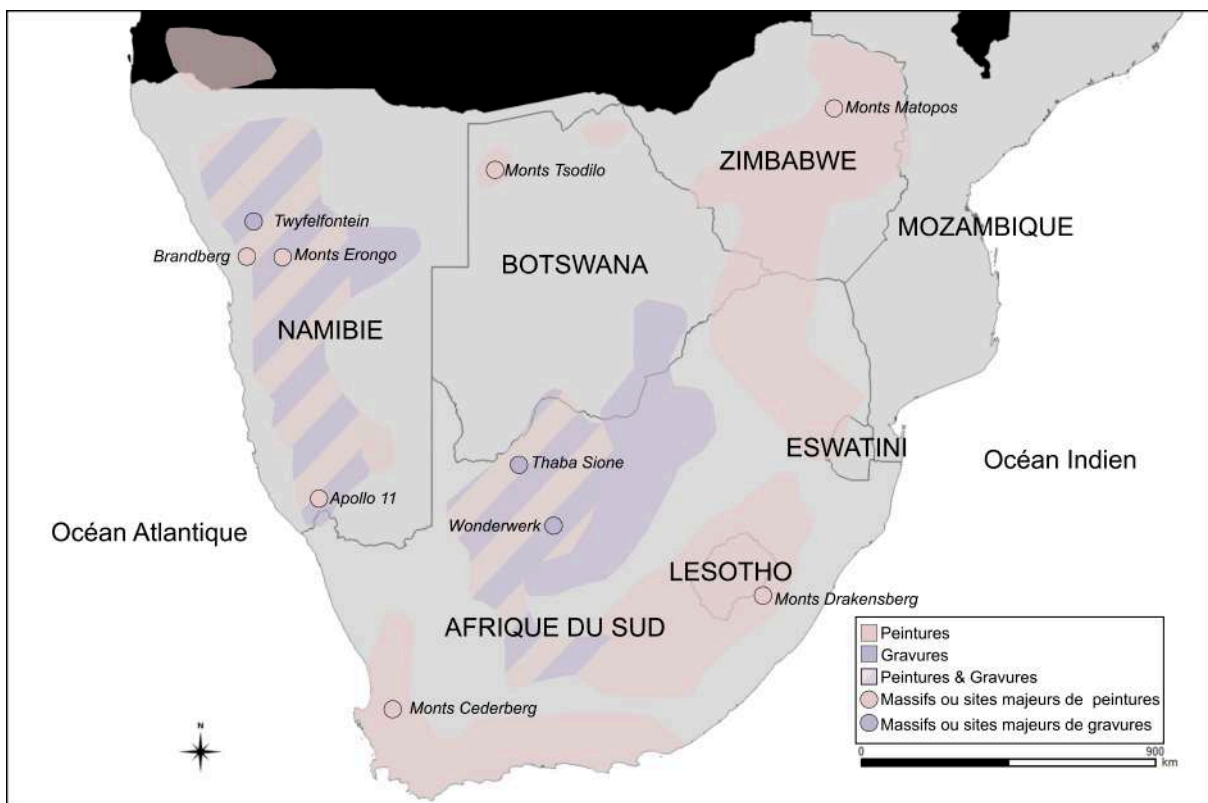


FIGURE I.1 – Les grands ensembles rupestres de l'Afrique australe, d'après (Lenssen-Erz et Erz, 2000, p.10).

Néanmoins, les représentations rupestres de cet ensemble régional n'ont pas toutes été réalisées par les chasseurs-cueilleurs du LSA, mais par des populations plus récentes. Bien que des études se concentrent sur l'attribution de l'art rupestre d'Afrique australe, peu s'intéressent au contexte archéologique des sites ornés. Beaucoup d'interrogations demeurent

donc quant aux pratiques et au contexte chronologique liés à leur réalisation. La caractérisation des pigments de ces peintures et leur comparaison avec les matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques des sites ornés a été sous-étudiée, alors même qu'elle peut s'avérer cruciale pour comprendre les pratiques des différentes phases de réalisation des peintures rupestres.

I. A « L'art rupestre San du *Later Stone Age* »

Au début du XXe siècle, dans le but de systématiser l'archéologie d'Afrique australe, Goodwin et Lowe décomposèrent la préhistoire africaine en trois périodes : l'*Earlier Stone Age* (ESA), le *Middle Stone Age* (MSA) et le *Later Stone Age* (LSA – Goodwin et Lowe, 1929). Dans le choix même des termes, ces auteurs insistaient sur le caractère relatif de la chronologie qu'ils avaient établi, en préférant les termes de *Earlier* et *Later* à ceux de *Early* et *Late*. Ils définirent alors l'ESA par la présence d'industries lithiques à larges bifaces et hachereaux, le MSA par la présence de nucléus indiquant la production d'industries triangulaires régulières ou à bords parallèles. Pour le LSA, bien qu'ils mentionnèrent la présence d'outils microlithiques comme typiques de cette période, ils insistèrent sur l'association de cette période à la culture San et l'art rupestre (Deacon et Deacon, 1999, p.6). Le LSA correspond alors à la période charnière entre le MSA et les périodes historiques qui virent l'arrivée des populations d'agro-pasteurs de l'âge du fer et plus tardivement des colons européens. Cette classification, bien que sommaire, permit de fixer un cadre général aux études archéologiques. Toutefois, la définition du LSA posa rapidement des problèmes d'attribution entre MSA et LSA pour certains assemblages. En effet, selon le critère relevant de la technologie lithique, qui a été élargi à l'ensemble de l'Afrique, un assemblage peut être attribué au LSA par la présence d'industries microlithiques, ou par l'absence de pointes caractéristiques du MSA. Ceci a abouti à de nombreux débats pour certains assemblages tels que ceux de Matupi Cave (Mont Hoyoy, République Démocratique du Congo) ou Rose Cotage Cave (KwaZulu-Natal, Afrique du Sud) - (Van Noten, 1977 ; Wadley et Harper, 1989).

Selon Goodwin et Lowe (1929), les cultures du LSA se définissent principalement par leur ressemblance avec les assemblages historiques des chasseurs-cueilleurs San. Selon ce critère, les cultures du LSA se caractérisent par des outils microlithiques emmanchés, des arcs, des pointes de flèches, des os polis, des perles en coquille d'œuf d'autruche et coquillage (Deacon et Deacon, 1999 ; Villa *et al.*, 2012). Les découvertes de Villa *et al.* (2012) à Border Cave (Afrique du Sud, KwaZulu-Natal) poussent ces auteurs à considérer la présence de culture LSA sur ce site il y a environ 43 000 ans. À ce jour, cet âge, correspondant à une transition technique vers le LSA dans la région du KwaZulu-Natal, semble faire consensus malgré les débats existants sur la définition du LSA et du MSA. Toutefois, l'émergence des cultures LSA est asynchrone en Afrique australe. Ainsi, dans d'autres parties de cette région, les cultures MSA ont pu perdurer bien après cet âge de 43 000 ans BP, ne permettant pas de fixer des ja-

lons temporels pour la définition du LSA dans cet ensemble régional.

Paradoxalement, l'association de l'art rupestre avec la période du LSA, association ne reposant que sur des témoignages ethno-historiques indirectes de réalisation de peintures par certains San d'Afrique australe, a mené à ne pas étudier les matières colorantes minérales, c'est-à-dire les matières pouvant transmettre leur teinte à d'autres, retrouvées dans les niveaux attribués aux cultures de cette période. Ainsi, de manière générale, les fouilles archéologiques de tels niveaux du LSA ne font mention que de la présence de matières colorantes, sans que pour autant des études n'aient été menées sur ces matières premières (Avery *et al.*, 1997 ; Bousman, 2005 ; Jerardino et Yates, 1996 ; Mazel, 1986a,b, 1988a,b ; Orton *et al.*, 2008 ; Parkington et Poggenpoel, 1971 ; Richter, 1991 ; Schrire et Deacon, 1989 ; Wadley, 1992 ; Wendt, 1972). Le lien entre ces matières premières et les pigments des peintures demeure à chaque fois incertain.

En outre, les inventaires de l'art rupestre d'Afrique australe ont identifié l'existence de peintures rupestres, dont les techniques de réalisation et les thèmes les rapprochent des peintures rupestres réalisées par des populations arrivées plus récemment en Afrique australe que celles des chasseurs-cueilleurs du LSA (Eastwood et Smith, 2005 ; Manhire *et al.*, 1986 ; Ouzman *et al.*, 2005 ; Rudner et Rudner, 1959 ; Smith *et al.*, 2004).

I. B Attributions culturelles de l'art rupestre de l'Afrique australe

L'art rupestre, dans son sens large et donc incluant l'art mobilier, est attesté en Afrique australe depuis plus de 30 000 ans suite à la découverte de plaquettes ornées dans des niveaux datés de cet âge sur le site LSA d'Apollo 11 Cave (Namibie, Keetmanshoop - Wendt, 1976). Les témoignages ethno-historiques confirment sa persistance jusqu'au début du XX^{ème} siècle dans certaines parties de l'Afrique australe, notamment dans le sud de la Namibie (Bleek et Lloyd, 1911 ; Rudner et Rudner, 1959). À ce jour, les travaux portant sur l'inventaire et l'interprétation des représentations rupestres de cette partie du continent africain permettent d'identifier quatre grands groupes culturels distincts à l'origine de ces représentations : les populations de chasseurs-cueilleurs, les populations des premiers éleveurs, les agro-pasteurs de l'âge du fer et les populations « créolisées » (Challis, 2012, 2016 ; Eastwood et Smith, 2005 ; Forssman et Gutteridge, 2012 ; Manhire *et al.*, 1986 ; Nankela, 2017 ; Ouzman *et al.*, 2005 ; Rudner et Rudner, 1959 ; Smith *et al.*, 2004).

I. B. 1 Œuvres attribuées aux chasseurs-cueilleurs

L'art rupestre d'Afrique australe est traditionnellement rattaché aux groupes chasseurs-cueilleurs d'Afrique australe, usuellement désignés sous le terme « *San* ». Ces populations sont considérées comme les populations ancestrales d'Afrique, ayant tout du moins comme

celles ayant occupée cette région depuis l'émergence des cultures du LSA, il y a plus de 20 000 ans (Villa *et al.*, 2012).

Les représentations rupestres qui leur sont attribuées sont les plus répandues en Namibie et Afrique du Sud. Elles regroupent des peintures et des gravures naturalistes et sont rattachés à des activités chamaniques de différentes communautés pouvant entre autres chercher à répondre à des besoins de pluie ou de guérison (Dowson, 1994 ; Lewis-Williams, 1972, 1974, 1975, 1981).

Les peintures semblent avoir été réalisées à l'aide de pinceaux fins, c'est pourquoi elles sont parfois désignées par l'expression « peintures à traits fins ». Elles regroupent des monochromes, le plus souvent rouges, et des figures polychromes pouvant ou non présenter des ombrages (Figures I.2 et I.3).

I. B. 2 Œuvres attribuées aux populations des premiers éleveurs

Les divers travaux d'inventaire des peintures rupestres réalisés en Afrique australe ont permis de mettre en évidence l'existence de représentations figurant des moutons accompagnés de figures anthropomorphes (Figure I.2), qui ont été attribuées à des populations de chasseurs-cueilleurs en Afrique du Sud mais aussi dans les vallées du Tsisab et d'Hungorob dans le massif du Brandberg (Erongo, Namibie) - (Eastwood et Smith, 2005 ; Johnson, 1957 ; Manhire *et al.*, 1986 ; Rudner et Rudner, 1959). Les données archéologiques, soutenant l'introduction du mouton par des populations pastorales il y a environ 2000 ans (Cooke, 1965 ; Pleurdeau *et al.*, 2012), et la figuration de ces animaux interrogent quant aux possibles interactions entre populations de chasseurs-cueilleurs et populations pastorales des premiers éleveurs.

Dans la région du Limpopo (Afrique du Sud), des peintures rupestres réalisées aux doigts avec des pigments semblant présenter des consistances différentes de ceux utilisés pour des représentations attribuées aux chasseurs-cueilleurs ont été identifiées (Eastwood et Smith, 2005). Les figurations de cet ensemble pictural sont majoritairement géométriques : des points, des lignes, des cercles et des empreintes. Ces représentations, qu'il est possible de dater relativement par leur superposition avec d'autres peintures rupestres, ne présentent aucune similitude avec d'autres peintures antérieures d'Afrique australe, mais elles semblent présenter des liens avec les traditions rupestres d'Afrique centrale au nord du Zambèze. Cela a poussé plusieurs chercheurs à les considérer comme des réalisations de populations pastorales venues de ces régions (Eastwood et Smith, 2005 ; Smith *et al.*, 2004). Pour eux, cette tradition rupestre se serait par la suite diffusée du Limpopo jusqu'au sud de la Namibie en influençant en même temps l'art rupestre des chasseurs-cueilleurs.

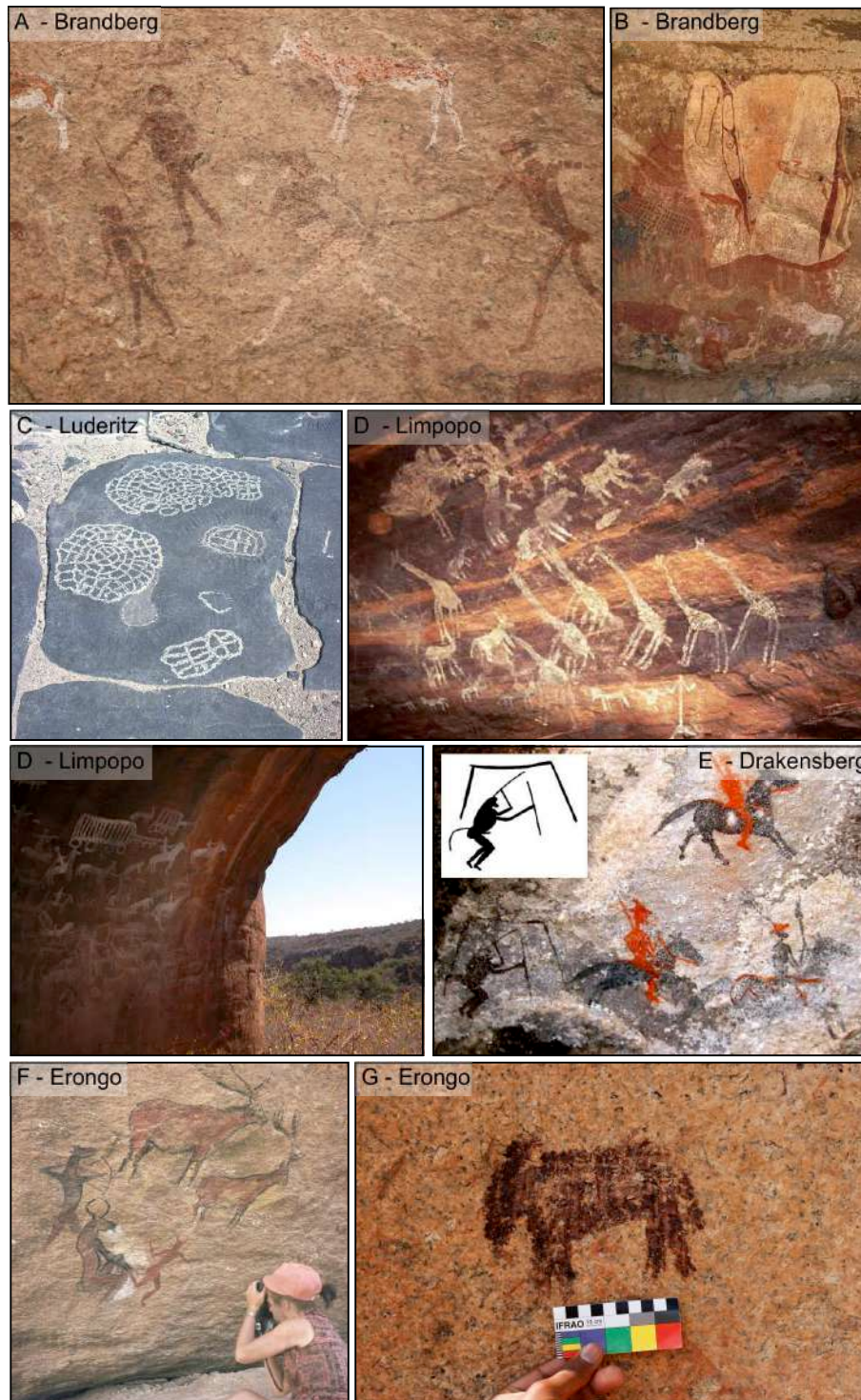


FIGURE I.2 – Exemples de peintures et gravures rupestres attribuées à des cultures différentes; A -B : Peintures attribuées à des chasseurs-cueilleurs du LSA (Scherz, 2015); C-D : Attribution aux populations agro-pastorales de l'âge du fer (Nankela, 2017 ; Scherz, 2015); E : Attribution aux AmaTola, population créolisée (Challis, 2016); F-G : Peintures de populations San actuelles ne pratiquant initialement plus d'art rupestre (Scherz, 2015 et Matthieu Lebon).

I. B. 3 Œuvres attribuées aux agro-pasteurs de l'âge du fer

Il y a environ 1500 ans, des groupes d'agro-pasteurs Bantu ont migré du nord du Zambèze vers l'Afrique australe. Leur présence en Afrique australe est identifiée par la découverte de

sites livrant des restes d'ovins, de poteries et d'industries en fer (Denbow, 1990 ; Kessy, 2013). Les témoignages ethno-historiques et les études menées sur l'art rupestre d'Afrique australe ont permis d'affirmer que les populations agro-pastorales de l'âge du fer ont elles-aussi réalisé des gravures et peintures rupestres (Figure I.2 - Coulson et Campbell, 2001 ; Eastwood et Smith, 2005 ; Kessy, 2013). D'après ces témoignages, certaines de ces représentations sont à relier avec des rites d'initiation (Le Quellec, 2004 ; Rudner, 1983). Elles se concentrent majoritairement dans la province du Limpopo (Afrique du Sud), mais elles sont retrouvées jusque dans le sud de la Namibie, au niveau des monts Huns dans le Fish River Canyon (Keetmanshoop) - (Eastwood et Smith, 2005 ; Nankela, 2017)

Les peintures rupestres attribuées à ces populations correspondent essentiellement à des représentations monochromes blanches ou rouges (Eastwood et Smith, 2005 ; Kessy, 2013). L'application de la peinture apparaît plus grossière que pour les peintures des populations précédemment citées, des coulures et des éclats de peinture étant souvent observés à proximité des diverses représentations.

I. B. 4 Œuvres attribuées aux populations « créolisées »

À chaque arrivée de nouvelles populations, des interactions se sont créées entre celles-ci et les groupes occupant préalablement la zone. Ces interactions ont permis la diffusion de techniques et de concepts nouveaux. Ce fut notamment le cas lors de l'arrivée et de l'expansion territoriale des colons Européens au cours du XIXe siècle. Des groupes dits « créolisées » se sont alors formés (Challis, 2012, 2016 ; Ouzman *et al.*, 2005). Ces communautés se sont formées par agrégation d'individus provenant de diverses cultures locales. Elles ont alors définies leur propre identité culturelle en opposition avec celle des colons européens, mettant en valeur certains traits culturels propres aux populations locales. C'est ainsi, qu'un art rupestre des populations « créolisées » semble s'être développé (Challis, 2016). Proche de celui des populations de chasseurs-cueilleurs du LSA, cet art paraît avoir servi de facteur identitaire de ces populations (Challis, 2016 ; Ouzman *et al.*, 2005) qui semblent avoir émergé dans diverses régions d'Afrique australe. Leur existence est avérée par les témoignages historiques et l'évolution des représentations des peintures rupestres aussi bien dans le Drakensberg (Afrique du Sud) pour les AmaTola (Figure I.2 -Challis, 2016) que au Botswana et dans le sud de la Namibie pour les Korana (Ouzman *et al.*, 2005).

À la lumière de ces études, il apparaît donc essentiel de ne pas considérer l'art rupestre d'Afrique australe comme le fruit des seules populations des chasseurs-cueilleurs du LSA. Au sein de chaque ensemble régional, il convient donc de s'interroger quant à l'attribution culturelle des représentations rupestres.

I. C Les ensembles rupestres du nord-ouest de la Namibie

Le nord-ouest de la Namibie est une des régions d'Afrique australe les plus riches en représentations rupestres, avec plus de 60 000 figures répertoriées et réparties au sein d'environ 1 200 sites ornés (Nankela, 2015, 2017). Deux traditions techniques principales, gravures et peintures, se retrouvent au sein de cet ensemble géographique (Figure I.1). Leur répartition spatiale semble principalement guidée par la nature géologique du support : les gravures se localisent essentiellement sur des supports de type basaltique ou grésique et les peintures majoritairement sur les supports granitiques trop durs pour être gravés (Breuil *et al.*, 1960 ; Breunig, 2003 ; Kinahan, 1990, 2000, 2010 ; Lenssen-Erz, 1996, 2007 ; Lenssen-Erz et Vogelsang, 2005 ; Pager *et al.*, 1989 ; Richter, 1988, 1995, 2002 ; Richter et Vogelsang, 2008 ; Scherz, 1970a). Les sites ornés sont répartis au sein de quatre grands massifs d'art rupestre : Twyfelfontein, le Brandberg, le Spitzkoppe et l'Erongo (Lenssen-Erz, 2007 ; Nankela, 2015, 2017 ; Pager *et al.*, 1989 ; Scherz, 1970a). Malgré les distances et les contraintes géographiques qui séparent ces massifs, les ensembles picturaux présentent de grandes similitudes dans les thèmes et les techniques de réalisation des représentations rupestres (Figure I.3).

Twyfelfontein - /Ui-//aes Le site de Twyfelfontein, ou /Ui-//aes en Damara, est le massif rupestre le plus au nord de la région nord-ouest de la Namibie. Il correspond à la plus importante concentration de gravures d'Afrique australe connue avec plus de 2 000 représentations enregistrées à ce jour, toutes réalisées sur un grès dur à grains de quartz grossiers (Kinahan, 2010). Bien que la très vaste majorité de ces figurations soient des gravures, quelques peintures sont également visibles (Figure I.3). D'après les techniques de réalisation, et la morphologie des représentations, elles sont attribuées aux chasseurs-cueilleurs des derniers 5 000 ans (Kinahan, 2010 ; Richter, 2002). Depuis 2007, le site est classé au patrimoine mondial de l'UNESCO comme vestiges de l'art rupestre des populations de chasseurs-cueilleurs d'Afrique australe.

Brandberg - Dâures Le massif du Brandberg, également nommé monts Dâures et situé à 80 km des côtes atlantiques, est le massif le plus haut de Namibie, culminant à plus de 2000 m. Il est situé dans une zone d'interface entre désert et savane. Tout comme le Spitzkoppe et l'Erongo, le Brandberg fait partie des ensembles d'intrusions magmatiques (Blümel *et al.*, 1979). Le Brandberg est un massif granitique relativement difficile d'accès de par son relief escarpé. Pour pénétrer au cœur du massif, il est nécessaire d'emprunter l'une des vallées creusées par les cours d'eau, la plus accessible étant la vallée du Tsisab au nord-est du massif.

Le massif est principalement connu pour les nombreuses peintures rupestres, plus de 50 000, qu'il abrite (Breuil, 1955 ; Lenssen-Erz, 2007 ; Pager *et al.*, 1989). La plus célèbre de Namibie, la « Dame blanche » se trouve dans la vallée du Tsisab (Figure I.3). Identifiée initialement

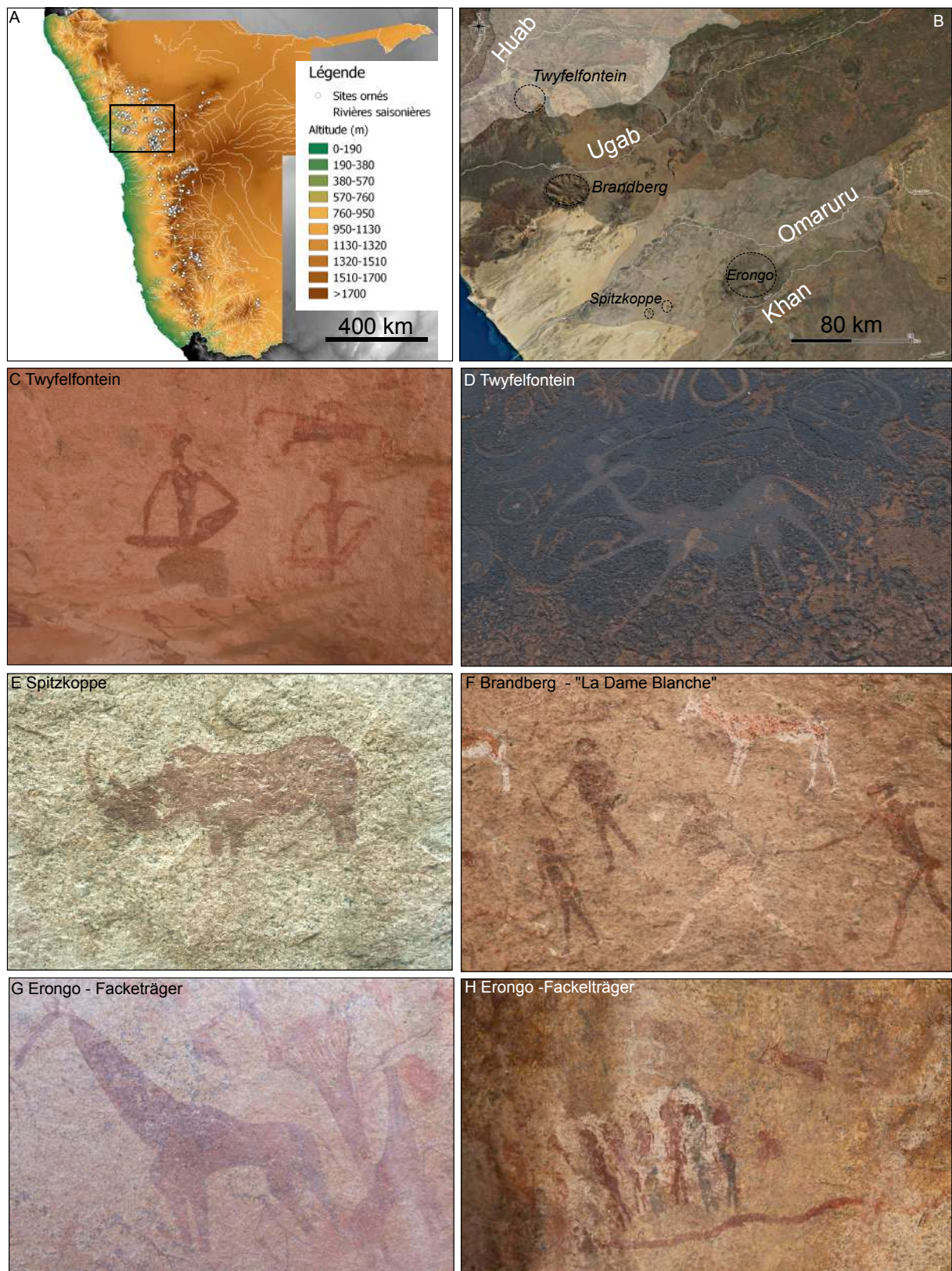


FIGURE I.3 – Les ensembles rupestres du nord-ouest de la Namibie ; A : Distribution des sites rupestres en Namibie et localisation de la région du nord-ouest de la Namibie ; B : Localisation des grands ensembles rupestres du nord-ouest de la Namibie dans les bassins versants de la région ; C-F : Exemples de représentations rupestres des différents massifs.

par Breuil (1955) comme une figure féminine d'origine méditerranéenne, elle a fait l'objet de nombreux débats euro-centrés sur la soi-disante supériorité des populations européennes sur les populations africaines (Le Quellec, 2010). Il est désormais reconnu que cette figure de la « Dame blanche » représente un homme couvert de peintures et d'éléments de parures. L'art rupestre du Brandberg a été très largement répertorié, il est attribué aux populations chasseurs-cueilleurs ayant occupé la région de 6000 à 2000 ans BP. De nombreuses fouilles archéologiques ont été réalisées dans le massif. Le site de *Riesenhöhle*, aussi appelé Amis 10, dans la vallée du Tsisab a notamment permis de déterminer un âge minimum de réalisation des peintures rupestres de ce site autour de 3000 BP grâce à la datation d'un charbon retrouvé dans une même couche archéologique qu'une écaille ornée desquamée de la paroi située en aplomb (Breunig, 1985, 2003). Les fouilles archéologiques réalisées dans le massif ont également permis d'établir une chronologie relativement continue d'occupation du massif au cours des derniers 6000 ans (Pager *et al.*, 1989).

Spitzkoppe Le Spitzkopje est un massif rupestre composé de deux corps granitiques le *Klein Spitzkoppe* et le *Gross Spitzkoppe*, situés à 30 kilomètres à l'ouest des monts Erongo. Bien que relativement de petites tailles, ces corps granitiques accueillent 37 sites d'art rupestre (Breuil, 1975 ; Kinahan, 1990), l'art correspondant essentiellement à des peintures à « traits fins » attribuées à des populations de chasseurs-cueilleurs. Toutefois, certaines peintures de bovins témoignent d'un lien entre certains des artistes et des populations agro-pastorales de l'âge du fer (Kinahan, 1990).

Un sondage archéologique réalisé sur l'un des sites ornés de cette région, *Bushman Paradise*, a permis de mettre en évidence des phases successives d'occupation par des chasseurs-cueilleurs, puis des agro-pasteurs et plus récemment des colons allemands (Kinahan, 1990).

Erongo Le massif de l'Erongo, localisés dans la région éponyme de l'Erongo, sont un massif granitique d'un diamètre de 35 km (Blümel *et al.*, 1979 ; Pirajno, 1990). Ce massif est composé d'un escarpement circulaire entourant des plaines situées à une altitude de plus de 1 000 m. L'origine de ce massif est à relier à une activité volcanique régionale intervenues lors du démantèlement du super-continent Gondwana il y a environ 132 millions d'années (Blümel *et al.*, 1979 ; Pirajno, 1990). Basaltes et granites, vestiges de cette activité volcanique, constituent les roches principales de ce massif.

Ces deux types de roches ont été utilisés comme supports des différentes traditions techniques de l'art rupestre : gravures pour les basaltes et peintures pour le granite. Le massif est donc riche de très nombreux sites ornés, comme en témoignent les inventaires qui y ont été réalisés (Breuil *et al.*, 1960 ; Nankela, 2017 ; Scherz, 1970a). Toutefois, l'art rupestre y demeure très largement sous étudié et de nouveaux sites sont encore découverts chaque année (Harald Rüst, communication personnelle). Ce massif présente pourtant plusieurs sites en apparence propice pour fournir un contexte archéologique à l'art rupestre de la région.

I. D Contexte archéologique du massif de l'Erongo

Les massifs de l'Erongo représentent un paysage et un écosystème unique ayant permis à diverses populations d'y vivre depuis plusieurs milliers d'années. De nombreux sites d'art rupestre ainsi que quelques sites archéologiques témoignent en partie de ces occupations antérieures (Figure I.4 - Breuil *et al.*, 1960 ; Clark et Walton, 1962 ; Nankela, 2017 ; Richter, 1991 ; Sandelowsky et Viereck, 1969 ; Scherz, 1970a ; Vins Vallverdu *et al.*, 1979 ; Wendt, 1972).

I. D. 1 Les peintures rupestres de l'Erongo

Mentionnées par Frobenius (1928), les peintures rupestres des monts Erongo n'ont été inventoriées et étudiées qu'à partir des découvertes de l'abbé Breuil au lendemain de la seconde guerre mondiale sur les fermes d'Omandumba et d'Anibib au nord ouest du massif et la ferme d'Ameib au sud de celui-ci (Breuil, 1955 ; Breuil *et al.*, 1960). Breuil y découvrit alors de nombreux sites ornés de peintures monochromes ou bichromes à traits fins dont les teintes sont essentiellement rouges, blanches ou noires. Au cours de ces expéditions, l'abbé Breuil identifie les grands sites ornés de la région : *Fackelträger* sur la ferme d'Omandumba, *Rain Cloud* sur la ferme d'Anibib, *Stripped Girafe* et *Philip's Cave* sur la ferme d'Ameib. Par la suite, les travaux d'inventaire des peintures et gravures rupestres de Namibie vinrent compléter la connaissance des sites du massif de l'Erongo (Scherz, 1970a,b). Après ces travaux, quelques expéditions furent menées dans la région et permirent parfois de découvrir de nouveaux sites ornés, mais leurs publications demeurent rares (Vins Vallverdu *et al.*, 1979).

Plus récemment, les travaux réalisés par Nankela (2017) sur les fermes d'Omandumba et d'Anibib dans le nord du massif de l'Erongo ont permis d'enregistrer de nouveaux sites et d'analyser leur répartition spatiale. Appliquant les méthodes développées par Lenssen-Erz (1996) dans le massif du Brandberg, Nankela (2017) analyse l'inventaire des sites et panneaux ornés, étudie leur emplacement dans leur environnement et définit des groupes de sites ornés aux fonctions différentes.

Lors de ses expéditions, l'abbé Breuil fouilla le site de *Phillips Cave* (Breuil, 1955). Les âges radiocarbones qu'il y fit établir correspondent aux toutes premières dates radiocarbones de l'ensemble de la Namibie. Il adressa alors un lien direct entre les niveaux archéologiques datés et les peintures recouvrant les murs de l'abri. Martin et Mason (1954) reprirent ensuite les fouilles et découvrirent des matières colorantes dans les niveaux archéologiques. Ils réfutèrent toutefois le lien effectué par l'abbé Breuil en citant notamment le cas d'Altamira, où les niveaux archéologiques ne sont pas en lien direct avec les peintures de la grotte. Depuis aucune étude n'a été réalisée sur ces matières colorantes, ce qui ne permet pas de conclure quand à l'existence d'une relation entre les matières colorantes et les peintures de ce site.

a) Phases d'occupation de l'Erongo

Les fouilles archéologiques ont mis en évidence l'existence de plusieurs phases d'occupation, présentées ici intégrées aux phases définies à partir des données archéologiques récoltées au sein de la Namibie Centrale (Figure I.5).

Earlier Stone Age À ce jour, aucun vestige ne témoigne de phases d'occupation humaines au cours de l'ESA dans le massif de l'Erongo, pas plus d'ailleurs que dans le Brandberg.

Middle Stone Age Plusieurs sites du massif de l'Erongo ont délivré des assemblages attribués à des cultures MSA : Fackelträger, Etemba 14, Davib-Ost Shelter et Cymot Shelter (Richter, 1991 ; Sandelowsky et Viereck, 1969 ; Schmidt, 2011 ; Wendt, 1972).

Les assemblages MSA de ces sites, retrouvés sous des niveaux corrélés à des occupations LSA, de ces sites sont principalement composés d'industries lithiques taillées comprenant des pointes pseudo-Levallois, des lames, *etc...* Ces industries dont l'âge est estimé entre 400 000 et 10 000 ans correspondent aux vestiges culturels liés aux populations contemporaines de l'émergence de l'espèce *Homo sapiens*, qui est en Afrique australe associée avec le développement d'innovations technologiques et le développement des premiers comportements symboliques (Henshilwood, 2002).

Later Stone Age Le *Later Stone Age* est la période la mieux documentée dans la région du massif de l'Erongo (Clark et Walton, 1962 ; Martin et Mason, 1954 ; Pleurdeau *et al.*, 2012 ; Richter, 1991 ; Sandelowsky et Viereck, 1969 ; Wendt, 1972). Complétés par les données issues des fouilles archéologiques du Brandberg, ils ont permis à Richter (1991) de définir cinq grandes phases dans le LSA de Namibie (Figure I.5).

Phase A : 10 000 - 7 000 BP La phase la plus ancienne du LSA, entre 10 000 et 7 000 BP, est présente dans le massif de l'Erongo, cette phase est présente sur le seul site de Cymot Shelter (Richter, 1991 ; Sandelowsky et Viereck, 1969). Tout comme sur les autres sites de cette période identifiés dans le Brandberg et à Twyfelfontein, l'assemblage de Cymot Shelter est peu riche et dominé par les industries microlithiques, en association avec des pointes bifaciales et des perles en coquille d'œuf d'autruche. Richter (1991) attribue ces vestiges à des populations de chasseurs-cueilleurs de faible intensité populationnelle.

Phase B : 7 000 - 5 500 BP La seconde phase, entre 7 000 et 5 500 BP, n'est également présente dans l'Erongo que sur le seul site de Cymot Shelter (Richter, 1991 ; Sandelowsky et Viereck, 1969). Les assemblages attribués à cette phase sont similaires à ceux de la phase A auxquels s'ajoutent des racloirs, des pilons et des pointes en os. Elle semble être marquée par la migration des populations à industries microlithiques des plaines du Namib vers les massifs montagneux tels que le Brandberg, en réponse à un assèchement climatique (Richter, 1991).

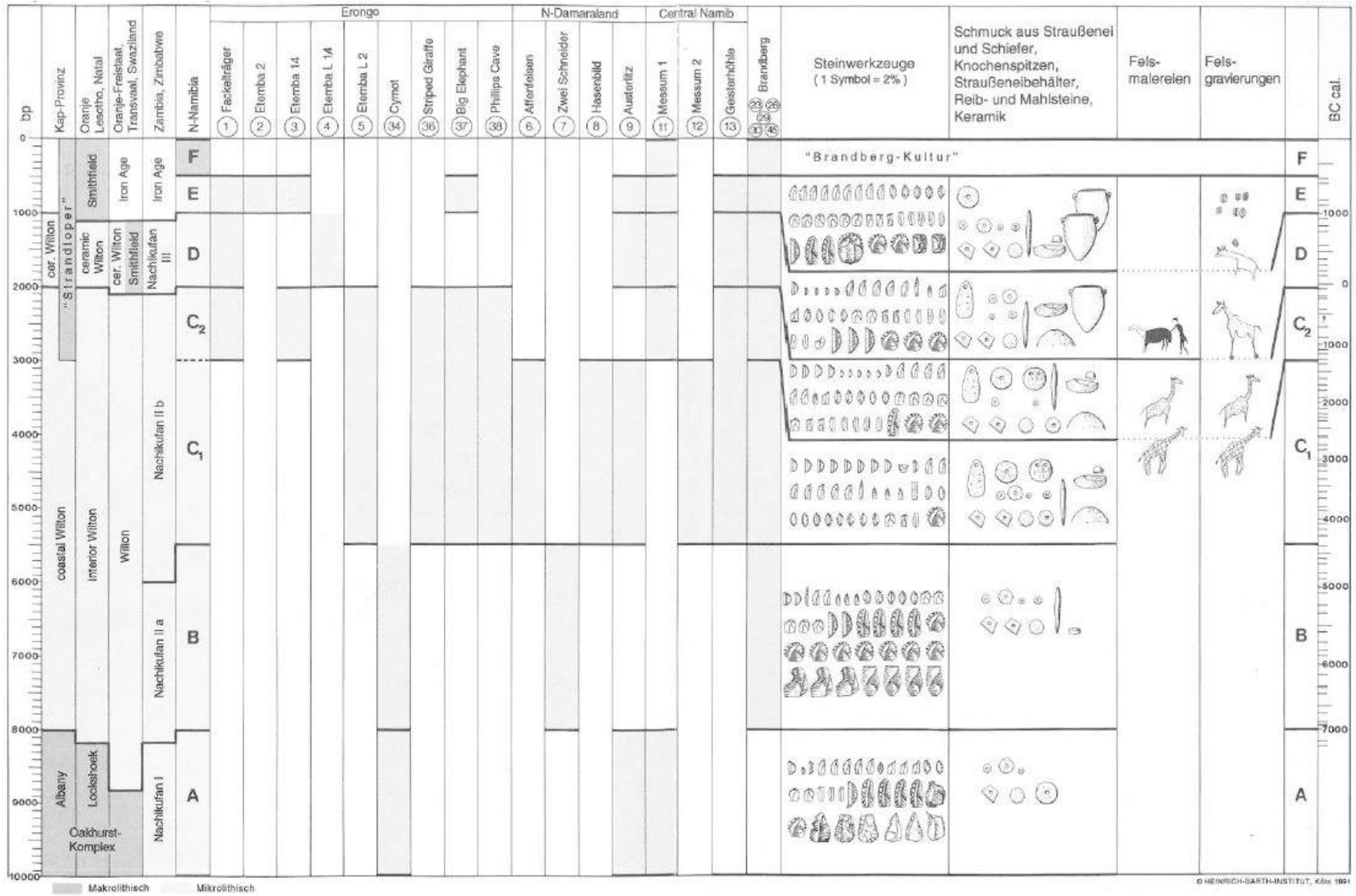


FIGURE I.5 – Chronologie des phases d’occupations des différents massifs établie par Richter (1991).

Phase C : 5 500 - 2 000 BP La phase C correspond à la phase ayant livré le plus de vestiges dans le massif de l'Erongo. Ainsi, les sites de Stripped Giraffe Shelter, Fackelträger, Etemba 14, Etemba L2, Big Elephant Shelter, Phillip's Cave et Cymot Shelter ont délivré des assemblages attribués à cette phase (Martin et Mason, 1954 ; Richter, 1991 ; Sandelowsky et Viereck, 1969 ; Wendt, 1972). Elle se caractérise par des industries microlithiques attribuées à la culture Wilton associées à des perles en coquille d'œuf d'autruche décorées, à des pilons et aux premières céramiques. Elle est considérée comme la phase d'émergence de la tradition des peintures rupestres dans l'Erongo (Richter, 1991).

Phase D : 2 000 - 1 000 BP La phase D semble correspondre à l'implantation de populations pastorales dans la région (Richter, 1991). Les sites d'Etemba 2, Etemba L1, Fackelträger et Big Elephant Shelter ont délivré des micro-pointes, des céramiques et des pilons avec des résidus de matières colorantes datés de cette phase. Elle est également considérée comme la période de production de peintures rupestres la plus intense (Richter, 2002).

Phase E : 1 000 - 500 BP La dernière phase du LSA dans l'Erongo est la phase E, entre 1000 et 500 BP. Elle semble marquée par une forte diminution de l'activité des populations chasseurs-cueilleurs corrélée à une augmentation des activités des populations pastorales dans la région (Richter, 1991). Richter (2002) considère que cette phase marque le déclin de l'art rupestre et son abandon.

Âge du fer - Culture Brandberg Par la suite, l'arrivée des populations agro-pastorales de l'âge du fer n'est que très peu renseignée dans le massif de l'Erongo. Seul le site de Stripped Giraffe Shelter et des ramassages de surface sur des sites ornés du massif ont permis de découvrir des vestiges de huttes, des poteries et des métaux témoignant d'occupations occasionnelles du massif (Nankela, 2017)

b) Lien entre remplissages archéologiques et peintures rupestres

Au sein de ces sites archéologiques de la région d'étude, quatre permettent de s'intéresser au lien entre leurs remplissages archéologiques et les peintures rupestres situées en aplomb de ces derniers (Tableau I.1). Certains autres sites ornés fouillés ne présentèrent aucune trace de matières colorantes comme à Big Elephant Shelter (Clark et Walton, 1962), d'autres ne firent pas l'objet de fouille mais de simples ramassages de surface comme à Drotskie Rock (Vins Vallverdu *et al.*, 1979).

Le site orné de Stripped Giraffe, fouillé par Sandelowsky et Viereck (1969), présente de nombreuses représentations rupestres dont celle qui lui a conféré son nom, une girafe figurées à l'aide de rayures. La grande majorité des matières colorantes recueillies sur le gisement a été retrouvée contre la paroi au pied de cette peinture dans des niveaux datés autour de 2600 BP. Décrites comme des matières rouges, brunes et jaunes, par Sandelowsky et Viereck (1969),

Tableau I.1 – Liste des sites ornés dont les assemblages contiennent des traces d’exploitation de matières colorantes dans l’Erongo avant 2007

Nom du site	Référence	Dates radiocarbone (BP) des couches archéologiques à matières colorantes
Fackelträger	Wendt, 1972	3000-2500
Stripped Giraffe	Sandelowsky et Viereck, 1969	2700-2500
Phillips Cave	Martin et Mason, 1954	3600-3200
Etamba	Wendt, 1972	3700-2000

aucune trace d’usage n’a été identifié par ces auteurs qui considèrent que leur petite taille les écartait de tout usage. Cependant, ils ne donnèrent aucune dimension, ni ne firent part d’aucun dessin scientifique de ces pièces, ne leur accordant ainsi aucune importance.

Dans le même temps, W. Wendt se lança dans une vaste campagne de prospection et de fouilles dans l’ensemble de la Namibie. Ainsi, dès 1968, il tenta de corréliser les niveaux de remplissage de divers sites d’art rupestre avec les représentations rupestres qui ornent leurs parois. Dans l’Erongo, il mena ainsi des fouilles archéologiques sur le site orné de Fackelträger et plusieurs sites ornés de localité d’Etamba (Richter, 1991 ; Wendt, 1972). Sur ces différents sites, il mit au jour des blocs de matières colorantes, des meules et des pilons avec des traces de matières colorantes à leur surface au sein de niveau du LSA. Ainsi, à Fackelträger, un abri sous roche associé à de nombreuses représentations pariétales, Wendt mit notamment à jour 29 meules et pilons avec des traces de matières colorantes et un peu plus de 450 g d’hématite principalement concentrés dans des couches archéologiques datées entre 2 900 et 2 200 BP (Richter, 1991 ; Wendt, 1972). Sur les quatre localités d’Etamba fouillées, Wendt mit au jour quelques rares fragments de matières colorantes à l’aplomb des parois ornées, mais rien de comparable à l’assemblage de Fackelträger aussi bien en quantité qu’en état de conservation (Wendt, 1972). Il considère alors le lien entre les peintures rupestres et les niveaux archéologiques comme établi. Tout comme pour la majorité des assemblages des sites LSA d’Afrique australe, aucune étude n’a pourtant été réalisée sur ces matières premières colorantes, que nous n’avons pas pu retrouver au sein des collections du *National Museum of Namibia*, et le lien établi par Wendt demeure une hypothèse encore non confirmée à ce jour.

I. D. 3 Choix du site de Leopard Cave

Le site orné de Leopard Cave est situé sur la ferme d’Omandumba à cinq kilomètres au sud du site de Fackelträger. Il est présenté plus amplement au chapitre III. Des fouilles archéologiques y sont menées depuis 2007 par une équipe franco-namibienne, sous la direction de D. Pleurdeau. Le site a révélé une séquence LSA couvrant les phases C à E précédemment définies (Pleurdeau *et al.*, 2012). Il a notamment livré des restes fauniques dont la caractérisation a permis de contribuer aux recherches sur l’arrivée des premiers pasteurs en Afrique australe. En outre, il a également permis de mettre au jour à l’aplomb des parois ornées des blocs et fragments de matières colorantes, dont un grand nombre de fragments

ressemblants à des minerais de fer, nodules d'oxydes de fer pratiquement purs, certains portant des traces d'usure, des meules, des pilons, des perles et pendentifs portant des traces de matières colorantes. L'ensemble de ces vestiges témoigne d'une exploitation des matières colorantes sur le site qui présente également une vingtaine de peintures rupestres rouges qui n'ont jusque là pas fait l'objet d'inventaire. Le site de Leopard Cave fournit donc des témoins de différentes étapes d'exploitation des matières colorantes : approvisionnement, transformations et usages de matières premières colorantes. En cela, il est donc apparu comme un cadre idéal pour s'intéresser au cadre d'exploitation des matières colorantes, sur un site orné du *Later Stone Age* et à plus long terme s'intéresser au potentiel lien entre remplissages archéologiques et peintures rupestres dans le massif de l'Erongo.

I. E Problématique et enjeux de l'étude

L'étude menée au cours de ce travail doctoral relève de deux questionnements complémentaires :

- l'un archéologique ;
- l'autre méthodologique, devant permettre d'apporter des méthodes appropriés pour répondre à la problématique archéologique.

I. E. 1 Problématique archéologique

L'art rupestre d'Afrique australe s'avère donc exceptionnel tant en terme de quantité des représentations, qu'en terme de leur état de conservation relativement bon dans l'ensemble de la région. Les études menées sur ces représentations se limitent souvent à l'analyse des thèmes représentés, de l'implantation des panneaux ornés dans l'environnement, mais très peu s'attachent à définir un contexte archéologique aux sites ornés. Ce constat s'applique à l'ensemble de l'Afrique australe, notamment au massif de l'Erongo, riche de plusieurs sites ornés dont les fouilles archéologiques ont délivré des matières colorantes dans des niveaux LSA. Malgré cette richesse, aucune étude n'a été réalisé sur la nature des couches picturales et les matières colorantes retrouvées. Ainsi, l'attribution de l'art rupestre de l'Erongo à la phase C du LSA repose actuellement sur des datations relatives et sur l'association supposée des représentations ornant les parois des abris avec des matières colorantes retrouvées dans des niveaux archéologiques situées à l'aplomb. Comme l'ont souligné [Martin et Mason \(1954\)](#), ces associations ne sont pour l'heure que des hypothèses qu'il convient de confirmer. La datation directe des peintures étant rendue difficile, voire impossible, par les faibles quantités de matières et la nature des pigments, la corrélation entre la composition des matières colorantes archéologiques et celle des pigments des peintures rupestres serait un indice supplémentaire pouvant permettre de renforcer ces hypothèses tout en fournissant un cadre chronologique probable de réalisation des peintures à travers la datation des niveaux archéologiques dont ils sont issus.

Au sein de ce massif, le site orné de Leopard Cave offre une opportunité unique pour étudier le contexte d'exploitation des matières colorantes sur un site orné puisque de nombreux restes archéologiques liés à la transformation des matières colorantes ont été retrouvés à l'aplomb des peintures du site. Au-delà du contexte d'exploitation des matières premières colorantes archéologiques, **l'assemblage de ce site exceptionnel permet de s'intéresser à l'éventuelle association entre les peintures et les remplissages archéologiques du LSA.**

Il s'agit donc de discuter de ces probables liens afin d'aborder les modalités d'exploitation, de transformation et d'usage des matières colorantes au sein du site de Leopard Cave. Cela constituera alors la première étude menée sur les matières colorantes issues de niveaux du LSA sur un site orné en Namibie et l'une des rares études menées dans ce contexte en Afrique australe.

La présente étude visera donc à définir le contexte d'exploitation des matières colorantes sur le site orné de Leopard Cave, initiant la recherche visant à relier les contextes archéologiques aux peintures rupestres de la région. Pour cela, elle consistera à définir certaines étapes des « chaînes opératoires » de production de pigment sur le site de Leopard Cave : les modes d'exploitation, de transformation et d'usage des matières colorantes sur le site. Ceci constitue beaucoup d'enjeux pour la compréhension de l'usage des matières colorantes en contexte orné, constituant une problématique archéologique importante pour la compréhension des occupations des sites ornés de l'Erongo. Comme nous le verrons au chapitre II, l'ensemble de ces étapes permettent d'identifier certains comportements socio-culturels des populations ayant exploiter les matières colorantes sur le site de Leopard Cave. Ceci ouvre la voie pour ancrer la production de l'art rupestre dans un ensemble plus général, pouvant notamment permettre de relier les peintures rupestres aux assemblages archéologiques et ainsi de fournir indirectement un âge à la réalisation de ces peintures.

I. E. 2 Enjeux méthodologiques

Comme L. Dayet (2012) l'a souligné, les études sur les matières colorantes se focalisent sur un des aspects des « chaînes opératoires », succession d'étapes décrivant les évolutions subies par les matières colorantes depuis l'exploitation d'un gîte d'approvisionnement jusqu'à leur abandon par les populations passées sur un site archéologique : provenance des matières premières, traces d'usure et usages ... Quelques travaux sont toutefois réalisés en englobant l'ensemble de ces différentes étapes.

Le site de Leopard Cave présente des originalités fortes de par la nature des matières colorantes qui ont été recueillies, des minerais de fer, nodules d'hématite, de magnétite et de goethite pratiquement purs, rarement retrouvés dans des contextes préhistoriques en lien avec l'exploitation de matières colorantes. Ces matières colorantes présentent de hautes teneurs en fer, présentant de fort taux de réponse aux analyses par rayonnement comme la spectrométrie de rayons X ou les analyses par faisceau d'ions. Comme nous le verrons dans le chapitre II, cette propriété a permis d'étudier les matières colorantes présentant des te-

neurs en fer inférieures à 50 %. Toutefois, dans le cas de matières colorantes plus riches en fer, le taux de réponse du fer à ces méthodes induit des limites importantes dues aux effets d'absorption de cet élément. À ce jour, il semble qu'aucune d'étude se soit intéressée à ces matières premières colorantes. L'étude des matières colorantes à haute teneur en fer retrouvées sur le site de Leopard Cave nécessite donc d'adapter les protocoles d'analyses déjà existants pour les matières colorantes moins riches en fer et habituellement étudiées.

Par ailleurs, les études portant sur l'association de fragments de matières colorantes avec des artefacts présentant des résidus de matières colorantes se sont confrontés aux limites analytiques des équipements permettant d'analyser résidus et substrat simultanément et rendent ardu la corrélation des deux.

Enfin, peu de données existent sur les sources potentielles des matières colorantes en Namibie. Cette étude initie donc les recherches sur cette question de recherche des sources potentielles de matières premières colorantes, fixant un premier cadre pour les futures études sur la provenance de ces matières premières dans les contextes archéologiques.

Pour répondre à la problématique principale et aux enjeux méthodologiques, le présent manuscrit est organisé en quatre parties.

Dans la première partie, composée du seul chapitre II, un regard est porté sur l'étude des matières colorantes et de leur exploitation par les populations préhistoriques. Il ancre ainsi la thèse dans la problématique de l'étude de l'évolution de ces matières premières au cours de leur « chaîne évolutive » et des « chaînes opératoires » de transformation de ces matières premières. Ce faisant, il permet de souligner la diversité des vestiges liés aux exploitations des matières colorantes et la richesse de ces vestiges pour mieux comprendre certains comportements socio-culturels des populations préhistoriques. Il démontre également la diversité des contraintes posées par le matériel en lien avec l'exploitation des matières colorantes. Il vient ainsi justifier les enjeux de notre travail ainsi que les analyses réalisées afin de répondre aux problématiques archéologiques posées.

La deuxième partie, également constituée d'un seul chapitre, le chapitre III, présente le matériel et les méthodes employés dans l'étude pour répondre aux différents enjeux fixés. Elle présente les caractéristiques des différents artefacts étudiés, des différentes méthodologies employées et se termine sur une synthèse de la stratégie analytique déployée dans cette étude.

La troisième partie, composée des quatre chapitres IV à VIII présente l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail doctoral. Le chapitre IV se concentre sur les développements méthodologiques qu'il a été nécessaire de réaliser pour comparer les données élémentaires obtenues à l'aide des différentes méthodes analytiques employées. Fort de la méthodologie ainsi mise en place, le chapitre V évalue la possibilité de discriminer les diffé-

rentes zones de provenance des matières colorantes employées comme référence. Ce chapitre vient ainsi valider l'ensemble des développements méthodologiques réalisés et ouvrent les considérations de provenance des matières colorantes issus des niveaux archéologiques de Leopard Cave. Le chapitre VI s'intéresse aux matières colorantes archéologiques de Leopard Cave et à l'ensemble de leurs évolutions afin de définir des modes d'exploitation, de transformation et d'usage de ces matières premières. Le chapitre VII se focalise sur les analyses menées sur les pigments de l'art rupestre de l'Erongo. Il présente notamment les résultats des analyses *in situ* réalisées et identifie les limites rencontrés par les méthodes usuelles afin de pouvoir corréliser pigments des peintures rupestres et matières colorantes des niveaux archéologiques. Ces conclusions amènent les considérations sur l'emploi de la spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser pour ces études. La suite de ce chapitre présente alors les résultats des analyses réalisées par cette méthode et discute des contraintes méthodologiques et des verrous analytiques identifiés.

Enfin, le chapitre VIII discute des apports et limites de l'étude aussi bien d'un point de vue méthodologique qu'archéologique. Il présente ainsi l'ensemble des perspectives relatives à cette étude.

I. F Synthèse du contexte de l'étude

La présence récurrente de traces d'utilisation de matières colorantes sur les sites ornés d'Afrique australe font de ces matières premières un cas d'étude intéressant pour la compréhension de leur exploitation. Paradoxalement, leur corrélation supposée avec les peintures rupestres a bien souvent amené à ne pas les étudier. En l'état actuel, la connaissance du contexte archéologique des sites ornés attribués au LSA demeure partielle.

Dans ce contexte, l'étude combinée des modes d'exploitation, de transformation et d'usages des matières colorantes mises au jour dans les niveaux archéologiques et présentes sur les éléments de parures revêt des enjeux archéologiques sur les comportements des populations du LSA voire sur l'attribution chrono-culturelle de ces réalisations, mais également méthodologique sur la manière d'analyser et caractériser les différents matériaux mis en jeu, en particulier dans la distinction analytique des éléments du substrat, des altérations et des oxydes de fer utilisés.

Cette thèse se propose d'identifier les différentes étapes de traitement de ces matières colorantes sur le site archéologique orné de Leopard Cave, en Namibie. Cet objectif nécessite la mise au point des méthodes usuellement employées pour caractériser les matières colorantes et comparer les données obtenues sur les différentes catégories d'artéfacts en lien avec ces matières premières afin de permettre une étude globale de ce système d'exploitation.

Synthesis

The presence of traces of colouring materials usages on ornate sites in southern Africa makes these raw materials an appealing case study in understanding their exploitation. Their supposed correlation with rock paintings has often led them not to study them. Knowledge of the archaeological context of the ornate sites attributed to the LSA remains partial.

In this context, the combined study of modes of exploitation, transformation and use of colouring materials uncovered in the archaeological levels and present on beads appears crucial on understanding behaviours of the LSA populations, not only on a chrono-cultural aspect but also methodologically on the way of analyzing and characterizing the different materials involved, in particular in the analytical distinction between the elements of the substrate, the alterations and the iron oxides used.

This thesis aims at identifying the different stages of treatment of these colouring materials at the archaeological site of Leopard Cave in the Erongo (Namibia). This objective requires the development of the methods usually used to characterize colouring materials and compare the data obtained from the different categories of artefacts with these raw materials to allow a global study of this operating system.

Chapitre II

Etude des chaînes évolutives des matières colorantes utilisées par les Hommes préhistoriques

Il lapis ematitis, una pietra di color del ferro et durissima più del ferro, et facendone polvere è rossa.

Fioravanti (1582)

On voit que, pour arriver à la solution de ces deux questions, il fallait d'abord bien connaître l'analyse et la nature du corps susceptible de fermenter, et les produits de la fermentation; car rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications.

Lavoisier (1864)

Dans ce chapitre, nous présenterons un état de l'art des études menées sur les matières colorantes et les transformations ou modifications qu'elles ont pu connaître entre leur gîte géologique original et leur découverte archéologique après leur emploi par les Hommes préhistoriques. Pour cela, il s'agit dans un premier temps de comprendre les propriétés physico-chimiques des matières premières que nous étudions afin de définir, aussi bien d'un point de vue terminologique que descriptif, les expressions « *matières colorantes* » et « *chaînes évolutives* », renvoyant à l'ensemble des modifications que ces matières premières peuvent subir au cours de leur histoire géologique, archéologique et taphonomique. Une fois la terminologie mise en place, nous exposerons une synthèse des travaux menés dans différents contextes afin de discuter des méthodes employées.

II. A Chaîne évolutive des matières colorantes : conceptualisation

Les matières colorantes et les pigments sont des roches ou des préparations anthropiques dont la propriété la plus évidente est leur aspect coloré (Perraudéau, 2004). Ce dernier est dû à l'absorption de certains photons par l'objet lors de l'interaction lumière-matière. Ces interactions peuvent impliquer des composés chimiques particuliers qui sont à l'origine de la teinte des matières dans lesquelles nous les retrouvons. Ces composés sont appelés agents chromogènes.

L'aspect coloré correspond à trois notions différentes : la *teinte*, la *saturation* et la *clarté*. Différents usages existent quant aux nombres de teintes dites primaires. Ainsi, selon les domaines d'application, trois à sept teintes primaires sont distinguées. La saturation et la clarté renvoient toutes deux à la proportion de blanc et de noir dans la teinte. Elles peuvent être désignées respectivement par *intensité* ou *luminosité* (Duppont et Steen, 2004 ; Perraudéau, 2004).

Mais les teintes ne sont pas perçues et désignées par tous de la même manière (Roberson *et al.*, 2005). C'est pourquoi, plusieurs outils tels que les codes colorimétriques comme les codes Munsell ou Cailleux ont été mis au point pour éviter de tomber dans l'écueil du biais induit par les descripteurs des couleurs. Plus récemment, la *colorimétrie* (science de la mesure de la couleur) a abouti à la mise au point de plusieurs techniques permettant de comparer teinte, saturation et clarté de différents objets ou des traces que ceux-ci peuvent laisser (Duppont et Steen, 2004). Ces outils ne sont toutefois pas exempts de biais. Dès lors il apparaît peu cohérent de définir les matières colorantes à partir de leur seule teinte.

En préhistoire, divers termes sont à ce jour employés pour faire référence à ces matériaux à aspect coloré. Ainsi, comme le résumait plusieurs auteurs, s'il est fait usage des termes génériques tels que « ocre », « pigment » ou « matières colorantes », toutes ces appellations ne sont en réalité pas équivalentes et laissent transparaître des divergences d'interprétations quant à leur présence et exploitation sur les divers sites archéologiques où les matériaux en

question ont été retrouvés (Couraud, 1983 ; Dayet, 2012 ; Pradeau, 2015 ; Salomon, 2009). Nous nous proposons donc d'analyser la minéralogie de ces matières colorantes avant de discuter de la terminologie employée et des concepts que nous introduisons dans notre travail.

II. A. 1 Les pigments préhistoriques

Avant notre travail, une seule étude s'était intéressée à la nature des matières picturales employées dans l'art rupestre du Brandberg et plus généralement de l'art rupestre non mobilier de la Namibie (Conard *et al.*, 1988). Cette dernière s'étant concentrée sur la détection de matières organiques datables par radiocarbone, aucune donnée sur la nature des composants inorganiques n'est disponible. Il apparaît donc nécessaire d'élargir l'état de l'art à l'ensemble de l'art rupestre d'Afrique australe.

Les études menées sur l'art rupestre d'Afrique australe n'ont pour le moment mis en évidence qu'une palette restreinte de matières colorantes (Hahndiek, 2014 ; Peisach *et al.*, 1991 ; Prinsloo *et al.*, 2008, 2013 ; Tournié *et al.*, 2011 ; Van Rijssen, 1990). Cette palette est similaire à celle retrouvée sur les sites paléolithiques européens et sur les sites aborigènes d'Australie. Elle se compose de trois teintes principales : le rouge, le noir et le jaune. Le blanc, rare sur les sites paléolithiques européens, se retrouve sur de nombreux sites d'art rupestre hors Europe. La prédominance de ces teintes n'exclue pas l'existence d'autres teintes. Le violet, composé principalement d'hématite, est ainsi présent en Europe sur les blasons de Lascaux (Dordogne, France) ou à La Garma (Cantabrie, Espagne), et en Australie comme par exemple sur le site de *Malauwarra* (Kimberley, Australie - Chalmin *et al.*, 2004b ; de Balbín Behrmann *et Gonzalez*, 2009 ; Huntley *et al.*, 2013). En Afrique australe, quelques peintures bleues ont aussi été mentionnées, sans précision des sites présentant ces teintes (Rudner, 1982, p.46). Cependant leurs rares occurrences et la définition même de leur teinte faisant débat, elles ne seront pas détaillées ici.

Principalement d'origine minérale, les matières colorantes préhistoriques, se présentent sous la forme d'oxydes et oxy-hydroxydes de fer pour les teintes chaudes (rouge, jaune et orange), d'oxydes et oxy-hydroxydes de manganèse ou de matières carbonées pour les noirs et d'une large variété de composés incluant sulfates et carbonates de calcium pour les blancs.

a) Les couleurs chaudes : oxydes et hydroxydes de fer

Les études archéologiques et ethnologiques attestent de l'ancienneté de l'usage des roches riches en oxydes et hydroxydes de fer, depuis plus de 100 000 ans (Henshilwood *et al.*, 2009 ; Rudner, 1982). Leurs teintes et leur pouvoir colorant font partie de leurs propriétés intrinsèques à l'origine de leur large usage.

Bien que seize oxy-hydroxydes de fer soient connus, seuls cinq présentent un intérêt particulier au sein de la palette minéralogique des matières colorantes préhistoriques et sont ceux

sur lesquels nous allons porter plus particulièrement notre attention : la *goethite*, l'*hématite*, la *lépidocrocite*, la *maghémite* et la *magnétite* (Castets, 2017 ; Cornell et Schwertmann, 2000, 2004 ; Dayet, 2012 ; Pradeau, 2015 ; Salomon, 2009 - Tableau II.1).

Tableau II.1 – Propriétés des cinq oxydes et oxyhydroxydes de fer d'intérêt employés comme matières colorantes par les Hommes préhistoriques : propriété chimique et cristallographique. Données compilées d'après Pomiès (1997) et Cornell et Schwertmann (2004).

Oxy-hydroxydes	Goethite	Hématite	Lépidocrocite	Maghémite	Magnétite
Formule	α -FeOOH	α -Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH	γ -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
Teinte	Jaune	Rouge	Orange	Rouge	Noir
Densité	4,26	5,26	4,09	4,87	5,18
Système cristallin	Orthorombique	Trigonal	Orthorombique	Cubique	Cubique
Paramètres de maille					
a (Å)	9,956	5,356	3,07	8,396	8,347
b (Å)	3,021		12,53		
c (Å)	4,608	13,749	3,88		
α		55,18			

L'ensemble des oxy-hydroxydes ferriques (Fe^{3+}) possède une structure cristalline dont l'unité de base est un octaèdre dont le centre est occupé par le fer trivalent et les sommets par six oxygènes, ou bien par une alternance d'oxygène et de groupements OH (Figure II.1). Les structures cristallines de ces oxy-hydroxydes de fer varient alors en fonction de l'arrangement de ces unités de base et expliquent leurs différentes teintes.

Goethite La goethite est un oxy-hydroxyde de fer de formule α -FeOOH. Elle a un système cristallin orthorhombique, de groupe d'espace Pbnm¹ (Pomiès, 1997). Les octaèdres précédemment évoqués forment pour la goethite des double bandes reliées par les côtés, orientés selon la direction principale [001]. Les diverses doubles bandes sont reliées entre elles par les oxygènes occupants les sommets des octaèdres (Figure II.1.A).

Il s'agit de l'un des composés les plus stables au sein de l'ensemble des oxy-hydroxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 2004). Présent dans de nombreuses roches et divers sols, notamment les sols latéritiques d'Afrique sub-saharienne, il peut présenter un aspect noir métallique, mais est jaune à brun une fois réduit en poudre (Cornell et Schwertmann, 2000, 2004).

Hématite L'hématite est un oxyde de fer de formule α -Fe₂O₃ qui correspond à l'oxyde de fer le plus stable. L'hématite a un système cristallin hexagonal, de groupe d'espace R3-c (Pomiès, 1997). Les octaèdres sont liés entre eux par les côtés et certaines faces. Ils forment des couches empilées selon l'axe [001] (Figure II.1.B). Tout comme pour la goethite, l'arrangement des couches d'octaèdres explique les propriétés antiferromagnétiques (Tableau II.1).

1. Groupe d'espace : groupe, au sens mathématiques, constituant l'ensemble des symétries d'une structure cristalline

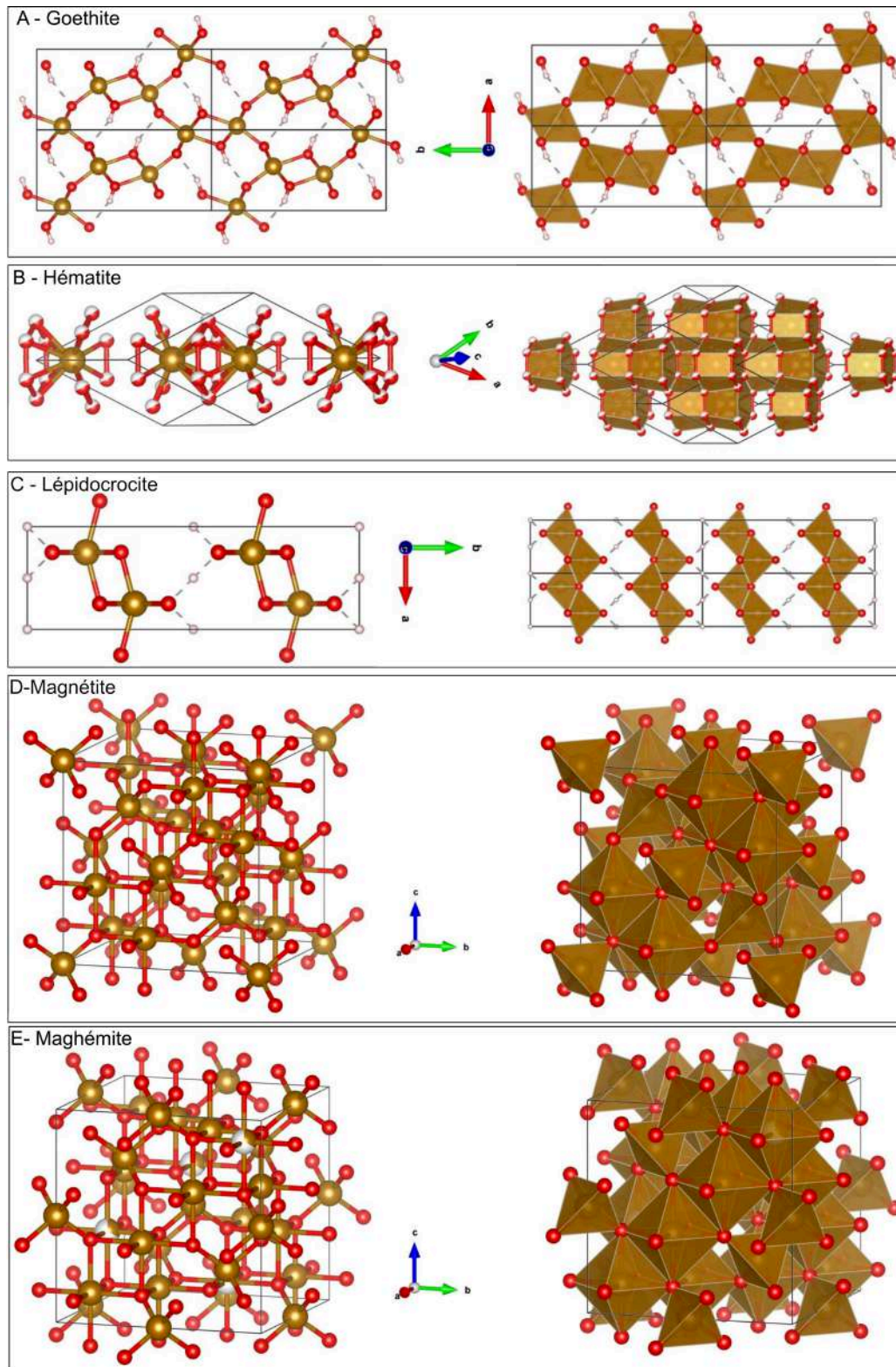


FIGURE II.1 – Structure des oxydes de fer principaux; À gauche : arrangement des atomes au sein de la structure de la goethite (O en rouge, Fe en orange et H en blanc); À droite : arrangement de la double chaîne d’octaèdres. Figure réalisée à l’aide du logiciel VESTA (Momma et Izumi, 2011).

L'hématite se retrouve dans de nombreuses roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques. Tout comme la goethite, l'hématite peut également se former à la suite de l'altération de nombreux autres minéraux riches en fer (Cornell et Schwertmann, 2004).

La teinte rouge sang de ce minéral lui confère son nom. Sous forme massive, l'hématite se dote d'un aspect noir métallique qui disparaît pour laisser une teinte rouge une fois le matériau réduit en poudre. De par la stabilité du minéral et l'origine de la teinte de ce minéral, l'hématite possède un pouvoir colorant fort. Ainsi, Pomiès (1997) a montré au cours d'études colorimétriques de mélanges de chaux et d'hématite que seuls 10% d'hématite suffisent pour conférer une teinte rouge au mélange.

Certains cristaux hexagonaux bien formés peuvent être aperçus pour des hématites sombres à reflets métalliques souvent mentionnées sous le terme de *spécularite*. La réduction en poudre de cette variété d'hématite n'aboutit qu'à la production d'une poudre violacée à reflets métalliques et à faible pouvoir colorant (Salomon, 2009). Pour d'autres auteurs, le terme de spécularite désigne toute hématite ou goethite massive à reflet métallique (Eiselt *et al.*, 2011).

Hématite et goethite correspondent aux minéraux les plus communément retrouvés dans les pigments préhistoriques. Cependant, trois autres oxy-hydroxydes de fer se retrouvent en association avec ces deux phases principales : la lépidocrocite ; la maghémite et la magnétite.

Lépidocrocite La lépidocrocite est un hydroxyde de fer de formule $\gamma\text{-FeOOH}$. Elle présente une structure en couche, orthorhombique du groupe d'espace Cmcm (Cornell et Schwertmann, 2004). Elle forme ainsi des couches liées les unes aux autres par les liaisons hydrogènes (Figure II.1.C). Sa morphologie la plus courante correspond à des aiguilles de petites tailles de couleur orangée. Elle peut être retrouvée dans des contextes d'altération de phases ferrugineuses et ne doit donc pas être omise de la palette des pigments préhistoriques.

Magnétite La magnétite est un oxyde de fer de teinte grise à noire avec un lustre métallique. De formule $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, son nom lui vient de sa propriété d'aimant naturel, en raison de sa forte propriété ferromagnétique (Tableau II.1). La magnétite a une structure cubique de spinelle inversée du groupe d'espace Fd3m (Cornell et Schwertmann, 2000, 2004). Au sein de cette structure, 2/3 des atomes de fer occupent des sites octaédriques et 1/3 des sites tétraédriques (Figure II.1.D).

Contrairement aux autres oxydes de fer mentionnés auparavant, le pouvoir colorant de la magnétite est faible. En effet, en poudre ou appliquée directement sur une paroi, la magnétite laisse une faible trace noire qui disparaît rapidement après lessivage ou érosion éolienne (observation personnelle).

À ce jour, la magnétite n'a pas été identifiée en contexte d'art rupestre. Cependant, dans l'environnement, la magnétite se retrouve dans de nombreuses roches aussi bien sous la forme

de masses compactes que de lits de grandes ampleurs.

Maghémite La maghémite est un oxyde de fer de teinte brune et de formule $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La structure de la maghémite est un spinelle inverse à lacunes cationiques, donc proche de celle de la magnétite, également du groupe d'espace $Fd3m$ (Figure II.1.E). Les cations trivalents Fe^{3+} occupent des sites tétraédriques et octaédriques (Cornell et Schwertmann, 2004). Cette structure particulière lui procure sa propriété ferromagnétique.

La maghémite présente une structure proche de celle de la magnétite mais une formule chimique similaire à celle de l'hématite (Figure II.1.E). Ceci est à l'origine de son nom, contraction entre magnétite et hématite. Réduite en poudre, la maghémite présente une teinte brune à violacée.

Autres matériaux pour les teintes rouges D'autres matières colorantes ont pu être employées pour obtenir des teintes rouges, par exemple le cinabre utilisé entre 1500 - 1200 cal B.C. en Amérique du Sud (Burger *et al.*, 2016 ; Prieto *et al.*, 2016), et au cours du V^e millénaire B.C. en Europe (Míoc *et al.*, 2004 ; Quarta *et al.*, 2018). À ce jour, aucun élément ne supporte l'utilisation de ce minéral pour la réalisation de peintures rupestres ou plus généralement de son usage en Afrique australe, bien que des affleurement géologiques soient connus en Namibie et en Afrique du Sud.

b) Les noirs

Dans l'art préhistorique, les matériaux employés pour réaliser les peintures noires correspondent à deux grandes familles distinctes, les oxydes de manganèse (Chalmin *et al.*, 2007, 2004a, 2003, 2006 ; Jezequel *et al.*, 2011 ; Vignaud *et al.*, 2006 ; Vouvé *et al.*, 1992) et les matériaux carbonés tels que suie, charbon et graphite (Bonneau *et al.*, 2014, 2017, 2012 ; Hernanz *et al.*, 2016 ; López-Montalvo *et al.*, 2014 ; Roldán *et al.*, 2013). En Europe, ces différents types de matériaux noirs ont parfois été retrouvés sur un même site comme dans les grottes de la Garma (Cantabrie Espagne) ou à Escoural (Alentejo, Portugal - de Balbín Behrmann et Gonzalez, 2009 ; Mauran, 2016 ; Silva *et al.*, 2017).

Oxyde de manganèse Les premières analyses des pigments de l'art pariétal, conduites par Henri Moissan, sur les prélèvements de peintures provenant de La Mouthe et de Font de Gaume (Dordogne, France - Moissan, 1902, 1903) mirent en évidence l'utilisation d'oxyde de manganèse. Analysant les matières colorantes de la Laugerie Haute (Dordogne, France), Gérard Courty mit également en évidence des traces d'exploitation et d'usage d'oxydes de manganèse (Courty, 1902). Ces découvertes ont longtemps laissé penser que l'oxyde de manganèse était la matière première privilégiée par les populations préhistoriques pour la réalisation de peintures noires.

Les oxydes de manganèse employés dans l'art rupestre se concentrent principalement sur des sites européens mais ont déjà été mis en évidence dans l'art rupestre africain. Ceci a

d'ailleurs poussé [Arocena et al. \(2008\)](#) à émettre l'hypothèse que les pigments des peintures noires attribuées aux San en Afrique australe étaient pour une vaste majorité des oxydes de manganèse, omettant l'ensemble des témoignages ethnologiques de la région et certaines données archéologiques ([Rudner, 1982](#) ; [Van Rijssen, 1990](#)). Pour plus de détails sur les oxydes de manganèse et leur emploi au cours de la préhistoire, le lecteur est invité à se référer à la thèse d'Emilie [Chalmin \(2003\)](#).

Noir de carbone Les peintures rupestres réalisées au noir de carbone sont nombreuses. Bien que très présents dans les témoignages ethnographiques, leur mise en évidence sur des sites ornés est tardive du fait de la difficulté de détecter le carbone sans réaliser de micro-prélèvements ([Baffier et al., 1999](#) ; [Clot et al., 1995](#) ; [Menu et al., 1993](#)). Le développement technologique de ces dernières années a permis la mise au point d'équipements et de méthodologies d'analyse *in situ* permettant l'identification de la présence de noir de carbone sur des parois ornées ([Beck et al., 2014a, 2012a, 2014b, 2012b](#)). Avant ce type de développement, la présence de noir de carbone dans les peintures rupestres étaient suspectée en raison de l'absence dans certaines d'entre elles de signatures chimiques spécifiques d'autres pigments noirs tels que les oxydes de manganèse ([Chalmin et al., 2004a](#) ; [de Sanoit et al., 2005](#) ; [Guineau et al., 2001](#) ; [Menu et Walter, 1992](#) ; [Menu et al., 1993](#)). Ces hypothèses ont été par la suite confirmées par l'analyse morphologique des grains de matière colorante au microscope électronique à balayage ([López-Montalvo et al., 2014](#) ; [Lorblanchet et Labeau, 2010](#)) ou par des analyses Raman ([Lahlil et al., 2012](#) ; [López-Montalvo et al., 2014](#) ; [Olivares et al., 2013](#) ; [Ospitali et al., 2006](#) ; [Prinsloo et al., 2008](#) ; [Van der Weerd et al., 2004](#)).

Les pigments au noir de carbone regroupent plusieurs pigments résultants de la combustion de différents matériaux : le charbon de bois, le noir de suie ou le noir d'os ([Bonjean et al., 2015](#) ; [Bonneau et al., 2012](#) ; [Lopez-Montalvo et al., 2017](#) ; [Lorblanchet et Labeau, 2010](#) ; [Mauran, 2016](#) ; [Menu, 2009](#) ; [Silva et al., 2017](#)). Le graphite d'origine géologique peut également être inclus dans cet ensemble de pigments ([Hernanz et al., 2016](#) ; [Tascon et al., 2016](#)). Différents critères morphologiques, chimiques et structuraux ont été avancés afin de distinguer ces différents pigments, mais [Coccatto et al. \(2015\)](#) tendent à montrer que ces critères ne sont pas toujours valides. Nos micro-prélèvements réalisés sur les peintures noires étant de très faible quantité, nous n'avons pas identifié la famille exacte des matières carbonées.

c) Les blancs

Plus rares que les deux précédentes teintes, le blanc des peintures préhistoriques peut être obtenu par une large diversité de matières premières. Une grande partie d'entre elles étant également présentes dans les dépôts d'altération recouvrant les peintures, il est souvent difficile de distinguer la composition des peintures blanches de celle des dépôts d'altération qui les recouvrent.

Argiles L'emploi d'argiles telles que la kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) est largement reconnu pour la réalisation de peintures blanches. L'identification de l'argile repose généralement sur la détection au microscope électronique à balayage (MEB) de silicate d'aluminium d'aspect blanc (Clarke, 1976 ; Huntley *et al.*, 2011 ; Ward *et al.*, 2001 ; Whitley et Dorn, 1984). Ces composés étant relativement communs, l'identification d'argile comme matière première des pigments blancs demeure une hypothèse réalisée par ces auteurs.

Gypse et autres sulfates de calcium Dans la littérature portant sur l'art pariétal, il est parfois fait mention de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) par simple identification de sulfate de calcium (Arocena *et al.*, 2008 ; Clottes *et al.*, 1990a,b ; Hamm *et al.*, 2016 ; Tascon *et al.*, 2016). D'autres sulfates de calcium moins hydratés existent pourtant, comme l'anhydrite (CaSO_4) ou la bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). À l'air libre, ces sulfates s'hydratent rapidement et correspondent donc le plus souvent à du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ces composés se retrouvent aussi bien au sein des couches picturales que comme dépôt d'altération pouvant recouvrir les peintures rupestres (Chalmin *et al.*, 2017a,b ; Green *et al.*, 2017a,b ; Ravindran *et al.*, 2012 ; Roberts *et al.*, 2015 ; Scott *et al.*, 2002 ; Tournié *et al.*, 2011).

Carbonates de calcium Tout comme pour les sulfates de calcium, les carbonates de calcium sont des composés communs dans les altérations de l'art rupestre (Chalmin *et al.*, 2017a). Parmi les carbonates de calcium deux minéraux principaux ont été identifiés comme de potentiels pigments pour la réalisation de peinture blanche, la calcite (CaCO_3) et l'huntite ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$). En Afrique, c'est la calcite qui a été essentiellement mise en évidence (Lofrumento *et al.*, 2011 ; Tournié *et al.*, 2011).

Les composés organiques Il existe des composés organiques qui forment des sels insolubles dans leur milieu et d'aspect blanchâtre. Ils peuvent être ainsi utilisés comme pigment pour la production de peintures blanches. Ces composés sont nombreux et regroupent notamment des oxalates de calcium ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) et de l'acide urique (Arocena *et al.*, 2008 ; Ford *et al.*, 1994 ; Mazel *et al.*, 2010).

Les oxalates de calcium, notamment la whewellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la weddellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$) et la caoxite (CaC_2O_4) sont principalement connus comme accrétions pouvant couvrir les parois rocheuses et certaines peintures rupestres (Chalmin *et al.*, 2017a ; Green *et al.*, 2017a,b ; Roberts *et al.*, 2015 ; Russ *et al.*, 1999). Ces accrétions sont largement étudiées car elles peuvent permettre de fournir un âge minimal aux représentations rupestres qu'elles recouvrent. Ainsi de nombreuses études visent à les identifier et à dater la formation de ces couches d'altérations (García-Diez *et al.*, 2013 ; Hoffmann *et al.*, 2016, 2017 ; McDonald *et al.*, 2014 ; Pike *et al.*, 2012 ; Sanchidrián *et al.*, 2017 ; Shao *et al.*, 2017). L'origine de ces accrétions restant encore grandement incomprises, l'événement daté demeure incertain.

II. A. 2 Matières colorantes et pigments : définitions

Cette palette, dont l'étendue demeure encore non-exhaustive au sein de l'art rupestre namibien, définit les agents chromogènes de roches qui ont été employées en tant que matières colorantes. Ces roches sont à ce jour désignées sous plusieurs termes : « ocre », « matière colorante », « pigment » ... Nous proposons, ici, de les définir et de discuter de leur cohérence vis-à-vis de notre travail.

a) Ocre

Le terme le plus employé par les archéologues est celui d'ocre (Audouin-Rouzeau et Plisson, 1982 ; d'Errico *et al.*, 2012 ; Hahndiek, 2014 ; Henshilwood *et al.*, 2009 ; Hodgskiss, 2010 ; Rifkin, 2012a ; Velliky *et al.*, 2018). Il a été défini, au sens archéologique, par Henshilwood *et al.* (2009) comme :

« a product of weathering which has been sufficiently enriched in iron oxide or iron hydroxide to produce a reddish or a yellowish mark when drawn over a surface. »

Le terme ocre a par la suite été simplifié pour désigner des roches rouges ou jaunes riches en oxy-hydroxide de fer et à fort pouvoir colorant, c'est-à-dire avec la capacité à transmettre une teinte à un autre matériau (Hodgskiss, 2010 ; Wadley *et al.*, 2009). La nature des roches ne joue alors aucune importance. Ainsi, pour les archéologues ces matières ont le plus souvent été employées à des fins de décoration, de représentation ou de médiation symbolique mais également des usages domestiques tels que l'utilisation supposée comme adhésif (d'Errico *et al.*, 2012 ; Henshilwood *et al.*, 2009 ; Stafford *et al.*, 2003 ; Wadley, 2005 ; Wadley *et al.*, 2009). Bien que présentant un avantage certain pour le tri des artefacts lors de leur mise au jour, cette expression n'en demeure pas moins une dénomination trop généraliste, portant bien souvent à confusion sur la nature et l'origine géologique de la matière première considérée. Cette confusion a été renforcée par son emploi par certains anglophones pour désigner des argiles blanches ou des oxydes de manganèse (Clarke, 1976 ; Hahndiek, 2014 ; Mphuthi, 2016 ; Rifkin, 2012b). Ces usages semblent tout à fait abusifs puisque le terme est alors employé sans aucun lien avec les définitions archéologiques en usage et souvent pour supposer un usage particulier pour l'art rupestre.

En français, l'ocre dans son acceptation géologique désigne des formations géologiques marines d'origine détritique ayant subies des altérations pédogénétiques suite à leur exposition (Triat, 1982, p.7-9 ; Debrand-Passard, 1984, p.318-319 d'après Pradeau, 2015, p.126 ; Onorati, 1985 ; Triat, 2010). De telles formations existent dans le nord-ouest de la Namibie dans la région du Kunene, zone frontalière avec l'Angola (Haddon et McCarthy, 2005 ; Heine et Völkel, 2010 ; Rifkin, 2017).

Dans la littérature géologique anglophone, le terme d'ocre est essentiellement employé en géologie environnementale (Heal *et al.*, 2005 ; Olimah *et al.*, 2015 ; Prudêncio *et al.*, 2017). Le

terme revêt alors un sens tout à fait différent, il désigne alors des boues enrichies en oxydes et hydroxydes de fer. Lors de l'exploitation minière, de larges quantités de ces boues sont produites et contaminent l'environnement immédiat de l'exploitation. En Afrique australe, cette définition semble élargie à l'ensemble des boues ferrugineuses pouvant se former lors des périodes de pluie, l'ocre devenant alors omniprésente dans l'environnement (Communication du *Geological Survey of Namibia*). Il devient alors difficile de parler d'affleurements d'ocre.

L'ensemble de ces définitions exclu de nombreuses roches pouvant être retrouvées dans des niveaux archéologiques et ayant pu être exploitées pour des buts similaires : oxydes de fer, oolithes ferrugineux, oxydes de manganèses ... À la lumière de ce constat, l'emploi du terme « ocre » ne nous semble pas approprié pour désigner l'ensemble des vestiges à pouvoir colorants issus des niveaux de Leopard Cave.

b) Matières colorantes

Fort de ce constat, Hélène [Salomon \(2009\)](#) et Jean-Victor [Pradeau \(2015\)](#) préfèrent l'emploi de l'expression « matière colorante », par ailleurs adoptée par certains pariétalistes français ([Breuil, 1952](#), p.45). Neutre quant à l'origine géologique et à la nature de l'objet, cette expression souligne l'importance de la teinte et du pouvoir colorant des objets ainsi considérés, pouvant insinuer une préférence d'usage pour ces deux propriétés. Conscient de ce biais, nous optons pour cette expression dans notre travail qui se focalise sur les usages en lien avec l'art rupestre.

Nous désignons donc par « matières colorantes » l'ensemble des matières capables de transmettre leur teinte à d'autres objets. Le terme « matériau » se substitue à « matière » pour un objet présentant des traces anthropiques autres que la simple collecte : abrasion, concassage, traitement thermique... Bien que teinte et pouvoir colorant soient mis en valeur par ce terme, aucune supposition n'est faite quant à leur usage, sans pour autant introduire de confusion lors d'échanges transdisciplinaires avec des géologues ou des géochimistes.

Nous parlerons par ailleurs de « résidus de matières colorantes » pour toute trace de matière colorée non soluble dans son milieu et de teinte différente que ce dernier ([Castets, 2017](#)). Cette expression nous apparaît comme la plus descriptive sans rien supposer de leur nature anthropique ou taphonomique, imputable à l'évolution des matériaux après leur enfouissement.

c) Pigment et matière picturale

Il est préférable de faire usage des termes de « pigment » ou de « matière picturale » pour une matière colorante transformée, éventuellement mélangée avec d'autres composants et employée pour peindre. Alors que les pigments désignent les matières colorantes insolubles dans leur milieu qu'elles colorent ([Nassau, 1983](#)), les matières picturales font référence à un mélange de pigments, de *charges* et de *liants*.

Charge Les charges sont des matières non miscibles et sans pouvoir colorant employées dans la matière picturale pour augmenter la quantité de matière disponible sans diminuer le pouvoir colorant. Leur détection au MEB repose souvent sur l'identification de composés non chromogènes distincts des pigments et du substrat, tels que des minéraux argileux riches en potassium ou en fer, ou des sulfates et des phosphates de calcium composés pourtant souvent associés naturellement à des roches ferrugineuses (Baffier *et al.*, 1999 ; Chalmin, 2003 ; Chalmin *et al.*, 2002 ; Clottes *et al.*, 1990a,b ; Garate *et al.*, 2004 ; Vignaud *et al.*, 2006).

Liants Les liants sont des composés agglomérant deux autres substances, dans le cas des matières picturales pigments et charges. Ils procurent à la matière picturale ses propriétés rhéologiques et permettent ainsi de l'appliquer sur diverses surfaces. Expérimentations et analyses des composés organiques présents dans les couches picturales se sont intéressés à la nature des liants (Andrieux, 1963 ; Couraud, 1976 ; Herbets, 1961 ; Lopez-Montalvo *et al.*, 2017 ; Pepe *et al.*, 1991 ; Prinsloo *et al.*, 2013 ; Rudner, 1983 ; Spades et Russ, 2005 ; Vasquez *et al.*, 2008 ; Williamson, 2000). Bien que prometteurs, certains de ces résultats souffrent d'un manque de connaissance de la roche support des peintures parfois colonisée par de nombreux micro-organismes dont le métabolisme peut fausser les interprétations des résultats (Pepe *et al.*, 1991 ; Spades et Russ, 2005 ; Vasquez *et al.*, 2008 ; Williamson, 2000). En outre, ces analyses nécessitent de confirmer la bonne préservation de la matière organique, qui peut être entièrement dégradée en fonction des processus taphonomiques auxquelles elle a été exposée et de s'assurer de son origine anthropique. Dans le présent travail, cela nous pousse à ne pas nous intéresser à l'identification de ces phases probablement non conservées.

II. A. 3 Chaîne évolutive et cycle de vie des matières colorantes : concepts

Ces définitions ont déjà mis en avant l'existence de phases d'évolutions des matières colorantes. De leur formation géologique à leur découverte au cours des travaux archéologiques, celles-ci subissent des modifications aussi bien anthropiques que naturelles qu'il est nécessaire de prendre en compte pour pouvoir les caractériser et répondre aux différentes problématiques archéologiques que posent l'exploitation des matières colorantes. C'est pourquoi, nous avons ici adapté la notion de cycle de vie des matières colorantes développées par Hélène Salomon (soumis) en nous basant sur les concepts de chaîne évolutive des matières siliceuses et de cycle de vie des matériaux et des objets archéologiques (Brenner *et al.*, 2017 ; Cnuts et Rots, 2017 ; Fernandes, 2012 ; Fernandes *et al.*, 2007, 2008 ; Klaric, 2017).

a) Chaîne évolutive

Suite à sa formation, une matière se transforme au cours de son histoire, passant sous plusieurs états. La succession de ces étapes depuis la genèse de la matière première jusqu'aux processus post-dépositionnels constituent la *chaîne évolutive* des matières colorantes,

comme cela a pu être défini par Paul Fernandes pour les matières siliceuses (Fernandes, 2012 ; Fernandes *et al.*, 2007, 2008). Nous avons décomposé cette chaîne, évolution continue sans réelle interruption, en trois grands stades : géologique, archéologique et postdépositionnel (Figure II.2).

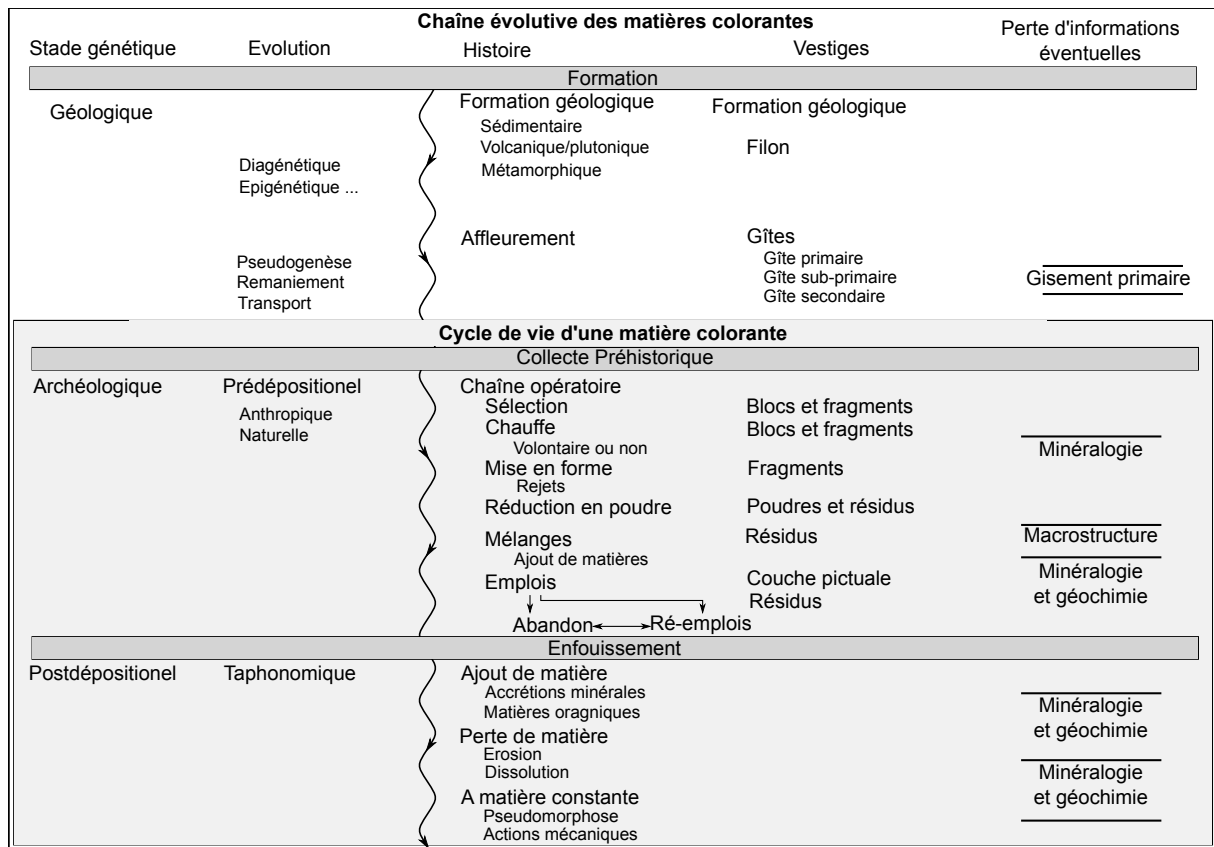


FIGURE II.2 – Schéma de concept des chaînes évolutives et du cycle de vie des matières colorantes, modifié d'après Fernandes, Salomon, Chalmin.

Stade géologique Le stade géologique englobe la genèse des formations géologiques ferrugineuses et leur altération pouvant résulter dans le transport d'une partie des matières premières et en l'émergence d'affleurements au sein de gîtes parfois reliés entre eux. Au sein des différents gîtes, des altérations propres à chacun d'eux peuvent alors se dérouler et aboutir à l'émergence de marqueurs permettant de les caractériser. Ce stade est assimilable à la première phase de mise en place du sédiment et de diagenèse des matières siliceuses définie par Paul Fernandes (Fernandes, 2012 ; Fernandes *et al.*, 2007, 2008). Il est alors nécessaire de différencier les *gîtes primaires* où les matières colorantes sont toujours en contact avec leur roche mère, les *gîtes sub-primaires* pour lesquels la matière colorante est détachée de la roche mère mais demeure à sa proximité immédiate et les *gîtes secondaires* où peuvent se mélanger des matières colorantes provenant de plusieurs gîtes primaires.

Stade archéologique Le stade archéologique est celui au cours duquel la matière première devient un objet archéologique à part entière qui est d'abord collecté par l'Homme puis transformée et abandonnée. Suite à son abandon elle peut également être réemployée et resservir à diverses périodes. Tout au long de ce stade, les modifications des matières colorantes peuvent mener à la perte de nombreuses informations utiles pour identifier les matières premières colorantes et analyser leur provenance : leur minéralogie au cours de modification chimique telles que la chauffe (Dayet, 2012 ; Pomiès *et al.*, 1999), leur macrostructure au cours de leur réduction en poudre (Salomon, 2009) et leur composition élémentaire peuvent être masquées si elles sont mélangées avec d'autres substances.

Stade postdépositionnel Le stade postdépositionnel correspond à l'ensemble des modifications subies par les matières colorantes après leur abandons par l'Homme (Fernandes, 2012 ; Masson, 1986). Il regroupe donc des processus naturels intervenant pendant leur enfouissement aussi bien que des actions anthropiques telles que coups de truelles lors de la fouille, fragmentations induites par tamisage et les évolutions intervenant au cours de la conservation des artefacts.

b) Cycle de vie et chaîne opératoire des matières colorantes

À l'instar des matériaux lithiques tels que le silex, l'obsidienne ou le basalte, les matières colorantes sont des objets géologiques qui une fois collectés par l'Homme deviennent des artefacts archéologiques issus de la récolte, puis du transport de ces matières premières. Une fois travaillées par l'Homme, ces matières premières deviennent des matériaux, dont certains consistent en des outils plus ou moins élaborés et d'autres des rejets issus de la transformation des matières premières. Ces matériaux sont alors employés, abandonnés, parfois retravaillés et ré-employés, le matériau devenant alors matière première d'un nouvel objet archéologique (Fernandes, 2012 ; Klaric, 2017). Prenant exemple sur les études taphonomiques des résidus, et les études sur les matériaux industriels, nous regroupons l'ensemble de ces évolutions sous le terme de « cycle de vie » en y intégrant l'ensemble des évolutions post-dépositionnelles (Figure II.2 - Brenner *et al.*, 2017 ; Cnuts et Rots, 2017).

Le concept de « chaîne opératoire » introduit par Leroi-Gourhan (1964) s'intègre au sein de ce cycle de vie. Leroi-Gourhan définit ainsi la « chaîne opératoire » :

« Une action sur la matière se décompose en chaînes opératoires, terme qui désigne la succession effectivement réalisée - ou une fraction cohérente de celle-ci - de tous les gestes et ce qui les sous-tend pour conduire une matière d'une matière première brute à un ou des produits. »

(Leroi-Gourhan, 1994, p.225)

Cette définition de la chaîne opératoire est celle privilégiée par certains auteurs travaillant sur les matières colorantes et les résidus qu'elles laissent (Castets, 2017 ; Creswell, 1983 ;

[Dayet, 2012](#) ; [Pradeau, 2015](#) ; [Salomon, 2009](#)). C'est pourquoi, nous privilégierons cette définition dans le cadre de ce travail.

Les transformations des matières colorantes peuvent être soit mécaniques soit chimiques. Divers procédés ont ainsi été décrits pour la modification de matières colorantes selon des actions physiques, telles que le concassage ou l'abrasion, ou chimiques, par traitement thermique notamment.

Dans la définition des chaînes opératoires de la transformation des matières colorantes, la chronologie de ces différentes modifications a son importance. Cela a poussé Laure [Dayet \(2012\)](#) et Géraldine [Castets \(2017\)](#) à découper cette chronologie en trois grandes phases : l'acquisition, la transformation initiale des blocs (réduction en poudre, façonnage, traitement thermique) et la transformation finale (mélanges et applications). Un découpage similaire est appliqué dans notre travail.

Au sein de ces trois grandes phases, cinq étapes sont définies (Figure II.2) : l'acquisition des matières premières, la transformation mécanique², la transformation thermique, le mélange des matières premières et l'usage ou application de la matière picturale. Il est à noter que seules la première étape (l'acquisition) et la dernière (l'usage) sont essentielles à l'exploitation d'une matière colorante. Ceci laisse la possibilité d'un emploi des matières colorantes sans transformation, comme cela a pu être évoqué dans certains cas à Arcy-sur-Cure ou à Blombos Cave ([Henshilwood et al., 2009](#) ; [Salomon, 2009](#)).

II. B Etude des chaînes évolutives des matières colorantes

À notre connaissance, les études des matières colorantes sont le plus souvent réalisées séparément pour chaque étape des chaînes opératoires de leur exploitation par l'Homme . Nous nous proposons donc de présenter une synthèse des études menées sur les matières colorantes ferrugineuses selon les différents stades précédemment définis, pour conclure succinctement sur les problèmes de représentativité des analyses menées sur les différents vestiges impliqués dans les chaînes évolutives des matières colorantes et des artefacts et éco-facts qui leur sont associés.

II. B. 1 Stade géologique

L'étude de ce stade est principalement l'apanage des recherches géologiques. Elles ont ainsi permis de mettre en évidence la grande diversité des matières colorantes pouvant être retrouvées dans l'environnement des sites, leur origine diverse et les évolutions que les affleurements peuvent avoir connu. Après avoir succinctement présenté le contexte géologique de la Namibie, nous présenterons un bref aperçu des évolutions génétiques des matières colorantes et de leurs conséquences sur la diversité de ces matières premières au sein

2. *i.e.* mise en forme et réduction en poudre

de la Namibie.

a) Contexte géologique de la Namibie

La Namibie centrale, a connu une longue histoire géologique et tectonique, au cours de trois grandes périodes : le Précambrien, le Mésozoïque et le Cénozoïque (Figure II.3).

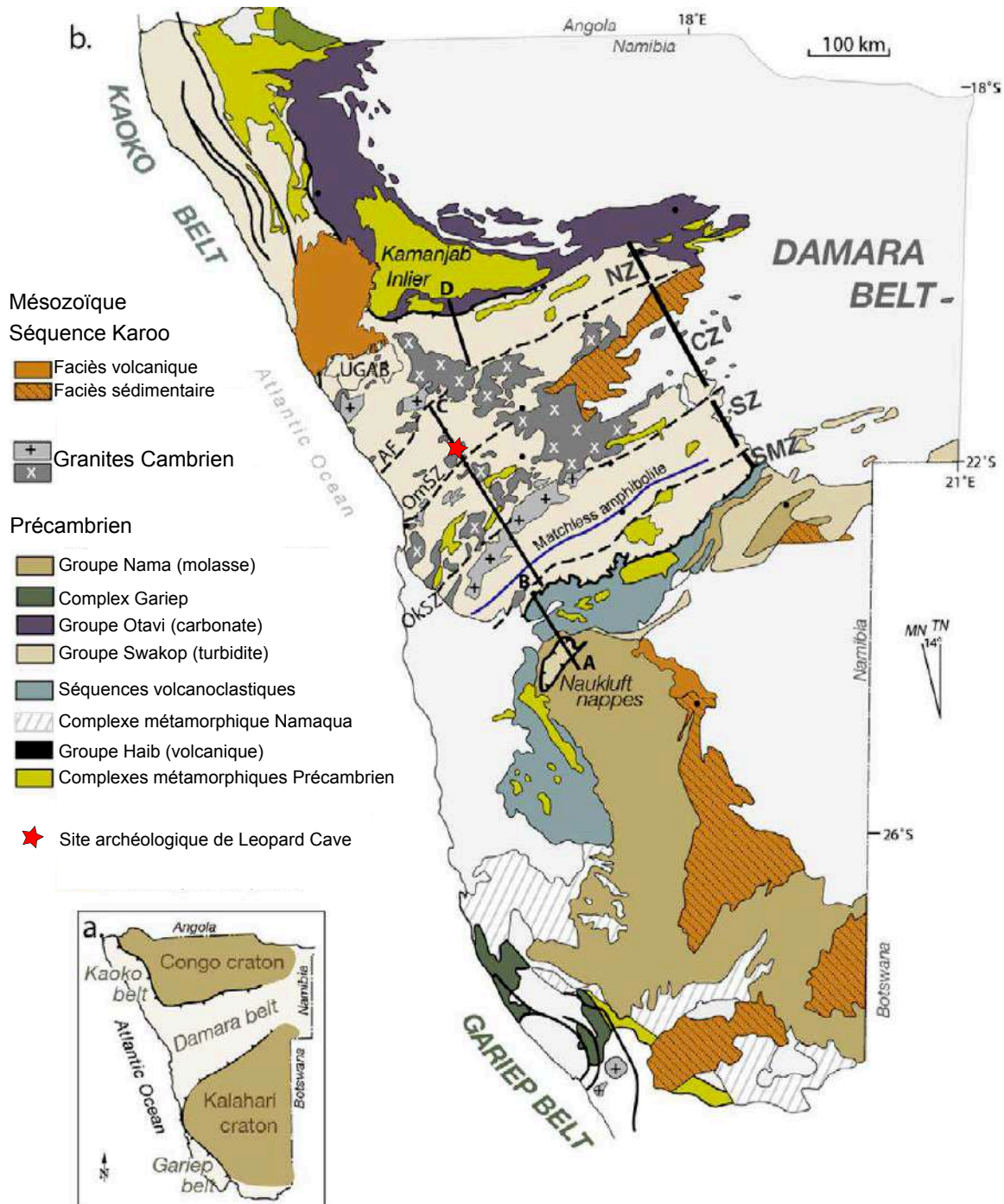


FIGURE II.3 – Géologie de la Namibie; A : Encart géologique situant les cratons du Congo et du Kalahari et la ceinture Damara, tous trois cités dans le texte; B : Géologie simplifiée de la Namibie, modifié d'après Foster et Goscombe (2013).

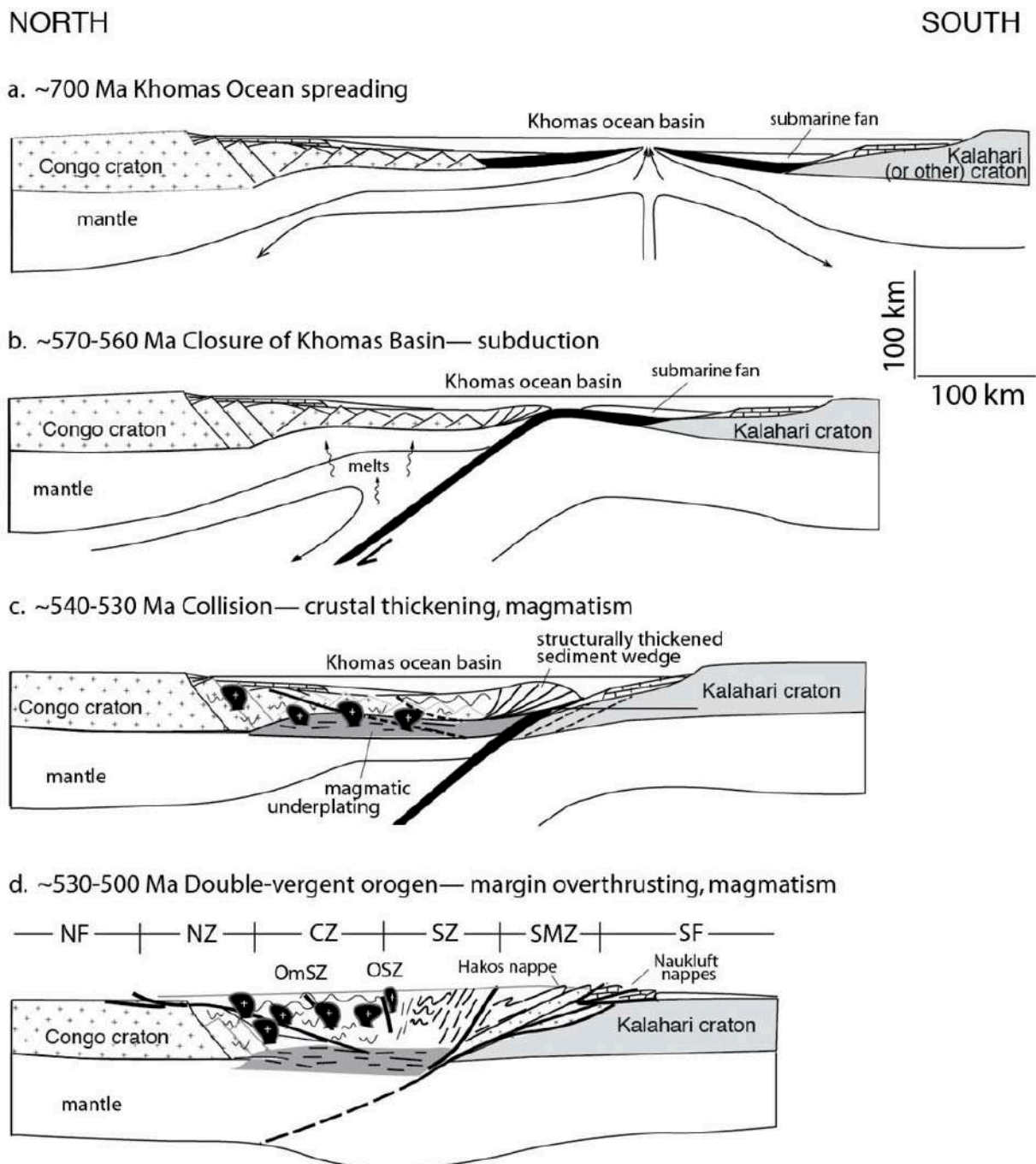


FIGURE II.4 – Évolution tectonique de la ceinture orogénique Damara en Namibie centrale (Foster et Goscombe, 2013).

La phase Précambrienne La phase Précambrienne, au sein de l'ère protérozoïque, est la phase la plus intense en événements géologiques. Ainsi, durant cette période, les cratons du Congo et du Kalahari se formèrent, vers 900 Ma, prédisposant la formation de la ceinture orogénique Damara plus tardive et constituant le contexte géologique de la Namibie Centrale (Figure II.3 -Miller et Becker, 2008a). Au début de la formation de cette ceinture, la Terre connut la glaciation Varanger (750-580 Ma) pendant laquelle se formèrent de nombreux dépôts ferrugineux tels que les *Banded Iron Formation* ou les ocre d'Opuwo. L'ouverture puis

l'élargissement du rift entre les deux cratons et les mouvements tectoniques qui y firent suite furent à l'origine de nombreuses montagnes de schistes et carbonates (Figure II.4).

À la suite de ces événements, vers 595 Ma, le supercontinent Gondwana se créa. Les chaînes de montagnes Damara de la Namibie centrale se formèrent au cours de cette convergence des deux masses continentales (Miller et Becker, 2008b). L'activité magmatique fut alors intense dans la région qui correspond aujourd'hui au désert du Namib, aboutissant à l'apparition de nombreux ensembles granitiques et pegmatiques (580-470 Ma - Figure II.4).

La phase Mésozoïque Il y a 300 Ma, des glaciers sculptèrent le paysage de la Namibie actuelle, laissant les dépôts glaciaires du Groupe Dwyka (Miller et Becker, 2008c). Par la suite, une forte période de sédimentation (séquence Karoo) eut lieu jusqu'à l'établissement de conditions climatiques qui limitèrent la sédimentation. Ces dépôts sédimentaires ont aujourd'hui grandement disparu suite à leur érosion. D'importants événements magmatiques (complexes Post-Karoo) eurent lieu au cours du démantèlement de Gondwana (138-124 Ma). Concentrés en Namibie centrale, ces complexes sont attribués à l'activité du point chaud Tristan da Cunha. Outre les complexes Post-Karoo que sont le Brandberg, l'Erongo et le Spitzkoppe, il fut également à l'origine des vastes champs de lave Etendeka qui couvrirent plus de 78 000 km² du nord-ouest de la Namibie (Figure II.3).

La phase Cénozoïque La phase Cénozoïque fut principalement marquée par des mouvements tectoniques et l'assèchement progressif de la région.

b) Évolutions géologiques et diversité des matières colorantes

Comme l'indiquent Cornell et Schwertmann (2004), aucun environnement géologique ne peut exclure la présence de roches ferrugineuses. En effet, celles-ci peuvent se former par altération de minéraux ou lors de la décomposition de matières organiques. En fonction de l'environnement dans lequel ces oxydes de fer se forment, ces derniers évoluent de manière plus ou moins prononcée vers des phases bien cristallisées. Les oxydes de fer peuvent donc se former et se développer aussi bien dans des contextes sédimentaires, magmatiques ou métamorphiques (Cornell et Schwertmann, 2000, 2004). Le fer étant relativement mobile, ces oxydes de fer sont par la suite sujets à diverses modifications pouvant induire la formation de diverses roches exploitables comme matières colorantes ou à une transformation des phases d'oxydes de fer (Pomiès, 1997 ; Ségalen, 1964, 1971).

Transformations des oxydes de fer Les modifications les plus étudiées par les archéologues sont celles induites par action thermique (Figure II.5).

Parmi ces transformations thermiques, la plus importante pour les pigments préhistoriques est le chauffage de la goethite. Ainsi, une chauffe entre 250°C et 300°C de goethite aboutit

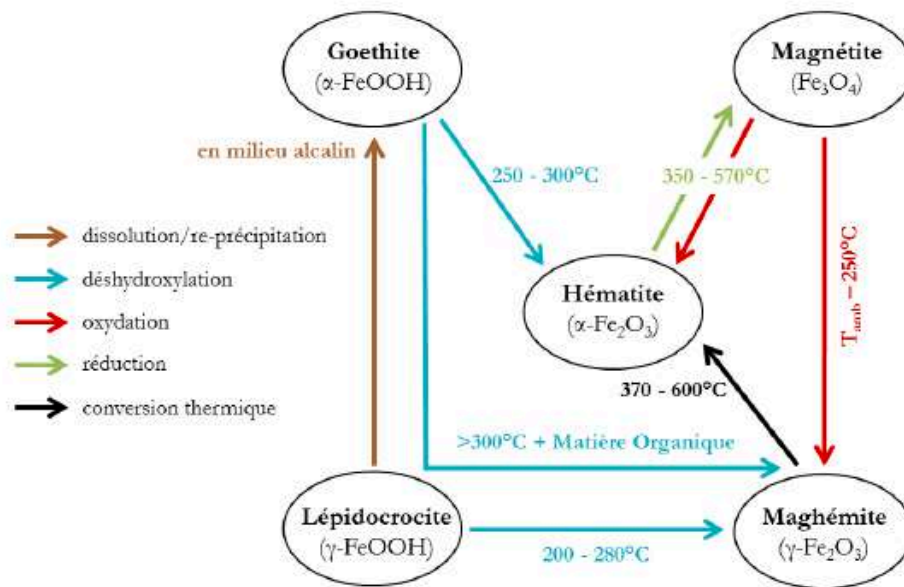


FIGURE II.5 – Schéma de synthèse des transformations thermiques des oxydes de fer, extrait de [Castets \(2017\)](#).

à la formation d'hématite au cours d'une transformation entraînant un déplacement minimal d'atomes. La teinte jaune de la goéthite vire alors au rouge de l'hématite. Les études menées sur cette déshydroxylation ont permis de restituer les différentes étapes de cette transformation. Au cours de la déshydroxylation, la perte de molécules d'eau aboutit au développement d'un réseau de mésopores dont la morphologie varie avec la température de chauffe ([Pomiès, 1997](#) ; [Pomiès *et al.*, 1999](#) ; [Salomon et Vignaud, 2010](#)). Lors d'une chauffe de goéthite entre 300°C et 500°C en présence de matière organique, hématite et maghémite se forment ([Cornell et Schwertmann, 2000, 2004](#) ; [Salomon, 2009](#)). La maghémite est donc parfois employée en contexte archéologique comme marqueur de chauffe de matières colorantes ([Dayet, 2012](#) ; [Salomon, 2009](#) ; [Salomon *et al.*, 2015](#)). Toutefois, ces transformations peuvent également intervenir naturellement au sein de gîte de matières colorantes. Il est donc nécessaire d'étudier la minéralogie des matières colorantes géologiques ayant pu être exploitées pour pouvoir s'intéresser à l'existence éventuelle de chauffe volontaire ou non des matières colorantes retrouvées en contexte archéologique.

Diversité des matières colorantes Les transformations thermiques ne sont pas les seules modifications auxquelles sont exposées les roches et phases ferrugineuses. Des évolutions impliquant le plus souvent l'altération des roches et des minéraux ont été étudiées pour certains affleurements ferrugineux tels que les profils latéritiques et les cuirasses ferrugineuses en Afrique subsaharienne ([Blot, 2002b, 2004](#) ; [Blot *et al.*, 1976](#) ; [Thiry *et al.*, 2005](#) ; [Togbe, 1991](#) ; [Zeegers et Leprun, 1979](#)). Ces études ont notamment montré l'existence de filiation chimique entre les roches mères ferrugineuses et les roches résultants de leur al-

tération. L'ensemble de ces altérations, comprenant l'hydrolyse, l'oxydation et la réduction des oxydes de fer aboutit à la genèse d'un large panel de formations ferrugineuses dont nous présentons ici une synthèse succincte.

Formations ignées

Les formations ferrugineuses ignées se forment par cristallisation de magma et correspondent essentiellement à des minerais de fer (Pirajno, 2000, 2004). Ils sont principalement composés de magnétite et d'hématite. Leur cristallisation peut leur conférer un aspect lité ou piéger des portions de la roche encaissante témoignant de leur caractère intrusif. Au sein de ces minerais, nous retrouvons par exemple, les minerais lités issus du remplissage de faille formant des filons ferrugineux de magnétite titanifère au sein des gabbros du complexe Bushveld ou les lentilles ferrugineuses composées d'ilménite et de magnétite des mêmes contextes géologiques (Pirajno, 2004).

En Namibie, des minerais d'origine volcaniques existent au sein du complexe de Kalkfeld (Verwoerd, 1967). Ces minerais regroupent quatre gisements dont un seul, le gisement d'Eisenberg, a été exploité durant les périodes historiques.

Formations hydrothermales

Les formations hydrothermales ferrugineuses sont issues de l'altération de roches pré-existantes par contact avec des fluides à haute température enrichis en fer (Pirajno, 2009 ; Smith et Beukes, 2016). De telles formations nécessitent l'existence de formation ferrugineuse initiale, qui par lixiviation des phases ferrugineuses ou au contraire des phases non ferrugineuses aboutissent à la formation de nouvelles roches ferrugineuses. De par leur formation, ces formations se retrouvent en contact avec d'autres formations ferrugineuses sous forme de filon ou lentille (Figure II.6). En Afrique australe, les minerais hydrothermaux les plus connus se trouvent en Afrique du Sud à Thabazimbi dans le gisement ferrugineux Penge (Formation Transvaal) ou dans le complexe magmatique hydrothermal de Nauga Est (Beukes *et al.*, 2003 ; Smith et Beukes, 2016).

À notre connaissance, en Namibie, un seul gisement ferrugineux est connu comme étant hydrothermal. Il se situe dans le sud de la Namibie, à proximité de la ville de Lüderitz (!Karas, Namibie -Roesener et Schreuder, 1992). Le gisement semble lié à de l'hydrothermalisme volcanique.

Formations sédimentaires

Les formations ferrugineuses sédimentaires sont les plus courantes (Beukes, 1973 ; Beukes *et al.*, 2003 ; Denayer, 2016 ; Oberthür *et al.*, 1990 ; Pain et Ollier, 1992). Elles regroupent des formations litées telles que les fers rubanés ou *Banded Iron Formation* ou les formations oolithiques, mais également des gisements alluviaux et des tourbes argileuses riches en fer (Figure II.6).

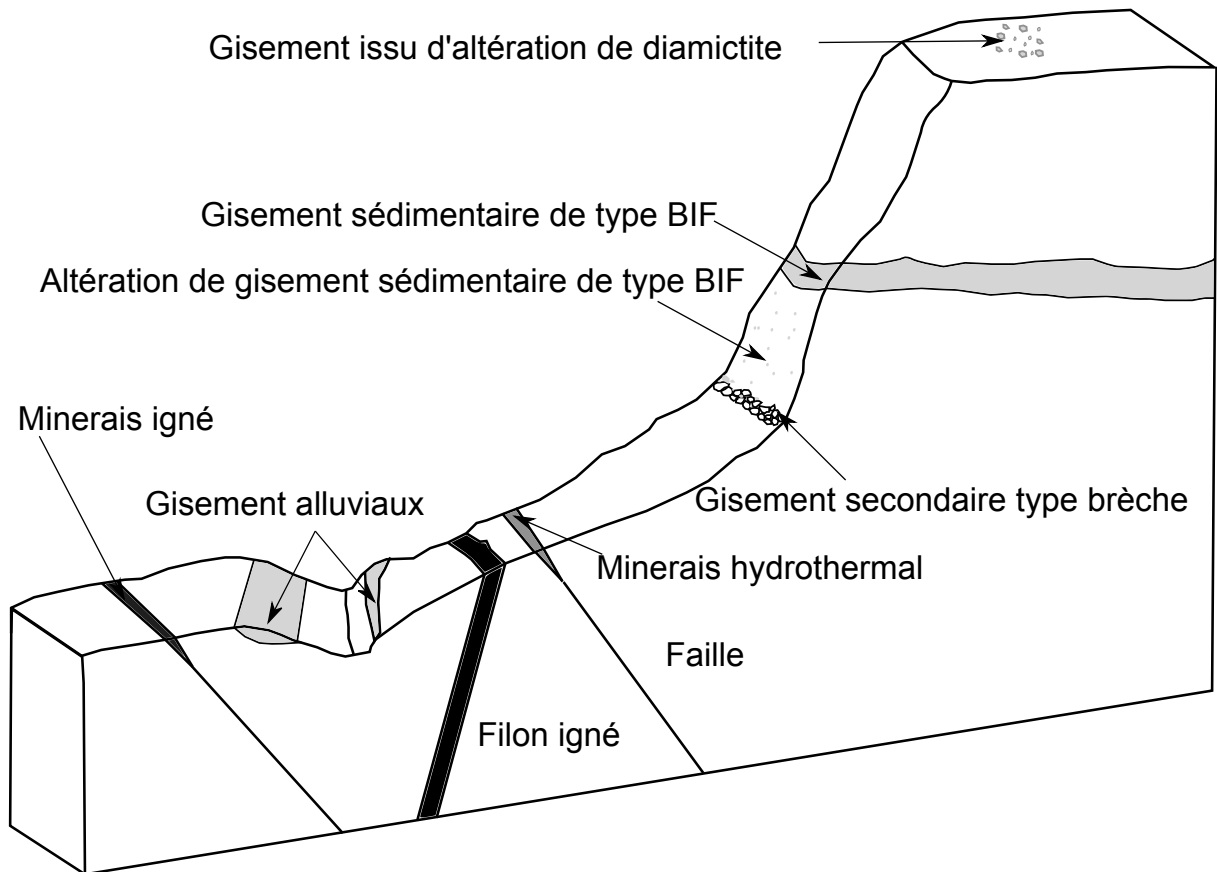


FIGURE II.6 – Diversité des gisements de matières colorantes ferrugineuses, d'après (Blot, 2002a)

Pour l'exploitation des matières colorantes, seuls les formations litées et les gisements alluviaux semblent avoir pu être exploités, les tourbes ferrugineuses ne semblant pas fournir de matière première à pouvoir colorant (Guiral *et al.*, 1999).

Les gisements alluviaux se forment par accumulation successive de phases ferrugineuses transportées par les fleuves et les rivières (Foucault et Raoult, 1995). Elles se retrouvent ainsi en bordure de rivières ou de paléo-rivières. Les formations litées peuvent être le fruit de processus sédimentaires marins ou comme supposés pour les fers rubanés bioinduits par certaines cyanobactéries (Fryer, 1977 ; Kappler *et al.*, 2005). Ces formations étant souvent anciennes, il n'est pas rare qu'elles aient par la suite subis des altérations ayant abouti à leur enrichissement en oxyde de fer comme c'est le cas au sein des formations du Sishen en Afrique du Sud (Beukes *et al.*, 2003).

Il est à noter que les altérations supergènes contribuent fortement à la création de ces formations tels que les chapeaux ferrugineux, cuirasses ferrugineuses, correspondant à des formations de surface très riches en oxyde et hydroxyde de fer coiffant un corps minéralisé sulfuré, carbonaté ou silicaté (Togbe, 1991, p.8). L'ensemble des faciès d'altération tels que les latérites se retrouvent également au sein de ces formations ferrugineuses (Blot, 2002b, 2004 ; Blot *et al.*, 1976).

En Namibie, les roches ferrugineuses sédimentaires sont les gisements de fer les plus connus. [Roesener et Schreuder \(1992\)](#) en répertorient plusieurs à travers l'ensemble du pays dont les âges de formation s'étalent depuis l'ère Paléoprotérozoïque (2500 - 1600 millions d'années) jusqu'à la période Jurassique (200-150 millions d'années). Parmi ces formations ferrugineuses, les diactimitites ferrugineuses de la formation Chuos sont les plus notables dans la région qui nous intéresse. D'origine glaciaire, ces dernières sont présentes sur l'ensemble de la Namibie centrale ([Schreiber et al., 2000](#)).

Formations ferrugineuses métamorphisées

Les formations ferrugineuses métamorphiques correspondent le plus souvent à des roches litées alternant quartz et oxydes de fer tels que l'hématite ou la magnétite. Un grand nombre de formations ferrugineuses précambriennes sont de ce type.

Quelques gisements de magnétites titanifères sont connus dans la région du Kunene, à proximité de la frontière avec l'Angola, mais des doutes subsistent quant à leur origine ignée et certains auteurs avancent qu'ils correspondent à des formations ferrugineuses sédimentaires métamorphisées ([Koyÿstlin, 1967](#) ; [Simpson et al., 1970](#)).

Cette large diversité des matières ferrugineuses en Namibie induit une très large typologie des affleurements ferrugineux (Figure II.6). De plus leur longue évolution géologique aboutit à l'émergence de spécificités propres à chaque gisement. Ainsi, l'histoire géologique de la Namibie centrale, permet d'y définir différentes zones orogènes aux signatures chimiques potentiellement différentes et donc d'en faire une région propice à l'étude de la provenance des matières colorantes. Les grands massifs d'art rupestre (Twyfelfontein, Brandberg et Erongo) se rattachent à ces zones, orientées selon un axe nord-est/sud-ouest, fournissant ainsi la possibilité d'étudier les interactions entre ces ensembles par l'analyse des matières premières employées dans ces différents massifs. Toutefois, cela nécessite l'étude de gisements ayant pu être exploités pour la production de pigment, et bien que de nombreuses formations ferrugineuses soient déjà référencées en Namibie, il ne s'agit alors que de gisements économiquement rentables pour l'extraction du fer dans notre société actuelle, donc relativement étendus et riches en matières premières. De plus, ils sont souvent situés sur des propriétés privées difficiles d'accès ou dans des régions très éloignées par rapport au site archéologique de Leopard Cave. Il convient donc de compléter ces données par des prospections sur le terrain pour améliorer nos connaissances des sources potentielles de matières colorantes et ainsi initier la création d'un référentiel des formations ferrugineuses en Namibie, comme cela a pu être réalisé pour les matières siliceuses en France ([Fernandes, 2012](#)) et ce qui est en cours de réalisation pour les matières colorantes en France avec le projet Pigmentoθήque ([Chalmin et al., soumis](#)).

II. B. 2 Provenance des matières colorantes

Au niveau archéologique, avant de discuter de la provenance des matières premières, il est indispensable de s'assurer de l'acquisition des matières colorantes. Cette dernière laisse en effet diverses traces caractéristiques : les gîtes d'exploitation en eux-mêmes, mais également, sur les sites archéologiques, les matières colorantes elles-mêmes et des artefacts qui leur sont directement associés comme les outils ayant pu servir à leur extraction.

a) Les traces d'acquisition des matières colorantes

Gisements, mines et carrières Une trace évidente d'acquisition de matières premières résident dans les traces anthropiques visibles sur les différents gîtes (Rifkin, 2017 ; Sepúlveda *et al.*, 2019). Cependant, tous les gîtes ne préservent pas les traces des exploitations passées. L'accessibilité des matières premières sur les gîtes joue un rôle essentiel pour la conservation de telles traces. En effet, sur un affleurement, une matière colorante peut être retrouvée affleurant et aisément transportable sans système d'extraction. Dans ce cas, l'exploitation du gîte ne laisse pas de traces visibles et peut aboutir à son épuisement, faisant ainsi disparaître toutes traces du gîte. L'existence de ce type d'affleurement est propice à un « ramassage opportuniste et aléatoire » (Salomon, 2009, p.200-201). Ce type de collecte, cité par Hélène Salomon a été évoqué par certains chercheurs pour les matières colorantes. Ces derniers avancent que, de par leur caractère non-vital à la survie du groupe, ces matières étaient collectées au cours des différentes expéditions menées pour des biens vitaux à la communauté (Couraud, 1988). Ainsi, pour eux, la diversité des matières colorantes au sein de certains assemblages pourrait être attribuée à ce type de collecte.

Au contraire, lorsque les matières colorantes font partie intégrante de la roche et nécessitent la mise en place de système d'extraction, les traces d'exploitation augmentent avec l'intensité des activités d'exploitation. Ces traces d'extraction sont multiples, allant de stigmates dans la roche à des aménagements tels que des poutres, voire à des dénominations de lieux-dits (Beaumont et Boshier, 1974 ; Beaumont *et al.*, 1981 ; Dart et Beaumont, 1969 ; Robbins *et al.*, 1998 ; Thackeray *et al.*, 1975).

Les outils d'extraction L'extraction des matières colorantes peut nécessiter l'emploi d'outils spécifiques tels que choppers et burins portant des résidus de matières colorantes comme ceux retrouvés à Lion Cavern (Ngwenya, Eswatini - Dart et Beaumont, 1969), Doornfontein (Gauteng, Arique du Sud - Beaumont et Boshier, 1974) ou Chowa (Mumbwa, Zambie - Dart, 1934).

Les blocs de matières colorantes Constituant l'indice d'acquisition de matières colorantes le plus souvent retrouvé sur les sites archéologiques, les blocs de matières colorantes abondent dans de nombreux assemblages d'Afrique australe dès le MSA (Deino et McBrearty, 2002 ; McBreathy et Brooks, 2000 ; Watts, 1999). Les larges assemblages de blocs retrouvés

sans modification anthropique sont interprétés comme des alors signes d'approvisionnement en matières colorantes. L'origine anthropique de la présence de ces blocs non travaillés nécessite une étude taphonomique, afin de s'assurer que ceux-ci n'aient pu se retrouver sur le site de manière naturelle, comme cela peut être le cas pour une partie des marnes ferrugineuses retrouvées sur le site de Diepkloof (Afrique du Sud - [Dayet, 2012](#)).

b) Sources, gîtes et territoire

L'acquisition d'une matière première implique l'existence d'un affleurement sur lequel il est possible de collecter cette dernière. Les populations passées ont pu exploiter différents gîtes. De même, des populations différentes ont pu exploiter des gîtes identiques. Afin de pouvoir étudier ces comportements, les archéologues ont introduit le terme de « source de matière première », c'est-à-dire un emplacement précis de collecte de la matière première par l'homme. L'identification des sources des matières premières relève de l'interprétation. En effet, l'accessibilité des gîtes évolue avec le temps mais également avec l'exploitation qui en est faite. Il devient alors difficile d'identifier le lieu exact de provenance d'une matière première et donc sa source. L'intérêt de la recherche des sources de matières premières d'un site ne réside alors pas dans la connaissance des lieux exacts des sites d'exploitation, mais plus dans la compréhension de l'extension spatiale des zones exploitées par les populations passées.

Les zones exploitées pour l'acquisition des matières premières définissent alors une extension géographique pouvant être qualifiée de territoire d'exploitation, en son sens d'espace géographique servant à modéliser un lieu ou unité spatiale au sein duquel un groupe d'individu donné s'approvisionne en matière première soit directement soit au travers de réseaux d'échanges sur de plus ou moins longues distances ([Pradeau, 2015](#); [Delvigne, 2016](#), p.129).

Afin de rendre compte des investissements et efforts qui ont pu être déployés pour acquérir certaines matières premières, il est souvent fait usage de modèle de stratégie d'approvisionnement basé sur ceux employés pour les industries lithiques taillées ([Della Casa, 2005](#); [Delvigne, 2016](#); [Geneste, 1988](#)). À l'aide de la topographie et des distances entre les gîtes des matières premières retrouvées sur un site archéologique et le site en question, il est possible de définir différentes sphères : la sphère locale, la sphère semi-locale et enfin la sphère non-locale. La sphère locale correspond à des zones géographiques de faible distance allant du site même, parfois source de matières colorantes, ou à l'environnement immédiat du site. Cela correspond en général à des distances inférieures à 5 km. La sphère semi-locale correspond à des déplacements plus importants et fait référence à des distances pouvant atteindre jusqu'à 50 km. Au-delà de cette distance, il convient de parler de matière première exogène issue de la sphère non-locale. Cela permet alors non seulement d'évaluer la mobilité d'un groupe et de définir son territoire mais également de mettre en évidence le caractère « précieux » de certaines matières premières difficiles à acquérir, mais recherchées.

Des échanges de matières colorantes ont ainsi été identifiés en Afrique australe et en Aus-

tralie sur des distances pouvant avoisiner les 500 km pour la spécularite de Binkklikop (Cap-Nord, Afrique du Sud [Beaumont et Boshier, 1974](#)) ou certaines matières colorantes en Australie ([Jones, 1984](#)). En Namibie, il est fait mention d'une cache de céramique contenant de l'ocre rouge retrouvée dans le district de Bethanie (!Karas, Namibie) à 100 km du gîte d'ocre le plus proche ([Jacobson, 1977](#)). Cependant, les gîtes d'ocre étant peu répertoriés de par la richesse des gîtes de Namibie, il est probable que des gîtes inconnus soient disponibles à de plus faibles distances. Ce témoignage est donc à prendre avec précaution puisqu'aucune analyse n'a été menée sur le matériel en question.

c) Choix techno-culturels

Chaque type de matière colorante ferrugineuse a des propriétés physico-chimiques et esthétiques propres. Associées à leur accessibilité, à leur abondance et aux croyances des populations passées se rapportant à ces matières premières, ces propriétés peuvent avoir eu une influence sur la sélection des matières premières colorantes lors de la collecte. Ainsi, toutes les matières premières ne sont pas équivalentes et ne sont donc pas forcément exploitées ou employées à même dessein. L'ensemble de ces considérations constituent des facteurs de choix techno-culturels, parfois transmis comme une tradition. Au sein de ces choix techno-culturels, il est possible de distinguer l'influence des facteurs dits « techniques » et ceux dits « culturels » (Tableaux II.2 et II.3). Ces derniers étant plus difficilement accessibles puisque propres aux populations passées et non aux propriétés intrinsèques des matières premières ou de leur gîte.

Tableau II.2 – Liste de facteurs techniques pouvant influencer la collecte de matière première, compilée d'après [Dayet \(2012\)](#), [Salomon *et al.* \(2014\)](#) et [Pradeau \(2015\)](#)

Nature du choix	Facteur	Paramètre de la matière colorante
Technique	Aisance à réduire en poudre	Friabilité et cohésion
Technique	Propriétés siccatives	Capacité à adsorber des liquides
Technique	Pouvoir colorant	Teneur en oxyde de fer, teinte et taille des cristaux
Technique	Pouvoir couvrant	Taille des cristaux
Technique	Pouvoir abrasif	Taille des cristaux et dureté
Technique	Accessibilité	Localisation du gîte
Technique	Abondance	Taille du gîte

De telles considérations ont déjà été mises en évidence pour les matières colorantes. Ainsi, sur le site d'Arcy-sur-Cure (Yonne, France), les populations châtelperonniennes ont exploité des calcaires ferruginisés à entroques, de faible cohésion, situés à 40 km de la grotte tout en délaissant des hématites oolithiques et des argiles ferrugineuses pourtant plus proches, mais plus dures à réduire en poudre ([Salomon *et al.*, 2014](#)). La distance à parcourir et l'organisation sociale nécessaire à l'exploitation de ces matières colorantes tendent à montrer que l'acquisition faisait partie intégrante des stratégies de subsistance des Châtelperonniers. Sur le site d'Es-Skhul (Israël), il y a environ 100 000 ans, ce sont des considérations d'ordre

Tableau II.3 – Liste de facteurs culturels pouvant influencer la collecte de matière première, établie d’après [Rudner \(1982\)](#) et [Dayet \(2012\)](#)

Nature du choix	Facteur	Paramètre influencé par le facteur culturel
Culturel	Croyances et tabous	Gîte
Culturel	Croyances et tabous	Matière première
Culturel	Croyances et tabous	Traitements de la matière première
Culturel	Territoire	Accès au gîte
Culturel	Organisation sociale des populations	Accessibilité et exploitabilité du gîte
Culturel	Organisation sociale des populations	Transport de la matière première

culturel qui semblent avoir prédominées. Bien qu’il y ait d’abondantes sources de matières colorantes rouges à proximité du site, les populations y ont en effet privilégié l’emploi de matières colorantes jaunes par la suite chauffées, exploitables à plus de 80 km du site ([Salomon et al., 2012](#)).

Ces choix se retrouvent également dans les études ethnologiques et les témoignages historiques. Les San du Cap différencient deux types de matières colorantes : le « *||hara* » et le « *tto* ». Le premier terme correspond à une matière noire brillante, associée à une notion esthétique, tandis que le second semble correspondre à des roches ferrugineuses rouges ([Bleek et Lloyd, 1911](#)). Les deux semblent avoir été exploités en même temps mais pour des usages différents comme en témoigne la citation suivante :

« ||hara is black; the people [having mixed it with fat] anoint their heads with it; while tto is red, and the people rub their bodies with it, when they have pounded it; they pound it, pound it, pound it, they rub their bodies with it. »

[Bleek et Lloyd, 1911](#)

II. B. 3 Méthodes analytiques employées pour caractériser les matières colorantes

La recherche des provenances repose sur l’identification de signatures élémentaires, minéralogiques ou structurales propres à chaque affleurement ou formation géologique. Les recherches de provenance reposent sur le postulat suivant ([Wilson et Pollard, 2008](#)) :

- les marqueurs des sources géologiques sont conservés dans les matières exploitées par les populations passées;
- les marqueurs des sources géologiques diffèrent d’un gîte à un autre, et la variabilité inter-sources est plus grande que la variabilité intra-sources;
- ces marqueurs peuvent également être quantifiés ou mis en évidence de manière fiable au sein des échantillons archéologiques;
- les transformations anthropiques ou taphonomiques subies par les matières premières sont connues et peuvent être prises en compte lors de l’analyse des échantillons archéologiques.

S'il est impossible de mettre en évidence des ensembles de marqueurs, aussi appelés signatures, propres aux différents gîtes, il est parfois tout de même possible de discuter de l'origine géologique des échantillons. À ce jour, peu de matière colorante ayant des teneurs en oxydes de fer supérieures à 50 % ont été analysés et étudiés pour ces études de provenance (Dayet, 2012). Dans ce travail, les études seront menées selon trois grands axes analytiques : analyses structurales, analyses minéralogiques et analyses élémentaires. En couplant ces trois analyses, il nous est possible de nous intéresser à l'évolution des matières colorantes avant et après usages par l'homme et ainsi de mieux comprendre les comportements socio-culturelles en lien avec les matières colorantes retrouvées sur le site de Leopard Cave.

Analyses structurales - morphologiques Les analyses pétrographiques sont couramment employées pour les matières colorantes (Billard *et al.*, 2016 ; Pradeau, 2015). Elles permettent bien souvent de compléter les observations préliminaires en fournissant des descriptions de propriétés structurales intrinsèques à la roche considérée telles que sa texture, sa granulométrie, la présence de micro ou macro fossiles... Ces analyses permettent d'identifier les types de roches correspondant aux matières colorantes. Certains types de roche pouvant être caractéristiques d'une formation géologiques, ces analyses permettent dans certains cas d'avancer une provenance géologique des échantillons archéologiques, et ainsi de limiter les prospections géologiques aux formations potentiellement à l'origine des échantillons observés.

Les observations pétrographiques sont réalisées à la fois sur microscope optique à transmission et microscope optique à réflexion. Montalto *et al.* (2012) distinguent ainsi différents types de roches ferrugineuses sur l'île de Malte. Cependant, les échantillons archéologiques comparés à ces roches de référence étant transformés, ils diffèrent largement de ces dernières. Dans le cas des hématites oolithiques, les observations réalisées sur lames minces ont permis d'approfondir les différenciations entre sources potentielles réalisées à partir des observations initiales sans avoir recours aux analyses élémentaires (Salomon *et al.*, 2016).

Une autre approche combinant les trois axes, repose sur les observations réalisées au microscope électronique à balayage (MEB), qui présente l'avantage d'être facilement mise en place et couplée à l'analyse EDXS (Energy dispersive X-ray spectrometry) permettant l'analyse des éléments majeurs et mineurs. Le MEB-EDXS permet ainsi d'identifier la nature et la morphologie des phases présentes dans les échantillons de manière non-invasive. Ceci explique le large emploi de cette méthode pour les caractérisations préliminaires. Son couplage à celui de la microscopie électronique à transmission (MET), correspondant aussi à une analyse minéralogique, est historique et a permis de nombreuses avancées quant à la caractérisation des pigments de l'art pariétal (Chadefaux *et al.*, 2008 ; Chalmin, 2003 ; Vignaud *et al.*, 2006).

Analyses minéralogiques - moléculaires Complémentaires des analyses structurales, qui apportent d'ailleurs déjà des données minéralogiques générales, les analyses minéralogiques renseignent sur les phases minérales présentes dans les échantillons et leur abondance relative. Trois techniques sont aujourd'hui couramment employées pour l'analyse des matières colorantes ferrugineuses : la diffraction de rayons X (DRX), la spectrométrie Raman et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La DRX est la méthode la plus employée car il est possible de la réaliser sur des blocs, des résidus ou des poudres de matières colorantes (d'Errico *et al.*, 2010 ; Henshilwood *et al.*, 2011 ; Hovers *et al.*, 2003 ; Jezequel *et al.*, 2011 ; Salomon, 2009 ; Wadley, 2010). L'identification des phases cristallines présentes se fait à l'aide de bases de données, et le plus souvent sans prendre en compte les modifications structurales éventuelles des phases minéralogiques.

Les spectrométries Raman et microscopie infrarouge sont quant à elles plus employées pour l'analyse des peintures ou des résidus de matières colorantes sur des artefacts tels que les outils (Bonneau *et al.*, 2011 ; Darchuk *et al.*, 2010 ; Ospitali *et al.*, 2006 ; Zilhão *et al.*, 2010). Ces méthodes permettent des analyses localisées, grain par grain et peuvent s'appliquer sans prélèvement préalable.

Bien que peu employées, deux autres méthodes font l'objet de recherche pour caractériser les matières colorantes et étudier leur provenance. Ce sont la spectroscopie Mössbauer et les analyses des propriétés magnétiques des matières colorantes, notamment par la magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). Ces deux techniques permettent d'étudier indirectement la minéralogie des échantillons et les propriétés micro-structurales des minéraux présents en leur sein. Ces analyses peuvent mener à la différenciation des minéraux de même nature mais d'origines distinctes, si celles-ci provoquent de micro-défauts dans leur structure. Les deux méthodes se sont déjà avérées fructueuses pour l'analyse de matières colorantes et la discrimination de sources (Cavalcante *et al.*, 2018 ; dos Santos *et al.*, 2018 ; Mooney *et al.*, 2003 ; Salama *et al.*, 2015). Ainsi, à l'aide de ces techniques il est possible de quantifier les phases minéralogiques majeures et mineures présentes dans les échantillons et parfois non détectées par la DRX. Alors que la spectroscopie Mössbauer, permet d'identifier l'environnement chimique et magnétique des atomes de fer, l'étude des paramètres magnétiques permet de réaliser des rapports entre les différentes phases présentes. Très prometteuse, notamment par les développements vers des appareils portables, la spectrométrie Mössbauer nécessite cependant de nombreuses analyses afin de prendre en compte l'hétérogénéité des matières colorantes ferrugineuses (Cavalcante *et al.*, 2018 ; dos Santos *et al.*, 2018 ; Salama *et al.*, 2015). L'analyse des propriétés magnétiques, quant à elle permet de réaliser des analyses globales ou sur des micro-prélèvements (Mooney *et al.*, 2003).

Analyses élémentaires Les analyses élémentaires visent à quantifier les teneurs en éléments chimiques présentes dans des matières colorantes. Avec le développement de cet axe de recherche sur de nombreux sites préhistoriques, le nombre de méthodes analytiques em-

ployées a considérablement augmenté lors des dernières décennies. Ainsi, à ce jour, le panel des méthodes permettant de discriminer des gîtes de matières colorantes comprend des analyses invasives telles que l'activation neutronique (INAA) (Eiselt *et al.*, 2011 ; Kiehn *et al.*, 2007 ; MacDonald *et al.*, 2018, 2011 ; Popelka-Filcoff *et al.*, 2008, 2007), comme des analyses non invasives telles que la PIXE (Particle Induced X-ray Emission) (Beck *et al.*, 2012b ; David *et al.*, 1993 ; Erlandson *et al.*, 1999 ; Lebon *et al.*, 2018 ; Mathis *et al.*, 2014 ; Menu et Walter, 1992).

De nombreuses études ont été réalisées par les méthodes invasives pour confirmer la possibilité de différencier les sources potentielles de matières colorantes à partir des données élémentaires (Eiselt *et al.*, 2011 ; Kiehn *et al.*, 2007 ; MacDonald *et al.*, 2018, 2011 ; Popelka-Filcoff *et al.*, 2008, 2007). Bien qu'elles aient confirmé la faisabilité des études de provenance, un grand nombre d'entre elles ne sont pas facilement applicables au matériel archéologique du fait du caractère invasif de ces méthodes. Elles ont toutefois permis de mettre au point des méthodologies d'analyses des données élémentaires adaptées aux matières colorantes ferrugineuses présentant des teneurs en oxyde de fer inférieures à 50 %. Ainsi, la méthode des log-ratios mise au point par Popelka-Filcoff (2006), a pu être déployée avec succès à l'aide de l'activation neutronique pour le matériel d'un site archéologique des Etats-Unis (Eiselt *et al.*, 2011). De même il a été possible de différencier les signatures géochimiques des mines d'hématite et de spécularite d'Afrique du Sud (Kiehn *et al.*, 2007), deux études confirmant que les matières colorantes ferrugineuses pouvaient répondre aux postulats de provenance. Dans sa méthode, Popelka-Filcoff (2006) emploie les logarithmes des teneurs élémentaires normalisées au fer, d'où le nom de la technique, *log-ratio au fer*, et des analyses en composantes principales (ACP). Ces dernières sont des analyses statistiques qui visent à maximiser la variabilité des données et ainsi mettre en avant des structures particulières au sein des corpus des échantillons analysés (Baxter *et al.*, 2006, 2005).

Il est toutefois à noter que pour les études des minerais de fer et les inclusions dans les alliages médiévaux, d'autres approches ont été réalisées à l'aide de l'ICP-MS (Disser, 2015 ; Disser *et al.*, 2014 ; Leroy, 2011 ; Leroy *et al.*, 2012). La normalisation ne repose alors plus sur le fer mais sur un ensemble d'éléments traces associés à ce dernier, éléments qui sont dès lors les seuls considérés lors de la réalisation des analyses multivariées. De plus, les méthodes statistiques changent puisque les auteurs ont ainsi définis des ensembles sidérurgiques propres à l'aide des scories et laitiers de différents bassins, en comparant les signatures chimiques des artefacts à celles de ces bassins à l'aide d'analyses linéaires discriminantes (ALD), sur laquelle nous reviendrons par la suite (chapitre III).

Cela a poussé Laure Dayet (2012) à combiner la méthode d'analyse d'ICP-MS avec la méthode statistique de Popelka-Filcoff (2006) pour identifier les provenances potentielles de matières colorantes issues du site MSA de Diepkloof (Cap-Occidental, Afrique du Sud), illustrant ainsi l'efficacité de cette méthode pour les matières colorantes ferrugineuses de ce gisement. Malgré tout, aucune étude poussée sur des matières colorantes riches en oxydes de

fer, teneur supérieure à 60% n'a à ce jour été concluante. Ces matières étant très riches en fer, bien souvent, cet élément ayant un fort taux de réponse aux différentes techniques analytiques, il vient masquer le signal des autres éléments et limitent ainsi les analyses de ces matières premières (Annexe A.1). En cela, le matériel de Leopard Cave offre une opportunité unique pour pouvoir appliquer les méthodes à ce jour employées et en déterminer les potentielles limites.

Par ailleurs, INAA et ICP-MS sont des méthodes analytiques invasives et destructives qui ne peuvent être déployées sur un large corpus archéologique. La PIXE qui a permis de réaliser des sériations de matière colorantes et résidus sur artefacts (Beck *et al.*, 2012b ; Lebon *et al.*, 2014, 2018) semble donc être une technique appropriée pour l'analyse des provenances de matières colorantes. Mais à ce jour, seule l'étude sur les échantillons d'Arcy-sur-Cure compare les signatures chimiques d'échantillons archéologiques analysés par PIXE et d'échantillons géologiques des sources potentielles analysés à l'aide d'autres techniques (Beck *et al.*, 2012b). Malgré son caractère non-invasif et non-destructif, la PIXE à faisceau extrait présente le désavantage d'être relativement peu accessible, réduisant drastiquement le nombre d'échantillons pouvant être analysés et expliquant ainsi le peu d'analyses menées sur des échantillons géologiques par cette méthode.

Pour remédier aux contraintes d'accès imposés par les équipements de précision tels que ceux employés pour la PIXE, Scadding *et al.* (2015) ont utilisé avec succès la méthode ICP-MS avec ablation laser (LA-ICP-MS) pour distinguer deux sources de matières colorantes proches l'une de l'autre. Cette étude a été complétée par des attributions de provenance d'artefacts collectés en surface et par l'analyse de quelques micro-prélèvements de peinture également analysés par LA-ICP-MS.

L'ensemble de ces développements ont entraîné une multiplication du nombre de méthodes analytiques employées pour caractériser les matières colorantes. Cependant, les mesures effectuées sur différents appareils ne permettent généralement pas de comparaison directe. Ainsi, Salomon *et al.* (2016) ont mis en évidence, dans le cas de la spectrométrie par fluorescence de rayons X (XRF) qui permet notamment l'étude de vastes corpus, que certains équipements ne permettent pas non plus de comparer directement les résultats d'une séance à l'autre (Figure II.7 - Salomon *et al.*, 2016, S. Leroy communication personnelle). Dès lors, afin d'éviter cela, il est nécessaire de mettre en place des méthodologies d'analyses robustes en analysant des mêmes échantillons à chaque séance afin de pouvoir corriger les dérives éventuelles.

Ainsi, ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients différents. Afin de définir les analyses à mettre en place, il est nécessaire de prendre en compte à la fois la nature des matériaux à caractériser et des questions posées. Cependant, les méthodes de mesure varient beaucoup et ne permettent pas des comparaisons entre les différentes études. En effet, les concentrations élémentaires obtenues n'ont pas toujours la même précision selon les

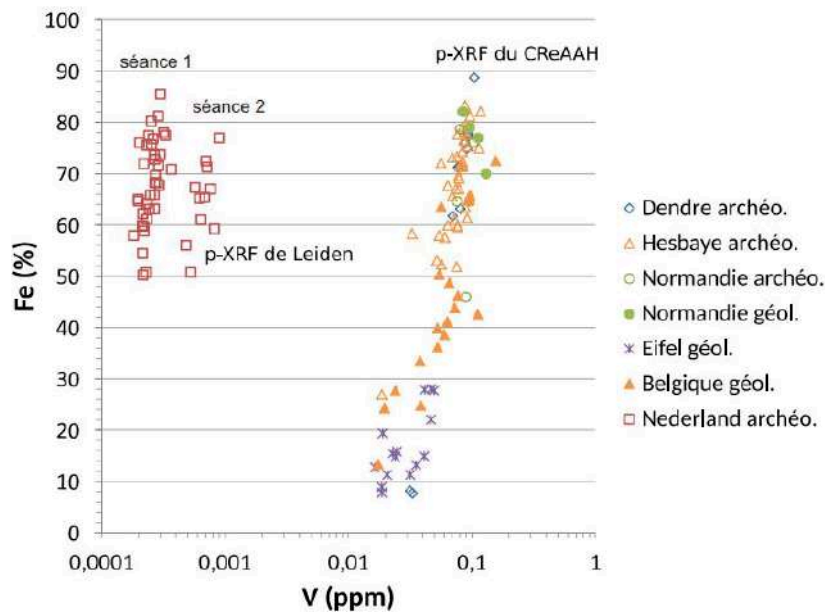


FIGURE II.7 – Exemple de divergences intra et inter équipement de XRF portables obtenues au cours de deux séances d’analyses sur un même équipement (séance 1 et séance 2) et à l’aide d’équipements de deux laboratoires (pXRF Leiden et pXRF du CReAAH), extrait de [Salomon *et al.* \(2016\)](#).

méthodes employées et certains dispositifs analytiques ne détectent pas tous les éléments, notamment les éléments légers tels que le sodium (Na) ou le magnésium (Mg).

Dès lors, pour pouvoir exploiter l’ensemble des données élémentaires, il est nécessaire de mettre en place une méthodologie pour analyses les matières colorantes à hautes teneurs en fer, mais également de mettre en place permettant de concilier précision des analyses destructives pour caractériser les matières colorantes géologiques afin d’identifier les éléments marqueurs de provenance et les analyses non-destructives pour analyser les matières colorantes archéologiques à haute valeur patrimoniale. Il est donc également de mettre en place une méthodologie pour comparer les données ou de réaliser des études spécifiques à l’aide de chaque méthode utilisée.

II. B. 4 Transformation des matières colorantes

Au sein du cycle de vie des matières colorantes et des chaînes opératoires, ces matières colorantes peuvent parfois subir des transformations aussi bien mécaniques que chimiques. Celles-ci ont parfois lieu sur le site d’extraction, comme à Blinkklikop (Cap-Nord, Afrique du Sud), aux monts Tsodillo (Ngamiland, Botswana) ou encore aujourd’hui chez certains Himbas de Namibie et d’Angola, afin par exemple de faciliter le transport de ces matières ([Beaumont et Boshier, 1974](#) ; [Rifkin, 2017](#) ; [Robbins *et al.*, 1998](#)). Ces transformations ont également pu être réalisées sur le lieu d’usage de ces matières colorantes ou sur un lieu tiers, ayant pu servir par exemple de campement temporaire entre l’acquisition de la matière colorante et son usage. Ceci explique que les indices de transformations des matières colorantes ne soient

pas toujours retrouvés dans les niveaux archéologiques.

a) Les vestiges de transformations

Au sein des niveaux archéologiques, les vestiges de transformations des matières colorantes sont de deux types, les traces observées sur les outils de transformation portant des résidus de matières colorantes à leur surface et les blocs de matières colorantes eux-mêmes (Figure II.8).

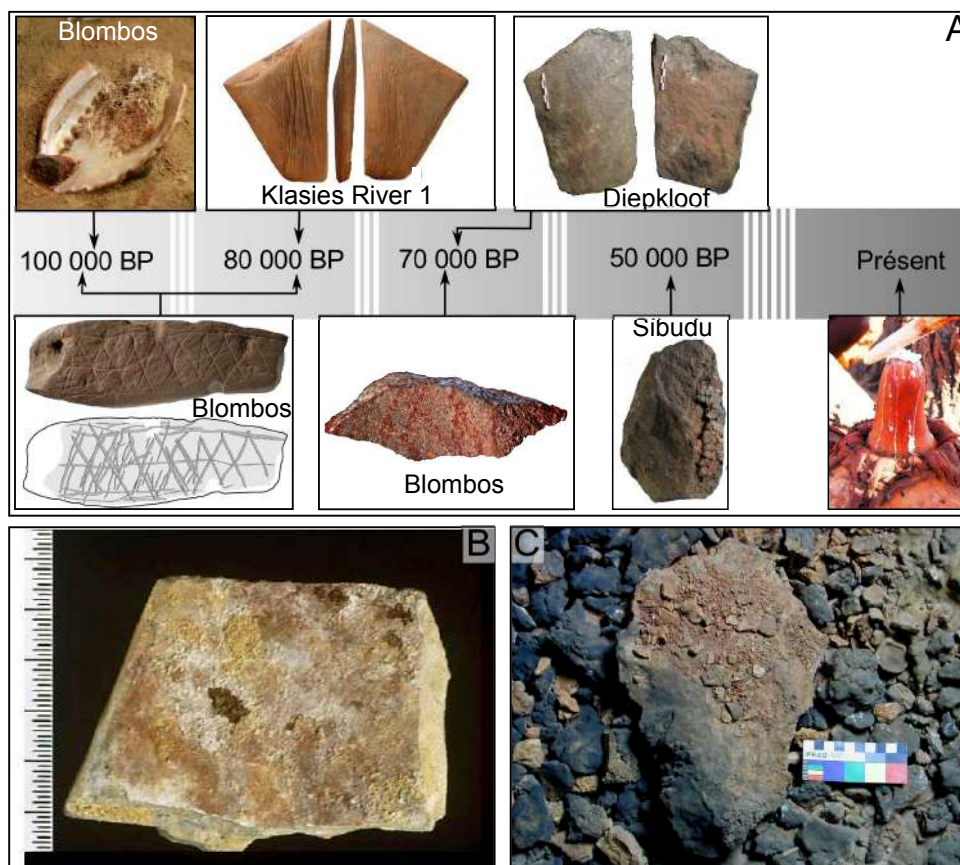


FIGURE II.8 – Témoins des transformations des matières colorantes observés sur des sites archéologiques. A : Contexte chronologique des sites ayant délivré des témoins des transformations des matières colorantes en Afrique australe (Dayet, 2012 ; d’Errico *et al.*, 2012 ; Henshilwood *et al.*, 2018, 2011, 2009 ; Rifkin *et al.*, 2015a ; Villa *et al.*, 2015) ; B et C : Palette de matière colorante retrouvées en Europe respectivement à Lascaux et La Garma (Arias *et al.*, 2011 ; Chalmin *et al.*, 2004a).

Les outils de transformation Pour éviter tout biais dans l’identification du rôle fonctionnel de ces outils, nous avons choisi de nommer ces outils en fonction de la nomenclature morphologique établie par Wright (1992) et non en utilisant la terminologie fonctionnelle dressée par Hamon (2004). En effet, un même outil ayant pu être employé pour plusieurs usages, ou même ré-employé et modifié lors de ce ré-emploi, il devient alors difficile de rendre compte de ces différentes fonctions.

D'après la nomenclature de [Wright \(1992\)](#), nous répartissons les outils en deux grandes catégories :

- les outils passifs, que nous désignerons sous le terme de meule;
- et les outils actifs que nous désignerons sous le terme de pilon.

Suite à leur usage, ces outils de transformation des matières colorantes présentent des résidus de matières colorantes à leur surface (Figure II.8). Il est alors nécessaire de s'assurer que ces dépôts sont bien imputables à des actions anthropiques et non à des processus taphonomiques ultérieurs ([Beyries et Walter, 1996](#) ; [Cuenca-Solana *et al.*, 2016](#) ; [Hamon, 2008](#)).

Selon leur emploi ultérieur, les matières colorantes peuvent être mélangées avec d'autres composés tels que les charges et les liants. La phase de mélange a pu nécessiter l'emploi de récipients spécifiques qui peuvent être mis au jour lors de fouilles archéologiques (Figure II.8). Les études tracéologiques et le contexte archéologique permettent alors de favoriser l'hypothèse d'un contenant de matière colorante par rapport à celle de processus taphonomiques, comme cela a pu être réalisé avec les « kits d'ocre » de Blombos Cave (Cap-Occidental, Afrique du Sud - [Henshilwood *et al.*, 2011](#)) ou avec la palette de La Garma (Cantabrie, Espagne - [Arias *et al.*, 2011](#) ou celle de Lascaux (Dordogne, France - [Chalmin *et al.*, 2004a](#)).

Les blocs de matières colorantes Tout comme pour les matières siliceuses, les matières colorantes ferrugineuses conservent une mémoire des modifications qu'elles subissent. Ainsi, bien qu'une grande partie des blocs des matières colorantes soit réduite en poudre, des fragments portants des stigmates des actions mécaniques et des actions thermiques entreprises par l'homme sont souvent retrouvés au sein des assemblages archéologiques ([Henshilwood *et al.*, 2009](#) ; [Salomon, 2009](#)).

Outre les outils ayant pu servir à réaliser ces mélanges, il est parfois possible de retrouver une partie des mélanges (Figure II.8). Leur analyse permet alors d'identifier les différents composés de ceux-ci, comme cela a pu être réalisé pour certaines peintures ou matières colorantes.

b) Transformations mécaniques

La majorité des études menées sur les transformations mécaniques des blocs de matières colorantes et sur les outils associés sont réalisées par des observations mésoscopiques et microscopiques, principalement à la loupe binoculaire ou au microscope optique ([Cuenca-Solana *et al.*, 2016](#) ; [Hamon *et al.*, 2016](#) ; [Hodgskiss, 2010](#) ; [Rifkin, 2012a](#) ; [Rosso *et al.*, 2017](#) ; [Salomon, 2009](#)). Les deux observations combinées permettent alors de mettre en évidence des stigmates caractéristiques des gestes employés pour réduire en poudre les matières colorantes ([Hodgskiss, 2010](#) ; [Rifkin, 2012a](#)). Des analyses de la rugosité des surfaces des blocs de matières colorantes sont également utilisés pour appréhender le type d'outils ayant pu être employé pour réduire les matières colorantes ([Rosso *et al.*, 2017](#) ; [Salomon, 2009](#)). Cependant, les études menées tendent à montrer que l'identification de ces outils n'est possible

que pour les matières colorantes relativement homogènes et à granulométrie fine (Rosso *et al.*, 2017).

Dans tous les cas, afin d'identifier les modes de transformation ou les outils employés pour ces transformations, des comparaisons avec un corpus expérimental sont nécessaires. Le but est alors d'employer des matières colorantes de même nature que celles à étudier et d'y observer les différents stigmates liés à l'utilisation des outils. En Afrique australe, deux grandes études réalisées par Hodgskiss (2010) et Rifkin (2012a) ont ainsi fourni des référentiels importants sur ces analyses pour des matières colorantes tendres correspondant à d'anciens faciès latéritiques ou à des blocs plus durs de concrétions ferrugineuses.

Différents modes de transformation mécanique peuvent ainsi être identifiées, leur nombre variant de deux à six selon les auteurs (Couraud, 1983 ; Dayet, 2012 ; Hamon, 2004 ; Hodgskiss, 2010 ; Leroi-Gourhan, 1964 ; Pradeau, 2015 ; Rifkin, 2012a ; Salomon, 2009). Nous distinguons deux grandes catégories de transformations mécaniques correspondant à deux types de gestes, la fragmentation accomplie par percussion et l'usure réalisée par pression (Figure II.9).

Fragmentation La fragmentation des blocs de matière colorante vise à réduire le volume de ces blocs. Pour cela, les blocs peuvent être concassés, broyés, pilonnés ou débités (Figure II.9). Nous regrouperons ici les actions de concassage et de broyage qui dans les expérimentations menées sur les matières colorantes correspondent à une succession d'actions continues visant à réduire la taille des blocs initiaux puis des particules qui en découlent (Salomon, 2009, p.311).

Concassage-broyage et pilonnage consistent en une percussion sur enclume aboutissant à une fragmentation grossière et non contrôlée des blocs de matière colorante (Dayet, 2012 ; Salomon, 2009). Ces deux procédés ne laissent pas de stigmates caractéristiques sur les blocs de matière colorante, formant des fractures irrégulières sur l'ensemble de la matière fragmentée. Les indices sont cependant plus nets sur les outils ayant servi à la fragmentation. En effet, ceux-ci présentent des surfaces actives sur lesquelles des marques d'impacts peuvent être identifiées et contenir des résidus de matière colorante. Par ailleurs, suite à un usage intensif des outils, ceux-ci peuvent se fragmenter et devenir alors inutilisables.

Dans le cas du débitage par percussion lancée sur les blocs de matières colorantes, la fragmentation est contrôlée par des enlèvements successifs spécifiques. Bien que les stigmates sur blocs soient moins nets que ceux observés pour l'industrie lithique, des bulbes de percussions ont pu être mis en évidence sur certaines matières colorantes ferrugineuses (Henshilwood *et al.*, 2009 ; Salomon, 2009 ; Salomon communication personnelle). De même que pour la fragmentation par concassage, les percuteurs utilisés lors du débitage peuvent eux aussi présenter des traces de matière colorante.

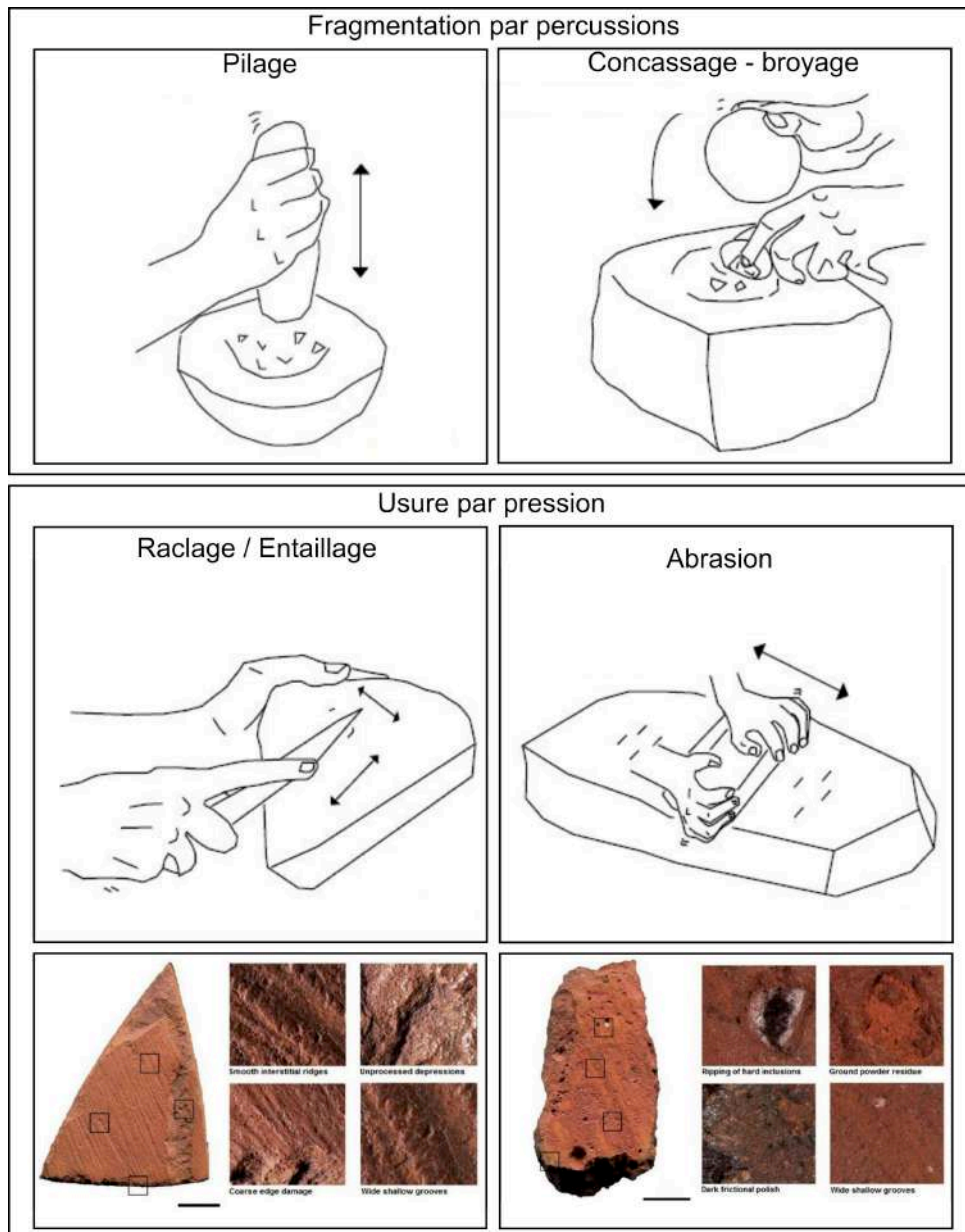


FIGURE II.9 – Transformations mécaniques des matières colorantes. En haut, processus de fragmentation par percussions incluant pilage, concassage-broyage et taille. En bas, processus d'usure par pression incluant raclage, entaillage et abrasion et illustration des stigmata laissés par ces actions d'après Rifkin (2012a). Schémas d'après Hamon (2004).

Usure L'usure des blocs de matière colorante permet de les mettre en forme, d'en modifier l'état de surface et également de produire de la poudre (Henshilwood *et al.*, 2009 ; Rifkin, 2011 ; Salomon, 2009). Nous regroupons sous le terme d'usure le raclage, l'entaillage et l'abrasion (Figure II.9).

Le raclage et l'entaillage sont deux procédés similaires. Tous deux nécessitent l'emploi d'un outil actif tranchant qui vient frotter la surface de la matière colorante (Henshilwood *et al.*, 2009 ; Rifkin, 2011). Dans le cas du raclage, l'outil est appliqué sur l'ensemble de la surface du bloc de la matière colorante. Les surfaces raclées prennent une forme concave et présentent

de nombreuses stries parallèles ou non selon l'orientation du raclage (Rifkin, 2011). Dans le cas de l'entaillage, l'outil est appliqué seulement sur une petite partie de la surface du bloc de matière colorante. Bien que peu étudié, l'entaillage semble se caractériser par des incisions profondes à la surface de la matière colorante (Henshilwood *et al.*, 2009).

Enfin, l'abrasion est réalisée à l'aide d'un seul outil passif (Hamon, 2004, 2008). Sur les blocs, elle aboutit à la formation de facettes, surfaces planes présentant de nombreuses stries sub-parallèles (Hodgskiss, 2010 ; Rifkin, 2011 ; Salomon, 2009). En contexte archéologique, une majorité des matières colorantes présentant des traces de modifications anthropiques montrent des stigmates caractéristiques de l'abrasion (Barham, 2002 ; Couraud, 1988 ; Hodgskiss, 2010 ; Rosso *et al.*, 2017 ; Salomon, 2009 ; Watts, 2009, 2010). Sur les outils, l'abrasion mène à la formation de larges facettes présentant des polis plus ou moins développés en association avec des résidus de matières colorantes (Hamon, 2004).

c) Transformations chimiques

Les matières colorantes extraites, réduites en poudre ou non, ne présentent pas toujours les propriétés nécessaires à leur usage. Ainsi, pour les peintures rupestres, la teinte désirée peut ne pas correspondre à celle de la matière colorante originale. Les propriétés plastiques de la matière colorante peuvent également ne pas être celles espérées pour réaliser les peintures. C'est pourquoi il a pu être nécessaire à l'artiste de travailler ces matières en leur imposant un ensemble de transformations chimiques.

Traitement thermique Le traitement thermique permet de changer la teinte de certaines matières colorantes. Chauffés à plus de 200 °C, les matériaux riches en goethite passent progressivement du jaune au rouge, ce qui est caractéristique de l'hématite. Ainsi, lors de la chauffe, la signature minéralogique est altérée, mais l'ensemble des autres signatures est conservé. Les analyses physico-chimiques ont ainsi permis de déterminer si des blocs ou des poudres de matières colorantes avaient été chauffés ou non. Cinq méthodes ont été à ce jour employées pour déterminer la chauffe de blocs ferrugineux : la DRX, la thermoluminescence (TL) des grains de quartz, la microscopie électronique à transmission (MET), la spectrométrie Raman et l'analyse des propriétés magnétiques des échantillons. Bien que des protocoles aient été mis en place pour déterminer s'il y a pu avoir chauffe des échantillons ou non, il reste difficile de déterminer si cette chauffe a été volontaire, donc issue d'un traitement thermique délibéré, ou accidentelle, par exemple due à un incendie, seul le contexte archéologique permet alors de trancher (Dayet, 2012 ; d'Errico *et al.*, 2010 ; Gialanella *et al.*, 2011 ; Pomiès, 1997 ; Salomon *et al.*, 2012, 2015 ; Wadley, 2009).

Bien que de nombreux sites archéologiques présentent des traces de chauffe de matières colorantes, une chauffe intentionnelle n'a pu être attestée avec certitude que sur un seul d'entre eux, celui des Maîtreaux (Indre-et-Loire, France - Salomon, 2009 ; Salomon *et al.*, 2015). La distribution des pièces chauffées, le fait qu'un seul type de matière colorante ait été chauffé,

la présence de pièces chauffées hors des foyers et la présence de silex chauffés concourent à retenir l'hypothèse d'une chauffe intentionnelle. Dans le cas d'autres sites où la chauffe a été mise en évidence comme à Troubat (Hautes-Pyrénées, France), Es-Skhul (Mont Carmel, Israël), Riparo Dalmeri (Trentin-Haut-Adige, Italie), ou Diepkloof (Cap Occidental, Afrique du Sud), la question de l'intentionnalité reste ouverte (Dayet, 2012 ; d'Errico *et al.*, 2010 ; Gianella *et al.*, 2011 ; Pomiès, 1997 ; Salomon *et al.*, 2012, 2015). Dans le cas d'Arcy-sur-Cure, les travaux d'Hélène Salomon ont montré un faible nombre de blocs chauffés et supportent l'hypothèse d'une chauffe accidentelle (Salomon, 2009).

Mélange À Sibudu Cave (KwaZulu-Natal, Afrique du Sud), Villa *et al.* (2015) ont montré que des marnes locales avaient été mélangées avec du lait de bovidé dans des niveaux antérieurs à 23 000 Cal BP, soit plusieurs millénaires avant l'introduction des bovidés domestiqués dans cette zone. Leur analyse à la fois chimique et protéomique ne se concentre que sur un seul échantillon et repose sur des comparaisons avec des référentiels très restreints. Le doute est donc permis quant à l'interprétation proposée, d'autant plus que les données ethno-historiques ne font que rarement mention de l'utilisation du lait comme liant, même dans les populations agro-pastorales (Rudner, 1982). Ces données font plus généralement mention de mélanges avec du sang frais ou avec de la graisse animale. L'utilisation du lait et de ses dérivés semble plus tardive et coïncide bien avec certaines pratiques actuelles des populations agro-pastoraliste Himbas du nord de la Namibie (Rifkin *et al.*, 2015b). Ainsi, tout comme pour les mélanges supposés identifiés par les analyses MEB, le doute sur la nature du mélange est permis. Mettre en évidence de tels mélanges sur les matières colorantes s'avère ardu. En effet, cela nécessite de connaître les matières colorantes employées et les processus taphonomiques les affectant et ne peut donc être envisagé qu'après l'étude de l'ensemble des matières colorantes et des vestiges qui leur sont associés tout au long de leur chaîne évolutive.

II. B. 5 Usage des matières colorantes

Bien que le terme « matières colorantes » présuppose un usage pour lequel la teinte et le pouvoir colorant jouent un rôle essentiel, les matières colorantes ferrugineuses sont parfois employées indépendamment de leurs teintes. À ce sujet, la littérature est abondante, fournissant de nombreuses hypothèses et discussions des usages qui peuvent en être fait (Couraud, 1988 ; Philibert, 1994 ; Watts, 2002, 2009). Les synthèses réalisées par Hélène Salomon (2009) et Laure Dayet (2012), constituent des références que le lecteur est invité à consulter pour plus de détails. Nous regroupons les différents usages de ces matières colorantes selon trois grandes catégories : les usages techniques, symboliques et esthétiques.

a) Usages techniques

Supputés à partir des propriétés physico-chimiques des oxydes de fer, les usages techniques des matières colorantes ont fait l'objet d'expérimentations permettant de mettre en lumière les différents vestiges pouvant soutenir leur existence. Ces derniers relèvent principalement de résidus de matières colorantes sur des surfaces polies ou en association avec des résidus organiques ayant pu servir de colle. Les études ethnologiques corrélées aux expérimentations menées ont permis de supposer une utilisation pour le soin du corps.

Agent abrasif De par la dureté importante de l'hématite (6.5 sur l'échelle de Mohs), une poudre finement broyée permet d'effectuer des travaux de polissage sur des surfaces lisses pour des matériaux tels que l'os, les bois de renne ou des peaux sèches déjà tannées (Philibert, 1994 ; Salomon, 2009). Lors de ce polissage, l'oxyde de fer teinte légèrement l'objet. Ceci est principalement dû au piégeage de micro-particules d'oxyde de fer dans les micro-aspérités de l'objet poli comme cela a été mis en évidence sur des perles en bois de renne (Allard *et al.*, 1997) et la statuette gravettienne de Brassempouy (Walter, 1995).

Charge dans les adhésifs Des outils lithiques ont conservé des traces de résidus rouges sur leur parties non actives, parfois en association avec des résidus organiques ayant pu servir de colle. Cette observation a poussé certains chercheurs à réaliser des expérimentations afin de comprendre si les matières colorantes ferrugineuses présentaient un avantage dans le cas où elles étaient employées comme charge dans les adhésifs. Les premières expérimentations ont montré que les matières colorantes employées permettaient d'assurer, après chauffage, une bonne miscibilité et malléabilité des composés organiques utilisés. Cela devait ainsi assurer un emmanchement facile et robuste (Lombard, 2006, 2007, 2011 ; Lombard et Phillipson, 2010 ; Wadley, 2005 ; Wadley *et al.*, 2009, 2003).

Traitement des peaux Le tannage d'une peau a pour but de la rendre imputrescible. Un tannage avec les matières colorantes ne laisserait que peu d'indices sur les sites archéologiques : bloc de matière colorante poli ou zone de coloration. Dès lors l'existence de tels usages ne révèle que d'une hypothèse basée sur les témoignages ethnographiques et sur les expérimentations menées. Ces données montrent la possibilité de prévenir la putréfaction des peaux par leur traitement avec des matières colorantes comme cela est réalisé encore aujourd'hui par les sociétés traditionnelles des Himbas de Namibie (Audouin-Rouzeau et Plisson, 1982 ; Rifkin, 2011).

Soin du corps Les oxydes de fer peuvent également être associés à certains soins du corps. Évidemment, aucun vestige archéologique ne permettrait de conclure à un usage pour le soin du corps, ce sont ici encore une fois les données ethnologiques et les expérimentations menées qui permettent de supposer l'existence de ces usages par le passé.

Ainsi, chez les Himbas de Namibie, l'ocre est utilisée non seulement pour indiquer une fonction sociale mais également comme protection solaire et anti-insecte (Rifkin, 2015a,b ; Rifkin *et al.*, 2015b). Les études font également apparaître que l'ocre mélangé au beurre clarifié présente une plus grande efficacité.

La specularite elle aussi est parfois employée à des fins médicales par certaines populations du Lesotho et d'Afrique du Sud (Rudner, 1982). Ces populations attribuent à ce minéral des pouvoirs magiques de guérison. De tels pouvoirs peuvent aussi être associés au pouvoir astringent, fortifiant et cautérisant de l'hématite.

b) Usages symboliques

Certaines matières colorantes par les stigmates qu'elles présentent ou les contextes dans lesquels elles sont retrouvées laissent penser à des usages d'ordre symbolique. Ces usages symboliques peuvent indiquer un rôle indexique, qui permet alors d'identifier spécifiquement un objet tels que les blocs gravés (Henshilwood, 2002 ; Henshilwood *et al.*, 2009 ; Kuhn *et Stiner*, 2007 ; Mackay *et Welz*, 2008), ou un rôle identitaire définissant un territoire ou une appartenance à un groupe social précis comme pour certaines peintures corporelles ou même rupestres (Marean *et al.*, 2007 ; Ponomareva *et Taçon*, 2018). Ces usages relèvent essentiellement d'hypothèses basées sur des artefacts dont les fonctions demeurent incertaines et sur des témoignages ethnographiques (Rudner, 1982).

c) Usages esthétiques

Pigment corporel Du fait de leur teinte particulière, les matières colorantes sont supposées avoir servi à colorer une surface. Ainsi en l'absence de peintures rupestres, la présence de blocs de matières colorantes travaillés sur de nombreux sites préhistoriques a poussé de nombreux auteurs à émettre l'hypothèse de réalisation de peintures corporelles (Bordes, 1952 ; Peyroni, 1921).

D'un point de vue ethno-historique, les témoignages sur de telles pratiques abondent au sein des populations d'Afrique australe chez les chasseur-cueilleurs San (Bleek *et Lloyd*, 1911 ; Silberbauer, 1965 ; Stow, 1905), ou les agro-pastoralistes Tswana (Campbell, 1815) et les pastoralistes Nama (Rudner, 1982). Ces pratiques sont d'ailleurs toujours présentes au sein des populations Himbas (Rifkin, 2012a, 2015b, 2017 ; Rifkin *et al.*, 2015b). Bien que beaucoup de ces témoignages tendent à montrer l'importance symbolique de ces peintures corporelles, celui de Bleek *et Lloyd* (1911), déjà cité en page 48 et corroboré par les témoignages collectés par Rudner (1982), montre qu'elles peuvent revêtir un aspect cosmétique. En effet, le *tto* est employé pour le corps tandis que le *||hara* d'aspect noir et brillant sert à teindre les cheveux. Les éléments de parure, qui sont présents sur de nombreux sites archéologiques et ce dès des âges de l'ordre de 100 000 à 70 000 ans avant aujourd'hui comme à Es-Skhul (Mont Carmel, Israël), Qafzeh (Mont Precipice, Israël), Taforalt (Berkane, Maroc) ou Blombos (Cap-Occidental, Afrique du Sud - Bouzouggar *et al.*, 2007 ; d'Errico *et al.*, 2005 ; Vanhaeren *et al.*,

2006 ; Walter, 2003) illustrent un souci de l'esthétisme, mais peuvent également constituer des indices indirects de ces peintures corporelles, puisqu'ils peuvent parfois présenter des résidus de matière colorante qui pourraient provenir du contact direct de ces éléments avec les peaux colorées (Dayet *et al.*, 2017).

Les indices laissés par cet usage des matières colorantes sont donc indirects et consistent principalement en des témoignages iconographiques ou en des résidus sur parures. Toutefois, les matières colorantes peuvent également présenter elles-mêmes des indices de tels usages. En effet, sur certains sites archéologiques, les matières colorantes travaillées semblent présenter des surfaces d'abrasion réalisées sur une matière souple comme la peau, rejoignant ainsi les observations ethnographiques (Rudner, 1982).

L'ensemble de ces témoignages montre l'importance dans les sociétés de décorer le corps aussi bien pour des questions symboliques, identitaires, cosmétiques que esthétiques. Symbolisme et autres fonctions des matières colorantes semblent liés. Ainsi par exemple, le rôle identitaire des peintures corporelles est important au niveau symbolique et sociale puisqu'il peut permettre l'identification des membres d'une communauté plus ou moins large par opposition à des codes intra- et inter-communautaires (Marean *et al.*, 2007).

Pigment de l'art rupestre et de l'art mobilier Les arts rupestre et mobilier sont des témoins évidents de l'emploi de matières colorantes pour leur propriété colorante. Pendant longtemps perçu comme un signe de modernité propre à *Homo sapiens* (d'Errico, 2008), l'utilisation des matières colorantes pour leur pouvoir colorant par des populations néandertaliennes fait actuellement débat (Hoffmann *et al.*, 2018 ; Pearce et Bonneau, 2018). L'emploi de ces matières premières ne peut plus être considéré comme un marqueur spécifique de la modernité des comportements d' *Homo sapiens*. Les plus anciens tracés délibérés remontent désormais à 73 000 ans en Afrique australe sur le site de Blombos Cave (Cap-Occidental, Afrique du Sud - Henshilwood *et al.*, 2018) et laissent donc possibles la réalisation de peintures rupestres par des populations différentes que les *Homo sapiens*. Bien que le caractère artistique puisse être questionné, les tracés, qui seraient l'œuvre de l'Homme moderne, sont indéniablement volontaires et marquent donc, à ce jour, l'emploi le plus ancien de matière colorante (Figure II.10).

À ce jour, si nous écartons les figurations datées autour de 60 000 ans dans la péninsule ibérique dans la grotte de la Pasiega (Cantabrie, Espagne) dont les dates sont discutées au sein de la communauté (Hoffmann *et al.*, 2018 ; Pearce et Bonneau, 2018), les figurations pariétales les plus anciennes faisant consensus sont datées entre 50 000 et 40 000 ans en Indonésie et à Bornéo comme en témoignent les dates obtenues pour le site de Lubang Jeriji Saléh (Kalimantan Oriental, Indonésie - Aubert *et al.*, 2018). Par la suite, de tels emplois sont de plus en plus fréquents comme en illustre la période aurignacienne en Europe avec les figurations de Fumane (Vénétie, Italie) datées autour de 34 000 BP (Broglia et Dalmeri, 2005) ou celles de



FIGURE II.10 – Vestiges retrouvés dans les couches archéologiques témoins d’art mobilier et rupestre : écaille ornée retrouvée à Blombos Cave (Cap-Occidental, Afrique du Sud - [Henshilwood et al., 2018](#)) ; plaquette ornée d’Apollo 11 Cave (Keetmanshoop, Namibie - [Rifkin et al., 2016](#)) ; écailles ornées provenant de peintures rupestres desquamées et retrouvées dans les niveaux archéologiques de Riesenhöhle (Brandberg, Namibie - [Breunig, 2003](#)).

la grotte Chauvet (Ardèche, France) dont les représentations sont datées autour de 32 000 BP ([Valladas et al., 2005](#)). En Afrique australe, les plaquettes ornées d’Apollo 11 (Keetmanshop, Namibie) témoignent de la présence de ces phénomènes symboliques ([Wendt, 1976](#)). Les témoignages et vestiges de l’emploi des matières colorantes ferrugineuses comme pigment dans les périodes plus récentes sont abondants aussi bien en Afrique australe qu’ailleurs dans le monde.

Les vestiges de ces emplois sont essentiellement les peintures rupestres encore présentes sur les parois, mais d’autres vestiges peuvent y être associés : gouttes de peinture au pied des parois ornées, palettes et pinces, traces de passage sur les parois, écailles de desquamation ornée ([Chalmin et al., 2004a](#) ; [David et al., 2011](#) ; [Garate et al., 2004](#) ; [Salomon, 2009](#)) ... La conservation de ces vestiges est rare et à ce jour seuls quelques contextes karstiques européens ou quelques abris australiens comme Nawarla Gabarnmang ont délivrés de tels vestiges.

Les écailles ornées de parois desquamées sont d’autres vestiges importants de l’utilisation des matières colorantes en tant que pigment de l’art rupestre. En Namibie, le site de School Girl dans la vallée du Tsisab (Brandberg) est un site exceptionnel où Peter Breunig y a mis au jour des écailles de paroi ornées dans des niveaux datés autour de 3000 Cal BP ([Breunig, 2003](#)). Parmi ces écailles, l’une recolle avec les peintures encore présentes sur la paroi attenante (Figure II.10). La date des niveaux archéologiques permet donc d’affirmer que les peintures ont été réalisées avant 3000 Cal BP. Ce type de vestiges reste rare, surtout dans de tels contextes. En effet, la vaste majorité des écailles desquamées est retrouvée dans des conditions qui ne permettent pas d’assurer leur maintien en place : au sein d’éboulis ou en surface, souvent sans possibilité de les relier à une paroi adjacente. Cela laisse alors un doute quant à leur possible déplacement après la desquamation ([Chanteraud et al., 2018](#)). L’étude

de ces écailles peut toutefois apporter des informations clefs dans la compréhension des étapes de réalisation des peintures rupestres. En effet, leur étude peut mettre en évidence l'existence de plusieurs pigments différents, et donc peut-être de plusieurs phases de réalisation des peintures comme à l'abri à Pataud (Dordogne, France - [Beck *et al.*, 2011](#)) ou dans le Drakensberg (KwaZulu-Natal, Afrique du Sud - [Bonneau *et al.*, 2012](#)).

II. B. 6 Études des pigments de l'art rupestre

Les peintures rupestres ne pouvant être étudiées dans leur intégrité en laboratoire, leur analyse nécessite soit la mise en place de méthodes non invasives portables utilisables *in situ* soit la réalisation de prélèvements ou la récolte d'écailles desquamées, ultérieurement étudiés en laboratoire. Cependant, l'approche non-invasive rencontre de nombreuses limites qui peuvent empêcher de répondre à un certain nombre de questionnements sur l'origine des matières premières employées, les procédés subis par ces dernières pour produire la matière picturale, etc...

Les prélèvements sont d'ordre centimétrique pour les plus conséquents, plus souvent d'ordre millimétrique, voire sub-millimétrique, mais induisent la destruction³ d'une partie de la figure analysée, leur nombre doit donc être limité et ils doivent être effectués de manière raisonnée dans le but de conserver les représentations pariétales et posent la question de leur représentativité.

a) Représentativité des analyses

Il est nécessaire de s'interroger sur la représentativité des analyses réalisées. En effet, ces dernières sont souvent ponctuelles et n'apportent que des informations locales qu'il est important de replacer dans un contexte plus global ([Chadefaux *et al.*, 2008](#) ; [Menu et Walter, 1992](#)). Ceci est d'autant plus important pour les micro-prélèvements, qui ne représentent que quelques micromètres de peintures pouvant parfois atteindre jusqu'au mètre. C'est pour cette raison que des analyses *in situ* complètent les analyses réalisées sur micro-prélèvements. En effet, certaines peintures ont pu être réalisées ou retouchées avec différents matériaux, comme cela a été mis en évidence à Pech-Merle (Lot, France) sur le panneau des chevaux réalisés avec des oxydes de manganèse, puis retravaillés à l'aide de deux charbons différents ([Lorblanchet et Labeau, 2010](#)). Ces résultats invitent à la plus grande prudence lors de l'analyse de figures de celui-ci, surtout dans des régions où l'art rupestre a perduré sur de longues périodes comme en Afrique australe. Les analyses *in situ* sont alors essentielles en préalable de la réalisation des micro-prélèvements, permettant ainsi d'assurer la représentativité.

Cependant, les analyses *in situ* présentent également de larges faiblesses que l'analyse des micro-prélèvements aide à pallier. Il est notamment important de s'interroger sur le signal

3. Cette destruction est très limitée et est effectuée sans altérer la lecture de la figure.

collecté durant les analyses, sur la variabilité de l'épaisseur de la couche picturale, sur les altérations pouvant affecter celles-ci, et l'hétérogénéité du substrat, facteurs influençant le signal détecté. La prise en compte de ces phénomènes nécessite l'étude de prélèvements bien sélectionnés à la suite des analyses *in situ*. La compréhension des altérations post-dépositionnelles est essentielle dans l'interprétation des résultats des analyses menées sur l'art rupestre, puisque celles-ci peuvent correspondre à la fois à des apports de matière, tels que les encroûtements de gypse ou de calcite (Green *et al.*, 2017a,b) et à des pertes de matière des couches picturales par érosion mécanique, biologique ou chimique (Chalmin *et al.*, 2017b ; Chalmin et Huntley, 2017 ; Huntley, 2012, 2015).

b) Historique des développements analytiques

Historiquement, l'approche invasive est la première à avoir été mise en place avec les analyses des prélèvements de peintures pariétales des grottes de Font-de-Gaume et de La Mouthe (Dordogne, France - Moissan, 1902, 1903). Ces premières analyses, complétées par quelques autres (Cartailhac et Breuil, 1903 ; Courty, 1902), amenèrent les préhistoriens du début du XX^e siècle à considérer que les peintures préhistoriques avaient été réalisées avec des oxydes de fer et de manganèse. En raison des développements technologiques, les études sur les constituants des peintures préhistoriques ont été relancées depuis les années 1970 (Clarke, 1976 ; Clot *et al.*, 1995 ; Clottes *et al.*, 1990a ; Ford *et al.*, 1994 ; Menu et Walter, 1992 ; Menu *et al.*, 1993 ; Peisach *et al.*, 1991 ; Pomiès *et al.*, 1999 ; Van Rijssen, 1990). Ainsi, comme l'illustre le nombre de publications de cette période, les années 1990 marquent un renouveau des études sur les peintures pariétales européennes avec l'accès à des équipements tels que le MEB-EDX, la PIXE ou le PIGE (Clot *et al.*, 1995 ; Clottes *et al.*, 1990a ; Menu et Walter, 1992 ; Menu *et al.*, 1993 ; Pomiès *et al.*, 1999) et le développement de ces problématiques dans d'autres régions comme en Australie (Ford *et al.*, 1994 ; Jercher *et al.*, 1998) et en Afrique du Sud (Mazel et Watchman, 1997 ; Peisach *et al.*, 1991 ; Van Rijssen, 1990). Ces études permirent de compléter les connaissances sur les matières picturales, confirmant par exemple l'emploi d'oxydes de manganèse et de matériaux carbonés (Mazel et Watchman, 1997 ; Peisach *et al.*, 1991 ; Van Rijssen, 1990).

Aujourd'hui, au début du XXI^e siècle, les nombreux développements technologiques aboutissent à l'emploi de méthodes analytiques portables. Ces techniques présentent l'avantage d'être non invasives (et donc non destructives) et offrent la possibilité d'être réalisées *in situ* sur les peintures préhistoriques. En parallèle, les techniques d'analyses des micro-prélèvements se sont diversifiées grandement et un très large panel de techniques est employé pour la caractérisation des peintures rupestres. Ainsi, spectroscopies Raman et infrarouge, XRF ou DRX rejoignent les analyses MEB-EDX comme analyses communément employées pour la caractérisation des couches picturales (Lahlil *et al.*, 2012 ; Tournié *et al.*, 2011 ; Zoppi *et al.*, 2002). Suite à ces développements, les études sur les peintures préhistoriques ont connu un essor fulgurant avec une multiplication importante du nombre de publications comme

illustré par exemple pour les études menées par spectroscopie de fluorescence par rayons X aussi bien en Europe (Beck *et al.*, 2014b, 2012b ; de Sanoit *et al.*, 2005 ; Gay *et al.*, 2015, 2016 ; López-Montalvo *et al.*, 2014 ; Nuevo *et al.*, 2011 ; Olivares *et al.*, 2013 ; Roldán *et al.*, 2010 ; Silva *et al.*, 2017), qu'en Australie (Huntley, 2012, 2015 ; Huntley *et al.*, 2013 ; Huntley et Galamban, 2016 ; Huntley *et al.*, 2018 ; Wallis *et al.*, 2016 ; Wesley, 2014) ou en Amérique (Appoloni *et al.*, 2009 ; Bedford *et al.*, 2014, 2018 ; Koenig *et al.*, 2014 ; Loendorf et Loendorf, 2013 ; Newman et Loendorf, 2005 ; Sepulveda *et al.*, 2015 ; Velliky et Reimer/Yumks, 2013), et ce, bien que les limites de cette méthode aient suscité des critiques des protocoles parfois mis en place (Frahm et Doonan, 2013).

Récemment, certains chercheurs ont poussé plus loin les analyses des micro-prélèvements afin d'étudier la provenance des matières premières des matières picturales. Leurs études se sont concentrées sur la comparaison des signatures chimiques obtenues par LA-ICP-MS de matières colorantes de référence et de micro-prélèvements de peinture (Bu *et al.*, 2013 ; Green et Watling, 2007 ; Resano *et al.*, 2007 ; Russ *et al.*, 2012 ; Scadding *et al.*, 2015). Les résultats obtenus semblent concluants et ouvrent de nouvelles perspectives de recherche.

Ce passage en revue de l'ensemble des techniques ayant été employé pour la caractérisation des matières picturales en différents endroits de la planète reflète une dynamique importante de cet axe de recherche. En ce qui concerne l'Afrique australe, le nombre d'études de ce type demeure assez faible en comparaison aux nombres de sites d'art rupestre. Ainsi, à ce jour, moins d'une vingtaine de publications concernent les pigments de l'art rupestre d'Afrique australe. La majorité de ces études a été réalisée sur des coupes de micro-prélèvements présentant une stratigraphie du substrat et des couches picturales et d'altération observées et analysées par MEB-EDX ou par fluorescence par rayons X en laboratoire (Arocena *et al.*, 2008 ; Bonneau *et al.*, 2011, 2017, 2012 ; Chalmin *et al.*, 2017a ; Hall *et al.*, 2007 ; Hughes et Solomon, 2000 ; Mazel et Watchman, 1997 ; Van Rijssen, 1990). L'analyse de ces coupes permet alors d'identifier chaque couche et de comprendre l'histoire de la paroi avant et après la réalisation de la peinture prélevée. Les analyses *in situ* ont également été effectuées par spectroscopie Raman (Prinsloo *et al.*, 2008 ; Tournié *et al.*, 2011), et pXRF (Steyn, 2014), mais ces méthodes sont encore peu utilisées dans la région et bien souvent leur application se limite aux sites d'Afrique du Sud ou du Lesotho, où se concentre l'ensemble des recherches portant sur l'art rupestre d'Afrique australe.

c) Datation des pigments

Outre la caractérisation des matières premières, les études des couches picturales se sont focalisées sur la recherche de matériaux susceptibles de permettre la datation des peintures. En effet, la question de la chronologie de la réalisation des représentations demeure essentielle à la compréhension de l'art rupestre au sein des sociétés l'ayant réalisé. Plusieurs approches ont ainsi été développées : la datation de matériaux organiques, celle de charbons ou celle d'altérations.

En Afrique australe, quelques études ont été menées afin d'étudier les matières organiques présentes, possiblement utilisées comme liants des couches picturales. Ces études visaient pour la plupart à rechercher la présence d'éventuels composés organiques afin de dater les représentations rupestres, mais les faibles quantités de matière impliquée et leur fort état d'altération ont fortement limité ces tentatives (Conard *et al.*, 1988 ; Denninger, 1971).

À ce jour les dates les plus anciennes concernant les matières colorantes utilisées dans l'art ont été obtenues pour de l'art mobilier daté par association à des charbons issus des mêmes couches archéologiques. Ainsi le bloc peint de Blombos Cave (Cap-Occidental, Afrique du Sud) daté de 70 000 ans correspond à la plus trace ancienne d'art mobilier datée à ce jour (Henshilwood *et al.*, 2018). Elle repousse très largement la chronologie préalablement obtenues pour les plaquettes enfouies de l'abri d'Apollo 11 (Keetmanshoop, Namibie) datées autour de 26 000 ans (Vogelsang *et al.*, 2010 ; Wendt, 1976).

En ce qui concerne la datation des peintures sur parois, les dates sont plus nombreuses. Celles obtenues par datations de fibres végétales piégées dans les couches picturales et de micro-charbons de peintures noires ont démontré la longue persistance de l'art rupestre en Afrique australe à travers les six derniers millénaires (Bonneau *et al.*, 2017, 2012 ; Mazel *et Watchman*, 1997 ; Van der Merwe *et al.*, 1987). Ainsi, Bonneau *et al.* (2017) ont pu dater certaines peintures noires du Botswana d'environ 6000 Cal BP et certaines peintures noires d'Afrique du Sud d'environ 250 Cal BP. Ces dates se corrèlent bien avec les quelques dates *terminus ante quem* obtenues en datant les desquamations de paroi ornées, enfouies dans des niveaux archéologiques autour de 3600 BP à Steenbokfontein Cave (Cap-Occidental, Afrique du Sud - Jerardino *et Swanepoel*, 40) et autour de 3000 BP à School Girl Panel dans la vallée du Tsisab (Brandberg, Namibie - Breunig, 2003). Ces âges sont également cohérents avec les quelques dates obtenues sur les oxalates de calcium présents dans les couches d'altération recouvrant les peintures de certains abris de uKhalamba-Drakensberg et du Biggarsberg (KwaZulu-Natal, Afrique du Sud), entre 1000 et 2000 14CBP, et recouvertes par les peintures, entre 2000 et 4000 14CBP (Mazel *et Watchman*, 2003). Quoiqu'il en soit, peu de données sont à l'heure actuelle disponibles au sujet des contextes chronologiques et plus généralement archéologiques des sites ornés.

II. C Synthèse des études menées sur les matières colorantes

Ce chapitre nous a permis de définir le concept de chaîne évolutive des matières colorantes. Il synthétise également les recherches menées sur les matières premières utilisées et sur les différents vestiges qui leur sont associés tout au long de cette chaîne (Figure II.11), soulignant également les limites que leur nature diverse et leurs usages divers posent.

Il est apparu que les études menées sur les matières colorantes sont souvent centralisées sur une des étapes de la chaîne opératoire d'exploitation de ces dernières. En cela, le site de Leopard Cave offre une opportunité unique puisqu'il fournit des vestiges de différentes étapes de la chaîne opératoire des matières colorantes permettant ainsi d'en définir un contexte d'exploitation au sein d'un abri orné (Figure II.11). Cette étude permettra d'aborder la question de la diversité des matières colorantes disponible dans un contexte géologique principalement étudié dans un but d'exploitation minière et recelant donc encore de nombreux affleurements ayant pu être exploités par l'Homme mais non économiquement viable à l'heure actuelle.

De plus, les matières colorantes du site présentent un intérêt particulier puisqu'une partie de l'assemblage correspond à des oxydes de fer presque purs, matières premières dont l'étude demeure inexistante dans le cas des matières colorantes.

Synthesis

This chapter allowed us to define the concept of "chaîne évolutive" of colouring materials. It also synthesizes the research carried out on the raw materials used and the different vestiges associated with them throughout this chain (Figure II.11), also highlighting the limits that their diverse nature and their various uses pose.

Furthermore, it has emerged that studies on colouring materials focus on one of the stages of the "chaîne opératoire" of exploitation of these materials. To this end, the site of Leopard Cave offers a unique opportunity since it provides vestiges of different stages of the "chaîne opératoire" of colouring materials allowing to define a context of exploitation within an ornate shelter (Figure II.11). Moreover, this study will address the question of the diversity of colouring materials available in a geological context mainly studied for a mining purpose and thus still harbouring many outcrops that may have been exploited by humankind but not economically viable at the moment.

Moreover, the colouring materials of the site are of particular interest since part of the assemblage corresponds substantially to pure iron oxides, raw materials whose study remains practically non-existent in the case of colouring materials.

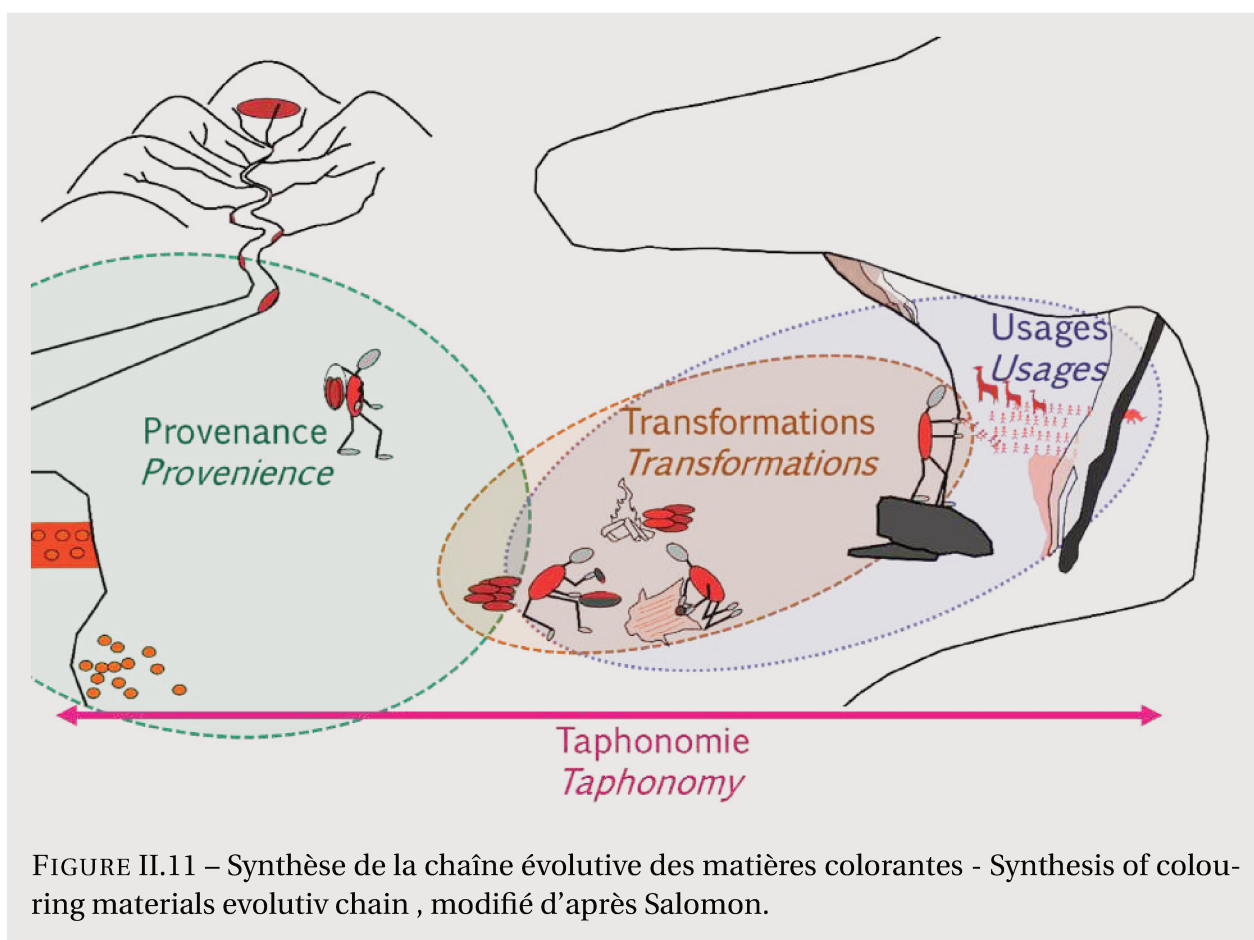


FIGURE II.11 – Synthèse de la chaîne évolutive des matières colorantes - Synthesis of colouring materials evolutiv chain , modifié d'après Salomon.

Chapitre III

Présentation du matériel d'étude et stratégie analytique



FIGURE III.1 – Relevé infographié de la figure de la girafe effacée de Leopard Cave.

Dans ce chapitre, nous présenterons le matériel et les méthodes utilisés lors de notre recherche portant sur l'identification des matières colorantes du site de Leopard Cave et sur la définition des chaînes opératoires qui leur sont associées. Dans un premier temps, nous présenterons succinctement notre corpus d'étude, puis nous présenterons les méthodes employées et la stratégie analytique mise en œuvre.

III. A Le corpus d'étude

Le corpus de notre étude regroupe une large diversité de matériaux issus de trois contextes distincts : les niveaux archéologiques du site de Leopard Cave, les peintures rupestres analysées dans le massif de l'Erongo sur les sites de Leopard Cave, Ghost Cave, Rain Cloud, Fackelträger, Black Man Shelter, Black Gnu Wall, Elephant Wall et Cycle of Life Shelter (Figure III.2), et des matières colorantes géologiques échantillonnées dans divers sites sub-primaires ou secondaires.

Corpus issu des niveaux archéologiques de Leopard Cave Dans les niveaux archéologiques du site de Leopard Cave de nombreux restes de natures variées ont été mis au jour. Un premier tri de ce matériel a été réalisé sur le chantier de fouille. Les artefacts ont alors été séparés en fonction de leur nature : industrie lithique, faune, charbons ou potentielles matières colorantes par exemple. Pour les matières colorantes, ce premier tri, réalisé sur des échantillons pouvant présenter des encroutements, a été complété par une étape d'observation et de nettoyage à l'eau des échantillons non friables. Cette étape d'observation a permis d'exclure les matériaux qui ne correspondaient pas à des matières colorantes, mais à des granites teintés ou des quartzites aux teintes rougeâtres. Ainsi, sur les 533 blocs et fragments de potentielles matières colorantes observés, 388 correspondent à des blocs ou fragments de matières colorantes. Le site de Leopard Cave n'étant pas un gîte de matière colorante, et ces matières colorantes ne provenant d'une altération du granite ni d'une altération pédogénétique, une introduction d'origine anthropique de ces matières premières sur celui-ci s'impose donc.

Au final, notre corpus regroupe l'ensemble des blocs et fragments de matières colorantes relevés au cours de fouilles ayant eu lieu de 2014 à 2018 et les refus de tamis des années 2014 à 2016. Il regroupe 388 blocs et fragments de matières colorantes, 15 outils potentiellement liés aux matières colorantes (6 outils passifs et 9 actifs) et 63 éléments de parures (61 perles et 2 os) présentant des résidus de matières colorantes à leur surface, tous retrouvés dans des couches archéologiques datées entre 5000 et 2000 ans. La description du corpus archéologique constituant un premier résultat en soi, il fera l'objet de plus amples descriptions dans le chapitre VI.

Corpus rupestre Nous avons analysé des peintures rupestres du nord de l'Erongo pour identifier et évaluer la diversité des pigments employés dans l'art rupestre. Ce corpus cor-

respond à 9 sites (Figure III.2 et Tableaux III.1 et III.2) pour lesquels nous avons étudié la nature des couches picturales et celle des altérations qui les recouvrent, aussi bien à travers des analyses *in situ* (35 figures, Mauran *et al.*, 2019) que lors d'analyses en laboratoire de micro-prélèvements de peintures (n=16) et d'altérations (n=29).

Cinq abris sous roche et quatre murs à l'air libre constituent les sites rupestres étudiés. Ces sites présentent des peintures dont les thèmes, morphologies des figurations et teintes sont similaires aux peintures des sites enregistrés dans le nord-ouest de l'Erongo (Breuil *et al.*, 1960 ; Nankela, 2017 ; Scherz, 1970a). Ce choix repose sur les travaux de prospection et d'enregistrement des sites rupestres du nord de l'Erongo réalisés par le passé (Breuil *et al.*, 1960 ; Nankela, 2017 ; Scherz, 1970a - Tableau III.1). Aux sites repérés et enregistrés par ces études antérieures, nous avons ajouté le site de *Cycle of Life Shelter*, situé sur les terres communautaires de Tubusis. Bien que non inventorié précédemment, ce site est très riche en représentations rupestres (au moins 300 figures) réalisées dans les trois teintes principales : rouge, noir et blanc. C'est pourquoi, ils sont considérés comme représentatifs des sites ornés des fermes d'Omandumba, Anibib et des terres communautaires de Tubusis. Le tableau III.2 liste ces différents sites en spécifiant les données archéologiques s'y affèrent, leur caractéristique géomorphologique et une synthèse des analyses et micro-prélèvements réalisés sur chaque site. Les analyses ont été réalisées sur des peintures noires, rouges ou blanches (Tableau III.2).

Tableau III.1 – Inventaire des figures sur les différents sites ornés étudiés du nord-ouest de l'Erongo, d'après Breuil *et al.* (1960) ; Nankela (2017) ; Scherz (1970a).

Site	Total	Anthropomorphes	Zoomorphes	Indéterminés	Autres
Black Man Shelter	23	14	6	3	0
Black Gnu Wall	7	3	4	0	0
Christian Shelter	79	35	23	20	0
Elephant Wall	51	22	19	8	1
Fackelträger-Nord	34	19	9	6	0
Fackelträger-Sud	169	57	57	53	2
Ghost Cave	84	23	40	21	0
Leopard Cave	16	4	5	6	1
Rain Cloud	38	8	10	0	20

Corpus géologique Nous avons échantillonné 47 localités pour servir de référence à l'étude de la provenance des matières colorantes de Leopard Cave. Sur ces 47 affleurements, nous avons prélevés 508 blocs, représentant plus de 16 kg de matière. Au cours de premières observations macroscopiques, présentées en partie III. B. 2, nous avons cependant limité l'étude à 274 blocs géologiques (4 kg) provenant de 22 localités. Ce choix se justifie par la collecte de matière prélevés dans des remblais dont la provenance initiale demeure inconnue, ainsi que la collecte de matière présentant des revêtements ferrugineux superficiels sans pouvoir colorant et donc d'intérêt moindre pour l'étude que nous avons réalisé.

Tableau III.2 – Liste descriptive des sites ornés étudiés du nord-ouest de l'Erongo avec indication des analyses et micro-prélèvements effectués sur les altérations et les peintures de ces sites.

Site	Nature géomorphologique	Données archéologiques	Âge des niveaux archéologiques contenant des matières colorantes	Nombre d'analyses sur le substrat
Black Man Shelter (BMS)	Abri sous roche	Lithiques en surface	NA	3
Black Gnu Wall (BGW)	Mur	Lithique en surface	NA	4
Christian Shelter (CS)	Mur	Lithique en surface	NA	0
Cycle of Life Shelter (CLS)	Mur	Lithique et matières colorantes en surface	NA	4
Elephant Wall (EW)	Mur	Lithique en surface	NA	4
Fackelträger (Ftg)	Abri sous roche	Lithique, faune, charbons, perles, matières colorantes, meules et pilons	2500 - 3000 Cal BP (Freundlich <i>et al.</i> , 1980)	6
Ghost Cave (GC)	Abri sous roche	NA	NA	10
Leopard Cave (LC)	Abri sous roche	Lithique, faune, humain, charbons, perles, matières colorantes, meules et pilons	2000 - 3000 Cal BP (Pleurdeau <i>et al.</i> , 2012)	6
Rain Cloud (RC)	Abri sous roche	Lithique, faune, charbons, perles, matières colorantes, meules et plions	2000 - 2500 Cal BP (Pleurdeau <i>et al.</i> , 2016)	4

Site	Nombre d'analyses sur les dépôts d'altération	Nombre d'analyses sur les peintures (noires, rouges et blanches)	Nombre de micro-prélèvements sur les altérations	Nombre de micro-prélèvements sur les peintures (noires, rouges et banches)
Black Man Shelter (BMS)	0	3 (3, 0, NA)	1	0
Black Gnu Wall (BGW)	0	3 (2, 1, NA)	0	0
Christian Shelter (CS)	0	0	0	2 (0, 2, 0)
Cycle of Life Shelter (CLS)	0	14(4,8,2)	0	0
Elephant Wall (EW)	2	5 (3, 2, NA)	3	2 (2, 0, 0)
Fackelträger (Ftg)	0	6 (NA, 6, NA)	2	3 (0, 3, 0)
Ghost Cave (GC)	4	12 (4, 3, 5)	8	5 (1, 3, 1)
Leopard Cave (LC)	3	12 (NA, 12, NA)	4	4 (0, 4, 0)
Rain Cloud (RC)	2	11 (2, 9, NA)	0	0

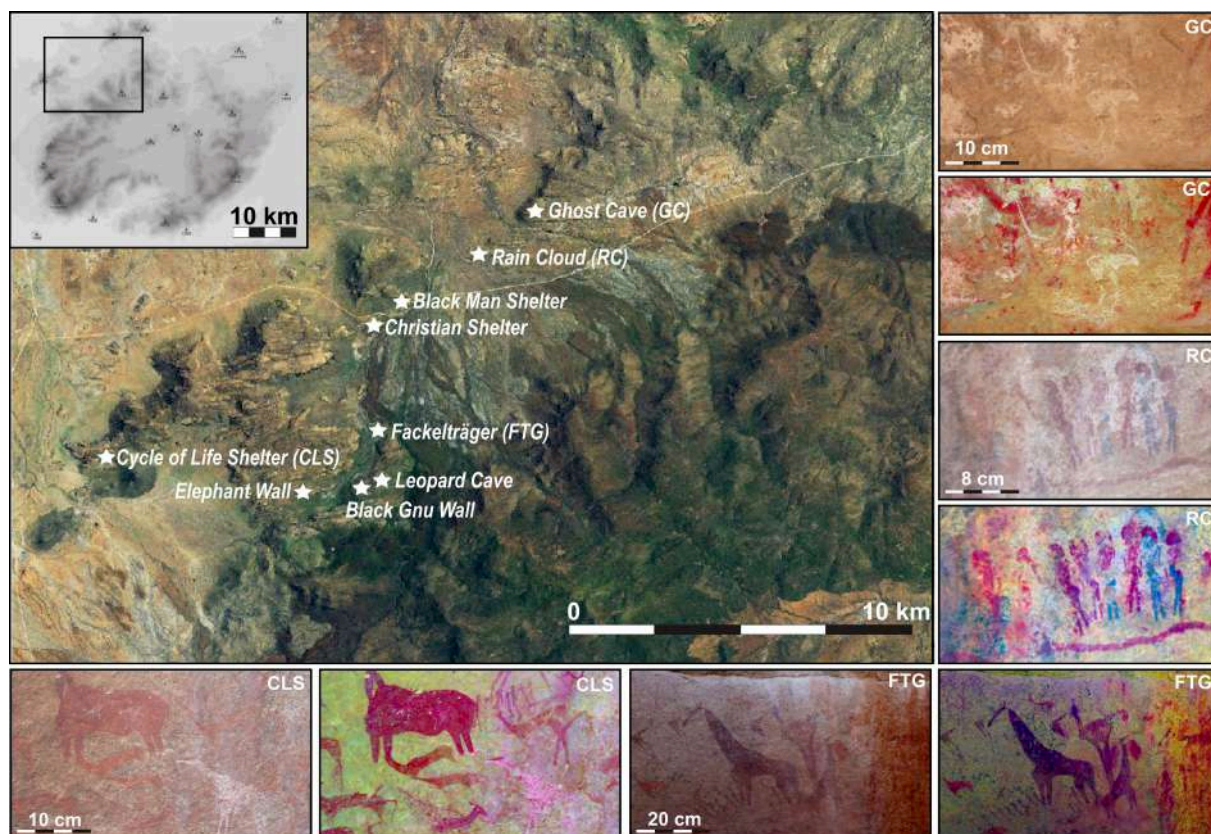


FIGURE III.2 – Emplacement géographique des sites ornés du nord-ouest de l'Erongo étudiés et illustrations des peintures rupestres des sites de *Ghost Cave*, *Rain Cloud*, *Fackelträger* et *Cycle of Life Shelter*.

Les corpus archéologiques et rupestres faisant l'objet de plus amples descriptions, présentés dans les chapitres suivants comme des résultats de nos observations, nous ne présenterons ici que le contexte archéologique du site de Leopard Cave, la méthodologie utilisée pour la prospection et le contexte des différents affleurements géologiques échantillonnés pour constituer notre corpus de matières colorantes de référence.

III. A. 1 Le site de Leopard Cave : contexte archéologique

Leopard Cave est un abri sous bloc de granite découvert par la mission archéologique franco-namibienne en 2007. Il se situe au nord-ouest du massif de l'Erongo, dans la partie sud de la ferme d'Omandumba Ouest. Situé à 1,7 km au sud du site de Fackelträger, l'abri s'ouvre vers le sud à une altitude de 1256 mètres par rapport au niveau de la mer. Il est localisé dans un éperon granitique s'ouvrant face à une large plaine en périphérie des monts de l'Erongo (Figure III.3). Son accessibilité et la visibilité qu'il offre sur la plaine, qui s'ouvre devant lui, en font un site d'occupation idéal, avec un accès à des ressources animales (faune de savane abondante aux abords), végétales (environnement semi-ouvert) et minérales (notamment quartz et basalte) variées, avec de plus la présence d'un cours d'eau saisonnier à proximité.

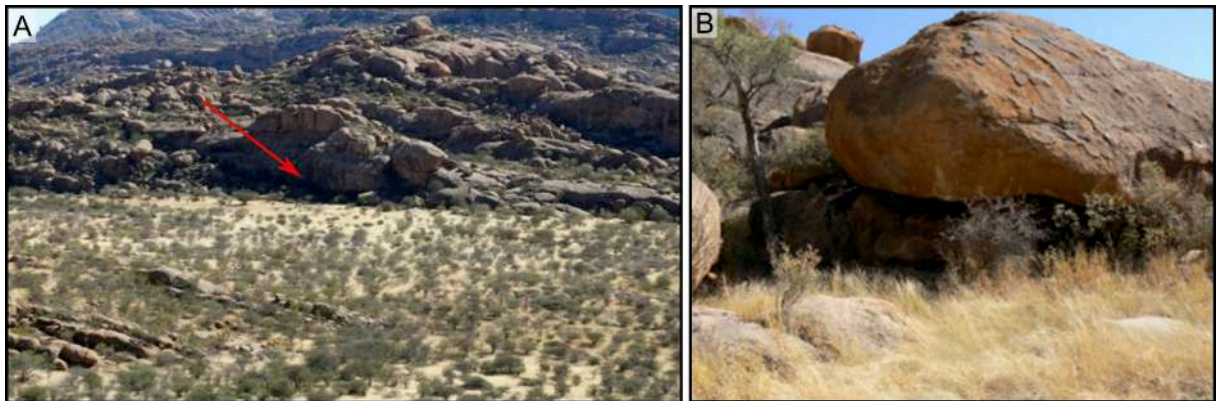


FIGURE III.3 – L’abri de Leopard Cave; A : Localisation de l’abri au sein de l’éperon granitique; B : Vue de l’abri de Leopard Cave depuis le sud.

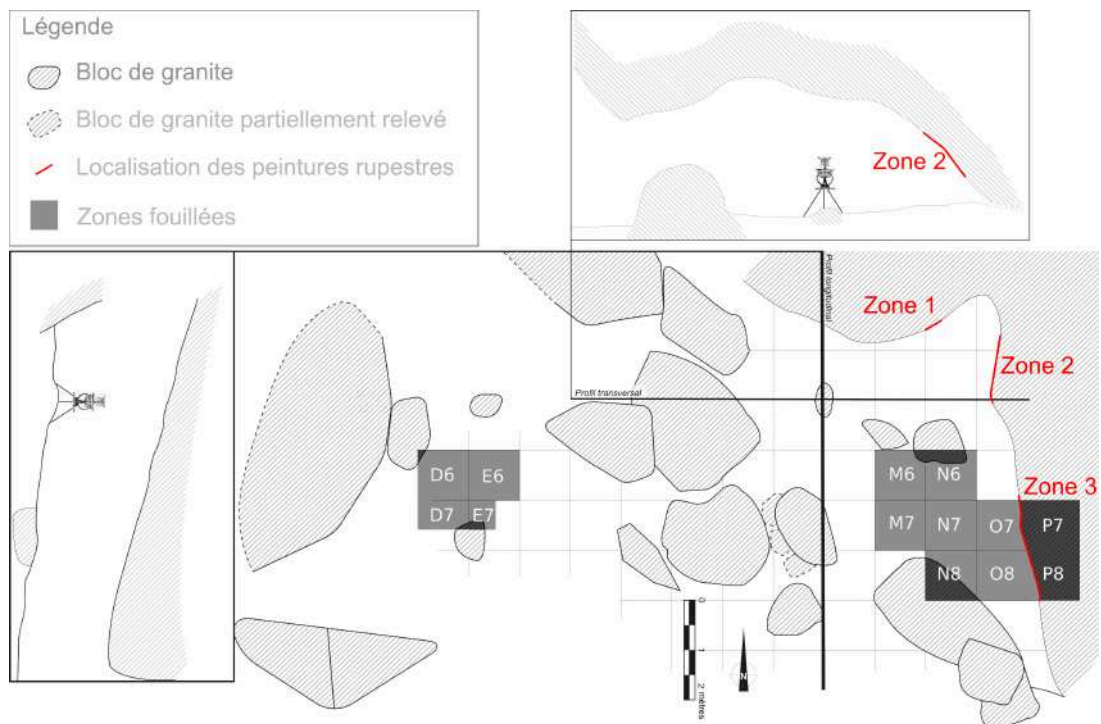


FIGURE III.4 – Plan et profils transversal et longitudinal du site de Leopard Cave avec localisation des zones fouillées et des peintures rouges de l’abri, modifié d’après D. Pleurdeau.

Le site consiste en un petit abri d’environ 60 m^2 , partiellement couvert par un bloc de granite. Plusieurs campagnes de fouilles s’y sont déroulées en 2008, 2009 et 2011 puis de 2014 à 2018.

Elles ont permis de fouiller deux zones distinctes (voir Figure III.4) :

- l’intérieur de l’abri avec les bandes M, N et O, fouillées dès 2007 et l’élargissement à la bande P à partir de 2015;
- l’extérieur de l’abri avec les bandes D et E fouillées en 2012 et 2014.

La fouille s’est principalement concentrée sur l’intérieur de l’abri, où l’essentiel du matériel

archéologique a été mis au jour. Lors de la dernière campagne de fouilles réalisées en 2018, qui visait à élargir la zone de fouille afin de dégager les blocs de granite empêchant la poursuite de la fouille, le substratum n'avait pas encore été atteint. D'après un précédent sondage, il reste au moins 20 cm de sédiments avec des restes archéologiques avant d'atteindre celui-ci.

Stratigraphie La séquence stratigraphique de l'intérieur de l'abri a enregistré un ensemble d'occupations humaines sur deux mètres de puissance. Elle consiste en une succession de couches limoneuses plus ou moins épaisses et plus ou moins étendues constituées d'un mélange d'arène granitique, de cendres anthropogéniques et de restes de macro-végétaux. Elle se décompose en trois grands complexes.

Le complexe I, le plus récent, s'étend sur une épaisseur d'un mètre environ. Il est composé de sept couches correspondant à un mélange d'arène granitique et de niveaux cendreaux avec de nombreux restes végétaux, nommées de a (la plus récente) à j (Figure III.5 - Tableau III.2). Le matériel archéologique y est abondant et correspond à un assemblage caractéristique des chasseurs-cueilleurs du *Later Stone Age* (Pleurdeau *et al.*, 2012).

Le complexe II est constitué d'un seul et même ensemble correspondant à un amas de blocs de granite déliquescents. Il peut correspondre à une phase d'effondrement et d'altération des blocs de granite au sein de l'abri. Quelques artefacts ont pu être retrouvés au sein de ce complexe stratigraphique. Ceux-ci peuvent correspondre à des infiltrations des niveaux supérieurs et aux comblements entre les blocs de granite effondrés.

Enfin, le complexe III, le plus profond, est constitué d'une matrice arénitique indurée dépourvue de cendre et de matériaux organiques. Bien que ce complexe ne soit que peu fouillé à l'heure actuelle, il a déjà livré un ensemble de matériaux lithiques en association, pouvant correspondre à des restes d'un atelier de taille.

Chronologie de mise en place de la séquence stratigraphique Le grand nombre de restes organiques (charbons, graines, ossements) retrouvés dans cette séquence a permis d'en préciser la chrono-stratigraphie. Dix-huit dates radiocarbones calibrées à l'aide du logiciel OxCal 4.3 (Bronk Ramsey, 2009) et de la courbe d'étalonnage SHCal13 (Hogg *et al.*, 2013) ont pour l'heure été obtenues. Elles ont permis de dater la mise en place des trois complexes (Tableau III.3) :

- le complexe I témoigne d'occupations humaines datées entre 3200 Cal BP et 2100 Cal ;
- le complexe II semble correspondre à une chute de blocs granitiques pendant une période datée entre 5100 Cal BP et 3700 Cal BP ;
- un seul âge a pour l'instant été obtenu au sommet du complexe III, indiquant des occupations pléistocènes datant d'au moins 15600 Cal BP.

Tableau III.2 – Description des couches composant la séquence stratigraphique de Leopard Cave.

Code couche	Complexe stratigraphique	Description
a	I	Limon gris pulvérulent (subsurface enlevée)
b	I	Gravier limoneux à clastes granitiques millimétriques
c	I	Limon pulvérulent à gravillons et restes végétaux
d	I	Limon pulvérulent gris-noir à zones carbonatées
e	I	Limon pulvérulent gris-noir à graviers et nombreux clastes granitiques
f	I	Limon pulvérulent noir à rares clastes granitiques
g	I	Limon pulvérulent noir à clastes granitiques multicentimétriques
h	I	Poche pulvérulente à nombreux restes végétaux (petit terrier)
j	I	Couches cendreuses blanches à poche carbonatée
k	II	Limon pulvérulent à blocs granitiques altérés
l	II	Granite altéré
m	III	Sédiment arénitique beige induré

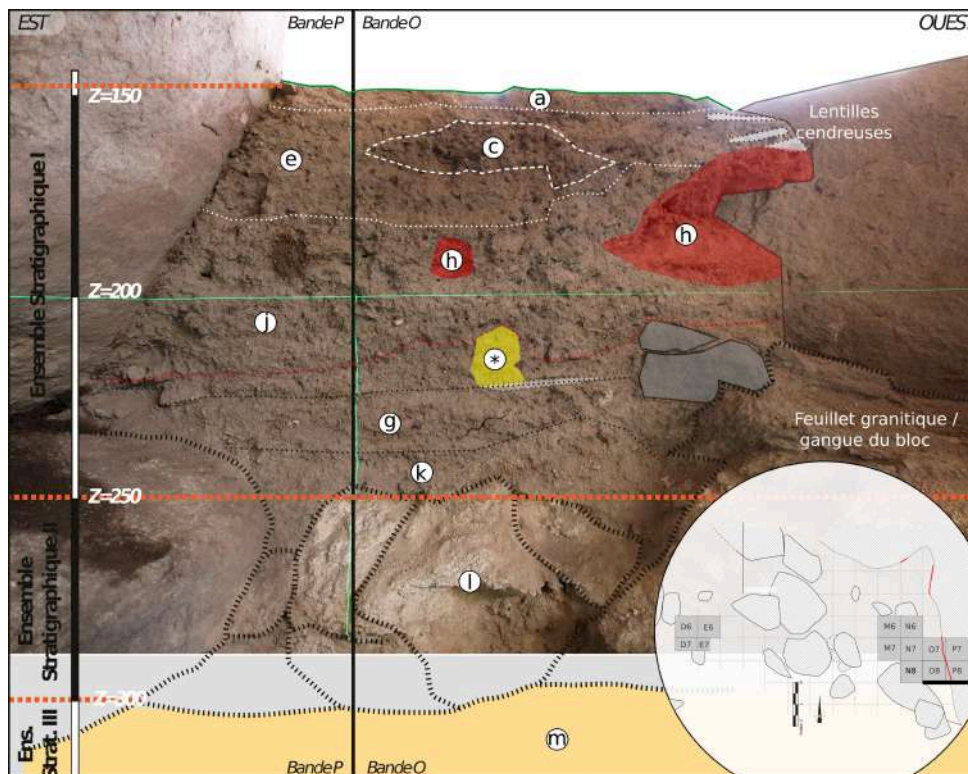


FIGURE III.5 – Coupe de la séquence stratigraphique de l’intérieur de l’abri de Leopard Cave. Pour la légende, se référer au tableau III.2, crédit : D. Pleurdeau.

Tableau III.3 – Âges radiocarbones obtenus sur les échantillons de Leopard Cave (intérieur de l'abri) selon la position stratigraphique de ces derniers (calibration par OxCal 4.3 à 2 sigma (Bronk Ramsey, 2009) et de la courbe de calibration SHCal13 (Hogg *et al.*, 2013)).

Identifiant laboratoire	Complexe stratigraphique	Carré	Couche	Z (cm)	Nature	Âge radiocarbone conventionnel bp	Âge calibré Cal BP (2 sigma, à 95 %) OxCal 4.3 (SHCal 13)
SacA34262	I	N6	c	143,5	Charbon	2150 ± 30	2100 ± 100
Beta-270163	I	N7	e	157,5	Dent	2190 ± 40	2100 ± 100
SacA34261	I	M6	f	159	Charbon	2565 ± 30	2600 ± 150
Beta-270164	I	N7	f	163	Dent	2270 ± 40	2200 ± 100
Beta-236963	I	N7	f	166-176	Charbon	2430 ± 50	2500 ± 200
CA-DAT_AD63C	I	P8	f	168	Charbon	2105 ± 45	2100 ± 100
UBA-30945	I	P7	f	175,5	Charbon	2209 ± 33	2200 ± 150
UBA-30946	I	P7	g	192	Charbon	3064 ± 32	3200 ± 150
Beta-236964	I	N7	g	196-206	Charbon	3250 ± 40	3500 ± 100
CA-DAT_AD63A	I	P8	g	203	Charbon	2267 ± 45	2200 ± 150
SacA51308	I	O8	g	224	Charbon	2105 ± 30	2000 ± 150
SacA42295	I	N7	g	263,5	Charbon	3465 ± 30	3700 ± 150
CA_DAT_AD63B	II	P8	k	240-250	Charbon	4508 ± 45	5100 ± 200
SacA42299	II	N7	k	271,5	Charbon	3000 ± 30	3100 ± 150
SacA51309	II	N7	k	281	Charbon	2330 ± 30	2300 ± 100
SacA51311	II	O8	k	285	Charbon	2345 ± 30	2300 ± 100
SacA53511	II	O7	l	290	Charbon	4945 ± 30	5700 ± 100

Parmi ces dix-huit dates, deux (CA-DAT-AD36A et CA-DAT-AD36C) ont été obtenues à l'aide de charbons provenant d'une concrétion couvrant la paroi et formée après le dépôt des couches sédimentaires. Ces deux âges datent la formation de la concrétion autour de 2200 Cal BP, c'est-à-dire vers la fin des phases d'occupations du complexe I.

Plusieurs dates surprenantes, au vu de la situation dans la séquence stratigraphique des échantillons analysés (SacA51308, SacA51309 et SacA51311), ont été obtenues lors de la dernière campagne de datation en 2018. Elles fournissent des âges relativement jeunes, autour de 2200 Cal BP, bien que les charbons analysés aient été prélevés à des profondeurs correspondant à des couches ayant livré des restes datés soit de 3700 Cal BP, soit de 5100 Cal BP. Ces différences sont imputées à des processus post-dépositionnels localisés et à des infiltrations entre les blocs de granite du complexe II.

Le matériel du complexe I Notre travail s'est concentré sur le complexe I, seul complexe ayant à ce jour délivré des vestiges en lien avec des matières colorantes, nous nous attacherons donc exclusivement à cet ensemble. Au sein de ce complexe, le matériel mis au jour comprend de nombreux vestiges. Dans les couches les plus récentes (a à f), quelques tessons de céramiques ont été retrouvés (N =9, Figure III.6). Provenant essentiellement des couches a à e, datées entre 2100 Cal BP et maintenant, ces vestiges témoignent d'une occupation humaine durant la période céramique. Un tesson a été retrouvé dans la couche f datée entre 2500 Cal BP et 2100 Cal BP. Il n'est pas possible d'écarter sa présence dans cette couche du fait de processus post-dépositionnels. Dans les mêmes couches, des restes de moutons ont été retrouvés et identifiés par protéomique (Le Meillour, travail en cours). Ces restes fauniques, correspondant à une occupation humaine postérieure à l'arrivée des premiers éleveurs, sembleraient datés de 1000 ans tout au plus. Ils témoigneraient ainsi d'une occupation tardive du site de Leopard Cave.



FIGURE III.6 – Exemples de tessons de céramiques retrouvés à l'intérieur de Leopard Cave (Pleurdeau *et al.*, 2016).

Cette distribution des vestiges de céramique et de caprinés nous a poussé à découper le complexe I en trois ensembles :

- un ensemble de période céramique, entre 2100 Cal BP et maintenant, correspondant

aux couches a à e ;

- un ensemble datant d'entre 2500 et 2100 Cal BP pouvant correspondre à l'introduction de la céramique et à l'arrivée des premiers éleveurs en Afrique australe ;
- un ensemble, daté entre 3700 et 3200 Cal BP, correspondant à une période Wilton pré-céramique.

Le reste de l'assemblage se compose d'artéfacts lithiques, de coquilles d'oeuf d'autruche, de perles en coquille d'oeuf d'autruche, de restes fauniques et de quelques restes humains d'individus juvéniles (Figure III.7). Les restes fauniques sont nombreux et sont caractéristiques d'une faune de savane africaine typique avec la présence de nombreuses espèces d'ongulés (Le Neun 2016).

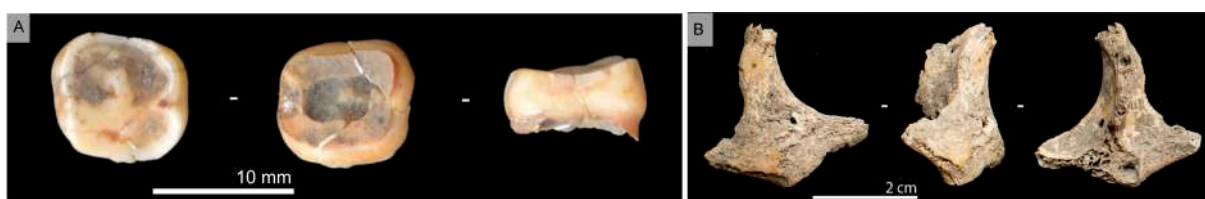


FIGURE III.7 – Restes humains retrouvés à l'intérieur de l'abri (Pleurdeau 2018).

De nombreuses pointes en os travaillées ont été retrouvées. Quelques pendentifs en os, des perles en coquille d'oeuf d'autruche et de nombreux fragments de coquille d'oeuf d'autruche viennent compléter les artéfacts osseux (Si Ammour, 2016).

L'industrie lithique est très largement réalisée sur des matériaux locaux tels que le basalte et le quartz. Ils ont été employés pour produire différents outils tels que les macros-outils à pointe ou tranchant (Figure III.8). Quelques pièces ont pu être réalisées à l'aide de matériaux allochtones d'apparence jaspée jaune ou rouge. L'industrie lithique est donc caractérisé par une large dominance d'emploi opportuniste de matières premières locales, essentiellement du quartz et du basalte (Pleurdeau *et al.*, 2012).

Les charbons de bois et graines carbonisées témoignent d'une exploitation anthropique de différents arbres, arbustes et fourrés, délivrant des indices au sujet des stratégies de subsistance des populations passées (Mvimi, 2019). C'est au sein de cet ensemble de vestiges que le corpus archéologique étudié au cours de notre travail a été retrouvé.

Les peintures de Leopard Cave Les parois du site archéologique de Leopard Cave présentent quelques peintures et traces de pigments. L'ensemble de ces vestiges est dans un mauvais état de conservation et tend à disparaître sous l'effet de lessivages hydrologiques ou éoliens ou de dépôts d'altération noirs ou blancs. Nankela (2017) inventorie 16 figures sur l'ensemble du site. L'élargissement de la couverture photographique à l'ensemble de l'abri et l'observation des zones fortement altérées tout au long des travaux de fouille a permis d'identifier deux nouvelles figures, plus tard confirmées par les traitements D-Stretch® des photos réalisées avec M. Lebon et F. Détré (UMR 7194, MNHN).

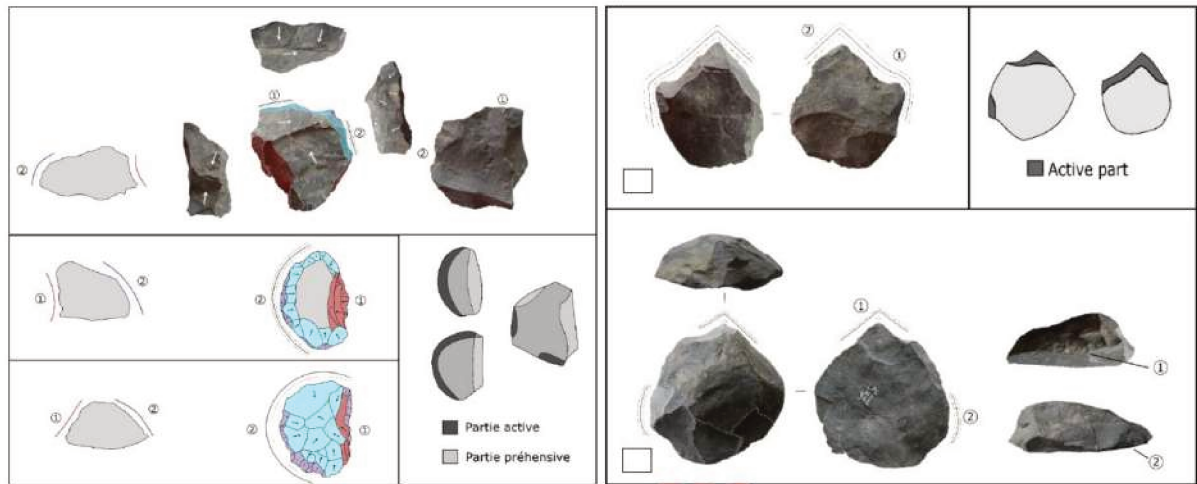


FIGURE III.8 – Exemples de macro-outils retrouvés à l'intérieur de l'abri de Leopard Cave. Figure réalisée par I. Guillemard et D. Pleurdeau (Pleurdeau et al., 2018).

La grande majorité des peintures identifiées dans l'abri est localisée dans les parties inférieures des parois. Avant la mise en place des dépôts sédimentaires postérieurs à leur réalisation, ces peintures devaient se trouver à hauteur d'œil. Les peintures et traces de pigments sont localisées dans trois zones distinctes (Figure III.4).

Zone 1 : paroi nord Cette première zone est située en partie haute de la paroi nord. À ce jour, seule une peinture non identifiée a été repérée (Figure III.9). Cette figure très altérée, a été sujette à de nombreux lessivages provenant du haut des blocs granitiques et pénétrant dans l'abri par la paroi nord. Elle ressemble à d'autres figures de l'Erongo identifiées comme des représentations de serpents (Scherz, 2015).

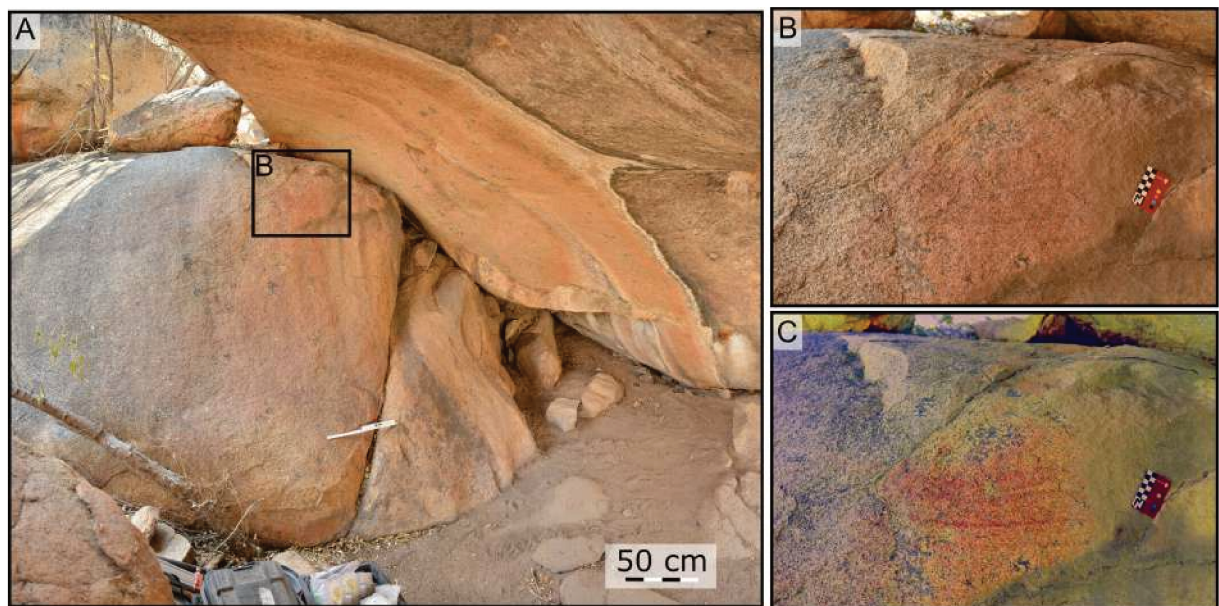


FIGURE III.9 – Peinture de la paroi nord de Leopard Cave; A : Localisation sur la paroi nord; B : Photo de la peinture; C : Photo de la peinture après traitement DStretch @lds.

Zone 2 : paroi est, fond de l'abri Cette seconde zone est localisée sur la paroi est vers le fond de l'abri (bandes 3-4 - Figure III.10.A).

Il s'agit de la zone comptant le plus grand nombre de figures et regroupant l'ensemble des figures identifiées par [Nankela \(2017\)](#). Cette dernière y a ainsi répertorié 4 anthropomorphes, 4 zoomorphes dont une girafe intégralement représentée, une girafe sans tête, une antilope, un céphalophe et 4 indéterminés. Parmi ces 12 figures, seule la girafe intégralement représentée est aisément discernable, un léger voile blanc commençant à la recouvrir (Figure III.10). L'ensemble des autres figures mentionnées par [Nankela \(2017\)](#) a grandement été lessivé. À cet ensemble identifié par [Nankela \(2017\)](#), il est nécessaire d'ajouter une peinture disparaissant sous d'importants dépôts d'altération noirs ou blancs. Seule une représentation identifiée comme l'arrière train d'une antilope est encore visible. Bien que les dépôts d'altération aient largement recouvert la représentation, quelques zones de la couche picturale semblent encore en être dépourvues.

Zone 3 : paroi est, avant de l'abri Cette dernière zone, localisée au dessus de la zone de fouille était mentionnée par [Nankela \(2017\)](#) comme une zone diffuse de pigments. Elle présente en effet, une large bande rouge au niveau de la limite sédimentaire. L'observation de cette zone couplée à des traitements D-Stretch® des photos réalisées a permis de mettre en évidence l'existence de peintures fortement altérées. Une figure de girafe a ainsi pu être identifiée malgré son fort état d'altération (Figure III.11).

Par ailleurs, lors du dégagement de la paroi lors des fouilles des carrés de la bande P, des traces de pigments rouges ont été mises en évidence dans des niveaux préalablement enfouis. Le niveau le plus profond présentant de telles traces se trouvent à un z de 189 cm, soit environ 70 cm sous la surface sédimentaire avant les fouilles archéologiques, à hauteur de la couche j datée autour de 2200 Cal BP.

La présence de traces rouges sur la paroi peut correspondre à plusieurs événements : une patine naturelle du granite, le dépôt d'oxydes de fer naturels subjacents, le lessivage de peintures rouges subjacentes dont le pigment aurait coulé le long de la paroi ou le lessivage des couches picturales de peintures rouges réalisées à cet endroit. Il sera donc nécessaire de confirmer l'origine anthropique de ces traces rouges pour les considérer comme des vestiges de peintures rupestres.

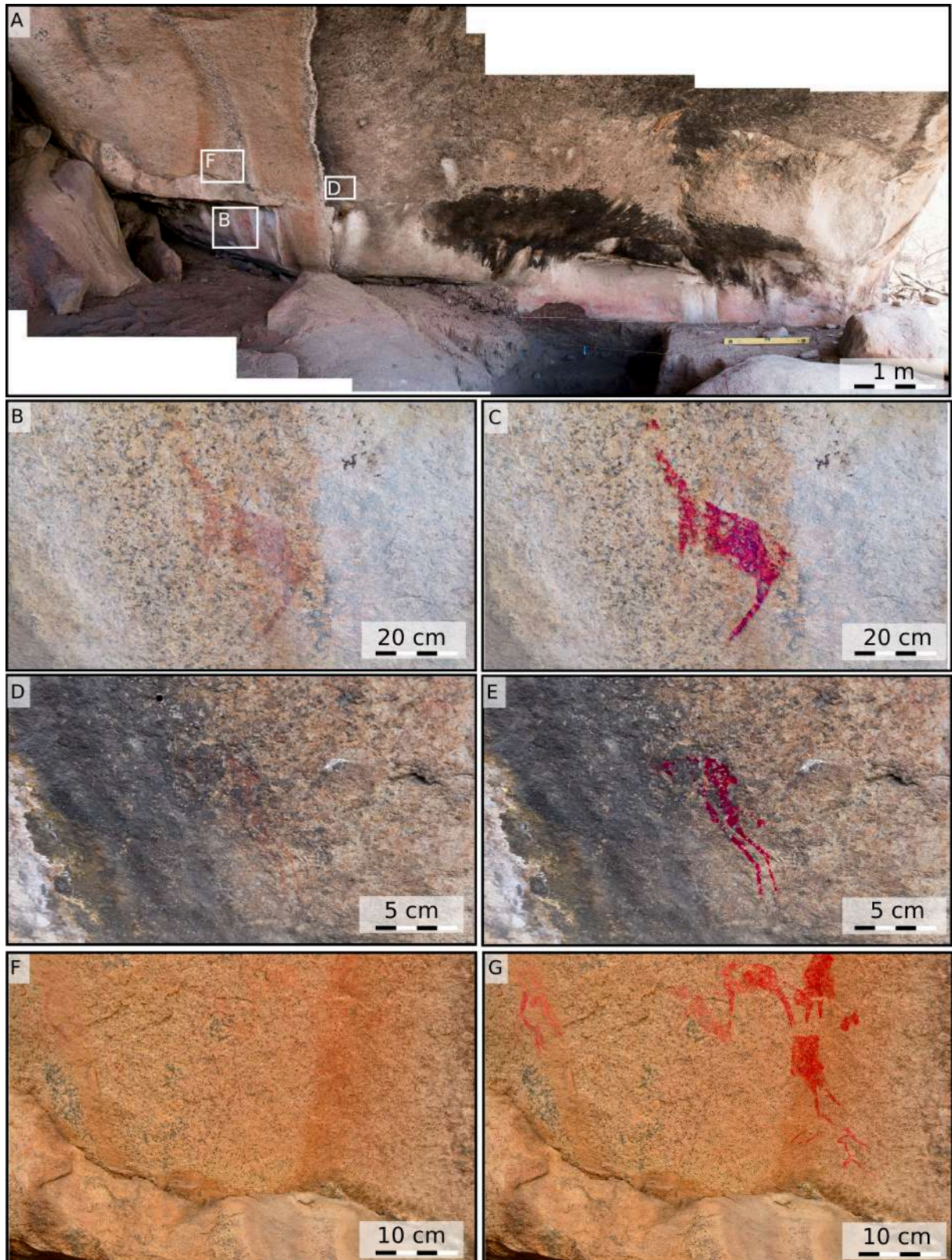


FIGURE III.10 – Peintures de la paroi est au fond de l’abri de Leopard Cave ; A : Localisation des peintures sur la paroi est ; B et C : Photo et infographie de la figure de la girafe peu altérée ; D et E : Photo et infographie de l’arrière train de springbok ; F et G : Photo et infographie des figures anthropomorphes et zoomorphes effacées.

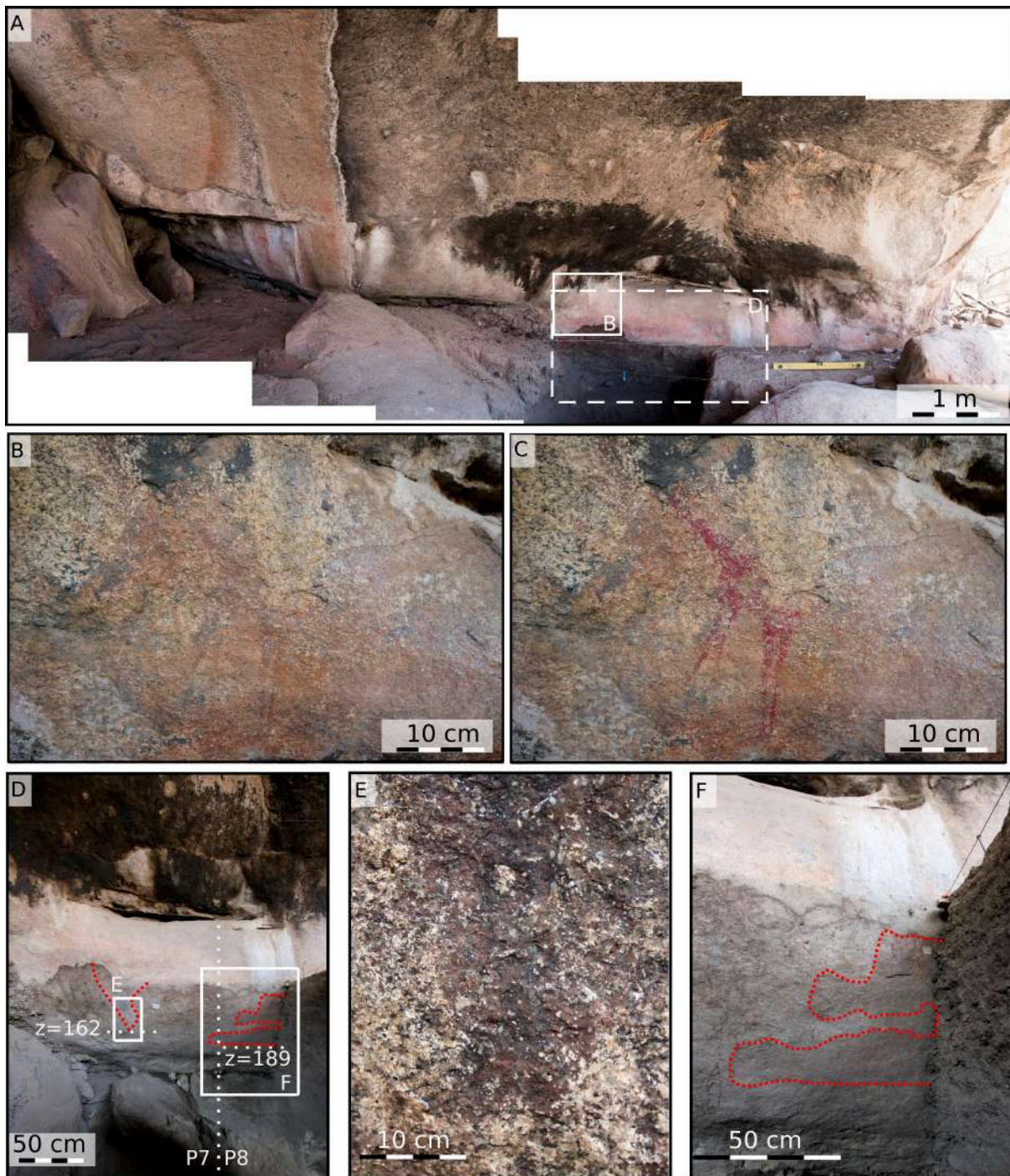


FIGURE III.11 – Peinture et traces de pigments sur la paroi est à l'avant de l'abri; A : Localisation des peintures sur la paroi est; B et C : Photo et relevé infographique de la figure de la girafe altérée au sein de la bande rouge diffuse; D à E : Localisation des traces de pigments précédemment enfouies.

III. A. 2 La prospection géologique

Lors d'échanges avec les acteurs locaux (archéologues, propriétaires terriens, mineurs locaux appelés « *small scale miners* »), ces derniers ont évoqué la possibilité que les matières colorantes de Leopard Cave provenaient de sites proches de Twyfelfontein, à 200 km

au nord-ouest, à proximité du complexe igné de Doros (Figure III.12). Nous avons donc réalisé des prospections géologiques sur ce site et plus largement sur l'ensemble du Damaraland (Figure III.12). Ceci nous a permis de constituer notre corpus de matières colorantes de référence.

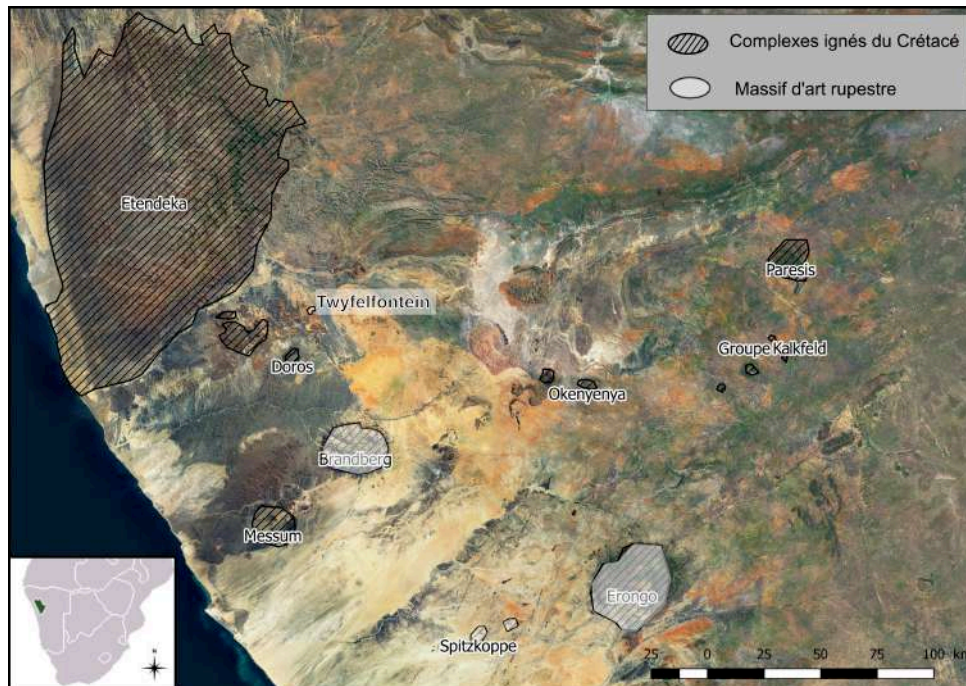


FIGURE III.12 – Localisation du Damaraland et distribution des complexes ignés du Crétacé au sein de ce dernier, modifié d'après Schmitt *et al.* (2000).

Dans le but d'optimiser notre prospection géologique, trois différentes sources d'information ont été utilisées : les données publiées, les observations de clichés satellites, et les échanges avec les acteurs locaux.

Les données publiées Les données disponibles dans la littérature sont issues de recherches motivées par des raisons économiques repérant principalement les gîtes exploitables et rentables, qu'ils s'agissent de publications (Roesener et Schreuder, 1992 ; Schreiber *et al.*, 2000 ; Schreiber et Becker, 2011), ou des cartes et notices géologiques des régions d'Omaruru (planche 2114), Walvis Bay (planche 2214), Otjiwarongo (planche 2016), Okahandja (planche 2116) et du Fransfontein (planche 2014). La vaste majorité de ces données ont été obtenues auprès de la société scientifique de Namibie et du *Geological Survey of Namibia*, dont le ministère des mines et de l'énergie de Namibie est la tutelle. Ces données nous ont permis de repérer 10 localités d'intérêt pour notre travail. Parmi ces localités repérées, seule une correspond à une mine de fer. Cette dernière étant en cours de ré-ouverture pour une exploitation minière, nous n'avons pas pu y accéder, ni nous procurer du matériel en provenant. Nous avons cependant prélevé du matériel provenant de la rivière située en aval de

cette mine d'Eisenberg et présentant des dépôts alluvionnaires riches en oxydes de fer (localité G2017-K01).

Les clichés satellites L'observation de clichés satellites est une étape essentielle au repérage de localités pouvant correspondre à des affleurements et donc à des sources potentielles de matière colorante.

Lors de ces observations, il est d'usage de repérer sur les clichés satellite les zones présentant des teintes rouges, correspondant souvent à des zones de concentration de ces matières premières. Nous nous sommes intéressés à ces zones dans la région du Damaraland. Ceci nous a permis de repérer différentes zones potentielles, dont certaines proches du site de Leopard Cave (Figure III.13). Néanmoins, lors de leur inspection, nous n'avons pas repéré de zones de concentration de matières colorantes, mais uniquement des sédiments rougeâtres sans pouvoir colorant. De plus, les teintes rouges sont très présentes dans le paysage namibien. Les sables rouges du Kalahari charriés par le fleuve Orange, rejetés et piégés tout le long de la côte ouest du désert du Namib par les escarpements, au sein desquels se trouve la Namibie centrale, confèrent leur teinte à de très vastes étendues. Ceci limite fortement le repérage des zones d'intérêt d'après ce critère visuel.

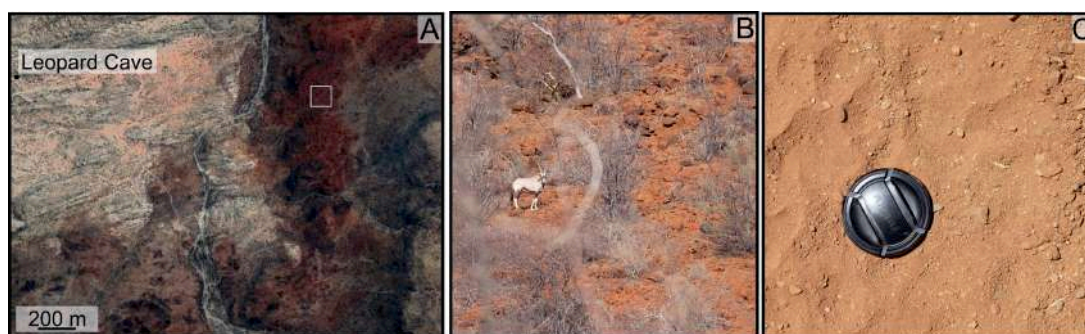


FIGURE III.13 – Repérage satellite d'une zone à forte teinte rouge, pourtant dépourvue de matière colorante, près du site de Leopard Cave ; A : Cliché satellite remplaçant le site de Leopard Cave et la zone des clichés B et C (cadre blanc) ; B : Aperçu général de la zone présentant une teinte rouge ; C : Photo du sédiment dans la zone de teinte rouge.

Suite à l'observation du matériel archéologique de Leopard Cave et à un premier échantillonnage réalisé par Matthieu Lebon en 2015, nous avons également repéré les zones présentant une teinte noire-violacée très prononcée sur les clichés satellites. Ceci s'est révélé plus fructueux, et les sites ainsi repérés coïncident parfois avec les sites repérés à l'aide des publications (Figure III.14).

Après discussions avec Yvan Coquinot (C2RMF) et Simon Puaud (UMR 7194 HNHP), nous avons également inclus dans notre prospection les zones situées à proximité des failles géologiques et présentant une teinte blanche sur les clichés satellites. Les oxydes de fer d'origine

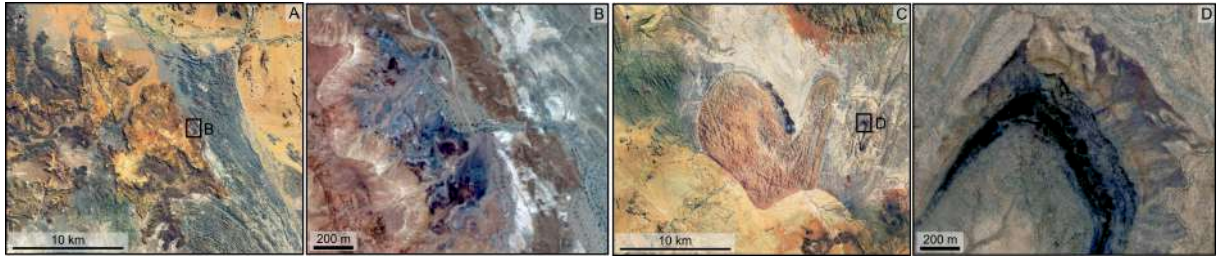


FIGURE III.14 – Repérage satellite de deux sites à forte teinte noir-violacée, riche en matières colorantes ou oxydes de fer ; A et B : Clichés satellites d’une localité connue pour ces matières colorantes près du complexe igné de Doros ; C et D : Clichés satellites d’une localité connue pour ces oxydes de fer près des complexes ignés d’Okenyenya (Roesener et Schreuder, 1992).

hydrothermale sont souvent associés à des filons de quartz. Sur le terrain, quelques sites repérés par cette méthode ont effectivement délivré des matières colorantes. Toutefois, des affleurements de zinc ou d’uranium d’intérêt économique présentent également ces caractéristiques. L’ensemble de ces critères nous a permis toutefois de repérer 32 sites potentiels avant de nous rendre sur le terrain.

Les échanges avec les acteurs locaux Des échanges avec les acteurs locaux, archéologues, propriétaires terriens et mineurs locaux ont été menés. Ces derniers ont une connaissance empirique du terrain et ont pu identifier des sources potentielles à partir de l’observation de matières colorantes issues des fouilles archéologiques de Leopard Cave. Les échanges avec les acteurs locaux ont été très fructueux et nous ont permis d’échantillonner 25 localités présentant du matériel d’intérêt pour notre travail.

Au cours de ces échanges, plusieurs témoins ont évoqué l’existence « d’ocre » au sein du massif de l’Erongo. Toutefois, toujours selon ces témoignages, il semblerait que ces sources de matières colorantes soient désormais difficile d’accès et presque épuisées. Nous n’avons pas réussi à nous procurer un échantillon de ces matériaux. Cependant, d’après les données de Blümel *et al.* (1979) nous avons repéré une zone potentielle sur la ferme d’Ombu, au cœur du massif, pouvant contenir formations ferrugineuses « typiques des zones tropicales ». Cela serait à confirmer au cours de futures prospection sur le terrain.

III. A. 3 Les gîtes prospectés

Les différentes campagnes de prospection, menées entre 2015 et 2017, ont permis de prospecter 67 localités et d’identifier 47 gîtes présentant du matériel d’intérêt pour nos recherches. Ces gîtes se répartissent au sein de 5 régions géographiques : l’Erongo, la région de Kalkfeld, celles de Twyfelfontein, d’Austerlitz et du Brandberg (Figure III.15).

Au sein des 47 gîtes prospectés et échantillonnés, une grande majorité (n=20) correspond à des affleurements en position secondaire sans indice permettant de rattacher les matières colorantes échantillonnées à un gîte primaire. Ainsi, pour certains de ces affleurements, les

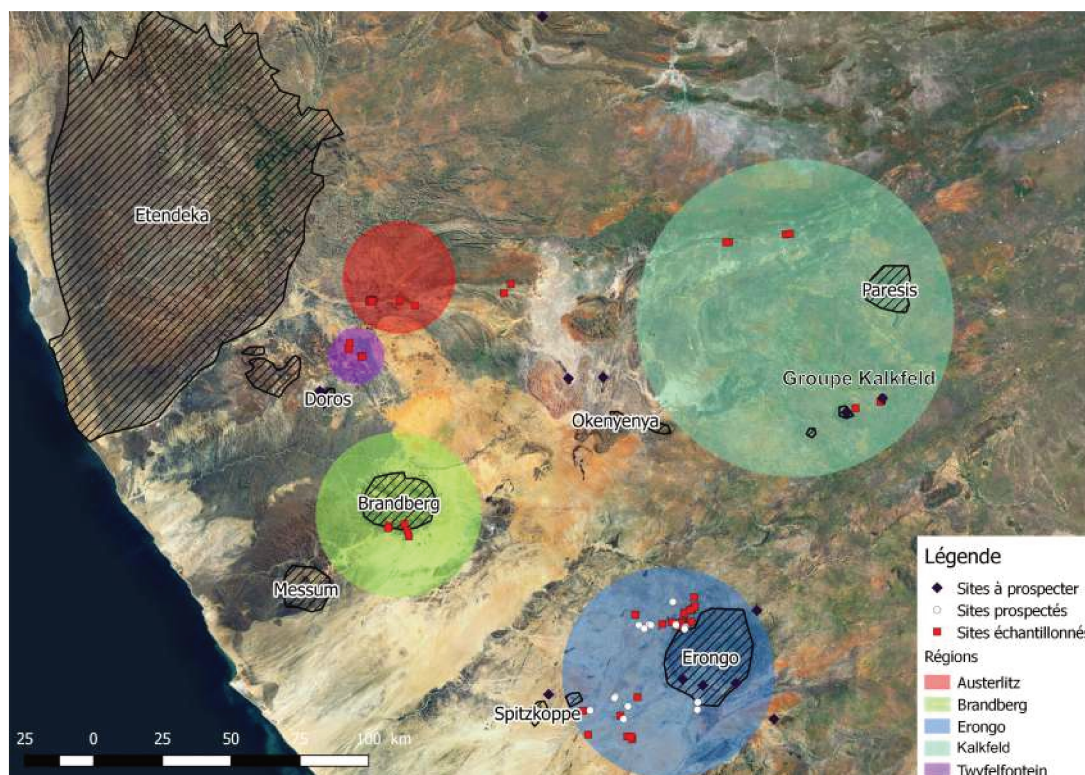


FIGURE III.15 – Répartition géographique des localités identifiées comme à prospecter (losange noir), prospectés mais vides de matières colorantes (cercles blancs) et échantillonnés (carrés rouges) au sein des cinq régions définies au sein du Damaraland et leur position par rapport aux complexes ignés de la région.

matières colorantes ont été retrouvées au sein de remblais de route, pouvant contenir également des fragments de bitume d'anciens aménagements des routes. Les matériaux de ces gîtes ont été observés, mais écartés de notre référentiel de matières colorantes.

Par ailleurs, au sein des gîtes restants, 9 d'entre eux ont été écartés de notre étude car le matériel ne correspondait pas à des matières colorantes mais à des minéraux recouverts de patine ferrugineuse, identifiées au cours des premières observations du corpus.

Nous avons donc concentré nos études sur 18 des gîtes prospectés dont les informations géologiques et géographiques sont résumées dans le tableau III.4. Les zones qui y sont indiquées sont celles établies par le *National Geological Survey of Namibia* pour les différentes zones orogènes du Damaraland (Figure III.16 - Schreiber *et al.*, 2000), tandis que les régions correspondent aux régions géographiques précédemment citées et illustrées en figure II.4.

Les affleurements étudiés sont dispersés dans 5 zones orogènes (Figure III.16), définies par le *National Geological Survey of Namibia* et 8 groupes de formations géologiques datant du Protérozoïque (séquence Damara) et du Mésozoïque (séquences Karoo et post-Karoo). Ce sont du plus ancien au plus récent : les formations Damara des groupes Swakop et Zerenisse, les intrusions Damara d'Ozombanda et des leucogranites, les formations du super groupe Karoo et les intrusions post-Karoo de l'Erongo, du Brandberg et de Kalkfeld (Tableau III.4). Ces gisements présentent une diversité de contextes (primaire, sub-primaire ou secondaire),

de morphologies et d'origines. Les paragraphes qui suivent présentent succinctement ces différents contextes géologiques au sein des cinq régions orogènes identifiées.

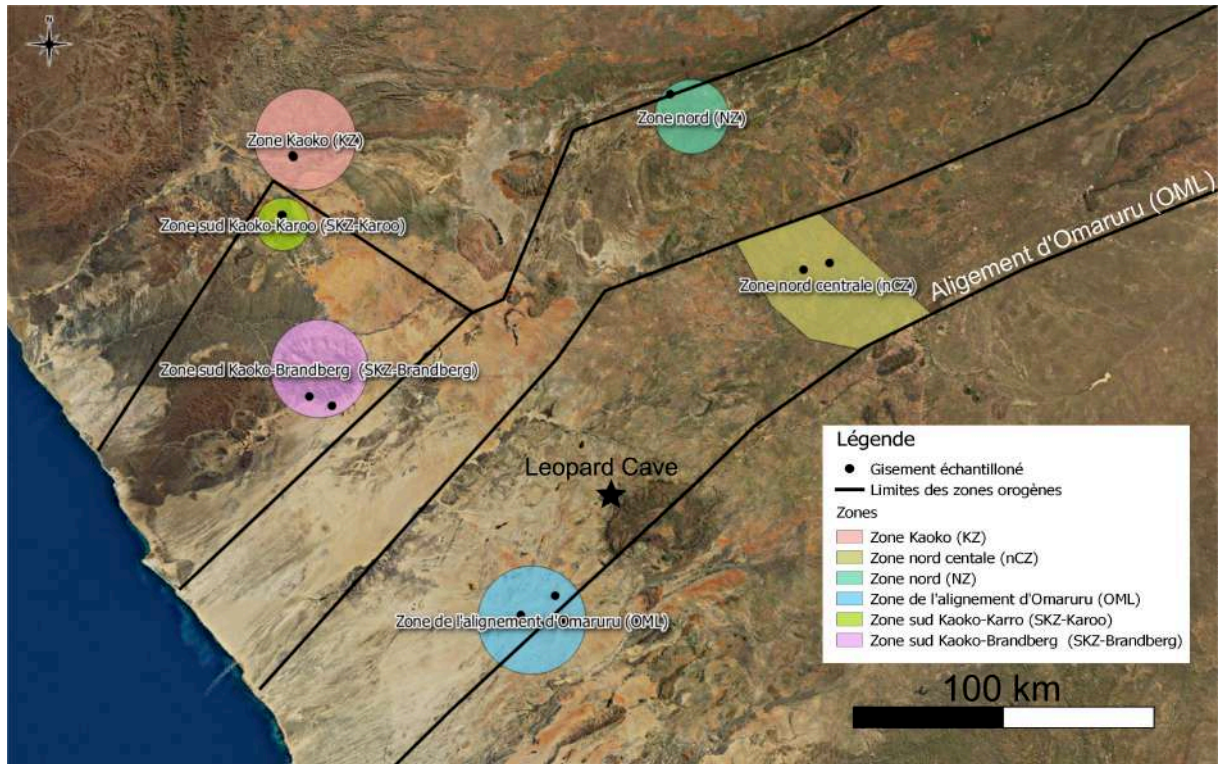


FIGURE III.16 – Répartition géographique des localités namibiennes d'où provient le matériel étudié au cours de nos recherches.

Zone de la faille d'Omaruru - OML Cette zone est située en bordure des régions orogènes du nord et du sud de la zone centrale et suit la faille d'Omaruru selon une orientation nord est - sud-ouest. Elle traverse le massif de l'Erongo. Les gîtes qui y ont été prospectés sont des gîtes secondaires (G2016-E01, G2016-E02, G2017-E08, G2017-E09, G2017-E11, G2017-E12) à sub-primaires (G2017-E02), situés à proximité de failles secondaires associées à la faille principale d'Omaruru.

Tableau III.4 – Liste des localités incorporées à notre étude reliées aux différents massifs d'art rupestre et zones orogènes de Namibie occidentale. OML : faille Omaruru; nCZ : zone centrale nord; KZ : zone Khorixas; SKZ : Zone Kaoko sud; NZ : zone Nord. Faille : faille au sein de la formation prospectée; filon : filon hydrothermal au sein de la formation indiquée.

Code gîte	Massif	Zone	Nb d'échantillons	Localisation	Nature du gîte	Formation géologique
G2016-E01	Erongo	OML	18	15,37298° E; 21,97203° S	Secondaire	Intrusion Ozambada (faille)
G2016-E02	Erongo	OML	11	15,35537° E; 21,96185° S	Secondaire	Intrusion leucogranite (faille)
G2016-E04	Erongo	nCZ	3	15,5135° E; 21,55915° S	Primaire	Intrusion Erongo
G2017-E02	Erongo	OML	15	15,2175° E; 21,9555° S	Sub-primaire	Intrusion leucogranite (faille)
G2017-E08	Erongo	OML	14	15,376681° E; 21,9757° S	Secondaire	Intrusion Ozambada (faille)
G2017-E09	Erongo	OML	6	15,37708° E; 21,97599° S	Secondaire	Intrusion Ozambada (faille)
G2017-E11	Erongo	OML	13	15,363908° E; 21,971932° S	Secondaire	Intrusion Ozambada (faille)
G2017-E12	Erongo	OML	8	15,3633478° E; 21,9711201° S	Secondaire	Intrusion leucogranite (faille)
G2017-K01		nCZ	15	16,16048° E; 20,804351° S	Secondaire	Intrusion Kalkfeld
G2017-K02		nCZ	16	16,24778° E; 20,78137° S	Secondaire	Intrusion Kalkfeld
G2017-K06		NZ	14	16,714265° E; 20,219579° S	Secondaire	Formations Swakop (filon)
G2017-B01	Brandberg	SKZ	38	14,5863° E; 21,2566° S	Secondaire	Intrusion Brandberg
G2017-B04	Brandberg	SKZ	10	14,51207° E; 21,22802° S	Secondaire	Formations Karoo
G2017-T03	Twyfelfontein	SKZ	43	14,41887° E; 20,62171° S	Primaire	Formations Karoo
G2017-T06	Twyfelfontein	SKZ	9	14,4231° E; 20,62247° S	Primaire	Formations Karoo (filon)
G2017-A04	Twyfelfontein	KZ	12	14,45562° E; 20,4281° S	Sub-primaire	Formations Karoo (filon)
G2017-A05	Twyfelfontein	KZ	20	14,45792° E; 20,42812° S	Sub-primaire	Formations Karoo (filon)
G2017-A06	Twyfelfontein	KZ	15	14,45758° E; 20,42896° S	Sub-primaire	Formations Karoo (filon)

Ces failles interviennent principalement dans deux formations géologiques, correspondant à des intrusions granitiques Damara :

- les leucogranites (localités G2016-E02, G2017-E02, G2017-E11, G2017-E12) : intrusions granitiques affectant les formations Kuiseb. Parmi les trois types de leucogranites de la région, deux sont d'intérêt pour nous : les leucogranites post-tectoniques du Cambrien et de l'Ordovicien, respectivement au nord et sud des monts Erongo. Ces leucogranites blancs-gris à granulométrie fine à moyenne sont composés de quartz, feldspaths et micas avec des inclusions d'oxydes de fer en association avec de l'apatite, des zircons et de la monazite (Miller et Burger, 1983 ; Schreiber *et al.*, 2000 ; Schreiber et Becker, 2011). Ils sont recoupés par de nombreuses failles quartzifères d'origine hydrothermale. Bien que seules des formations relativement éloignées aient pu être échantillonnées, dans ce travail, les plus proches de Leopard Cave se situent à moins de 3 km au sud-ouest du site ;
- les granites Ozombada (localités G2016-E01, G2017-E08, G2017-E09), granites rouges homogènes principalement présents dans le sud de notre région d'étude au contact avec des formations Kuiseb. Ces granites présentent une granulométrie moyenne à grossière et consistent en un assemblage de quartz, feldspath et quelques oxydes de fer, zircon, rutile, monazite, uraninite, thorigummite et silicate d'uranium accessoires (Marlow, 1981 ; Schreiber *et al.*, 2000 ; Schreiber et Becker, 2011). Ces intrusions se trouvent à environ 60 km au sud-est du site de Leopard Cave.

Région nord de la zone centrale - nCZ Cette région est la région orogène à laquelle se rattache le granite de Leopard Cave et les localités G2016-E04, G2017-K01, G2017-K02. Dans notre étude, nous y avons réalisé des prospections sur deux types de formations :

- les intrusions post-Karoo de l'Erongo, correspondant au membre géologique « Erongo granite ». Il s'agit d'un granite à granulométrie grossière au sein de la structure volcano-plutonique des monts Erongo (Blümel *et al.*, 1979 ; Milner *et al.*, 1994 ; Schreiber *et al.*, 2000 ; Schreiber et Becker, 2011). Le granite de l'Erongo est principalement constitué de quartz, feldspaths et micas riches en inclusions de tourmaline. Le site de Leopard Cave et la localité G2016-E04 se situent dans ce contexte géologique.
- les complexes alcalins de Kalkfeld, qui accueillent plusieurs gisements de minerais de fer du Crétacé. D'origine volcanique, ces complexes se trouvent au sein de collines de carbonatite. Un de ces gisements a été exploité dans les périodes récentes et constituait l'unique mine de fer de Namibie. Ces minerais sont associés à des syénites, foyaites, carbonatites, fenites et granites (Verwoerd, 1967). Leur teneur en fer diminue avec l'augmentation de la teneur en potassium, et elles sont riches en terres rares (Roesener et Schreuder, 1992). Bien que liés par leur histoire géologique, chacun de ces complexes présente des particularités propres. Nous avons échantillonné deux localités (G2017-K01 et G2017-K02) de ces trois complexes sur des gisements

secondaires en connexion avec les gisements primaires en question.

Région nord - NZ La région orogène nord est connue pour de nombreuses formations ferrugineuses au sein de deux formations géologiques appartenant au groupe Swakop :

- les formations Chuos, issues du système Damara, sont d'origine glaciaire et constituées de diamictite de schiste, gneiss, quartzite et quartz au sein d'une matrice siliceuse. Elles sont réputées pour leurs nombreuses roches ferrugineuses aux origines encore inconnues (Downing et Coward, 1981 ; Henry *et al.*, 1986 ; Martin *et al.*, 1985 ; Sawyer, 1981 ; Schreiber *et al.*, 2000 ; Schreiber et Becker, 2011 ; Smith, 1965). Elles présentent notamment des lentilles d'hématite-magnétite siliceuse. Ces formations se retrouvent sur l'ensemble de la région du Damaraland selon une orientation est-ouest. Les formations les plus proches du site de Leopard Cave se trouvent à 50 km au sud du site.
- les formations Kuiseb correspondent à l'unité stratigraphique la plus récente du système Damara. Elles sont composées de roches schisteuses, de quartz et phyllites perturbées par des intrusions granitiques. Localement, ces formations sédimentaires présentent des quartzites en association avec de l'hématite-magnétite attribuées à des émanations hydrothermales (Badenhorst, 1986 ; Schreiber *et al.*, 2000 ; Schreiber et Becker, 2011). Elles sont très largement répandues sur l'ensemble de l'intérieur du Damaraland et présentent de nombreuses failles quartzifères. Les formations les plus proches en association avec de telles failles se situent à 4 km au nord du site de Leopard Cave. Celles-ci n'ont pu être échantillonnées et seules des gîtes plus éloignés ont été considérés dans notre travail .

Bien que nous ne puissions être certains de la formation géologique échantillonnée, nous pensons que le matériel retrouvé sur le gisement secondaire étudié dans cette région, la localité G2017-K06, ne ressemble pas à des altérations de diacmitites mais plus à un filon hydrothermal parfois présent dans les formations Kuiseb. C'est pourquoi, nous attribuons ce gisement à ces formations.

Région sud du Kaoko - SKZ Cette région est une région géologiquement riche puisque présentant des roches des trois grands stades de l'histoire géologique de la Namibie. Les gisements que nous y avons étudiés sont associés ainsi à deux grands types de formations :

- les formations Verbrande Berg, de la séquence Karoo. Ces formations, de la localité type éponyme au sud-ouest de la ville de Khorixas, sont composées d'un ensemble de roches argileuses litées inter-stratifiées avec des marnes calcaires, riches en éléments organiques. Elles ont souffert de nombreuses modifications pédogénétiques et elles présentent de nombreux nodules ferrugineux pouvant atteindre 20 cm et des lits d'ironstones dont les épaisseurs peuvent atteindre 12 cm (Holzförster *et al.*, 2000 ; Schreiber *et al.*, 2000 ; Schreiber et Becker, 2011). Ces formations sont éloignées des

monts Erongo et se retrouvent en périphérie du massif du Brandberg et des monts Goboboseb. Les formations les plus proches du site de Leopard Cave se situent à 120 km à l'ouest de ce dernier. Leur accessibilité étant difficile, nous avons échantillonné des gîtes, G2017-T03 et G2017-T06, situés à 200 km au nord-ouest de Leopard Cave.

- les intrusions post-Karoo du Brandberg. Ces intrusions correspondent à l'ensemble du massif du Brandberg. L'intérieur du massif étant relativement difficile d'accès, nous n'avons pas pu y réaliser des prélèvements sur des gîtes primaires ou sub-primaires mais avons uniquement pu prospecter à l'intérieur de talwegs, localités G2017-B01 et G2017-B04. Ainsi, le matériel récolté provient de diverses formations intrusives propres au Brandberg.

Région de Khorixas - KZ Dans cette région, les gîtes prospectés sont des gisements sub-primaires à secondaires pouvant correspondre à des filons hydrothermaux ayant perturbés les formations de la séquence Karoo. Cette région ayant été sujette à de nombreuses actions tectoniques, les affleurements des formations Karoo n'y sont pas assez homogènes pour préciser le contexte géologique des gisements étudiés.

Localités non prospectées Certaines formations sont connues pour contenir des formations ferrugineuses, mais n'ont pas pu être prospectées. En effet, de nombreux facteurs réduisent grandement l'accessibilité aux différentes localités : faune sauvage, terrain escarpé, caractère reclus des sites pouvant nécessiter de longues marches, implantation de certains sites sur des propriétés privées ... (Figure III.17).

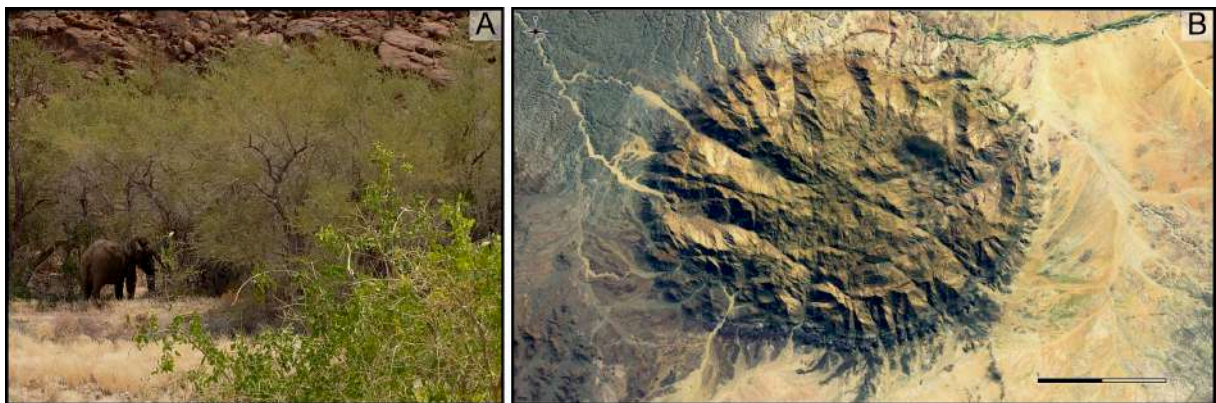


FIGURE III.17 – Exemples de deux obstacles majeurs rencontrés lors de la prospection géologique au niveau du massif du Brandberg : A : Éléphant du désert bloquant l'accès à l'intérieur du massif; B : Topologie du Brandberg qui en fait un massif difficilement accessible, carte Google Map (Google).

Il est évident que le travail de prospection réalisé présente de nombreuses lacunes. Ainsi, l'étude de la provenance des matières colorantes de Leopard Cave ne permettra pas de remonter à un gîte particulier de par le caractère lacunaire de notre corpus de référence mais il

doit nous permettre d'identifier les zones orogènes compatibles permettant de préciser pour la provenance de ces matériaux, identification qu'il sera nécessaire de compléter au cours de travaux futurs.

III. A. 4 Valorisation du matériel géologique collecté

Un échantillonnage représentatif du matériel géologique collecté a été exporté en accord avec le *National Museum of Namibia*, où nous avons également pris soin de laisser une partie de nos échantillons, et le *National Geological Survey of Namibia* selon le permis ES 31957. Le matériel ainsi exporté et dont une partie est étudiée dans notre travail a intégré la collection des matières premières de l'unité HNHP du Muséum national d'Histoire naturelle. Cette entrée en collection au sein du Muséum permettra de rendre l'ensemble du matériel disponible aux chercheurs désireux de l'étudier. Ceci vise à pérenniser l'échange des données et l'inter-comparaison des données acquises et suit les projets de matériothèque qui se développent dans la communauté archéométrique, notamment le projet de pigmentothèque porté par Hélène Salomon et Emilie Chalmin.

En outre, la collection laissée au *National Museum of Namibia* est essentielle. Elle permet d'initier la création d'une matériothèque de référence devant permettre au long terme de l'associer aux collections archéologiques. Comme nous avons pu en faire l'expérience au cours de notre travail, l'association de ces deux types de collection est crucial pour l'étude des matériaux archéologiques.

III. B Méthodes utilisées et stratégie analytique

III. B. 1 Considérations préliminaires

Notre corpus se décompose en cinq grandes catégories de matières colorantes :

- les blocs de matières colorantes issus des prospections géologiques ;
- les blocs de matières colorantes non travaillés, dits "bruts", retrouvés lors des fouilles archéologiques du site de Leopard Cave ;
- les blocs de matières colorantes travaillés retrouvés lors des fouilles archéologiques du site de Leopard Cave ;
- les résidus de matières colorantes sur les artefacts retrouvés dans les niveaux archéologiques de Leopard Cave, regroupant résidus sur outils et sur parure ;
- les couches picturales des peintures rupestres considérées dans notre travail.

Pour mettre en place une méthodologie adaptée, à l'étude de ce corpus, il a été nécessaire de prendre en compte les caractéristiques de nos différentes catégories de matériaux, synthétisées dans le tableau III.5. Ces caractéristiques sont les suivantes :

- la quantité d'échantillon disponible ;

- la possibilité d’exporter le matériel en question pour permettre des analyses en laboratoire;
- la possibilité de réaliser des analyses invasives, de prélever une partie de l’échantillon et la taille de ces prélèvements;
- l’épaisseur des matériaux, celle-ci variant d’épaisse pour les blocs de matière colorante à faible pour les résidus et les couches picturales;
- la nature et l’importance des contaminations, celles-ci pouvant être d’origine anthropique (mélange avec d’autres composés pour les résidus), ou naturelle pour ce qui concerne l’ensemble des processus taphonomiques imputables à la faune, la flore et aux conditions climatiques;
- la conservation des macro- et micro-structures des matières colorantes originales.

Tableau III.5 – Synthèse des caractéristiques analytiques associées aux différentes catégories de matières colorantes étudiées. N/A : Naturelle et Anthropique

Caractéristiques analytiques	Blocs géologiques	Blocs archéologiques		Résidus sur artefacts	Couche picturale	
		Non travaillés	Travaillés		<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Quantité	Importante	Modérée	Modéré	Faible	Faible	
Exportation	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Oui
Analyses invasives	Oui	Occasionnel	Rare	Rare	Rare	Rare
Taille des analyses invasives	Macro	Meso	Rare	Micro	Micro	
Épaisseur des échantillons	Importante	Importante	Modéré	Faible	Faible	
Origine des contaminations	Naturelle	N/A	N/A	N/A	N/A	
Importance des contaminations	Faible	Modéré	Modéré	Importante	Importante	
Macro (M) et micro-structures (μ)	M et μ	M et μ	M et μ	μ	μ	

Ces considérations aboutissent à employer une méthodologie multi-techniques et multi-échelles. Par exemple, l’étude des blocs géologiques peut ainsi être menée en laboratoire en utilisant des méthodes destructives telles que l’ICP-OES et l’ICP-MS, alors que l’étude raisonnée des couches picturales des peintures nécessite l’emploi combiné d’analyses non-invasives *in situ* telles que la pXRF et d’analyses en laboratoire de micro-prélèvements de ces couches picturales.

L’étude de ces différentes classes d’échantillons nous permettra de définir certaines étapes des chaînes opératoires déployées à Leopard Cave pour le traitement des matières colorantes (Figure III.18) : acquisition, transformations et usages.

III. B. 2 Premières observations et sélection des échantillons

a) Premières observations

La première étape à réaliser consiste en des premières observations macroscopiques du corpus, réalisés à la fois à l’œil nu et de la loupe binoculaire. Ceci permet également de procéder à un inventaire détaillé du corpus et à un échantillonnage raisonné de celui-ci. Les observations ont permis, dans un premier temps, d’évaluer la nature du matériel archéologique et d’en apprécier la variabilité. Cette première phase d’observation a permis d’identifier le matériel nécessaire à l’établissement d’un référentiel pour l’étude des provenances.

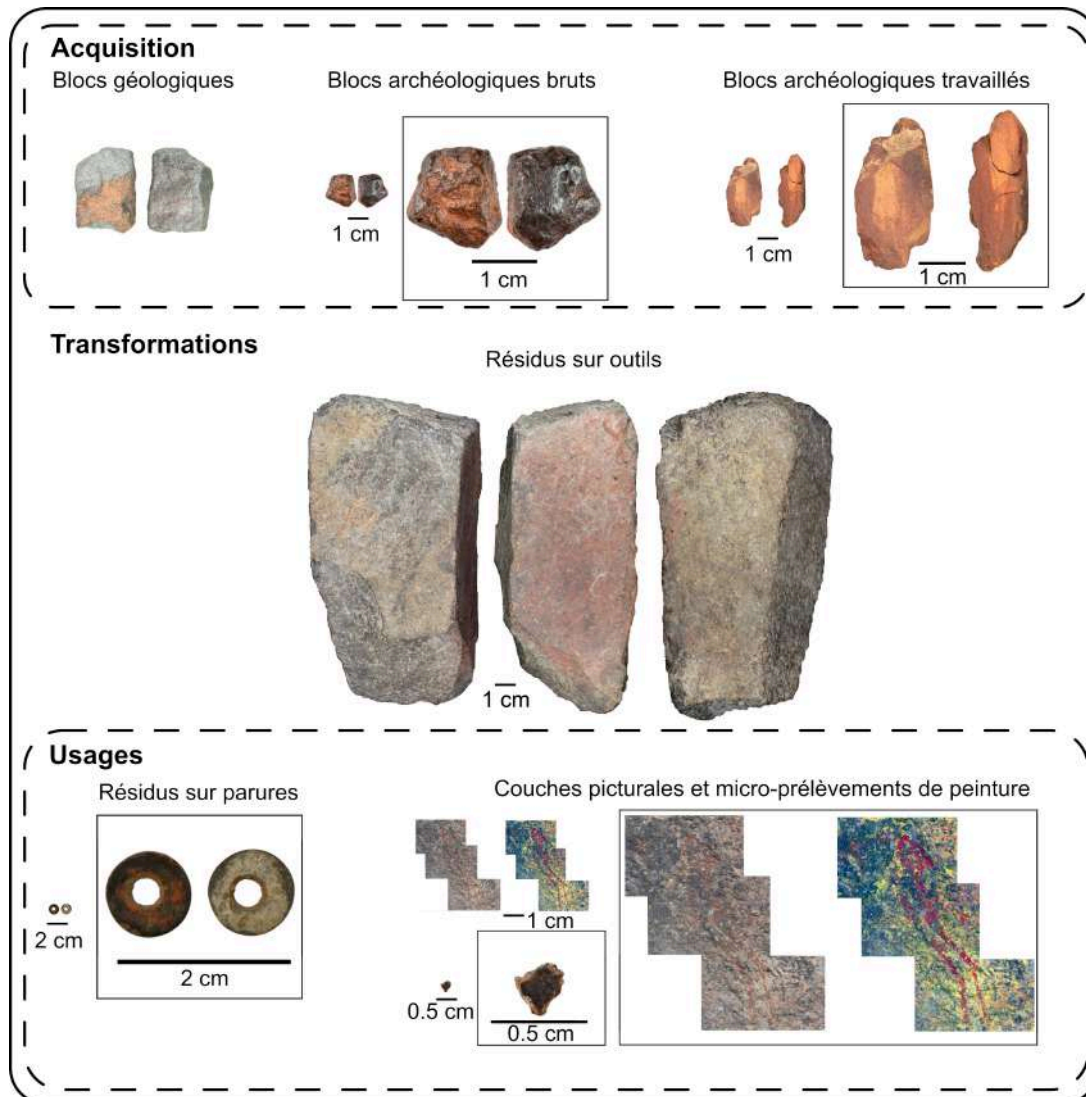


FIGURE III.18 – Diversité des matières colorantes et résidus étudiés dans notre travail et leur lien avec les grandes étapes des chaînes opératoires.

Lors d'une seconde étape, l'inventaire a été complété par l'incorporation des échantillons géologiques. Les aller-retours alors effectués entre les observations du matériel archéologique et de celui servant de référentiel géologique a permis d'établir les critères nécessaires à l'établissement d'une étude macroscopique systématique des blocs et fragments.

Conformément aux habitudes du laboratoire d'analyse des matériaux du MNHN, chaque artefact s'est vu attribuer un numéro d'inventaire unique de type [code matériaux]-[code site]-[numéro de l'artéfact sur le site]. Le tableau III.6 liste les différents codes ainsi employés. Pour les échantillons géologiques, le numéro d'inventaire a été construit sur le modèle suivant G-[Année de prospection de l'échantillon]-[Numéro de l'échantillon lors de l'incorporation de l'échantillon dans la base de données]. Ce code ne permettant une lecture aisée des graphiques, nous l'avons complété dans le cadre de notre travail par un code de 6 caractères permettant de faire figurer le site d'origine. Une lettre et deux chiffres permettent ainsi de désigner le site, complétés par une lettre et deux chiffres pour identifier l'échantillon au

sein du matériel collecté sur le site.

Tableau III.6 – Liste des codes utilisés pour les numéros d’inventaire

Abréviation	Code matériaux/code site	Signification
	Matériaux	Bloc de matière première
T	Matériaux	Outils ou ornements avec résidus colorés
P	Matériaux	Prélèvements de paroi
LC	Site	Leopard Cave
GC	Site	Ghost Cave
GS	Site	Girafe Shelter
FT	Site	Fackelträger
BMS	Site	Black Man Shelter
RC	Site	Rain Cloud

Les premières observations se sont principalement focalisées sur les blocs de matières colorantes. Les observations sur les blocs issus des niveaux archéologiques et ceux servant des référentiels géologiques ont été réalisées grâce à une fiche de description systématique de plusieurs propriétés physiques et observations générales dont le tableau III.7 résume les entrées, les différentes variables et les critères d’identification.

L’échantillonnage réalisé a permis de sélectionner 120 échantillons qui ont fait ensuite l’objet d’observations au microscope optique sur sections polies, puis pour 20 échantillons au microscope électronique à balayage.

La liste des caractéristiques relevées a été établie par comparaison avec les études de matières colorantes menées dans d’autres contextes (Dayet, 2012 ; Pradeau, 2015 ; Salomon, 2009). Ainsi, nous avons relevé au cours des premières observations, les propriétés suivantes :

- la teinte des blocs de matière colorante observée sur les surfaces naturelles : description simple limitée à la teinte principale de la matière première au sein d’une liste fermée (rouge, jaune, noir, blanc et polychrome ; Figure III.19). Lorsqu’il est difficile d’identifier une teinte principale pour une matière première, la mention polychrome a été retenue sans autre mention. Initialement, nous avons fait usage de la charte Munsell pour la description systématique des teintes principales des matières premières. L’hétérogénéité des teintes des matériaux ne permet cependant pas une exploitation raisonnée de ces données. Nous avons donc fait le choix de ne pas en faire usage ;
- la teinte de la poudre prélevée sur le bloc via un micro-prélèvement : description simple limitée à la caractérisation d’une teinte principale de la matière première au sein d’une liste fermée (rouge, jaune, brun, noir et blanc) ;
- le pouvoir colorant du bloc : appréciée au cours de la manipulation du bloc pour son observation, cette caractéristique est liée à la nature, à la concentration et à la cristallinité des agents chromogènes. Elle a été estimée pour chaque bloc géologique et archéologique, par simple préhension du bloc. Elle peut être faible (ne colore pas la

- peau par préhension du bloc), moyenne (légère coloration par préhension du bloc), forte (coloration importante de la peau qui permet un transfert de matière colorante par simple contact);
- la cohésion du bloc : estimée lors de la manipulation du bloc pour son observation, elle permet d'évaluer la fragilité du bloc dans son ensemble. Elle a été estimée pour chaque bloc géologique et archéologique, par simple préhension du bloc. Elle varie de faible pour une matière première friable, pouvant parfois se désagréger par simple contact, à moyenne pour les blocs pouvant être manipulés mais présentant de nombreuses faiblesses qui laissent présager une possibilité de le casser aisément, et à forte pour les matériaux présentant une très forte intégrité;
 - la dureté du bloc : bien que variable au sein d'un matériau selon les phases ou minéraux le constituant, la dureté a été ici évaluée sur l'ensemble du bloc. Il s'agit d'un indice adapté à partir de l'échelle de Mohs : tendre (rayable à l'ongle), moyen (raye le cuivre), dur (raye une lame de verre). Elle a été évaluée directement pour les blocs géologiques. Dans le cas des blocs et fragments archéologiques, elle n'a été qu'appréciée par comparaison aux blocs géologiques;
 - les dimensions des matières colorantes : largeur, longueur et hauteur de chaque bloc ou fragment sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse avec une précision au millimètre près;
 - la masse du bloc : mesurée à 0.1 g près à l'aide d'une balance de précision;
 - la masse volumique : estimation calculée en faisant le rapport donné par l'équation III.1.

$$\frac{\text{Masse du bloc}}{\text{largeur} * \text{longueur} * \text{hauteur}} \quad (\text{III.1})$$

Le volume estimé dans ce calcul surestimé, aboutissant à une sous-estimation de la masse volumique du matériau;

- l'homogénéité de la matrice : appréciation délivrée par l'observation du bloc sans le fracturer et décrit soit comme homogène, si la matrice semble ne présenter qu'une seule et même phase, ou hétérogène dans le cas contraire (Figure III.20);
- la structure : sa description fiable n'est rendue possible que par la présence de fractures sur le bloc de matière colorante. Elle décrit l'arrangement des minéraux et de la matrice. Celle-ci est décrite par un terme simple compris dans la liste suivante : massive, radiale, litée, terreuse, caverneuse et hétérogène (Figure III.21). En l'absence de fractures sur les géomatières retrouvées dans les niveaux archéologiques, la structure a été appréhendée par comparaison avec les observations faites sur l'ensemble du corpus géologique et archéologique qui permettraient d'observer leur structure;
- la porosité : évaluée sur l'ensemble du bloc. Bien que jouant sur la cohésion du bloc, elle n'est qu'un des nombreux facteurs influençant ce dernier. Un indice de porosité a ainsi été défini selon la taille et le nombre de pores observés : de P0 pour les

- échantillons ne présentant aucune porosité visible à P2 pour les blocs contenant de nombreux pores ou des macro-pores (Figure III.22) ;
- la granulométrie : cette caractéristique est décrite de manière simple par un des trois termes suivants : T0 (ciment d'apparence vitreux ou grains de taille micrométrique), T1 (grains de taille micrométrique à millimétrique), T2 (grains de un à plusieurs millimètres) (Figure III.23) ;
 - le lustre : description par observation réalisée sur une ou plusieurs face(s) naturelle(s) de l'échantillon, ce paramètre varie de R0 (pour les surfaces ne reflétant pas de lumière), à R1 (pour les surfaces reflétant légèrement la lumière), ou R2 (pour les surfaces avec un reflet sub-métallique à métallique) ;
 - l'aimantation : propriété physique estimée par le test de l'aimant. Cette expérience permet l'attribution d'un indice d'aimantation : M0 pour les géomatières ne réagissant pas à l'approche d'un aimant, M1 pour celles pouvant être déplacées légèrement sans contact par l'approche d'un aimant, M2 pour celles présentant une forte aimantation. Ces estimations ont par la suite été corroborées par la mesure de la susceptibilité magnétique pour certains échantillons ;

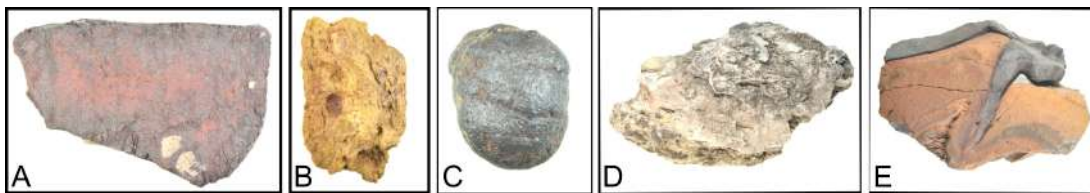


FIGURE III.19 – Illustration des différentes teintes observées pour les blocs de matières colorantes de Namibie; A : rouge; B : jaune; C : noir; D : blanc; E : polychrome

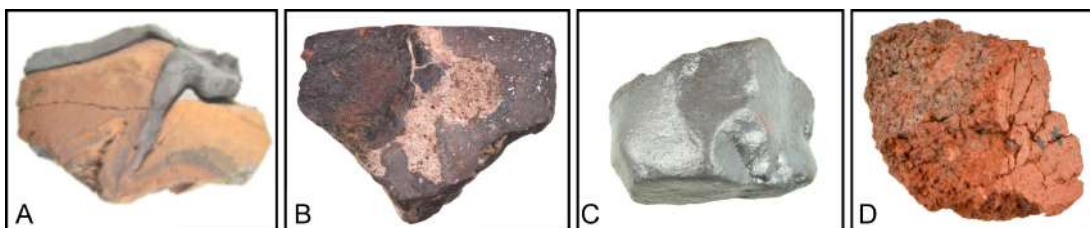


FIGURE III.20 – Exemples de l'homogénéité des matrices des matières colorantes de Namibie; A et B : matrices hétérogènes; C et D : matrices homogènes.

- la présence d'inclusions, relevées et identifiées grâce à l'observation des blocs : calcite, quartz... Les observations pétrographiques ultérieures ont permis de compléter plus amplement cette première description.

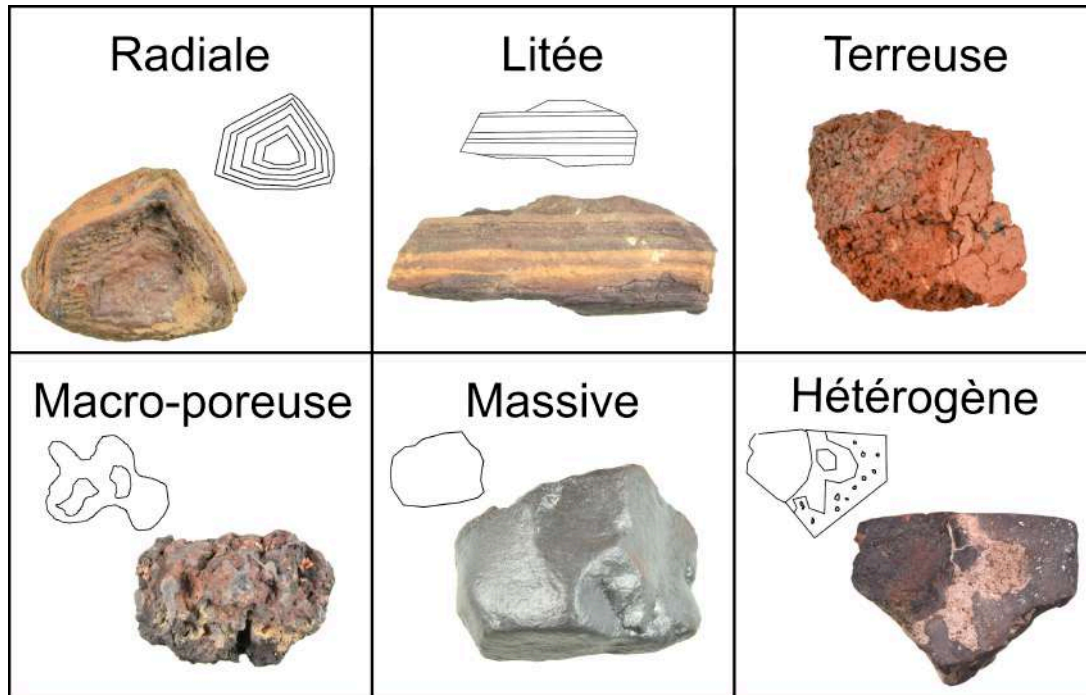


FIGURE III.21 – Exemples des différentes macro-structures identifiées au cours de l’inventaire initial des matières colorantes de Namibie

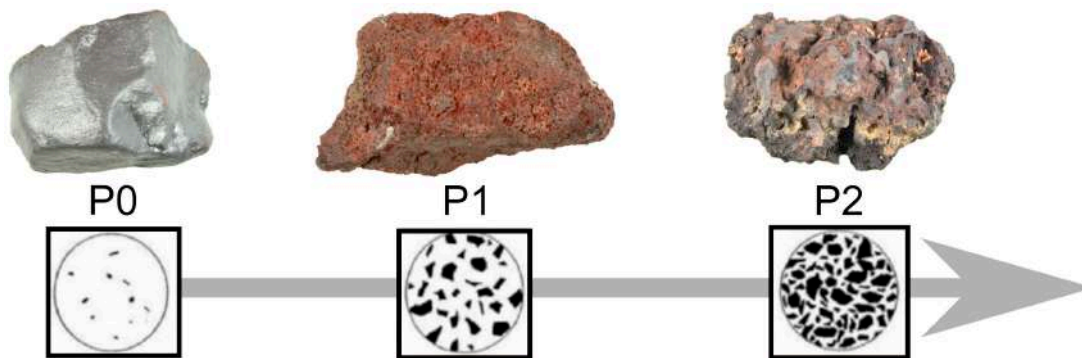


FIGURE III.22 – Illustration de l'échelle employée pour qualifier la porosité des matières colorantes de Namibie, variant de P0 (faible porosité) à P2 (porosité importante).

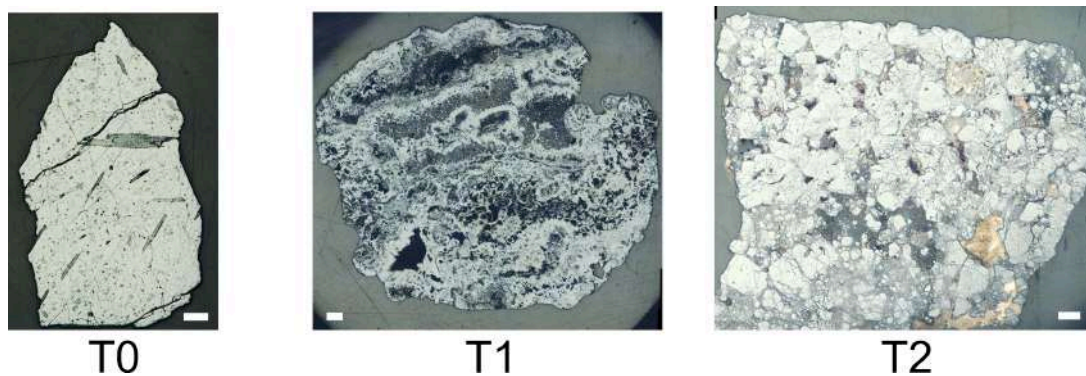


FIGURE III.23 – Illustration de l'échelle employée pour qualifier la granulométrie des matières colorantes de Namibie.

Tableau III.7 – Tableau des critères retenus pour décrire les matières premières lors des premières observations, d'après [Dayet \(2012\)](#) ; [Pradeau \(2015\)](#) ; [Salomon \(2009\)](#)

Propriétés	Moyen d'appréciation	Variables	Critères
Teinte	Observation macroscopique	Jaune	
		Rouge	
		Noir	
		Blanc	
		Polychrome	
Teinte poudre	Observation macroscopique sur poudre	Jaune	
		Rouge	
		Noir	
		Blanc	
Pouvoir colorant	Test empirique	Faible	Ne Colore pas
		Moyen	Colore légèrement
		Fort	Colore nettement
Cohésion	Test empirique	Faible	Friable
		Moyenne	Cassant sous pression faible
		Forte	Résistant à des pressions faibles
Dureté	Test empirique	Tendre	Rayable à l'ongle
		Moyen	Raie le cuivre
		Dur	Raie le verre
Dimensions	Mesure au pied à coulisse	Mesure au mm près	
Masse	Mesure à la balance de précision	Mesure à 0.1 g près	

Masse volumique	Estimation par calcul	Calcul	
Homogénéité de la matrice	Observations mésoscopiques	Homogène	Matrice d'apparence monophasée
		Hétérogène	Matrice d'apparence polyphasée
Structure	Observations mésoscopiques	Massive	
		Radiale	
		Litée	
		Terreuse	
		Caverneuse	
Porosité	Observations mésoscopiques	Hétérogène	
		P0	Pas de pore observé
		P1	Présence de pores de taille infra-millimétrique
Texture	Observations mésoscopiques	P2	Présence de pores de taille millimétrique
		T0	Ciment ou grains infra-micrométriques
		T1	Grains micrométriques à millimétriques
Lustre	Observation macroscopique	T2	Grains millimétrique
		R2	Reflète la lumière de manière métallique
		R1	Reflète non métallique
Aimantation	Test empirique de l'aimant	R0	Pas de reflet
		M0	Pas d'aimantation à l'approche d'un aimant
		M1	Légère aimantation à l'approche d'un aimant
Inclusions minéralogiques	Observations mésoscopiques	M2	Forte aimantation à l'approche d'un aimant
		Description	

b) Sélection des échantillons

L'analyse de l'ensemble du corpus étant impossible de par les coûts et le temps nécessaire à la réalisation des analyses physico-chimiques, l'identification d'échantillons représentatifs des sites prospectés et des différents groupes de matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques du site de Leopard Cave a permis de limiter le nombre d'analyses à effectuer.

La disparité de la nature des matières colorantes nous a obligée à appliquer différentes règles lors de la sélection des échantillons analysés. La sélection des couches picturales analysées repose principalement sur les quantités de matière disponible, sur son état de conservation et sur la teinte des représentations (Mauran *et al.*, 2019).

Blocs de matières colorantes Pour les blocs de matière colorante qu'ils soient archéologiques ou géologiques issus de l'un des 18 gîtes étudiés, une première sélection a été réalisée à la suite des premières observations. Celle-ci a été complétée dans un second temps à l'aide d'autres critères détaillés ci-dessous.

Pour les échantillons géologiques, nous avons maximisé la variabilité macroscopique intrasource. Les échantillons ainsi sélectionnés ont été analysés à l'aide de la spectrométrie de rayons X par fluorescence qui a ensuite permis d'affiner la sélection des échantillons pour les analyses ultérieures : pétrographique, minéralogique et élémentaires.

Pour les échantillons archéologiques, nous avons privilégié :

- l'analyse des blocs de matières colorantes riches en oxydes de fer (en apparence noirs à lustre métallique et dont les analyses élémentaires ultérieures ont confirmé la forte teneur en oxydes de fer, $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$). En effet, l'étude des provenances de ces matières colorantes nous a semblé plus aisée, dans notre cas, que celle des matières colorantes correspondant à des roches ferrugineuses pour lesquelles nous n'avons que peu de matériel géologique de comparaison;
- l'analyse des blocs de matières colorantes provenant des mêmes niveaux archéologiques, de préférence de la couche g, afin de pouvoir discuter de la variabilité de la provenance des matières colorantes au sein d'un même niveau archéologique. Ceci avait pour but de documenter au mieux les matières colorantes employées pendant les occupations de la couche g, couche dans laquelle l'activité en lien avec les matières colorantes semble avoir été la plus intense (Cf chapitre VI). De plus, nous avons privilégié le recours aux techniques d'analyses non-invasives pour les fragments de matières colorantes présentant des traces d'usage.

Pour les blocs de matière première non travaillés, un échantillonnage a toujours été effectué préalablement à l'analyse afin de laisser disponible pour des études ultérieures un témoin de la matière colorante.

Résidus sur artefacts La sélection des résidus analysés a principalement été dictée par la quantité de résidus observée en surface des artefacts, ainsi que par les contraintes de temps de durée de la thèse, de temps d'accès aux équipements d'analyse et de géométrie des systèmes d'analyses. Ainsi la taille des outils et la répartition des pigments au sein d'anfractuosités difficilement accessibles ont grandement limité les analyses de ces résidus. Les artefacts présentant de très faibles quantités de résidus à leur surface n'ont pas été analysés, mais uniquement documentés. Le manque de temps a empêché de réaliser des micro-prélèvements raisonnés sur la majorité de ces artefacts afin de pallier ces différents problèmes.

L'ensemble de ces contraintes nous a conduit à analyser seulement 10 perles, l'os présentant des rainures avec des résidus rouges, 2 meules (T-LC-02 et T-LC-03) et 2 pilons (T-LC-04 et T-LC-05).

III. B. 3 Méthodes employées

Une approche analytique multi-technique a été mise en place pour répondre au mieux à la problématique de nos recherches. Elle combine trois axes analytiques de caractérisation des matières colorantes développés dans d'autres contextes (Cf chapitre II), à savoir des analyses structurales, des analyses minéralogiques et des analyses élémentaires.

a) Analyses structurales

Pétrographie Les observations pétrographiques sont une méthode essentielle pour décrire la structure des matières colorantes, la nature et l'arrangement des phases qui les constituent. Elles reposent sur l'observation de sections polies ou de lames minces afin de décrire la structure d'un échantillon. Les matières colorantes étant opaques, elles ne laissent pas passer la lumière, ce qui limite fortement les observations des lames minces. Il est donc d'usage de se restreindre aux seuls blocs polis (Iriarte *et al.*, 2009 ; Pradeau, 2015). Toutefois, l'observation de lames minces de matières colorantes peut s'avérer importante pour comprendre les phases associées aux phases ferrugineuses colorantes et leur agencement. Les observations pétrographiques sont donc invasives et nécessitent la réalisation d'un prélèvement de matière. Nous l'avons réalisé via la coupe et la mise en résine d'une partie de chaque échantillon à observer. Nous avons effectué ces observations à la loupe binoculaire sur des blocs polis de 130 échantillons (110 blocs géologiques et 20 blocs archéologiques) et 10 lames minces (10 blocs géologiques).

L'ensemble des interprétations tirées de nos observations pétrographiques se base sur la littérature générale de pétrographie (Demange, 2012 ; Haldar, 2013), les analyses de matières colorantes (Iriarte *et al.*, 2009 ; Pradeau, 2015) et l'observation d'échantillons ferrugineux (McEnroe *et al.*, 2000 ; Milnes *et al.*, 1987 ; Morris, 1980 ; Nahon *et al.*, 1977 ; Short, 1931 ; Tsikos et Moore, 1997).

Microscopie électronique à balayage : MEB La microscopie électronique à balayage est une méthode employée en routine pour l'analyse des matériaux archéologiques. Elle permet des observations à l'échelle microscopique des surfaces des artefacts pour y identifier les traces d'usure mais également de caractériser grossièrement la composition des différentes phases pouvant constituer un échantillon.

Dans notre travail, les analyses MEB-EDS ont été réalisées auprès de la plateforme analytique du MNHN, en collaboration avec Sylvain Pont (MCAM UMR 7245 - 53 échantillons) et au Centre Européen de Recherches Préhistoriques (CERP) avec l'aide de Thibaud Saos (HNHP UMR 7194 - 10 blocs géologiques). Un total de 63 échantillons a ainsi pu être observé et analysé : 21 blocs géologiques, 11 fragments de matières colorantes archéologiques, 9 perles et 2 pendentifs présentant des résidus rouges à leur surface et 21 micro-prélèvements (16 prélèvements de peintures et 5 prélèvements d'altération).

Les observations ont été réalisées à l'aide du MEB Tescan VEGA II LSU de la plateforme analytique du MNHN couplé à une microsonde à énergie dispersive (EDS) SD3 -Bruker, en mode électron-rétro-diffusé.

L'observation des échantillons archéologiques ne pouvant faire l'objet de prélèvements importants (perles avec résidus, blocs de matière colorante présentant des traces d'usages), a été réalisée en mode environnemental (Low Vacuum) à des pressions variant entre 10 et 15 Pa et les analyses ont été réalisées avec une tension de 20 kV avec une distance de travail de 15 mm.

Afin de limiter les effets de charge sur les échantillons, ils ont été placés dans des cages de cuivre. Dans le cas des échantillons géologiques et archéologiques ne présentant aucune trace d'usages, les observations ont été réalisées sur des sections polies préparées pour les observations pétrographiques. Les sections ont été recouvertes d'une couche conductrice de carbone de 20 μm à l'aide d'un dispositif de vaporisation et les analyses réalisées à une tension de 15 kV avec une distance de travail de 15 mm.

Au CERP de Tautavel, les observations ont été réalisées à l'aide d'un Philips ESEM 30 couplé à une microsonde à énergie dispersive, en mode électron-rétro-diffusé. Les observations ont alors été réalisées sur des sections polies de blocs géologiques, sans les recouvrir d'une quelconque couche conductrice, sous un vide partiel de 10 Pa. Les analyses ont alors été effectuées avec une tension de 20 kV avec une distance de travail de 8 mm.

b) Analyses minéralogiques

Diffraction par rayons X : DRX La diffraction par rayons X est une méthode d'analyse cristallographique usuellement employée en archéométrie pour l'identification des phases minérales constituant un échantillon. Cette méthode peut être réalisée de façon non-invasive sur des échantillons bruts ou de manière invasive sur des poudres. Au cours de notre travail, nous avons uniquement réalisé des analyses DRX sur poudres.

L'ensemble des analyses a été mené sur poudres au CERP de Tautavel, en collaboration avec

Thibaud Saos. Les analyses ont été réalisées au cours de deux campagnes d'analyse de 1 semaine chacune, qui ont permis d'acquérir et de traiter les diffractogrammes de 140 échantillons.

L'ensemble des échantillons analysés a préalablement été réduit en poudre fine par broyage dans un mortier agate. Les poudres ont été placées sur des plots afin de les passer en série à l'aide d'un passeur automatique.

Les mesures ont été réalisées avec un diffractomètre PANalytical XPert-Pro selon la configuration suivante : source de rayons X (Cu $K\alpha$ -1.54 Å), monochromateur arrière avec une tension de 45 kV, un courant de 40 mA, une fente de divergence automatique, $\theta - 2\theta$, 4-70°, un pas de 0.017° toutes les 29 s.

Les diffractogrammes ainsi acquis ont été traités avec le logiciel X'Pert HighScore Plus. Pour l'ensemble des diffractogrammes, le traitement a nécessité de retirer le bruit de fond de fluorescence lié au rayonnement de source, et d'identifier les raies par comparaison avec celles des phases minéralogiques de la base de donnée. Le logiciel X'Pert HighScore Plus proposant une quantification des phases identifiées, nous avons choisi de restreindre les fiches de référence employées pour identifier les différentes phases, nous permettant ainsi de comparer les données semi-quantitatives entre différents échantillons.

Micro-spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (micro-FTIR) La microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (micro-FTIR) est une technique employée pour caractériser la nature minéralogique de certaines roches. Elle est également employée pour déterminer la nature des phases organiques présentes. Elle permet d'étudier les vibrations moléculaires afin d'identifier et de caractériser divers matériaux inorganiques, mais aussi et surtout les matériaux organiques. Cette méthode est une méthode micro-destructive. Au cours de notre travail, ces analyses ont été réalisés sur des micro-prélèvements de peintures (16) et des dépôts d'altération (20) affectant les peintures rupestres de l'Erongo. Nous avons réalisé les mesures en réflexion à l'aide du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker-Vertex 70 du Musée de l'Homme équipé d'un microscope HYPERION 2000 dans une cellule à compression diamant. L'échantillon analysé doit alors être écraser, entraînant une perte des informations pétrographiques sur le micro-prélèvement ainsi préparé. Les spectres sont enregistrés sur une gamme de 4000 à 600 cm^{-1} . Pour chaque micro-prélèvement, dix points d'analyses ont été réalisés et les spectres acquis à la suite de 128 accumulations avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

L'ensemble de l'acquisition et des traitements des spectres a été réalisé avec le logiciel OPUS 7.2. L'identification des différents composés a été réalisée en comparaison avec les données publiées (Chukanov et Chervonnyi, 2016 ; Silva *et al.*, 2006 ; Vahur *et al.*, 2010 ; Workman et Weyer, 2012) et la base de données de la plateforme de Caractérisation des Archéomatériaux et des Archives Sédimentaires du Musée de l'Homme.

c) Analyses élémentaires

L'ensemble des méthodes d'analyse élémentaire permettent de caractériser la composition chimique d'un échantillon. Cette caractérisation est qualitative, lorsqu'elle est employée pour déterminer la présence ou l'absence de certains échantillons, ou quantitative, lorsqu'elle aboutit à la quantification des teneurs des différents éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé.

Fluorescence par rayons X portable : pXRF La fluorescence par rayons X portable (pXRF) est une méthode d'analyses non-invasives pouvant être employée pour l'analyse de différents matériaux (Craig *et al.*, 2007 ; Dussubieux et Walder, 2015 ; Emmitt *et al.*, 2018 ; Fontana *et al.*, 2014 ; Gay *et al.*, 2015, 2016). Il s'agit d'une méthode d'analyse surfacique, l'analyse portant sur un spot de 1,2 mm de diamètre et de 300 μm de profondeur au maximum. La représentativité des analyses est donc faible car très localisée. Elle nécessite donc de multiplier les points d'analyses pour caractériser au mieux les blocs ou les couches picturales étudiés. La pXRF nous a permis d'analyser *in situ* les peintures rupestres ainsi que les blocs de matières colorantes sans avoir à les préparer. Dans les deux cas, les analyses pXRF nous ont permis d'identifier la nature des matériaux analysés et d'évaluer la représentativité des analyses complémentaires. Pour les blocs de matières colorantes, cette méthode a été employée en routine à l'aide de deux analyses par blocs. Bien que très faiblement représentatif, ce protocole nous permet de multiplier le nombre de blocs analysés et ainsi de nous concentrer sur la variabilité de nos différents corpus.

Les analyses ont été réalisées à l'aide de l'appareil ELIO (XGLab - Bruker) du plateau analytique de Caractérisation des Archéomatériaux et des Archives Sédimentaires du Musée de l'Homme (HNHP UMR 7194 MNHN-CNRS-UPVD-SU).

Au cours de notre travail, il a été employé en utilisant les paramètres suivants :

- une tension de 20 kV, un courant de 200 μA , et une durée de mesure de 300s pour les analyses *in situ* des peintures, altérations et substrats réalisées sur les différents sites d'études ;
- une tension de 40 kV, un courant de 100 μA , et une durée de mesure de 300s pour l'ensemble des échantillons analysés au laboratoire.

Le traitement des spectres, obtenus à l'aide de la configuration 40 kV, a fait l'objet de développement au cours de notre travail, en collaboration avec Thomas Calligaro (C2RMF). La procédure établie est donc détaillée dans le chapitre IV.

Analyse par faisceau d'ions : PIXE Les analyses par faisceau d'ions PIXE (particle-induced X-ray emission) sont également des analyses non-invasives. Elles présentent une plus grande sensibilité et sont donc plus précises que la pXRF. Mais, tout comme cette dernière, cette méthode nécessite de multiplier les analyses afin d'assurer une bonne représentativité des analyses réalisées à l'échelle centi-micrométrique (Lebon *et al.*, 2018). Dans le cas des résidus,

les analyses portent à la fois sur les couches pigmentaires et les substrats de ces dernières. Nos analyses PIXE ont été réalisées au New-AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) en collaboration avec Lucile Beck (LMC14), au cours de deux campagnes représentant 4 jours de mesures au total. Ceci a permis l'analyse de 56 échantillons, dont 28 blocs de matières premières géologiques, 19 fragments de matières colorantes archéologiques, 5 perles, 1 os orné et 3 outils.

Pour les analyses PIXE, les échantillons archéologiques n'ont pas été préparés, les analyses ayant été réalisés sur les faces présentant des surfaces planes locales. Les échantillons géologiques ont quant à eux été sciés afin de fournir une surface plane de grande envergure pour optimiser le temps d'analyse.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un faisceau de 3 MeV, sous flux d'hélium ($2,0 L \cdot min^{-1}$), à l'aide de quatre détecteurs hautes énergies ($> 3 keV$) et d'un détecteur basse énergie ($1 - 10 keV$). La durée des analyses a été fixée de façon à obtenir une dose de $1,5 \cdot 10^5$ coups pour tous les échantillons (environ $3 min$ par analyse).

Les spectres acquis ont par la suite été traités de façon quantitative à l'aide du logiciel GUPIX après l'analyse de standards de composition connue (DR-N, IF-G et BX-N du SARM, CRPG, Nancy - [Campbell et al., 2000](#) ; [Johansson, 1989](#)). À l'aide de ce fichier de paramètres, les spectres ont été traités par la combinaison des logiciels TRAUPIX et GUPIX, en utilisant l'élément fer comme pivot de quantification entre les détecteurs haute énergie et basse énergie ([Pichon et al., 2010](#)).

Spectrométries à plasma induit : ICP-OES, ICP-MS et LA-ICP-MS La spectrométrie par émission optique à plasma induit (ICP-OES) et la spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) sont des méthodes d'analyse élémentaire invasives nécessitant donc la réalisation de prélèvements sur les échantillons. Elles ont été réalisées sur le plateau ALIPP6 de l'UMR 7193 IStEP de Sorbonne Université, en collaboration avec Benoit Caron. Nous différencions ici deux modes d'analyses : le mode solution pour lequel les échantillons doivent être digérés par attaque acide et dilués en solution et le mode laser pour lequel le matériel est directement ablaté sans préparation préalable. Le mode solution est employé pour l'ICP-OES et l'ICP-MS, tandis que le mode laser est uniquement employé couplé à l'ICP-MS.

Mode solution

Les analyses ICP-OES et ICP-MS en solution ont pu être réalisées sur 170 échantillons (19 standards, 110 blocs géologiques, 41 blocs archéologiques), au cours de deux campagnes d'analyses menées en 2017 et en 2018. Coupler les deux méthodes est essentiel dans notre démarche puisque l'ICP-OES nous permet de mesurer les teneurs des éléments majeurs ($> 1\%$), mineurs ($0,1 - 1\%$) et traces ($100 - 1000 ppm$) alors que l'ICP-MS nous permet de quantifier les éléments traces et ultra-traces ($< 100 ppm$ - [Dayet et al., 2015](#)).

Pour chaque échantillon de matière colorante, nous avons réalisé un prélèvement de 1 à 2

g. L'ensemble des prélèvements a été réduit en poudre par broyage dans un mortier agate. Nous avons alors effectué chaque analyse sur 50 mg de poudre, soit un total de 100 mg analysé par échantillon (50 mg pour l'ICP-OES et 50 mg pour l'ICP-MS). Ces poudres ont été digérées par attaques acides (HF, HNO₃) et dilution, selon les protocoles de la plateforme ALIPP6. Ces quantités de matière sont faibles mais sont considérées comme représentatives de nos échantillons à l'instar d'études employant de plus grande quantité de matière (Iriarte *et al.*, 2009 ; Jezequel *et al.*, 2011 ; Montalto *et al.*, 2012).

Pour les analyses ICP-OES, nous avons mesuré les teneurs des 21 éléments chimiques suivants à l'aide d'un ICP-OES 5100 SVDV Agilent : Si, Al Mg, Na, K, Ti, Fe, Mn, Ca, P, Sr, Ba, Sc, V, Cr, Zr, S, W, Cu, Zn, Co. Pour chacun de ces éléments, trois à quatre longueurs d'ondes ont été mesurées pendant un temps d'exposition du lecteur CCD d'environ 20 secondes trois fois.

L'ensemble des analyses ICP-MS-QQQ ont été réalisées sur un ICP-MS-QQQ 8800 Agilent. Au cours de ces analyses, les 37 éléments chimiques suivants ont été quantifiés : ⁷Li, ⁴⁵Sc, ⁵¹V - ⁵³V, ⁵²Cr, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁷¹Ga, ⁷⁵As, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ⁹⁵Mo, ¹³³Cs, ¹³⁷Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸¹Ta, ²⁰⁶Pb - ²⁰⁷Pb - ²⁰⁸Pb, ²³²Th, ²³⁸U. Les temps d'acquisition pour chacun des éléments sont compris entre 10 ms à 0,5 seconde.

Dans les deux cas, les mesures ont été réalisées à l'aide de trois répliquas, que nous avons moyennés. Une première étape du traitement des données a consisté à s'assurer de la cohérence des répliquas entre eux et d'écarter les répliquas aberrants. Les RSD des répliquas doivent être inférieurs à 3 et 5 % pour l'ICP-OES et l'ICP-MS respectivement. Par la suite, les données obtenues ont été traitées à l'aide d'une macro mise en place par la plateforme ALIPP6 sur Excel. Celle-ci permet de suivre les dérives potentielles dans la quantification des éléments au cours de l'analyse. Une fois dérives et blancs vérifiés grâce aux standards internationaux et internes, cette macro nous a permis de calibrer la quantification des différents éléments à l'aide des standards mesurés et de convertir les nombres de coups mesurés en concentration pour l'ensemble de nos échantillons et éléments chimiques.

Mode laser

La spectrométrie de masse à plasma induit couplée à l'ablation laser (ICP-MS-LA) est une méthode micro-invasive qui présente de nombreux avantages par rapport aux analyses en solution ICP-OES et ICP-MS. En effet, elle présente une meilleure sensibilité, une meilleure précision et des risques plus faibles de contamination. De plus, les prélèvements réalisés au cours de l'ablation peuvent être limités à des très faibles quantités de matière car le diamètre d'analyse est d'environ 50 μ m (Bu *et al.*, 2013 ; Green et Watling, 2007 ; Scadding *et al.*, 2015). De plus, la plateforme ALIPP6 possède une ICP-MS-MS 8800 triple quadrupoles qui présente l'avantage d'être optimisée pour les analyses en ablation laser. En effet, le mode MS-MS permet de limiter la presque totalité des interférences isobariques en oxydes (MO⁺/Z) et des doublement chargés (M⁺⁺/Z) sur les éléments analysés. Dès lors, les analyses sont d'une ex-

trême fiabilité, point important lors d'analyse de faible quantité de matière.

Au cours de notre travail, nous avons eu l'opportunité de réaliser des analyses préliminaires à l'aide de cette méthode très prometteuse. Ces analyses avaient pour but d'évaluer la possibilité de déployer cette méthode sur le corpus de notre étude, celle-ci ayant été auparavant appliquée à l'analyse de certaines matières colorantes et pigments (Bu *et al.*, 2013 ; Eiselt *et al.*, 2019 ; Green et Watling, 2007 ; Scadding *et al.*, 2015 ; Zipkin *et al.*, 2015, 2017).

Au cours d'une campagne d'analyse d'une semaine, nous avons analysé 77 échantillons (18 blocs géologiques, 26 fragments de matières colorantes archéologiques, 11 perles, 21 micro-prélèvements). Pour ces analyses ICP-MS-MS-LA, les échantillons n'ont pas été préparés. Ils ont été placés sur le portoir de façon à avoir une surface plane et stable pendant les stades d'ablation laser sur chaque échantillon et les mouvements de la platine. Pour ces analyses, nous avons employé les standards suivants : NIST 612, AThO, BIR-1G, BCR-2G, BHVO-2G et HAM de la plateforme ALIPP6.

L'ensemble des analyses ICP-MS-MS a été réalisé sur l'ICP-MS-MS 8800 Agilent, couplée à un Laser Excimer Photon Machine Analyte G2 193 nm. L'optimisation des conditions d'analyse a été réalisée sur les couches pigmentaires de perles. Nous avons effectué les analyses par points, afin de minimiser le caractère invasif des analyses, selon 2 batches d'analyses, un dit *Terres Rares* avec 19 isotopes quantifiés et un sur les *métaux de transitions* avec 17 isotopes quantifiés. Les analyses de chaque échantillon, pour chacune des séquences, ont été réalisées en triplicat. Les conditions d'analyse employés pour chacune des séquences sont les suivantes :

- séquence terres rares : temps d'ablation de 20 s par réplicat, une fréquence de 3 Hz et une période d'analyse de 0,46 s, avec un faisceau de 40 μm de diamètre, permettant de quantifier les isotopes suivants : Al^{27} , Si^{28} , Ca^{44} , La^{139} , Ce^{140} , Pr^{141} , Nd^{146} , Sm^{147} , Eu^{153} , Gd^{157} , Tb^{159} , Dy^{163} , Ho^{165} , Er^{166} , Tm^{169} , Yb^{172} , Lu^{175} , Th^{232} , U^{238} ;
- séquence métaux de transition : temps d'ablation de 20 s par réplicat, une fréquence de 3 Hz, et une période d'analyse de 0,24 s, avec un faisceau de 40 μm de diamètre permettant de quantifier les isotopes suivants : Al^{27} , Si^{28} , Ca^{44} , Ti^{47} , Ti^{49} , V^{51} , Mn^{55} , Fe^{57} , Rb^{85} , Sr^{86} , Sr^{88} , Y^{89} , Zr^{90} , Ba^{137} , Hf^{178} , Ta^{181} , W^{182} ;

En fonction du matériel analysé, nous avons adapté la puissance du laser. Ainsi, nous avons utilisé une puissance de 1,49 J.cm^2 pour les analyses des résidus des matières colorantes sur les perles et 5,49 J.cm^2 pour celles sur les blocs de matières colorantes. Le traitement de ces données est détaillé dans le chapitre consacré à ces analyses, chapitre VII. D.

d) Analyses statistiques

Pour traiter les données élémentaires acquises sur les matières colorantes, plusieurs méthodes statistiques sont employées dans la littérature : Analyse en Composantes Principales (ACP), classification hiérarchique, analyse discriminante linéaire (ADL) (Eiselt *et al.*, 2019 ; Lebon *et al.*, 2014 ; Scadding *et al.*, 2015 ; Zipkin *et al.*, 2015, 2017). Nous avons employé ces

différentes méthodes dans le cadre de nos travaux de recherche. Nous n'en proposerons, ici, qu'une description sommaire, et pour plus de détails sur chacune de ces méthodes, nous invitons le lecteur à se référer aux thèses de [Leroy \(2011\)](#) et [Disser \(2015\)](#), ainsi qu'à l'ensemble des travaux de Baxter (e.g. [Baxter *et al.*, 2000, 1997, 2005](#) ; [Baxter et Jackson, 2001](#) ; [Beardah *et al.*, 2003](#)).

Il est possible de distinguer les méthodes précédemment citées en deux grandes catégories : les méthodes descriptives et les méthodes explicatives. Les premières s'attachent à dégager la structure d'un ensemble de données et à résumer l'information qu'il contient. Les secondes tendent à expliquer des variables dépendantes par un ensemble de variables explicatives.

Transformation des données Lors de la réalisation d'analyse en composantes principales, les ordres de grandeur et la variance des mesures influencent les résultats. Des variables non significatives d'un point de vue archéologique se voient alors attribuer un poids important, masquant le signal d'intérêt pour les questions posées. Il est donc préconisé de transformer les données afin que leur ordre de grandeur et variance soient comparables. Plusieurs méthodes de transformation sont couramment employées comme la standardisation, l'application du logarithme décimal, la normalisation par rapport à un ou plusieurs éléments chimiques, ou l'application du logarithme décimal après normalisation par rapport à un ou plusieurs éléments chimiques ([Aitchison, 1982](#) ; [Beardah *et al.*, 2003](#)). L'ensemble de ces transformations permet de conférer aux données des ordres de grandeur et des variances comparables. Nous avons donc testé l'ensemble de ces méthodes sur nos jeux de données élémentaires et comparé les résultats obtenus (cf chapitre IV). Il est toutefois à noter que certains auteurs soulignent que la normalisation par un élément chimique, souvent le fer pour les matières colorantes, peut aboutir à une perte d'information et à conférer un poids démesuré à certains rapports élémentaires ([Baxter *et al.*, 2006, 2005](#)).

Analyse en Composantes Principales L'ACP est une analyse non supervisée descriptive. Ainsi, les données ne sont à priori pas regroupées selon des catégories. L'ACP permet alors d'analyser la dispersion des données et de mettre en lumière les possibles structures propres aux données. Le but est alors de décrire avec peu de variables un maximum de la variabilité des données. Elle permet donc de représenter aisément un jeu de données ayant de nombreuses variables.

Classifications hiérarchisées La classification hiérarchisée est également une analyse non supervisée. Elle vise à rassembler les individus d'un jeu de données au sein de différents groupes homogènes. Pour cela, la classification hiérarchisée mesure la similarité (ou la dissimilarité) entre des paires d'individus à l'aide d'un algorithme spécifiant de quelle manière cette (dis)similarité est utilisée. Il existe deux grandes catégories de hiérarchisations : les classifications ascendante, agglomérative, ou descendante, divisive.

Dans le cas d'une classification ascendante (hclust), chaque individu du jeu de données est initialement considéré comme un groupe à part entière. Les deux individus les plus semblables sont agrégés pour former un plus grand groupe, auquel seront ajoutés successivement les individus les plus semblables, jusqu'à l'obtention d'un seul et même groupe rassemblant tous les individus du jeu de données.

La variante descendante de la classification (diana) divise la population complète en deux groupes présentant une variance interclasse maximale. Les groupes nouvellement créés seront eux-mêmes divisés, de manière itérative, jusqu'à ce que chaque groupe ne soit plus composé que d'un seul individu.

Analyse discriminante linéaire L'ADL est une méthode d'analyse multivariée supervisée pouvant être employée soit de manière descriptive soit de manière explicative. Quand elle est employée de façon descriptive, les classes d'échantillon sont définies avant l'analyse. L'objectif est alors de déterminer si les groupes définis au sein de la population de distinguent bien les uns des autres au vu des variables considérées. Une question complémentaire est de discerner quelles sont les variables qui présentent les plus fortes disparités en fonction des groupes définis.

Elle peut également être employée de manière prédictive pour estimer la probabilité d'attribution d'un échantillon non affecté à un groupe donné. Ainsi, elle permet de s'intéresser à la provenance potentielle d'un échantillon de matière colorante en le comparant à des groupes de matières d'origine connue. C'est cette approche que nous avons privilégié dans notre travail (cf chapitre IV).

Nous avons réalisé l'ensemble de nos analyses statistiques sur le logiciel R, version 3.4.2 (2017-09-28), à l'aide du *package* "ggplot2". Pour les analyses statistiques multivariées, nous avons employé les packages "ade4" et "MASS" pour réaliser les analyses multivariées non supervisées sur les analyses en composantes principales (ACP) et les analyses supervisées telles que les analyses linéaires discriminantes (ALD). Les dendrogrammes et clusters ont eux été réalisés à l'aide des packages "factoextra" et "cluster". Nous avons également employé le package "corrplot" pour calculer les matrices de corrélation entre les éléments chimiques quantifiés.

e) **Traitement des photos des peintures rupestres**

Au cours de nos analyses des peintures rupestres, nous avons réalisé des photographies et macro-photographies des sites et des peintures rupestres analysées. Ces photographies ont été réalisées à l'aide d'un NikonD7100 et un Fujifilm AX-1. L'ensemble des photos des peintures a par la suite été traité à l'aide du logiciel DStretch® afin d'en faciliter la lecture, les représentations étant pour la grande majorité effacées. L'ensemble des photos a été aplati

à une échelle 10 au sein de DStretch®, puis selon les teintes des peintures à faire ressortir, les traitements suivants ont été utilisés : *lds* et *lbc* pour les peintures noires, *lrd* pour les blanches, *lds* ou *crgb* ou *ydt* pour les rouges (Acevedo et Franco, 2012 ; Harman, 2008).

En complément, nous avons réalisé quelques relevés de peintures à l'aide de la procédure décrite par Le Quellec *et al.* (2013). Cette dernière permet de faciliter la lecture des peintures, tout en conservant un substrat neutres dépourvu des teintes « psychédéliques » habituelles à DStretch®. Nous désignons ces relevés par l'expression de « relevés infographiés ».

III. B. 4 Définition de la stratégie analytique utilisée dans ce travail

Nous avons dû adapter notre approche multi-techniques pour permettre l'analyse des différents échantillons de notre corpus (Figure III.24).

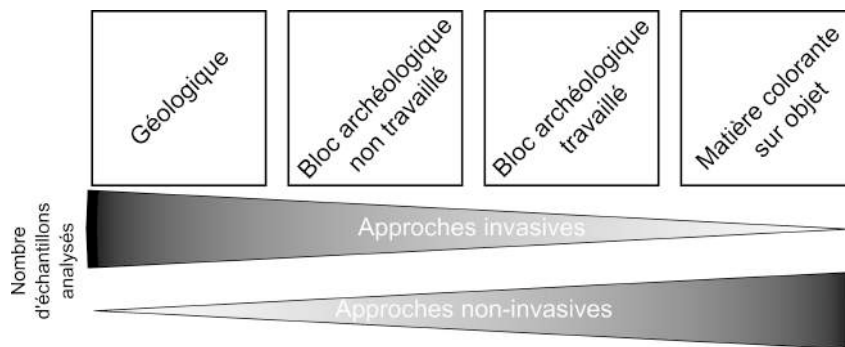


FIGURE III.24 – Principe général ayant mené à la mise en place de la stratégie analytique au cours de ce travail de thèse.

Compte tenu des contraintes liées à la conservation, l'analyse *in situ* non invasive par fluorescence des rayons X (XRF portable) a été privilégiée pour l'analyse des pigments sur les parois, celle-ci ayant permis de caractériser la nature des pigments employés dans de nombreux contextes d'art rupestre (Huntley *et al.*, 2013). Ces analyses non-invasives par XRF couplées à celles réalisées par faisceau d'ions (PIXE) ont également été privilégiées pour l'analyse des matériaux archéologiques. Ces méthodes ont permis d'identifier la provenance de certains de ces pigments par l'identification d'éléments chimiques spécifiques à des gîtes d'exploitation de matières colorantes (Lebon *et al.*, 2018 ; Wallis *et al.*, 2016). Quelques analyses invasives ont été menées sur des blocs de matières colorantes archéologiques non travaillés afin d'intégrer la composition minéralogique et les analyses structurales aux études de provenance des matières premières, car ces analyses se sont avérées cruciales dans l'analyse des provenances de matières colorantes dans d'autres contextes (Dayet, 2012 ; Pradeau, 2015 ; Salomon, 2009). De même que pour les analyses élémentaires, les approches non-invasives telles que les observations au microscope électronique à balayage (MEB) sans préparation des échantillons, et micro-invasives telles que la microscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été préférentiellement mises en place pour étudier respectivement la

structure et la minéralogie des échantillons précieux (micro-prélèvements, résidus sur artefacts et blocs archéologiques travaillés).

Les blocs de matières premières d'origine géologique étant disponibles en grande quantité et ne présentant pas ou peu de contraintes de conservation, les analyses non-invasives (XRF et PIXE) ont été complétées par des analyses en solution par spectrométrie de masse haute résolution à plasma induit (ICP-MS-QQQ) et par spectrométrie à émission optique à plasma induit (ICP-OES), techniques encore peu utilisées à ce jour pour ce type de matériaux. Ces techniques présentent une accessibilité, une sensibilité et une précision plus importantes que les techniques usuellement employées dans l'analyse des provenances des matières colorantes telles que la PIXE (Lebon *et al.*, 2018), l'activation neutronique (McDonald *et al.*, 2014), la XRF (Wallis *et al.*, 2016), ou le MEB (Chalmin *et al.*, 2017a). L'ICP-MS-QQQ et OES présentent également l'avantage d'accéder en une seule mesure à un plus grand nombre d'éléments chimiques que les techniques à ce jour habituellement employées dans l'analyse des pigments de l'art rupestre (PIXE, XRF, MEB). Cependant, limitées par leur caractère destructif et non résolu spatialement, elles sont encore peu développées pour l'analyse des matières colorantes archéologiques, ayant été, jusqu'à maintenant, essentiellement employées pour discriminer des sources potentielles de matières premières colorées minérales telles que l'ocre (Zipkin *et al.*, 2015, 2017).

Afin de pallier les deux limites majeures précédemment évoquées, nous avons mis en place une approche micro-invasive par ICP-MS-QQQ à ablation laser (LA-ICP-MS-QQQ) à la fois sur des blocs de matières colorantes et des micro-prélèvements de parois. Cette approche micro-destructive a déjà été mise en place pour des micro-prélèvements de couches picturales et des blocs de matières colorantes afin d'identifier des marqueurs géochimiques clés dans les études de provenance des matières premières employées (Bu *et al.*, 2013 ; Russ *et al.*, 2012 ; Scadding *et al.*, 2015).

Ces analyses élémentaires ont été complétées par les observations pétrographiques pour appréhender la structure des matières colorantes et par DRX pour accéder à leur composition minéralogique.

III. C Synthèse du matériel et des méthodes de l'étude

Ce chapitre présente les contextes des divers corpus dont sont issus le matériel analysé dans notre étude. Il passe brièvement en revue les contextes géologiques du Damaraland, région qui offre une occasion unique d'enquêter sur la provenance des matériaux colorants et soulève la question des échanges de matières premières entre les différents massifs d'art rupestre de la Namibie centrale.

En raison de la diversité du matériel considéré, la définition de la chaîne opératoire n'a pu être étudiée que par la mise en œuvre d'une stratégie d'échantillonnage raisonnée à l'aide de premières observations et analyses pXRF. De plus, il a fallu employer différentes méthodes reposant selon trois grands axes d'analyses, structurales, minéralogiques et élémentaires.

En outre, les spécificités des différents matériaux étudiés ont nécessité la mise en place d'une stratégie analytique multi-techniques visant à ne pas détruire les échantillons archéologiques, mais permettant d'établir une nette distinction entre les sources potentielles échantillonnées (Figure III.25).

Synthesis

This chapter presents the contexts of the various corpus from which the material analyzed in our study is derived. It briefly reviews the geological contexts of Damaraland, a region that offers a unique opportunity to investigate the source of colouring materials and raises the issue of commodity exchanges between the various rock art clusters in central Namibia. Due to the diversity of the material considered, the definition of the "chaîne opératoire" could only be studied by the implementation of a reasoned sampling strategy using first observations and pXRF analyzes. Besides, it was necessary to use different methods based on three main axes of analysis : structural, mineralogical and elementary.

Furthermore, the specificities of the different materials studied required the establishment of a multi-technical analytical strategy aimed at not destroying archaeological samples but making it possible to establish a clear distinction between the potential sources sampled (Figure III.25).

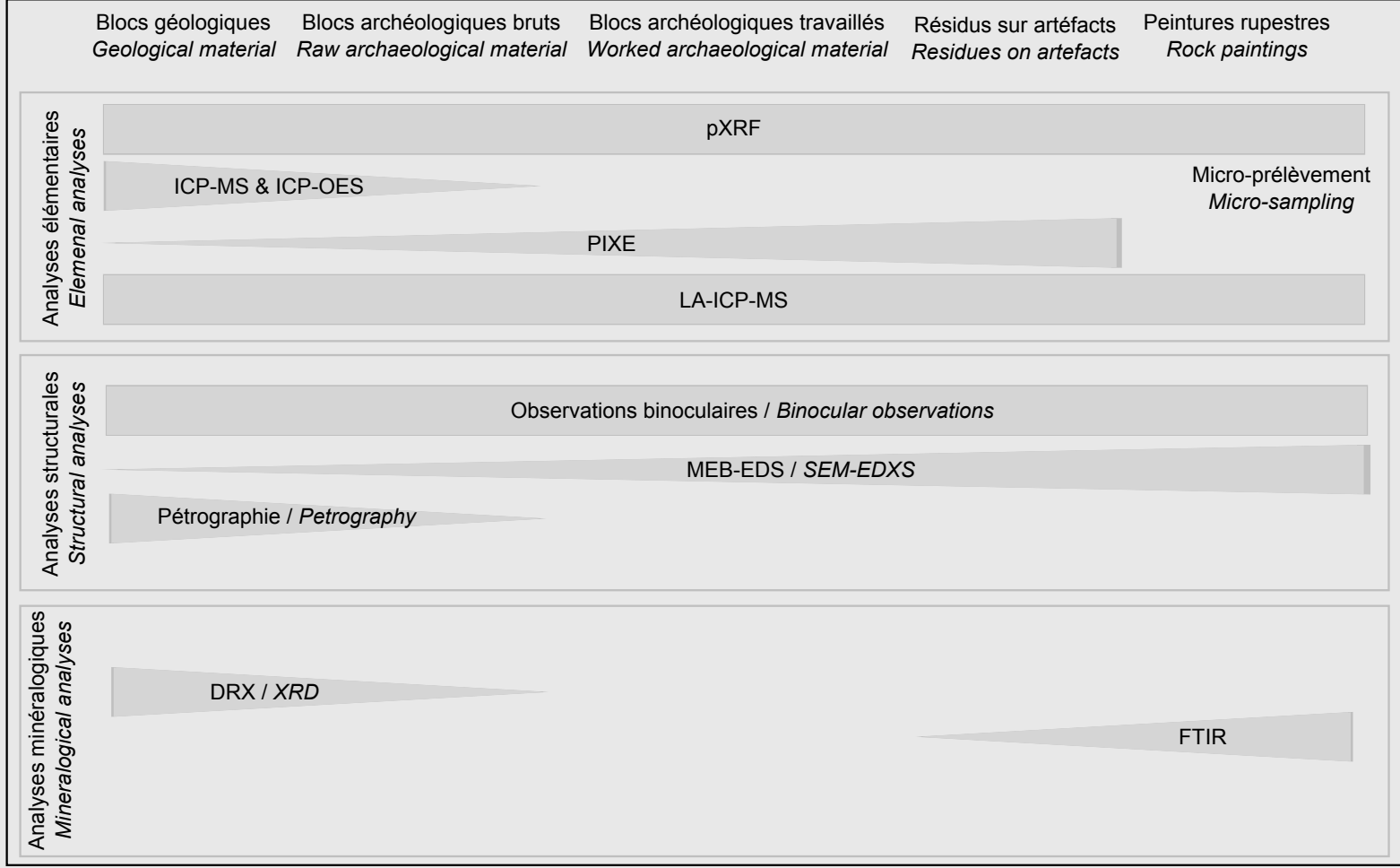


FIGURE III.25 – Synthèse de la stratégie analytique mise en place dans notre étude - Synthesis of the analytical strategy set up for our research

Chapitre IV

Résultats et considérations méthodologiques

Dans ce chapitre, nous présenterons les développements méthodologiques que nous avons réalisés au cours de notre travail pour la recherche des signatures chimiques des différentes zones orogènes et leur comparaison avec celles des matières colorantes de Leopard Cave. La méthodologie générale, définie au chapitre précédent (chapitre III), repose sur la complémentarité des approches invasives et non-invasives. Comme nous l'avons vu, ces méthodes présentent des échelles d'analyse, des sensibilités et des performances différentes, et il est nécessaire de définir comment mettre en corrélation les résultats obtenus à l'aide des différentes techniques d'analyses élémentaires, dont l'usage est déjà courant pour l'analyse des matières colorantes (pXRF, PIXE, ICP-MS, ICP-OES). Le but est, ici, de répondre aux questionnements suivants :

- comment mettre en place une approche d'analyse pXRF semi-quantitative délivrant des données comparables avec celles obtenues avec les autres méthodes d'analyse élémentaire?
- quelle est l'influence des méthodes d'analyse élémentaire sur la variabilité inter- et intra-zones orogènes des données des échantillons mesurés?
- comment comparer les résultats dérivant de l'utilisation des différentes techniques d'analyse élémentaire?

Pour y répondre, nous nous attacherons, dans un premier temps, à détailler notre méthodologie d'analyse pXRF semi-quantitative, puis nous estimerons l'influence des différentes techniques d'analyse élémentaire (pXRF, PIXE, ICP-MS et ICP-OES) sur la variabilité inter- et intra-zones des données élémentaires obtenues, dans le but de mettre en place une méthode de comparaison de ces résultats et de proposer une vision homogène de ces derniers.

IV. A Développement d'analyse pXRF semi-quantitative

La pXRF semi-quantitative a été utilisée dans ce travail afin d'appréhender la pertinence et la représentativité des sous-échantillonnages ultérieurs. Toutefois, d'une part, le logiciel associé à l'appareil employé ne fournissant pas des données quantitatives fiables et d'autre part, ayant accès à l'ensemble des paramètres de nos analyses pXRF, nous avons fait le choix de définir notre propre protocole d'analyse pXRF semi-quantitative. Pour cela, nous avons étalonné notre système à l'aide de mesures de standards en poudre pastillée, puis nous avons évalué les performances de notre protocole en travaillant sur des blocs de matières colorantes. Dans un but de clarté et de concision, nous ne développerons pas, ici, les principes généraux de la XRF.

IV. A. 1 Protocole de quantification par la méthode des paramètres fondamentaux

Au sein de la communauté archéométrique, diverses méthodologies ont été mises en place pour l'analyse XRF quantitative de différents matériaux archéologiques (Hunt et Speakman, 2015), à l'instar du protocole CHARMED PyMCA proposé pour les bronzes (Heginbotham *et al.*, 2010 ; Heginbotham et Solé, 2017). Au cours de sa mise en place, ce protocole a été comparé à diverses autres méthodologies, notamment celles reposant sur la calibration sur des standards des aires des raies d'émission des différents éléments chimiques. L'étude de la reproductibilité inter-laboratoires a montré que les protocoles impliquant une méthodologie quantitative basée sur l'usage des paramètres fondamentaux en association avec une calibration par un ensemble de matériaux de référence fournissaient les meilleurs reproductibilités (Heginbotham *et al.*, 2010). C'est donc cette approche qui a été employée dans notre travail.

Le protocole de quantification XRF par la méthode des paramètres fondamentaux repose sur la comparaison du spectre acquis avec celui calculé grâce aux équations fondamentales définies pour l'équipement et pour une composition hypothétique de l'échantillon analysé. En pratique, le logiciel PyMCA permet de réaliser les calculs et la comparaison des deux spectres à condition de définir l'ensemble des paramètres fondamentaux nécessaires au calcul, d'où le nom de la méthode de quantification (Solé *et al.*, 2007).

Bien que le logiciel PyMCA permette de corriger une grande partie des effets de matrice, Heginbotham et Solé (2017) ont montré qu'il ne prend pas en compte l'ensemble des biais de l'appareil. C'est pourquoi, il est également préconisé l'emploi de standards pour corriger les données obtenues par PyMCA.

La première étape dans la mise en place de la méthodologie de quantification par XRF est de définir les paramètres fondamentaux des conditions d'analyse. Ces derniers, développés avec plus de détails dans la thèse de Viguerie (2009), sont divisés en plusieurs types de paramètres, dont nous ne présentons, ici, que deux types : la source et les filtres.

Source La source de rayons X de l'appareil ELIO-XGLab (Bruker) de la plateforme analytique du Musée de l'Homme (UMR 7194 MNHN-CNRS-UPVD, SU) est un tube en réflexion de Rh ($K_{\alpha 1} = 20,216\text{keV}$, $K_{\alpha 2} = 20,074\text{keV}$, $K_{\beta 1} = 22,724\text{keV}$, $L_1M_2 = 2,891\text{keV}$, $L_1M_3 = 2,916\text{keV}$, $L_2M_4 = 2,834\text{keV}$, $L_3M_5 = 2,657\text{keV}$). Ces différentes raies d'émission, couplées avec le rayonnement de freinage, font du rayonnement primaire, émis par l'appareil pour analyser les échantillons un rayonnement continu employé pur exciter les atomes des matériaux analysés qu'il est nécessaire de caractériser et de renseigner dans PyMCA, comme rayonnement primaire.

Nous avons mesuré le spectre d'émission à $40\text{kV} - 100\mu\text{A}$ de notre spectromètre de fluorescence par rayons X, à l'aide d'un détecteur SDD extérieur (25mm^2), selon le protocole

présenté dans l'article de Taïbouni *et al.* (2018) (Figure IV.1). Le rayonnement émis par la source étant de forte intensité, il a été nécessaire de placer un écran de plomb percé d'une fente de quelques dizaines de micromètres afin d'éviter de saturer le détecteur extérieur employé pour mesurer le spectre de rayons X de notre source (Taïbouni *et al.*, 2018).

Sur le spectre mesuré, nous retrouvons les raies caractéristiques du rhodium et deux raies caractéristiques du plomb ($L_{\alpha 1} = 10,551\text{keV}$ et $L_{\beta 1} = 12,614\text{keV}$), imputables à un léger désalignement du faisceau incident avec la fente de notre écran de plomb (Figure IV.1). L'intensité de ces raies étant faible, nous les considérons ici comme faisant partie du bruit de notre rayonnement continu. Ceci pourrait être corrigé et améliorer la quantification de notre système pour le plomb et l'arsenic dont les raies K présentent des énergies équivalentes ($K_{\alpha 1} = 10,543\text{keV}$ et $K_{\beta 1} = 11,726\text{keV}$).

Le logiciel PyMCA permettant de caractériser une source polychromatique à l'aide de 400 énergies différentes, la mesure a été effectuée sur 400 canaux pendant 300s. À l'aide des raies L_3M_5 et $K_{\alpha 1}$ du rhodium (Rh), nous avons calibré les canaux en énergies.

Un détecteur SDD de rayons X n'absorbe pas tous les rayons X de la même façon, ce qui définit l'efficacité du détecteur. Cette efficacité peut être calculée pour corriger le spectre d'émission mesuré, en divisant le spectre d'émission mesuré par l'efficacité du détecteur SDD. L'efficacité ϵ de notre détecteur SDD, de $450\mu\text{m}$ d'épaisseur et de $2,33\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ de masse volumique, est donnée en fonction de l'énergie E par l'équation IV.1.

$$\epsilon = 1 - \exp(-\exp(9,92598 - 2,61349 * \ln(E) - 0,076728 * (\ln(E))^2) * 2,33 * 0,45) \quad (\text{IV.1})$$

Le spectre d'émission ainsi corrigé a permis de définir le rayonnement émis par notre tube à transmission dans le logiciel PyMCA pour modéliser notre rayonnement source.

Filtres Le logiciel PyMCA permet de prendre en compte le « durcissement » du faisceau de rayons X (atténuation forte des rayons de faibles énergie) imputables aux différents matériaux (« filtres ») présents sur le trajet du faisceau. Pour cela, il est nécessaire de renseigner l'ensemble des matériaux traversés par les rayons X entre le tube d'émission et le détecteur SDD. Les caractériser nécessite de préciser leur nature, leur épaisseur et leur densité. Ceux-ci sont alors pris en considération par PyMCA en calculant l'efficacité de détection des différents rayons X dans nos conditions d'analyse. La figure IV.2 schématise l'ensemble de ces filtres et le trajet réalisé par le faisceau de rayons X dans notre système. Il est également nécessaire de préciser les angles d'incidence (90°) et de sortie (63°) des rayons X, dans les paramètres de configurations de PyMCA, pour caractériser la géométrie de notre système d'acquisition.

Le logiciel PyMCA permet alors de différencier deux types de filtres :

- les « *beamfilters* » affectant le faisceau de rayons X avant son interaction avec l'échan-

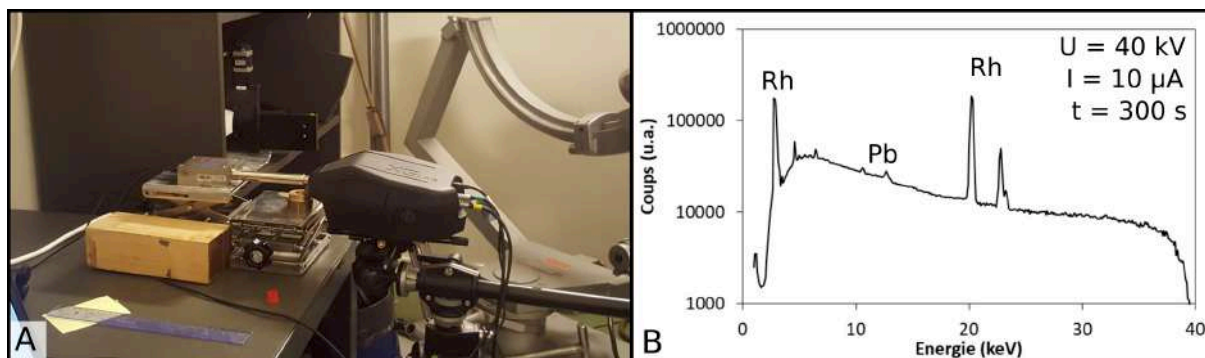


FIGURE IV.1 – Mesure du spectre d'émission du tube Rh de l'ELIO ; A : Photographie du montage expérimental ; B : Spectre mesuré et corrigé de la source Rh, avec les raies caractéristiques du plomb imputables à l'écran employé pour effectuer la mesure du spectre de rayonnement primaire.

- tillon. Dans notre cas, la source ayant été caractérisée avec les mêmes « *beamfilters* » que ceux présents lors de l'analyse d'échantillons, leur effet est déjà pris en compte par notre modélisation du faisceau source reposant sur une mesure expérimentale ;
- les « *filters* » affectant les rayons X après leur interaction avec l'échantillon. Pour notre système, ces derniers correspondent donc à l'épaisseur d'air située entre l'échantillon et le détecteur d'une épaisseur de 1,4 cm, de la fenêtre de Be de 12,5 µm et du détecteur SDD de 450 µm d'épaisseur ;
 - la matrice de l'échantillon : il est également nécessaire de renseigner la matrice de l'échantillon analysé afin que les effets de matrice soient intégrés aux calculs réalisés par PyMCA.

Pour chacun de ces filtres, les valeurs initialement renseignées correspondent aux valeurs fournies par le constructeur. Une optimisation des filtres a été réalisée en comparant les données quantitatives obtenues pour les standards DRN, DTN et IFG sur une même série d'analyse. L'optimisation de ces épaisseurs, exceptée pour celle de la couche d'air, n'a été réalisée qu'en modifiant de 10% tout au plus la valeur fournie par le constructeur. Cette optimisation a été effectuée en parallèle à celle de la modélisation des spectres.

IV. A. 2 Étalonnage de la XRF quantitative

Une fois les paramètres fondamentaux de notre système analytique définis, nous avons calculé les teneurs élémentaires de 23 standards du SARM-CRPG pastillés et analysés au sein du laboratoire de Caractérisation des Archéomatériaux et des Archives Sédimentaires du Musée de l'Homme (UMR 7194 - Tableau IV.1). Nous avons employé les teneurs certifiées par le SARM-CRPG pour définir la matrice de nos échantillons, à l'aide des éléments dont la teneur en poids d'oxyde était supérieure à 1 %. Nous avons ensuite ajusté le flux de photons à partir des analyses du DRN, sans réaliser à ce stade de normalisation à 100 % des données élémentaires.

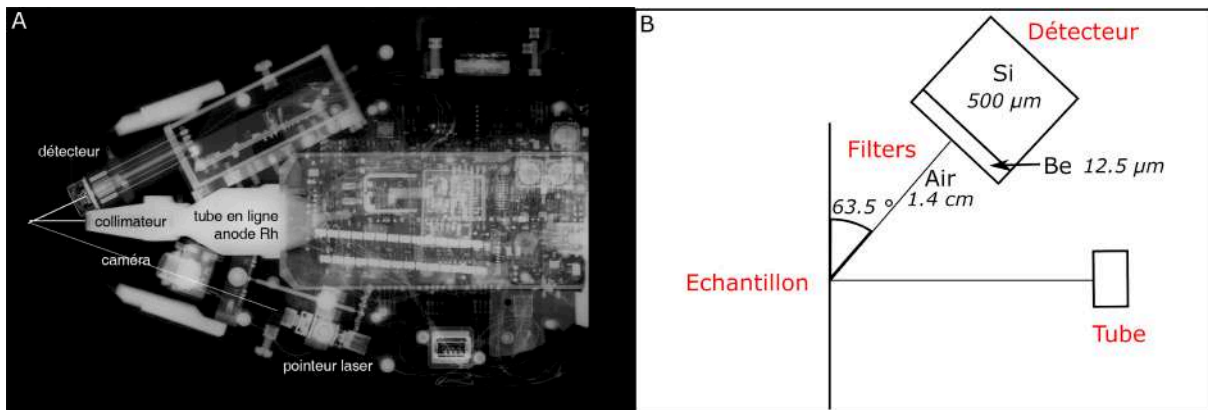


FIGURE IV.2 – Configuration analytique de la pXRF; A : Radiographie X du système Elio-XGLab du C2RMF avec son collimateur de 1 mm, similaire à celui employé dans notre travail, réalisé par Thomas Calligaro (C2RMF); B : Schéma de la configuration du système, selon le constructeur, figurant les filtres et la géométrie du faisceau d'analyse.

a) Aire - Concentration

Le calcul des concentrations par PyMCA nécessite de renseigner la matrice de notre échantillon. Pour des échantillons de composition inconnue, deux approches sont envisageables : réaliser une approximation par la mesure des aires des raies caractéristiques de chaque élément à l'aide d'une droite de calibration ou calculer par itération la composition de la matrice.

Pour notre système, nous avons comparé les courbes d'étalonnage obtenues pour les aires des raies caractéristiques de chaque élément, ainsi que pour les concentrations calculées par PyMCA (Figure IV.3). Notre objectif était de concilier de bonnes qualités métrologiques (exactitude - valeur proche des valeurs attendues pour les standards; justesse - teneurs peu entachées d'erreur; fidélité - répétabilité des mesures) avec le temps nécessaire au traitement des spectres à l'aide du logiciel PyMCA.

Afin de comparer les deux méthodes, nous avons mesuré chaque standard trois fois et nous avons calculé la moyenne et l'écart-type des aires et des concentrations obtenues par PyMCA.

Les deux méthodes aboutissent à des courbes d'étalonnage linéaires. Cependant, la méthode par les aires présentent des écart-types, et donc une fidélité, moins grande que la méthode employant les concentrations, comme illustré Figure IV.3 pour l'aluminium (Al) et le silicium (Si).

En outre, les courbes d'étalonnage du titane (Ti) et du fer (Fe), présentent une plus grande dispersion par la méthode employant les aires que celle employant les concentrations (Figure IV.3). Dans le cas des aires, les courbes d'étalonnage de ces deux éléments semblent également présenter un *outlier*, vers 1,5 % pour le titane et vers 17 % pour le fer. Ces deux valeurs correspondent aux mesures réalisées sur le standard BXN.

Enfin, en ce qui concerne la quantification des éléments traces tels que le zinc (Zn) ou le

Tableau IV.1 – Liste des standards employés pour étalonner la pXRF avec indication de leur code laboratoire, leur nature et leurs teneurs en éléments majeurs, en poids d'oxyde : en gras > 10%, autres > 1%, les teneurs inférieures à 1% ne sont pas indiquées.

Code	Nature	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
ACE	Granite	70,4	14,7	2,6		4,5		
ALI	Albite	69,3	18,5					
ANG	Anorthosite	46,2	29,9	3,3	15,9			
BEN	Basalte	38,3	10,0	12,9	13,9	1,4	2,7	
BR	Basalte	38,3	10,2	12,9	13,9	1,4	2,7	
BXN	Bauxite	7,5	54,2	23,2			2,3	
CHRBkg	Chromitite	15,2	12,8	13,9				28,9
CHRPt	Chromitite	21,8	7,4	13,4				20,3
DRN	Diorite	52,8	17,6	9,7	7,0	1,7		
DTN	Disthene	36,4	59,1					
FKN	Feldspath	65,0	18,5			12,8		
GA	Granite	70,0	14,6	2,9	2,5	4,0		
GH	Granite	75,7	12,5			4,7		
GLO	Glauconite	50,9	7,5	19,5		7,8		
GSN	Granite	65,9	14,7	3,7	2,5	4,5		
IFG	Formation ferrugineuse	41,3		55,9	1,5			
MAN	Granite	66,5	17,6			3,1		
Mica-Fe	Biotite	34,4	19,5	25,6		8,8	2,5	
Mica-Mg	Phlogopite	38,3	15,1	9,4		10,0		
PMS	Microgabbro	47,1	17,2	10,2	12,5			
UBN	Serpentine	39,4	2,8	8,3				
WSE	Dolerite	50,7	13,8	13,2	9,0		2,3	
ZWC	Zinnwaldite	53,9	18,5	9,4		7,7		

zirconium (Zr), l'étalonnage par les aires s'est avéré beaucoup moins performant, avec parfois une exactitude moins bonne que celle obtenue à l'aide des concentrations (Figure IV.3). Ainsi, dans le cas du zirconium, l'aire calculée pour MicaFe est d'environ 15000 *u.a.*, soit le tiers de celle calculée pour ACE (45000 *u.a.*) alors que ces deux standards présentent respectivement des teneurs en zirconium de 780 *ppm* et 800 *ppm*. La méthode de quantification par les concentrations calculées par PyMCA aboutit, pour sa part, à une réponse linéaire cohérente avec les teneurs attendues pour les différents standards.

L'ensemble de ces divergences entre les deux méthodes est probablement imputable à des effets de matrice, non pris en compte par la méthode de quantification par les aires. Lorsque la composition de la matrice est inconnue, l'utilisation des concentrations fournies par PyMCA est donc préférable à l'utilisation simple des aires.

Même si les aires permettent de fournir rapidement des teneurs convenables, cette méthode est peu fidèle. Ainsi, l'approximation par les aires peut fournir sur un même échantillon des variations de plus de 10 % des teneurs en aluminium, silicium et fer. Ceci ne paraît pas fiable pour définir la matrice d'un échantillon de composition inconnue. Ces observations rejoignent les conclusions de [Heginbotham et Solé \(2017\)](#). Nous avons donc opté pour un étalonnage à l'aide des concentrations calculées par PyMCA malgré le temps nécessaire au traitement des spectres.

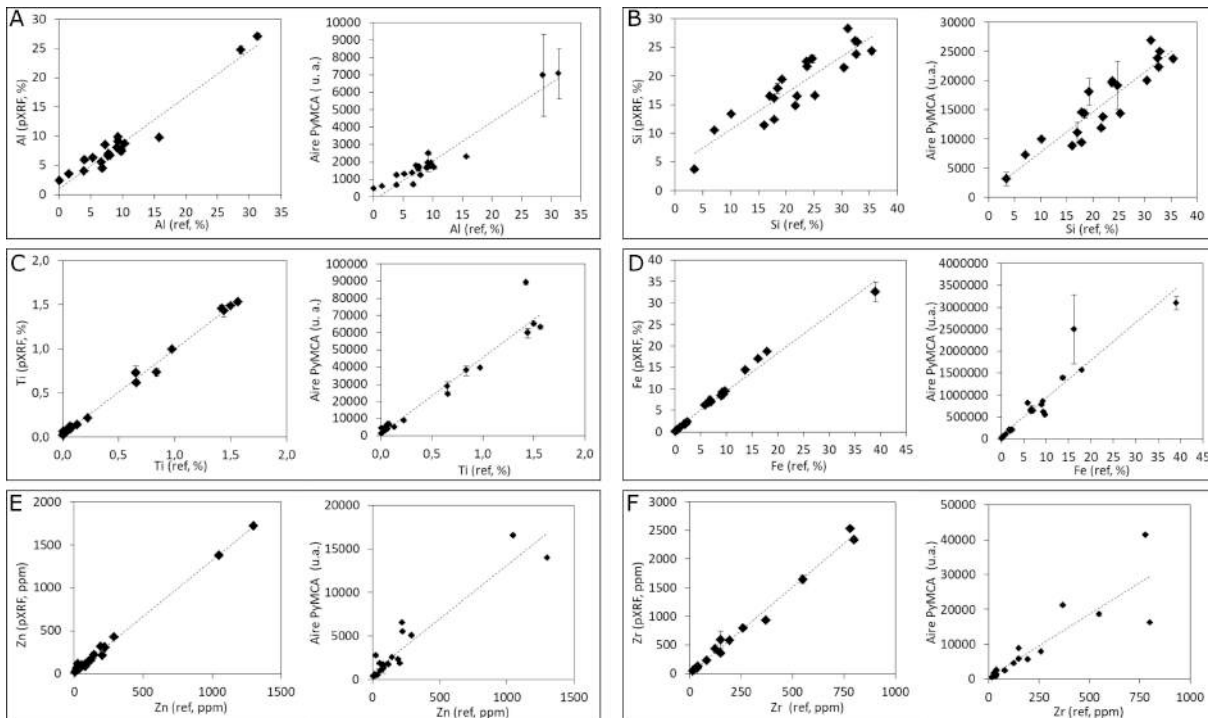


FIGURE IV.3 – Courbes de comparaison entre les teneurs attendues pour les 23 standards (Govindaraju, 1995) et les teneurs calculées par calibration des concentrations (à gauche) et des aires (à droite) calculées par PyMCA pour six éléments différents; A : aluminium (Al) ; B : silicium (Si) ; C : titane (Ti) ; D : fer (Fe) ; E : zinc (Zn) ; F : zirconium (Zr).

b) Étalonnage

Nous avons pu étalonner la pXRF pour 21 éléments (Figures IV.4 et IV.5). Les analyses pXRF étant réalisées à l'air libre, nous nous sommes intéressés à la quantification des éléments plus lourds que l'aluminium (Al), le magnésium étant détecté mais difficilement quantifiable. À partir des courbes d'étalonnage, nous avons ensuite décomposé l'ensemble des autres éléments d'intérêt pour notre étude en 4 groupes :

- les « éléments légers » (Al, Si et P) ;
- les « éléments majeurs et mineurs non légers » (K, Ca, Ti, Cr, Mn et Fe) ;
- les « éléments traces légers » (V, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr et Nb) ;
- les éléments quantifiés par leur raie L_{α} , qualifiés ici d' « éléments traces lourds » (Cs, Ba, La, Ce, W, Pb).

Éléments légers Faute de standards contenant des teneurs en soufre mesurables, nous n'avons pas pu étalonner la pXRF pour cet élément. Nous avons pu étalonner notre appareil pour 3 autres éléments légers : Al, Si et P (Figure IV.4). Malgré la forte absorption des rayons X caractéristiques de ces trois éléments légers, nous avons des droites d'étalonnage convenables pour ceux-ci.

Pour l'aluminium et le silicium, les pentes des droites de régression sont inférieures à 1. Ainsi, les teneurs déterminées par pXRF sont inférieures à celles certifiées. Ceci est impu-

table aux phénomènes d'absorption qui n'ont pas été pris en compte dans la configuration de PyMCA que nous avons employé. Ces courbes d'étalonnage permettent d'estimer la correction nécessaire afin de corriger ce biais.

Dans le cas du phosphore (P), malgré les faibles teneurs en cet élément des standards, nous obtenons une bonne calibration ($r^2 = 0,95$), ne nécessitant qu'une faible correction dans l'estimation des teneurs mesurées par pXRF, la pente de la droite de régression étant de 1,02. Cependant, malgré des r^2 supérieurs à 0,8 et des coefficients de corrélation proches de 0,9, entre teneurs mesurées et attendues, l'absence de standards pour certaines gammes de teneurs en aluminium (Al) et en phosphore (P) limitent la qualité de l'étalonnage. En effet, les rares « fortes » teneurs en aluminium (> 30%) ou en phosphore (> 0,4%) présentent un poids plus important que les autres teneurs dans la détermination de la droite de calibration. Il sera nécessaire de compléter cet étalonnage à l'aide de l'analyse de matériaux présentant des teneurs intermédiaires en aluminium et phosphore.

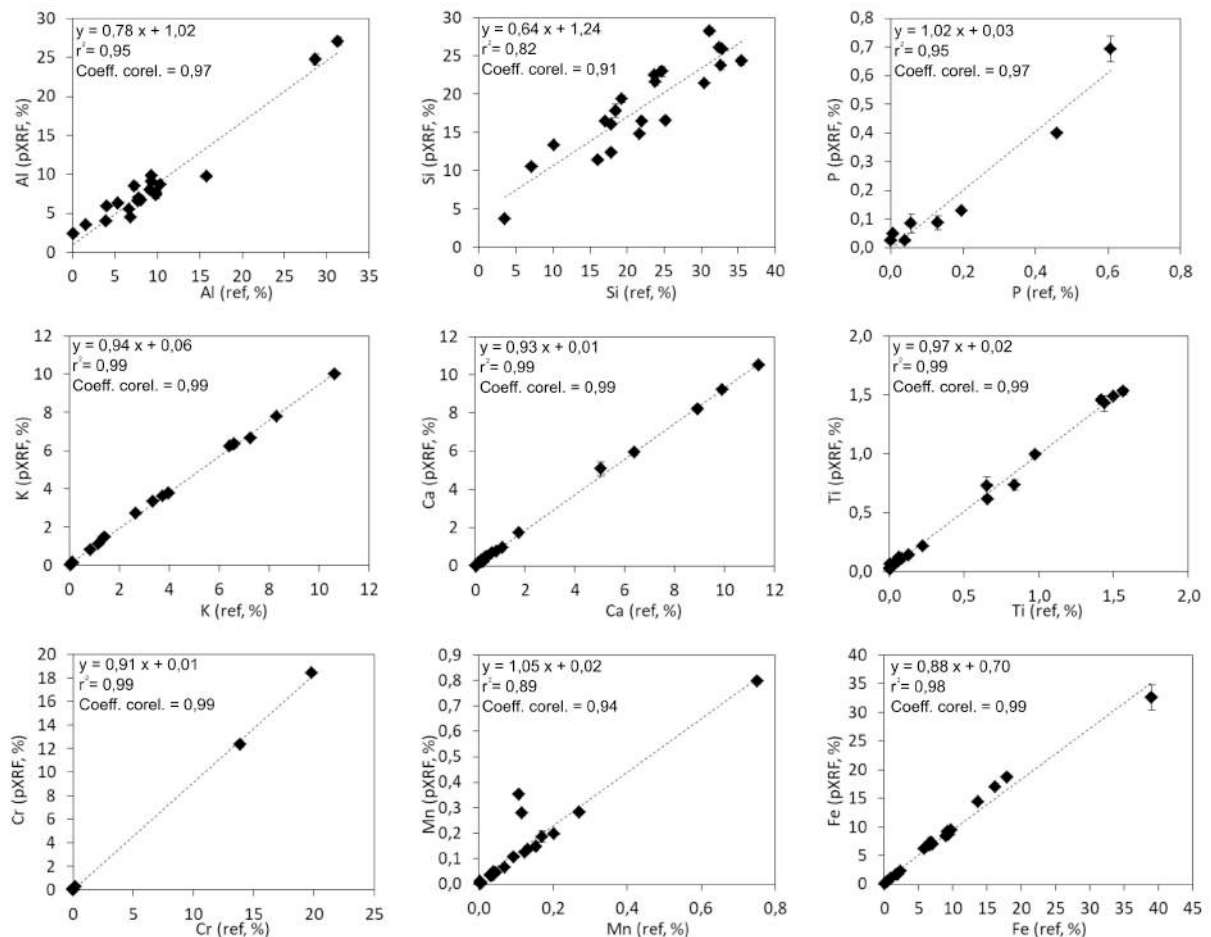


FIGURE IV.4 – Courbes de comparaison entre les teneurs calculées (pXRF) et les teneurs attendues pour les 23 standards (Govindaraju, 1995) avec équations des droite de régression, coefficients de détermination de la droite (r^2) et coefficients de corrélation entre teneurs calculées et teneurs mesurées, pour les éléments majeurs et mineurs (de gauche à droite et de haut en bas) : Al; Si; P; K; Ca; Ti; Cr; Mn; Fe.

Éléments majeurs et mineurs non légers Nous avons également pu calibrer notre pXRF pour 6 éléments non légers (K, Ca, Ti, Cr, Mn et Fe) sur des plages de teneurs caractéristiques d'éléments majeurs et mineurs (Figure IV.4). La quantification de ces éléments par la pXRF permet d'obtenir des teneurs proches de celles certifiées et ne nécessitant que de faibles corrections, comme le montrent les pentes des droites d'étalonnage proches de 1 (pour des r^2 supérieurs à 0,9).

Trois éléments présentent cependant des biais dans la distribution des valeurs des standards : le chrome (Cr), le manganèse (Mn) et le fer (Fe). Pour ces trois éléments, il sera nécessaire de compléter les analyses des standards par l'analyse de matériaux de référence, notamment des laitiers, pour limiter ces biais.

En outre, l'étalonnage du manganèse (Mn) présente deux *outliers*, de l'ordre de 0,1 % en teneur attendue mais quantifiés autour de 0,3 % par pXRF (Figure IV.4). Ils correspondent aux standards CHRbkg et CHRpt, tous deux très riches en chrome, élément dont les raies caractéristiques interfèrent avec celles du manganèse. Cela met en lumière une des limites de notre système. Toutefois, ces standards étant très différents de nos échantillons, et les teneurs en manganèse restant dans les ordres de grandeur attendus, cela ne nous a pas incité à remettre en question notre procédure semi-quantitative.

Dans le cas du fer, nous constatons que le biais de distribution s'avère plus problématique pour deux raisons :

- les standards ne permettent de quantifier que des teneurs en fer inférieures à 40 %, bien en-dessous de la teneur de la majorité de nos échantillons archéologiques (autour de 60 %);
- la teneur en fer du standard le plus riche en cet élément (IFG) semble être sous-estimée par pXRF, ce qui à son tour biaise fortement la droite d'étalonnage. En excluant ce standard, nous obtenons une droite d'étalonnage pour le fer avec une pente de 1 et r^2 de 0,99.

L'emploi de matériaux de référence riches en fer, nous a permis de palier ces limites, comme nous le verrons en partie d.

Éléments traces Parmi les éléments traces quantifiables par leurs raies K, éléments dont les numéros atomiques sont compris entre 21 (scandium - Sc) et 42 (molybdène - Mo), nous avons pu réaliser l'étalonnage des 11 éléments suivants : V, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr et Nb. Au sein des standards employés, les teneurs de ces éléments traces varient généralement entre 10 et 1000 ppm. Le scandium (Sc - $K_{\alpha 1} = 4,093 keV$) et le cobalt (Co - $K_{\alpha 1} = 6,931 keV$) n'ont pas pu être étalonnés du fait de leur faibles teneurs dans les standards et en raison des interférences de recouvrement de leur raie K_{α} par les raies K_{β} respectives du calcium (Ca - $K_{\beta 1} = 4,013 keV$) et du fer (Fe - $K_{\beta 1} = 7,059 keV$). Le sélénium (Se), le brome (Br), le germanium (Ge) et le molybdène (Mo) n'ont pu être étalonnés faute de standards avec des teneurs certifiées en ces éléments.

Le vanadium (V) présente une courbe d'étalonnage de faible qualité, avec un r^2 de 0,52

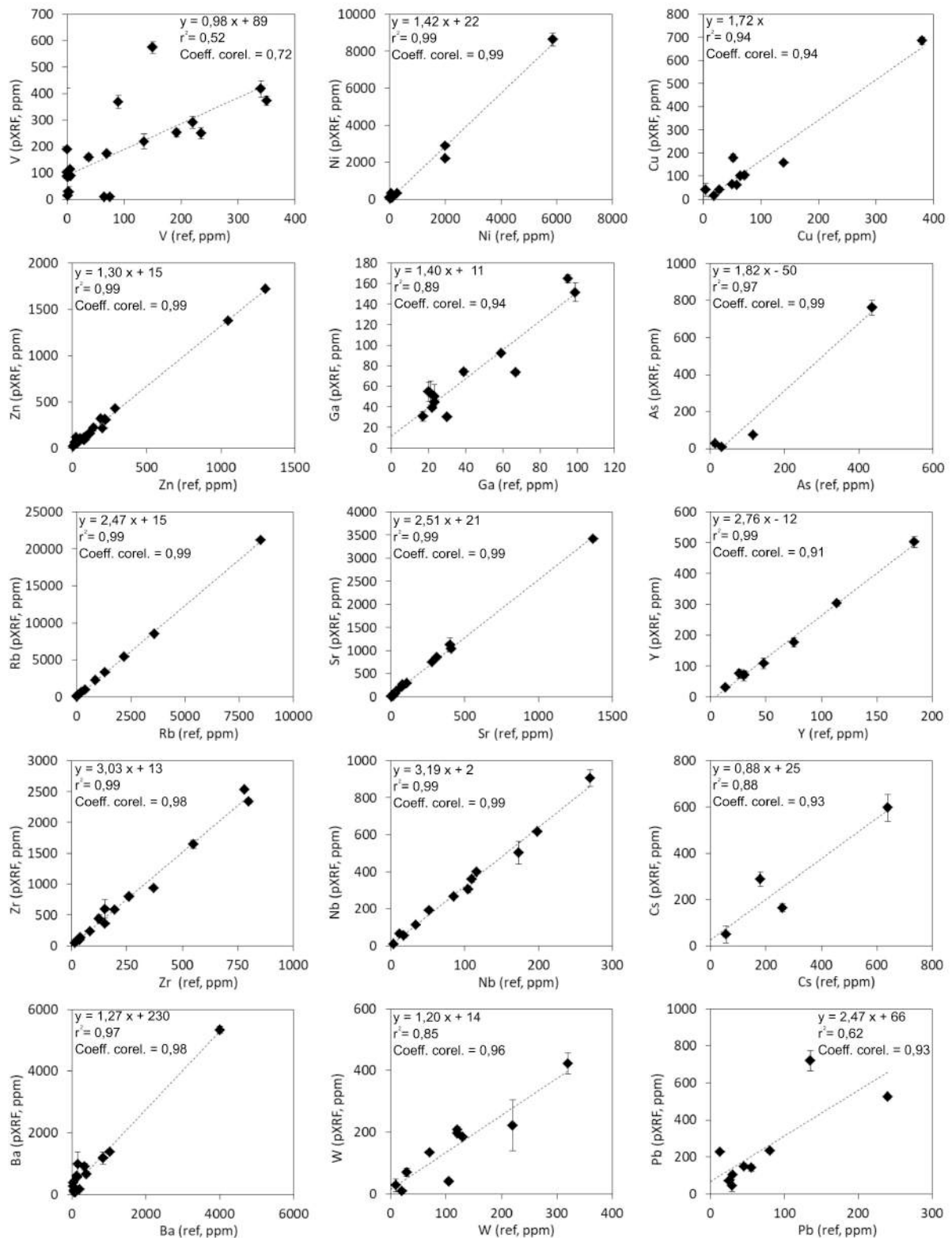


FIGURE IV.5 – Courbes de comparaison entre les teneurs calculées (pXRF) et les teneurs attendues pour les 23 standards (Govindaraju, 1995) avec droite d'étalonnage, coefficient de détermination de la droite (r^2) et coefficients de corrélation entre teneurs calculées et teneurs mesurées, pour les éléments traces (de gauche à droite et de haut en bas) : V; Ni; Cu; Zn; Ga; As; Rb; Sr; Y; Zr; Nb; Cs; Ba; W; Pb.

et un coefficient de corrélation de 0,72. Bien que nous observions une tendance générale cohérente entre les teneurs mesurées et les teneurs attendues, les mesures réalisées sur 4 standards (DTN, MicaMg, UBN, GLO) limitent fortement cette observation. Ceci est probablement dû aux problèmes d'interférences liés au recouvrement des raies du vanadium (V - $K_{\alpha 1} = 4,953\text{keV}$ et $K_{\beta 1} = 5,428\text{keV}$) par le pic d'échappement du fer (Fe - Pics d'échappement : $K_{\alpha 1} : 4,665\text{keV}$ et $K_{\beta 1} : 5,319\text{keV}$), la raie K_{β} du titane (Ti - $K_{\beta 1} = 4,933\text{keV}$) et la raie K_{α} du chrome (Cr - $K_{\alpha 1} = 5,415\text{keV}$). Nous considérons donc préférable de quantifier cet élément, mais de ne pas le prendre en compte dans la caractérisation de nos matières colorantes ferrugineuses à l'aide de la XRF.

Pour les autres « éléments traces légers » considérés, les droites d'étalonnages sont également convenables, voire excellentes, comme en témoignent les r^2 supérieurs ou proches de 0,9 et les coefficients de corrélation supérieurs à 0,9 (Figure IV.5). Toutefois, nous observons de forts biais de distribution de nos standards, limitant la qualité de l'étalonnage pour certains éléments (Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr), ce qui souligne ainsi encore une fois l'importance de compléter notre étalonnage à l'aide de matériaux de référence présentant des teneurs intermédiaires pour ces éléments chimiques.

Pour les « éléments traces légers », hormis le vanadium (V), la quantification pXRF fournit des valeurs supérieures à celles certifiées. Les pentes des droites d'étalonnage sont toutes supérieures à 1, variant de 1,42 pour le nickel (Ni) à 3,19 pour le niobium (Nb). L'augmentation des pentes des droites d'étalonnage est probablement un biais de la configuration PyMCA employée que nous pouvons cependant corriger à l'aide des pentes des droites d'étalonnage.

Éléments lourds Les éléments lourds sont les éléments dont la quantification à l'aide de PyMCA ne peut se faire qu'à partir de leurs raies caractéristiques L. En effet, les raies K de ces éléments se situent au-delà de 32 keV et leur excitation optimale nécessite donc des énergies supérieures à 50 keV, limites des énergies d'excitation pour les appareils de pXRF. Cependant, leurs raies L se superposent aux raies K d'éléments plus légers et souvent plus abondants, ce qui complique leur quantification. Les standards nous ont cependant permis de nous intéresser à 6 éléments lourds : Cs, Ba, La, Ce, W, et Pb. Les teneurs dans les standards des autres éléments sont souvent faibles et ils ne sont donc pas détectés au cours de nos analyses XRF. Nous ne présentons en figure IV.5 que les 4 éléments traces lourds pour lesquels l'étalonnage semble indiquer une possibilité de quantification à l'aide de la pXRF : Cs, Ba, W et Pb. Ceux-ci sont toutefois fortement sujets au biais de distribution précédemment évoqués. Les r^2 et coefficients de corrélation étant tous supérieurs à 0,8, nous avons fait le choix de les considérer comme des éléments potentiellement quantifiables mais dont l'étalonnage nécessite d'être complété.

c) Limites de détection et limites de quantification

Les droites d'étalonnage ainsi obtenues nous ont servi, dans un premier temps, à estimer les limites de détection (LD) et les limites de quantification (LQ) de notre méthode pour chaque élément (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 – Ensemble des limites de détection (LD), des limites de quantification (LQ) et gamme d'étalonnage déterminées à l'aides des courbes d'étalonnage de chaque élément.

Éléments	b	a	S_a	LD	LQ	Gamme d'étalonnage
Al	0,78	1,02	0,36	2,70 %	5,95 %	6-30 %
Si	0,64	1,24	0,28	2,73 %	6,32 %	6-35 %
Fe	1,02*	0,03*	0,59	1,59 %	5,55 %	5-39 %
Mn	1,05	0,02	0,004	0,03 %	0,06 %	0,06-0,075 %
Ca	0,93	0,01	0,01	0,06 %	0,17 %	0,2-11,4 %
K	0,94	0,06	0,04	0,20 %	0,50 %	0,5-10,5 %
Ti	0,97	0,02	0,01	0,05 %	0,11 %	0,1-1,6 %
P	1,02	0,03	0,04	0,11 %	0,38%	0,4-0,6 %
Cr	0,91	0,01	0,01	0,03 %	0,08 %	0,08-19,8 %
V	0,98	89	30	190 ppm	420 ppm	Non quantifiable
Ni	1,43	20	20	50 ppm	130 ppm	130-5900 ppm
Cu	1,73	< 1	30	60 ppm	200 ppm	200-400 ppm
Zn	1,30	15	10	30 ppm	70 ppm	70-1300 ppm
Ga	1,40	11	5	20 ppm	50 ppm	50-100 ppm
As	1,82	< 1	30	20 ppm	160 ppm	160-400 ppm
Rb	2,47	< 1	15	20 ppm	60 ppm	60-8500 ppm
Sr	2,51	20	0,002	20 ppm	50 ppm	50-1400 ppm
Y	2,76	< 1	10	10 ppm	40 ppm	40-200 ppm
Zr	3,03	13	10	10 ppm	30 ppm	30-800 ppm
Nb	3,19	2	10	10 ppm	30 ppm	30-300 ppm
Cs	0,88	25	80	300 ppm	900 ppm	Non quantifiable
Ba	1,27	230	10	220 ppm	310 ppm	310-4000 ppm
W	1,20	14	30	80 ppm	250 ppm	250-320 ppm
Pb	2,47	66	50	90 ppm	240 ppm	Non quantifiable

Nous ne pouvons parler, ici, que de limites de détection et de quantification de notre étalonnage et non de l'appareil utilisé. La LD est considérée comme la plus petite concentration détectable avec un risque de 0,13 % de quantifier un élément absent de l'échantillon. Pour la LQ, le risque de quantification en l'absence de l'élément envisagé est réduit à 0,05 %. Les limites de quantification et de détections peuvent être obtenues par les équations IV.2 et IV.3, où a est l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage, b la pente de celle-ci et S_a l'écart-type de a (Feinberg, 2012).

$$LD = \frac{a + 3 \cdot S_a}{b} \quad (\text{IV.2})$$

$$LQ = \frac{a + 10 \cdot S_a}{b} \quad (\text{IV.3})$$

Ceci nous a permis d'évaluer l'étendue des plages de mesure des teneurs possibles pour chaque élément (Tableau IV.2). Nous avons défini les gammes d'étalonnage comme étant l'intervalle de teneurs quantifiables comprises dans la gamme des teneurs mesurées sur nos standards, nous permettant par la suite d'évaluer grossièrement la viabilité des teneurs calculées par notre méthode. Ces LD et LQ ne sont que des indicateurs, qu'il est nécessaire d'affiner à l'aide de leur calcul en utilisant le rapport signal sur bruit, comme cela est usuellement réalisé.

Suite au calcul de ces estimateurs, nous avons pu constater que les étalonnages réalisés ne nous permettent pas de quantifier le vanadium (V), le césium (Cs) et le plomb (Pb).

d) Extension de l'étalonnage

Dans le but de valider et compléter nos étalonnages, nous avons analysé 21 matériaux de référence présentant pour la plupart des teneurs en fer supérieures à 20 % (Tableau IV.3). Pour traiter les spectres de ces échantillons, nous avons employé la composition de leur matrice telle qu'identifiée par d'autres méthodes d'analyses (ICP-MS ou PIXE). Bien que nous ayons employé les teneurs élémentaires mesurées à l'aide d'autres méthodes analytiques pour les choisir, ces matériaux sont de natures différentes et doivent donc nous permettre de valider notre méthode de calcul des concentrations et d'étendre l'étalonnage. Nous avons notamment analysé des laitiers de références du LAPA, UMR 3685, en collaboration avec E. Vega et S. Leroy (N = 8), des formations ferrugineuses de référence obtenues auprès de l'ISTeP (N = 4) et des formations ferrugineuses servant de référence au laboratoire de Caractérisation des Archéomatériaux et des Archives Sédimentaires du Musée de l'Homme (N = 9). Parmi ces références, les matériaux de l'ISTeP présentent des teneurs certifiées à la suite de plusieurs analyses. Les teneurs de 17 autres matériaux de référence ont été comparées aux teneurs mesurées par ICP-MS et ICP-OES pour les matériaux du LAPA et PIXE pour les matériaux de HNHP.

Nous avons réalisé trois mesures sur chaque référence HNHP et ISTeP, mais uniquement deux pour les références LAPA. Nous présentons ici les moyennes et écart-types de ces mesures (Figure IV.6).

Les mesures réalisées sur les matériaux de référence sont cohérentes avec celles des standards pour l'ensemble des éléments chimiques quantifiés. Dans un souci de concision, nous ne présentons ici qu'une partie de ces résultats (Figure IV.6). Pour l'ensemble de ces analyses, nous constatons des divergences entre les teneurs mesurées par la pXRF et les teneurs mesurées par les autres méthodes, par exemple pour le titane (Ti), le cuivre (Cu) ou le strontium (Sr).

Ces mesures nous ont également permis de valider les ordres de grandeur de nos limites de quantification. Cependant, comme l'illustrent les résultats obtenus pour l'aluminium (Al) et le silicium (Si) dont nous avons estimé les limites de quantification respectivement à 5 % et

Tableau IV.3 – Code, laboratoire d'origine, nature et teneurs des éléments majeurs des standards et matériaux de référence employés pour calibrer la XRF : en gras > 10%, autres > 1%, les teneurs inférieures à 1% ne sont pas indiquées.

Code	Laboratoire d'origine	Nature	Si	Al	Fe	Ca	K
1503419	LAPA	Laitier	32,0	3,2	13,0	2,1	
1504751	LAPA	Laitier	41,9	3,1	1,3		
1504754	LAPA	Laitier	40,7	4,5	1,2		
1504756	LAPA	Laitier	41,9	3,2	1,2		
1504803	LAPA	Laitier	20,6	7,6	24,9	1,5	
1504818	LAPA	Laitier	18,3	6,1	31,1		
CM01-2014-1	LAPA	Laitier	11,8	2,0	31,9	8,9	1,4
CM06-2014-1	LAPA	Laitier	11,5	2,5	37,4	6,4	1,2
Fer1	ISTeP	Formation ferrugineuse	7,9		42,2	2,4	
Fer2	ISTeP	Formation ferrugineuse	23,0	2,7	20,5	1,6	1,1
Fer3	ISTeP	Formation ferrugineuse	25,1		24,8		
Fer4	ISTeP	Formation ferrugineuse	23,4		20,7	1,6	
G2012-01	HNHP	Formation ferrugineuse	14,6	8,6	33,1		2,4
G2012-03	HNHP	Formation ferrugineuse	10,0		51,5		
G2012-05	HNHP	Formation ferrugineuse	14,9	1,0	44,5		
G2012-08	HNHP	Formation ferrugineuse	22,6		34,2		
G2015-07	HNHP	Formation ferrugineuse	5,6	3,1	53,9		
G2015-08	HNHP	Formation ferrugineuse	12,4	1,8	48,6		
G2015-10	HNHP	Formation ferrugineuse	4,4	3,6	53,7	1,5	
G2015-14	HNHP	Formation ferrugineuse	13,4	7,1	37,2		
G2015-15	HNHP	Formation ferrugineuse	1,1	9,0	58,1	9,0	

6 %, nous constatons que celles-ci étaient surévaluées, principalement du fait des biais de distribution des teneurs de nos standards pour ces deux éléments. Pour les autres éléments, nous constatons que les écarts-types et la justesse des mesures sont cohérentes avec les limites de quantification précédemment calculées.

En outre, pour le silicium (Si) et le fer (Fe), les matériaux de référence permettent d'élargir la plage d'étalonnage tout en corrigeant légèrement la droite d'étalonnage. Ainsi, pour le silicium, nous obtenons une droite avec une pente de 0,88 alors que celle déterminée à partir des standards était de 0,64, sans doute fortement entachée par les effets de grain (Mzyk *et al.*, 2002). Dans le cas du fer, nous confirmons l'utilisation de la droite d'étalonnage avec une pente de 1,03 déterminée après retrait des mesures réalisées sur l'IFG.

En ce qui concerne les éléments lourds, quantifiables par leurs raies L, les mesures sur les matériaux de référence nous ont permis d'élargir la gamme d'étalonnage et de confirmer la possibilité de quantifier le tungstène (W) et le plomb (Pb), comme en témoignent les courbes des teneurs mesurées pour ces éléments par la pXRF en fonction de leurs teneurs mesurées par PIXE (HNHP) ou ICP-MS (LAPA).

Cependant, pour le baryum (Ba) et le césium (Cs), les mesures sur les matériaux de référence présentent de grandes disparités entre les teneurs mesurées par pXRF et par les autres techniques d'analyse, comme illustré Figure IV.6 dans le cas du baryum (Ba). Nous avons donc

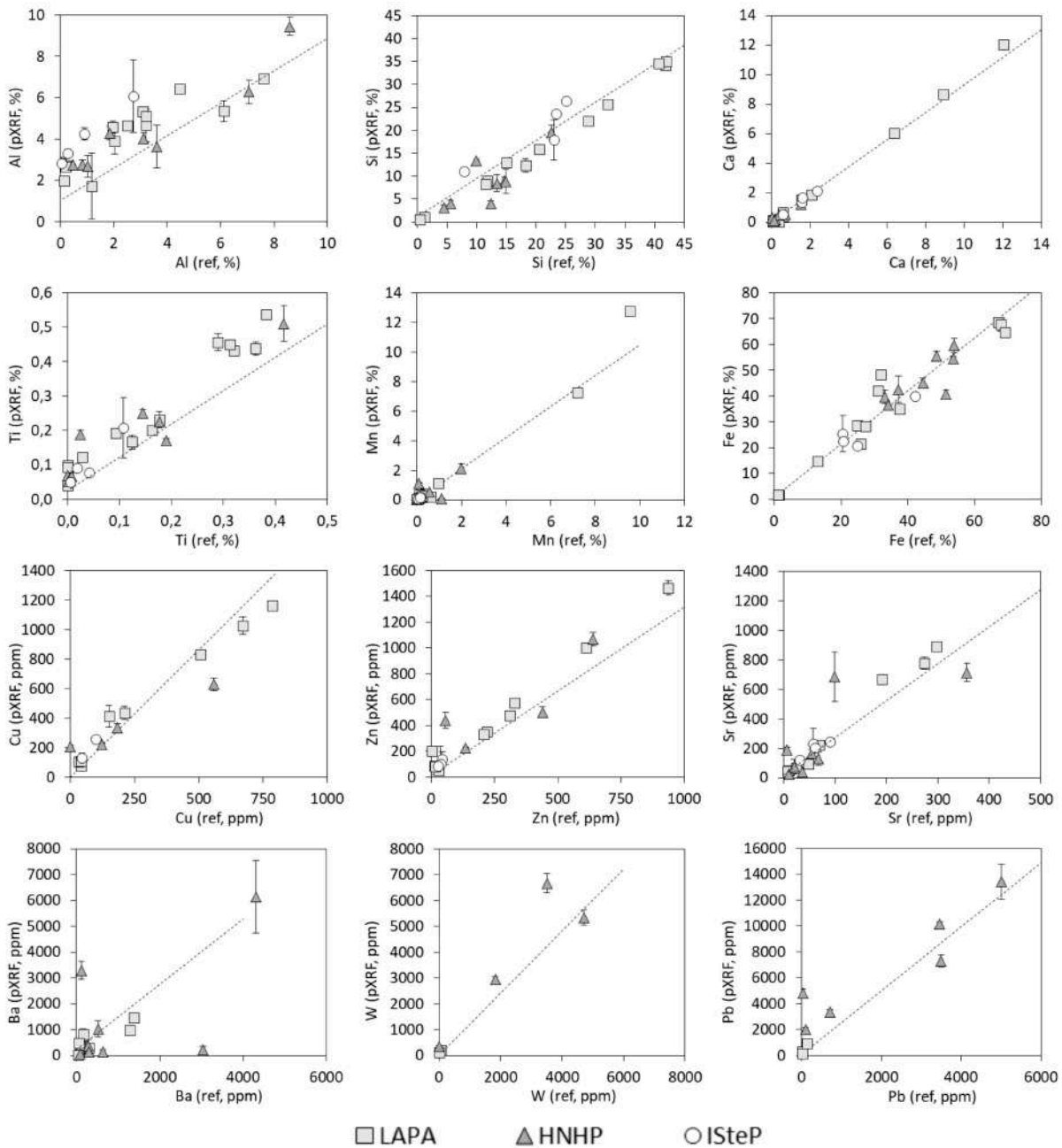


FIGURE IV.6 – Courbes de comparaison entre teneurs calculées (pXRF) et teneurs attendues pour les 21 matériaux de référence avec les droites d'étalonnages déterminées à l'aide des standards (en pointillés) pour les éléments (de gauche à droite et de haut en bas) : Al; Si; Ca; Ti; Mn; Fe; Cu; Zn; Sr; B; W; Pb.

choisi de quantifier ces deux éléments mais de ne pas les prendre en compte dans la suite de notre étude.

e) Evolution du coefficient de correction

Nous avons constaté une évolution de la valeur des pentes des courbes d'étalonnage en fonction de l'énergie des raies utilisées (Figure IV.7). Comme nous utilisons ces pentes

comme facteur de correction, nous nous sommes intéressés à cette évolution pour pouvoir estimer ces facteurs de correction dans le cas d'éléments pour lesquels nous n'avons pas pu réaliser de courbe d'étalonnage faute de standards appropriés, comme par exemple le germanium (Ge) ou le molybdène (Mo).

Nous avons constaté trois tendances sur l'évolution de ce facteur, pour les éléments quantifiés par leur raie K :

- des pentes augmentant avec l'énergie pour les énergies inférieures à 2,00 keV (énergie du phosphore);
- des pentes constantes autour de 1, entre 2,00 keV (énergie du phosphore) et 6,4 keV (énergie du fer);
- des pentes augmentant avec l'énergie pour les énergies supérieures à 6,4 keV (énergie du fer).

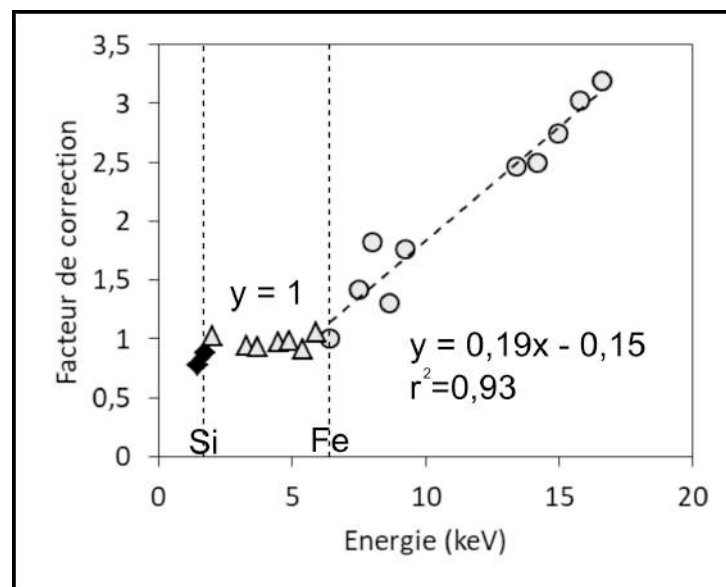


FIGURE IV.7 – Évolution du facteur de correction en fonction de l'énergie caractéristique des raies K des éléments quantifiés par pXRF

Nous avons ainsi pu estimer les coefficients de correction à appliquer pour quantifier les teneurs en molybdène (Mo - énergie de 17,48 keV) et germanium (Ge - énergie de 9,89 keV). Nous avons alors comparé les données mesurées par pXRF avant et après correction par les coefficients estimés avec les valeurs attendues des teneurs de ces éléments pour les deux matériaux de référence présentant des teneurs connues (Tableau IV.4). Pour ces deux éléments, nous retrouvons après correction des valeurs proches des valeurs attendues. Nous estimons donc que ces deux éléments peuvent être quantifiés par pXRF, ce qui nous permet d'élargir la gamme des éléments que nous pouvons mesurer.

Bien que nous nous soyons limités aux éléments quantifiés par leurs raies K, il serait également intéressant d'appliquer cette approche aux éléments quantifiés par leurs raies L. Pour

Tableau IV.4 – Validation des coefficients de correction (coeff. correc.) estimée pour Mo et Ge à partir des teneurs mesurées par ICP-MS (T attendue) pour deux matériaux de référence du LAPA. Les teneurs mesurées (T mesurée) correspondent aux teneurs estimées par PyMCA, les teneurs corrigées correspondent à ces teneurs une fois corrigée (T corrigée).

Élément	Coeff. correc.	Référence	T attendue (ppm)	T mesurée (ppm)	T corrigée (ppm)
Ge	1,97	1503364	14	36	18
Mo	3,76	1503419	37	130	34

cela, il serait nécessaire de consolider les courbes d'étalonnage pour ces éléments en mesurant d'autres standards et matériaux de référence.

f) Procédure analytique pour la XRF semi-quantitative

Pour les échantillons de notre corpus d'étude, ne connaissant pas leur composition chimique de manière précise, nous avons opéré selon le protocole du schéma de la Figure IV.8.

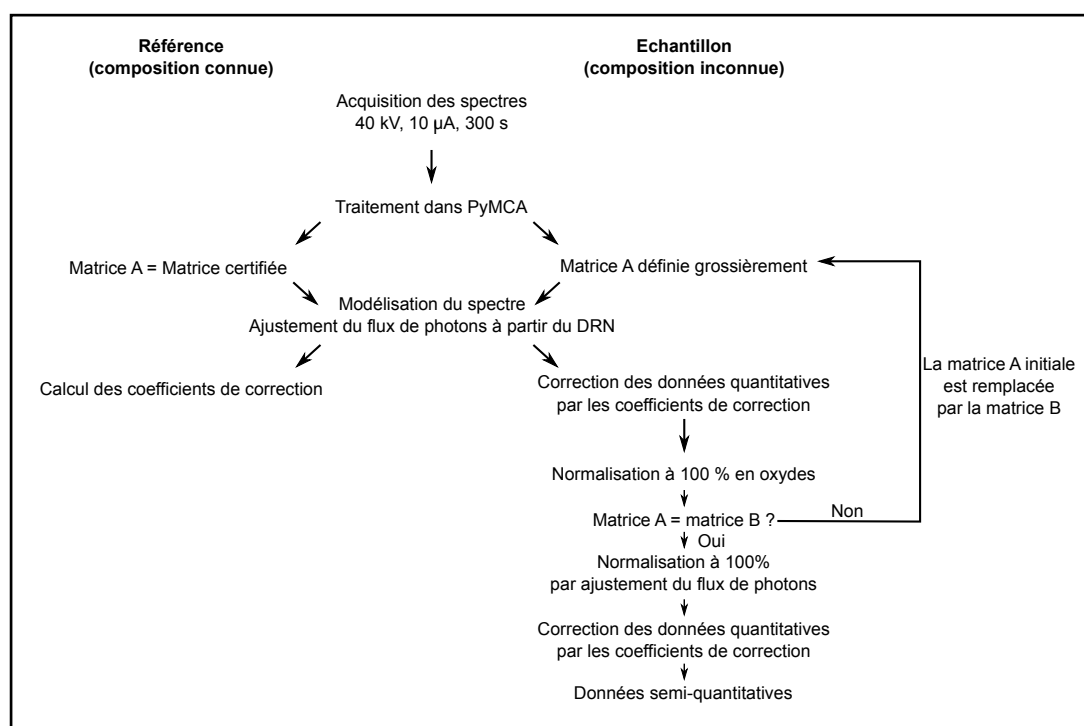


FIGURE IV.8 – Procédure analytique pour l'obtention de données quantitatives à partir des spectres pXRF

Pour chaque spectre acquis, nous avons réalisé une première quantification en utilisant la matrice de l'IFG, appelée matrice A. Nous avons alors corrigé les teneurs élémentaires obtenues à l'aide des facteurs de correction déterminés lors de l'étalonnage de la pXRF. Nous avons ensuite converti les données élémentaires des éléments majeurs et mineurs ainsi obtenues en données exprimées en poids d'oxyde, puis avons normalisé à 100 % les teneurs en éléments majeurs et mineurs pour définir une matrice B. Nous avons alors comparé les

matrices A et B :

- si elles ne correspondaient pas, nous avons remplacé la matrice A par la matrice B et réitéré la quantification jusqu'à obtenir une concordance entre la matrice injectée dans PyMCA (matrice A') et celle obtenue en sortie (matrice B');
- si elles correspondaient, nous sommes passés directement à l'étape suivante de la procédure analytique.

Au cours des séances d'analyses, nous avons observé des variations du flux de photons. Le flux de photons renseigné dans PyMCA ne modifiant pas les proportions relatives entre les éléments quantifiés mais uniquement les valeurs absolues de ces teneurs, nous avons choisi de réaliser une normalisation à 100 %, sur les éléments majeurs et mineurs, à l'aide de ce paramètre. Il ne s'agit là non pas de la méthode la plus adéquate, mais bien d'un moyen de normalisation.

Nous avons ensuite comparé les teneurs obtenues par normalisation extérieure sans modifier le flux de photon (méthode A) et les teneurs obtenues par normalisation à l'aide du flux de photons (méthode B), pour le DRN et deux matériaux de référence du LAPA (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 – Évaluation de la justesse et de la fidélité des teneurs calculées en fonction de la méthode de normalisation sur 3 mesures de 3 échantillons différents ; A : méthode de normalisation sans ajustement du flux de photons ; B : méthode de normalisation par ajustement du flux de photons. Les mesures hors de la limite de quantification figurent en gras.

Échantillon		Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
DRN	Certifiée	9,27	24,7	6,78	0,17	50	145	125
	A	9,1 ± 0,8	22,9 ± 0,7	7,3 ± 0,8	0,18 ± 0,01	60 ± 10	160 ± 40	140 ± 80
	B	9,1 ± 0,8	22,9 ± 0,7	7,3 ± 0,8	0,18 ± 0,01	60 ± 10	160 ± 40	140 ± 80
1503371	Certifiée	0,21	1,24	67,21	0,21	210	330	n.d.
	A	2,7 ± 0,3	1,4 ± 0,2	68 ± 1	0,21 ± 0,01	280 ± 90	480 ± 10	n.d.
	B	3,5 ± 0,2	1,8 ± 0,1	68 ± 1	0,21 ± 0,01	250 ± 40	430 ± 10	n.d.
1504803	Certifiée	7,62	20,59	24,9	0,22	40	20	390
	A	7,3 ± 0,1	20 ± 1	24,9 ± 0,5	0,20 ± 0,02	40 ± 10	n.d.	450 ± 110
	B	7,5 ± 0,5	20 ± 1	24,9 ± 0,5	0,25 ± 0,02	40 ± 10	n.d.	440 ± 20

Nous constatons que cela n'a pas d'influence pour les éléments majeurs lorsque les teneurs de ces derniers sont au-delà des limites de quantification initialement déterminées. Cependant, pour les éléments traces, bien que dans le cas du DRN les résultats obtenus soient identiques pour les deux matériaux de références, nous constatons que la méthode B délivre des résultats plus justes et plus fiables que la méthode A. Nous avons donc dans ce travail privilégié la normalisation à 100 % par ajustement du flux de photons. Ceci n'est pas idéal, mais convient pour le cadre de notre étude et la méthodologie semi-quantitative que nous employons.

g) Validation de la quantification et justesse des mesures

Afin d'évaluer la justesse de nos mesures, nous avons quantifié les teneurs des différents éléments détectables pour le DRN. Pour chaque élément, nous avons calculé la moyenne des teneurs calculées directement par PyMCA, leur écart-type, et leur déviation standard relative (Teneur PyMCA). Nous avons également calculé les teneurs selon le protocole précédemment décrit, à partir de trois mesures, nombre faible mais proche du nombre de mesures réalisés sur nos échantillons (Teneur Méthode - Tableau IV.6).

Tableau IV.6 – Justesse et fidélité des mesures et de la quantification utilisée. Les moyennes des teneurs, leur écart type et déviation standard relative (RSD) sont calculées sur trois mesures.

Éléments	Teneur certifiée	Teneur PyMCA	RSD PyMCA (%)	Teneur Méthode	RSD Méthode (%)
Al (%)	9,27	9,1 ± 0,8	8,8	10 ± 1	11,7
Si (%)	24,7	22,9 ± 0,7	3,0	26 ± 1	3,8
Fe (%)	6,78	7,3 ± 0,8	10,9	6,4 ± 0,9	14,0
Mn (%)	0,17	0,19 ± 0,02	10,5	0,19 ± 0,02	10,5
Ca (%)	5,04	5,1 ± 0,4	7,8	5,4 ± 0,5	9,2
K (%)	1,41	1,5 ± 0,1	6,7	1,5 ± 0,1	6,7
Ti (%)	0,65	0,72 ± 0,08	11,1	0,72 ± 0,09	12,5
Zn (ppm)	145	220 ± 40	18,2	160 ± 40	25,0
Rb (ppm)	73	200 ± 30	15,0	80 ± 10	12,5
Sr (ppm)	400	1130 ± 160	14,15	440 ± 80	18,18
Zr (ppm)	125	440 ± 60	13,6	140 ± 30	21,4

Nous constatons que pour les éléments majeurs (Al, Si, Fe), les teneurs mesurées et calculées sont cohérentes entre elles. Toutefois, les teneurs mesurées sont plus justes, exactes et fidèles que les teneurs calculées. Pour les éléments mineurs (Mn, Ca, K, Ti), les teneurs mesurées et les teneurs calculées présentent les mêmes justesses et fidélités.

Pour les éléments traces (Zn, Rb, Sr, Zr), les teneurs PyMCA s'avèrent moins exactes, moins justes, mais plus fidèles que les teneurs Méthode. Les teneurs Méthode présentent des déviations standards relatives inférieures à 25% pour l'ensemble des éléments, ce que nous estimons convenables pour de telles analyses semi-quantitatives par pXRF. Les mesures des éléments traces étant plus justes du fait des calculs, cela nous facilitera la comparaison entre les données produites par les différentes méthodes d'analyse élémentaire. C'est pourquoi, nous avons ici fait le choix de privilégier la justesse à la fidélité.

h) Limites de la méthodologie pXRF semi-quantitative

Si la méthodologie pXRF semi-quantitative que nous avons mise en place à l'aide de l'analyse de standards et de matériaux de référence présente de bonnes qualités métrologiques, elle souffre également de nombreuses limites, que nous présenterons succinctement ici.

Tout d'abord, notre procédure est chronophage et il serait nécessaire de l'optimiser au mieux

pour traiter plus aisément les spectres. De plus, l'étape de normalisation à 100 % n'est pas idéale, car elle implique un changement du flux de photons et les effets de matrice qui ne sont pas tous pris en compte par la configuration PyMCA que nous employons. Cette configuration présente de nombreuses limites, que nous avons pu pallier par son étalonnage, comme cela a déjà été réalisé par ailleurs ([Heginbotham et Solé, 2017](#)). Il serait certainement possible de pousser cette optimisation afin de réduire les biais de mesures et les temps de traitement des spectres pXRF.

Il s'agit là d'une méthodologie semi-quantitative, reposant sur une quantification des teneurs relatives entre éléments, qui ne prend pas en compte les éléments aux numéros atomiques inférieurs à 11. Magnésium (Mg) et sodium (Na) sont deux éléments de ce groupe fréquents dans les roches. Leur non quantification et la normalisation à 100 % réalisée dans notre méthode conduit à surestimer les éléments quantifiés. Comme nous le verrons par la suite, cette estimation par excès est plus importante pour les éléments légers tels que l'aluminium (Al) ou le silicium (Si). Les biais présents dans notre méthode de pXRF quantitative étant identiques sur l'ensemble de nos mesures, ils sont donc acceptables dans le cas de notre étude.

Par ailleurs, nous avons fait une estimation grossière des seuils de détection et de quantification, mais comme nous l'avons vu ceux-ci sont surestimés et doivent être affinés, à l'aide de méthodes plus adaptées comme celle décrite par [Feinberg \(2012\)](#). Ici, il ne s'agit que d'estimateurs nous ayant permis d'assurer que nos mesures sont significatives et non situées sous les seuils de détection.

Enfin, la méthodologie semi-quantitative que nous avons mise au point, a été développée sur des échantillons de poudre pastillés et non sur des surfaces planes de blocs de roche comme ceux étudiés dans ce travail. Pour optimiser la quantification pXRF sur nos échantillons, il aurait fallu réaliser les mesures sur des poudres pastillées de ces échantillons, ce qui n'est pas envisageable lors de l'étude d'un large corpus de blocs archéologiques.

IV. B Analyses élémentaires et variabilités intra- et inter-sources

Le but de nos analyses élémentaires est de définir des signatures chimiques propres à des zones orogènes, sources potentielles de matières colorantes, pour permettre d'étudier la provenance des matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques de Leopard Cave. Notre méthodologie générale impliquant plusieurs techniques d'analyses élémentaires, aux performances différentes, il est nécessaire de s'intéresser à ces performances appliquées à la discrimination des matières prélevées au cours de notre travail.

Pour cela, nous nous proposons, dans un premier temps, d'évaluer les performances des méthodes non-invasives (pXRF et PIXE) sur trois standards (BXN, DRN et IFG) et six échantillons géologiques. À la suite de quoi, nous nous intéresserons plus en détail au potentiel discriminatoire de chaque technique vis-à-vis des zones orogènes.

Alors que les analyses pXRF et PIXE ont permis de s'intéresser respectivement à 21 et 35 éléments, majeurs, mineurs et certaines traces, les analyses ICP-OES et ICP-MS en solution nous ont permis de quantifier respectivement 24 et 40 éléments, majeurs-mineurs et traces - ultra-traces (Tableau IV.7).

Tableau IV.7 – Ensemble des éléments quantifiés par les différentes analyses. Les éléments en gras sont quantifiés par l'ensemble des méthodes; X : quantifié; / : quantifié mais peu fiable.

	Li	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
pXRF				X	X	X	/		X	X		X	/	X	X	X		X
PIXE		X	X	X	X	X	/		X	X		X	X	X	X	X	X	X
ICP-OES		X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	
ICP-MS	X							X			X		X	X			X	X

	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
pXRF	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	/	/				
PIXE	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
ICP-OES	X	X					X		X				X				
ICP-MS	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Pb	Th	U
pXRF														/	/		
PIXE												X	X	X	X	X	X
ICP-OES														X			
ICP-MS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

IV. B. 1 Comparaison des performances analytiques

a) Cohérence des résultats obtenus par les méthodes invasives

Avant de nous intéresser aux performances des méthodes non-invasives, nous avons vérifié la cohérence des résultats obtenus par les deux analyses invasives que nous avons utilisées, l'ICP-OES et l'ICP-MS. Ces deux analyses sont réalisées sur des aliquotes et diffèrent au niveau des protocoles de digestion des échantillons. Il est donc nécessaire de s'assurer de l'absence de biais induits par la préparation des échantillons avant tout traitement statistique et toute comparaison avec les méthodes non-invasives.

Pour cela, nous avons comparé les teneurs mesurées pour les neuf éléments chimiques quantifiés par ces deux méthodes sur l'ensemble des échantillons analysés (Tableau IV.7 et Figure IV.9).

Les résultats obtenus par ICP-MS et ICP-OES sont cohérents entre eux sur l'ensemble des échantillons analysés et présentent une très forte corrélation linéaire, avec des r^2 des régressions linéaires supérieurs à 0,98 pour l'ensemble des éléments (Figure IV.9). De plus les teneurs mesurées par les deux méthodes sont proches, comme en témoignent les valeurs des pentes des régressions linéaires, toutes proches de l'unité.

Bien que présentant des divergences, imputables aux différentes conditions analytiques,

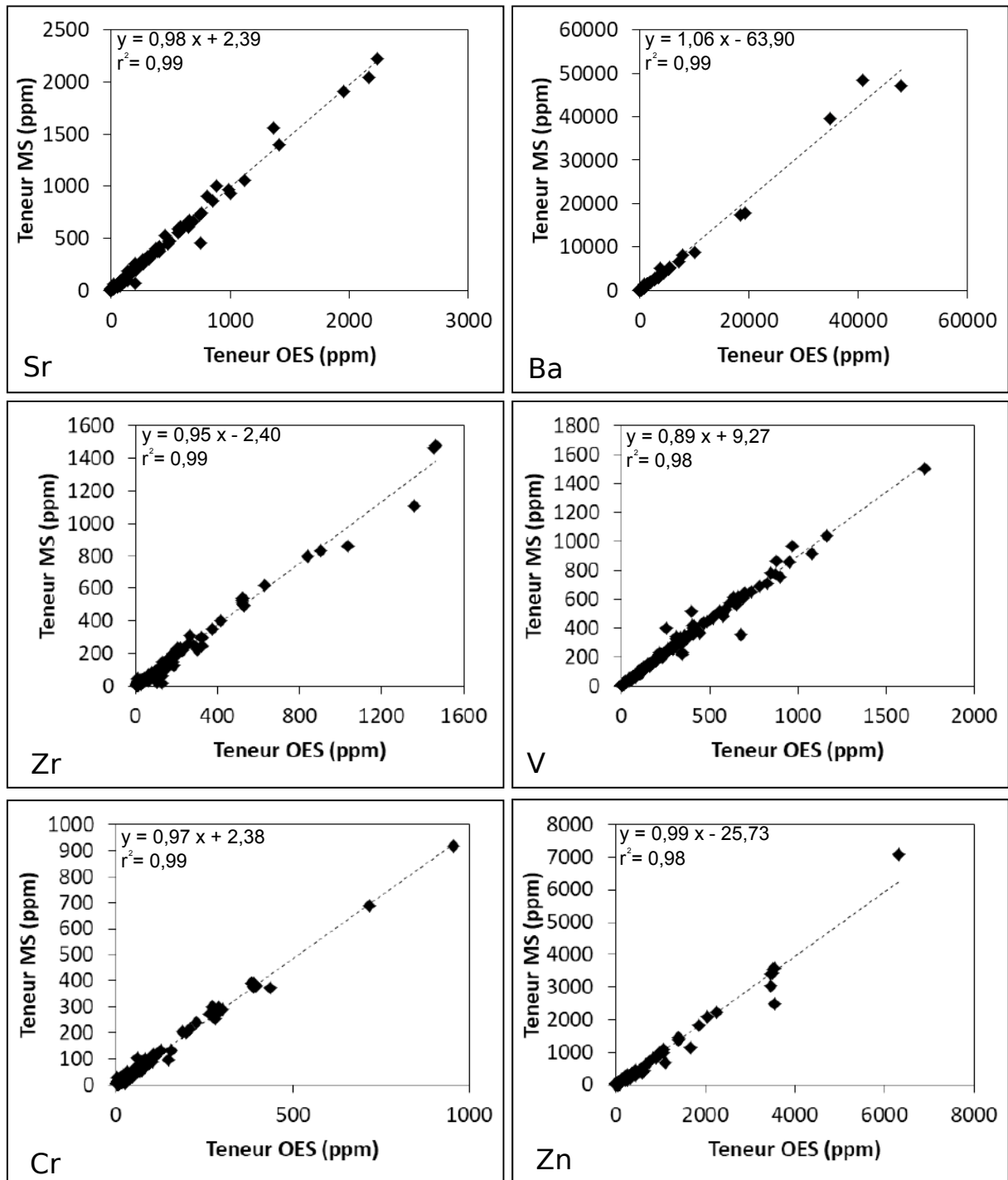


FIGURE IV.9 – Courbes de comparaison entre les teneurs mesurées par ICP-OES et les teneurs mesurées par ICP-MS sur l'ensemble des échantillons analysés pour les six éléments suivants représentatifs de l'ensemble des éléments quantifiés en commun par ICP-OES et ICP-MS (de la gauche vers la droite) : Sr; Ba; Zr; V; Cr; Zn.

celles-ci sont minimales et les deux méthodes sont cohérentes entre elles, ne nécessitant pas de correction spécifique pour la comparaison des éléments quantifiés par l'une ou l'autre de ces méthodes. Pour les éléments quantifiés par les deux méthodes, nous avons choisi de privilégier les données MS, cette dernière présentant une sensibilité plus grande et des seuils

de détections plus faibles.

b) Comparaison des quantifications des méthodes analytiques

Pour comparer les quantifications obtenues à l'aide des différentes méthodes analytiques, nous avons comparé pour chaque échantillon les teneurs déterminées par pXRF et PIXE sur surfaces planes avec les teneurs mesurées par ICP-OES sur poudre homogénéisée. Afin d'alléger la lecture, nous présentons les corrélations de 4 éléments exprimés en poids d'oxyde représentatifs de ces analyses : Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 et TiO_2 (Figure IV.10).

Les quantifications obtenues pour un même élément à l'aide des différentes méthodes présentent de fortes corrélations. Cependant, comme illustré à l'aide des quatre éléments présentés ici en poids d'oxyde (Figure IV.10), pXRF et PIXE présentent toutefois des divergences avec les teneurs mesurées par ICP-OES. Ces différences peuvent être imputables aux limites des méthodes et à l'hétérogénéité des échantillons.

Limites des méthodes Comme nous l'avons souligné en parlant des limites de notre méthodologie de pXRF semi-quantitative, celle-ci surestime les faibles teneurs en aluminium d'environ 8 %, d'après , sur les blocs de matières colorantes (voir graph, Figure IV.10). Nous devons donc considérer pour l'analyse de ces blocs que des teneurs en aluminium inférieures à 10 % ne peuvent être quantifiées de manière fiable par cette méthodologie. L'analyse de poudre pastillée issue de ces mêmes blocs permettrait probablement de réduire cet effet, potentiellement dû à des effets de grains, mais amoindrirait fortement l'intérêt non-invasif de la pXRF.

De plus, les trois autres méthodes considérées, ici, permettent de réaliser des analyses sur des quantités de matières différentes : 50 mg pour ICP-OES et ICP-MS en solution, quelques centaines micromètres cubes pour la pXRF et la PIXE. Alors que les méthodes invasives peuvent être considérées comme représentatives de nos échantillons, seules deux mesures ont été réalisées en pXRF et PIXE et les données ne peuvent donc être considérées comme parfaitement représentatives de nos échantillons, par nature très hétérogènes. Ces deux dernières méthodes présentent également des sensibilités plus faibles que les méthodes invasives, alors que les approches invasives présentent les meilleures limites de détection et sensibilité.

Hétérogénéité des échantillons Les teneurs en fer et silicium, mesurées par PIXE, pXRF et ICP-OES, présentent des divergences importantes, avec des écart-types pouvant représenter jusqu'à des écarts en teneurs de 20 % pour la pXRF et le PIXE (Figure IV.10). Ceci semble imputable à l'hétérogénéité de nos échantillons. En effet, les analyses ICP-OES sont réalisées sur des poudres homogènes, alors que les mesures PIXE et pXRF sont réalisées sur des blocs de matières colorantes à des échelles volumiques respectives de l'ordre de 10 mm^3 et de $0,1$

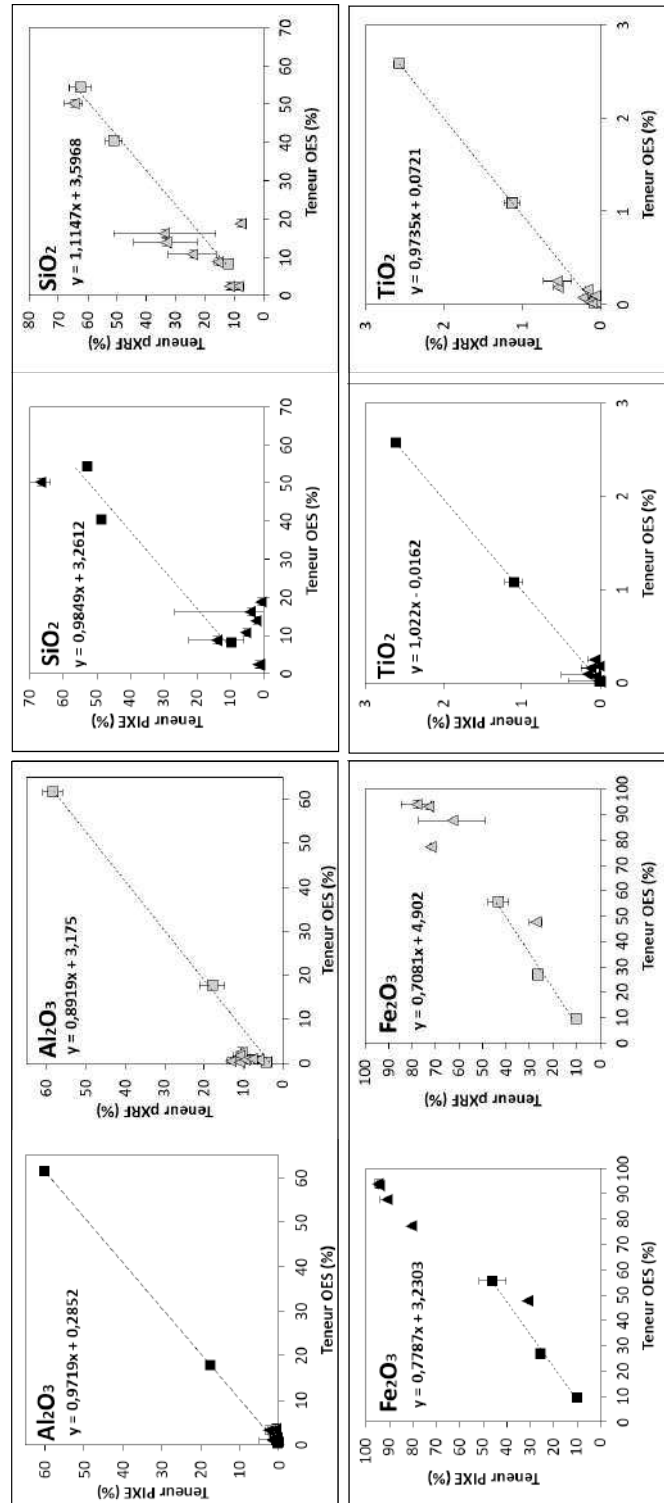


FIGURE IV.10 – Comparaison entre teneurs mesurées pour les trois standards (carrés) et les six échantillons géologiques (triangles) par PIXE (à gauche) et par pXRF (à droite) avec celles mesurées par ICP-OES. Moyenne et écart-type ont été calculés par rapport à deux analyses pour la pXRF et la PIXE et trois analyses pour l'ICP-OES.

mm^3 . Ainsi, ces méthodes sont très sensibles aux effets pépites et effets de grain, qui peuvent induire des variations importantes des teneurs mesurées (jusqu'à $\pm 30\%$). Ces phénomènes

sont d'autant plus importants lorsqu'ils s'ajoutent aux incertitudes des limites d'application de ces méthodes.

Bilan des comparaisons À la lumière des résultats présentés, nous constatons qu'il y a bien corrélation entre les résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyses élémentaires. Cependant, du fait des limites de chacune des méthodes et de l'hétérogénéité des échantillons, il nous paraît difficile de comparer directement les teneurs déterminées à partir de ces différentes mesures.

Nous nous sommes donc intéressés à la variabilité inter- et intra-sources des teneurs mesurées à l'aide des différentes méthodes d'analyse pour différents éléments bien quantifiés.

IV. B. 2 Influence des méthodes analytiques sur les variabilités inter- et intra-zones orogènes

Pour étudier l'influence des méthodes analytiques sur les variabilités observées lors de la mesure d'échantillons inter- et intra- zones orogènes, nous avons choisi d'étudier la possibilité de discriminer nos sources potentielles des zones orogènes par les signatures chimiques des échantillons provenant des différentes zones orogènes à l'aide d'un jeu d'éléments chimiques mesuré par l'ensemble des techniques d'analyses utilisées. Cela avait pour but de valider les conclusions obtenues à l'aide des analyses non-invasives. Nous nous sommes concentrés sur les trois zones orogènes pour lesquelles nous avons pu analyser des échantillons à l'aide de la pXRF, du PIXE et des méthodes ICP : la faille d'Omaruru (OML), la zone centrale nord (nCZ) et la zone Kaoko (KZ).

Comme nous n'avons réalisé que deux mesures par échantillon à l'aide des analyses non invasives, nous considérerons donc séparément chaque mesure plutôt que leur moyenne. Au contraire, pour les analyses invasives, que nous estimons représentatives des échantillons, nous étudions la moyenne des trois mesures effectuées pour chaque échantillon.

Ayant considéré le vanadium comme non quantifiable par pXRF, nous avons exclu cet élément de notre étude et avons donc réalisé les analyses de cette partie sur les autres éléments quantifiés par ICP, pXRF et PIXE (Tableau IV.7) à savoir : Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, W, Pb, K, Sr, Ga, Cu, Y, Zn, Zr, As et Ni.

Nous cherchons ici à évaluer l'influence des différentes méthodes d'analyse sur la différenciation des zones orogènes à l'aide des éléments quantifiés. Il s'agit de mettre en évidence les différences entre deux types de classement : l'une de type analytique, séparant les données selon la méthode quantitative les ayant fournies, l'autre de type géologique, séparant les échantillons selon leur zone d'orogène d'origine. Pour étudier l'ensemble des éléments, il nous est donc apparu nécessaire d'employer une méthode d'analyse multivariée supervisée cherchant à discriminer les échantillons selon une nouvelle classe définie par concaténation des deux classes précédentes. Parmi ses méthodes, l'analyse discriminante linéaire (ADL) est celle qui optimise la variance inter- groupe par rapport à la variance totale, ce qui opti-

mise la discrimination des groupes définis (Beardah *et al.*, 2003 ; Disser, 2015 ; Leroy, 2011). Ainsi, dans notre approche, nous cherchons à optimiser la différenciation de neuf groupes de données (3 ensembles géologiques x 3 méthodes analytiques). Afin de fournir le même poids statistique à l'ensemble des variables, les données sont normées et centrées avant chaque ADL, comme recommandé par Baxter (2001). Avant de discriminer les ensembles régionaux et les différentes méthodes analytiques, nous avons comparé différents traitements de données et leur potentiel discriminant de nos zones orogènes, à l'aide de l'ADL.

a) Comparaison des traitements des données

Parmi les nombreuses transformations envisageables, nous avons comparé d'une part les données brutes et les données normées au fer, et d'autre part les logarithmes des données brutes et les logarithmes des données normées au fer (Figure IV.11). Nous avons effectué la comparaison de nos traitements des données sur le seul jeu des données PIXE. Nous avons contrôlé que nos conclusions se vérifiaient à l'aide des autres méthodes analytiques et sur l'ensemble des zones orogènes.

Nous avons estimé le potentiel de différenciation des traitements des données à l'aide des observations des plans de projection (DS1, DS2) de chaque ADL. Nous constatons que toutes les ADL tendent à bien discriminer les trois zones orogènes considérées. Ceci n'est pas surprenant, l'ADL permettant d'affecter différents poids aux variables afin de discriminer au mieux les groupes considérés. Toutefois, une ADL ressort très nettement quant à la discrimination des zones : celle effectuée sur les logarithmes des données brutes (Figure IV.11). En effet, c'est la seule qui présente une discrimination nette de l'ensemble des trois zones, les autres présentant des zones de recouvrement dans le plan (DS1, DS2).

Le traitement logarithmique est courant en géochimie et permet une certaine standardisation des variables tout en relativisant le poids et la variabilité de certaines d'entre elles (Beardah *et al.*, 2003). Il nous est donc apparu comme étant le traitement des données le plus approprié dans notre cas. Nous avons donc réalisé l'ensemble de nos analyses de statistiques multivariées à l'aide de ces traitements des données.

b) Influence de la variabilité analytique sur la variabilité inter-zones orogènes

Données brutes en échelle logarithmique Nous présentons les analyses menées sur le logarithme des teneurs élémentaires mesurées pour l'ensemble des éléments quantifiés par les trois méthodes, vanadium exclu (Figure IV.12).

Observations dans le plan (DS1, DS2) - La projection de l'ADL sur le plan (DS1, DS2 - Figure IV.12) répartit les neuf groupes définis selon des pôles relativement individualisés. Elle fait apparaître deux tendances de différenciation au sein de notre jeu de données : une selon l'axe DS1 (expliquant 22 % de variance) privilégiant la différenciation des méthodes analytiques et l'autre selon l'axe DS2 (20 % de variance expliquée) discriminant les différentes

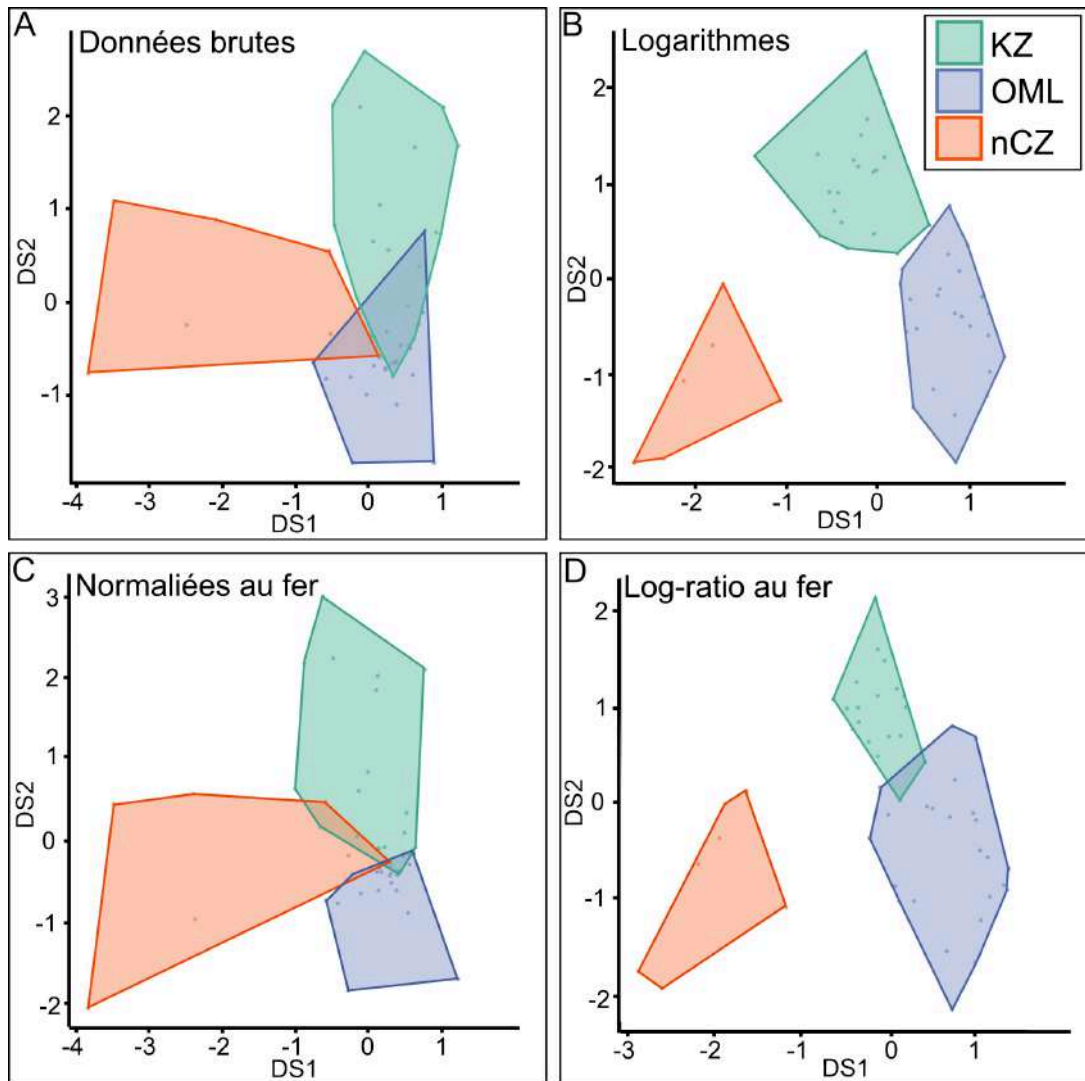


FIGURE IV.11 – Influence des traitements des données sur le potentiel discriminant de analyse discriminante linéaire (ADL) sur les données PIXE des zones KZ (vert), OML (bleu) et nCZ (rouge); A : Données brutes; B : Logarithmes des données brutes; C : Données normalisées au fer; D : Logarithmes des données normalisées au fer.

zones orogènes considérées ici. Cette seule projection confirme donc la possibilité de différencier nos zones orogènes mais également l'existence de biais analytiques dans la quantification des différents éléments retenus.

Il est toutefois intéressant de compléter cette projection par celles réalisées sur l'ensemble des quatre axes majeurs : DS1, DS2, DS3 et DS4 (respectivement 22 %, 20%, 17% et 16 % de variance expliquée). Ces quatre directions orthogonales expliquent 75 % de la variance totale de notre jeu de données. Les directions DS1 et DS4 mettent en avant les biais analytiques, tandis que DS2 et DS3 font apparaître la discrimination des zones orogènes en minimisant l'influence des méthodes analytiques employées (Figures IV.12 et IV.13).

Observations dans le plan (DS2, DS3) - Comme indiqué précédemment, nous constatons que les données se différencient selon les zones orogènes de provenance des échantillons ana-

lysés sans différenciation des méthodes employées pour les analyser. Cinq éléments contribuent fortement à une ou aux deux directions : le strontium (Sr), le zirconium (Zr), le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et le gallium (Ga).

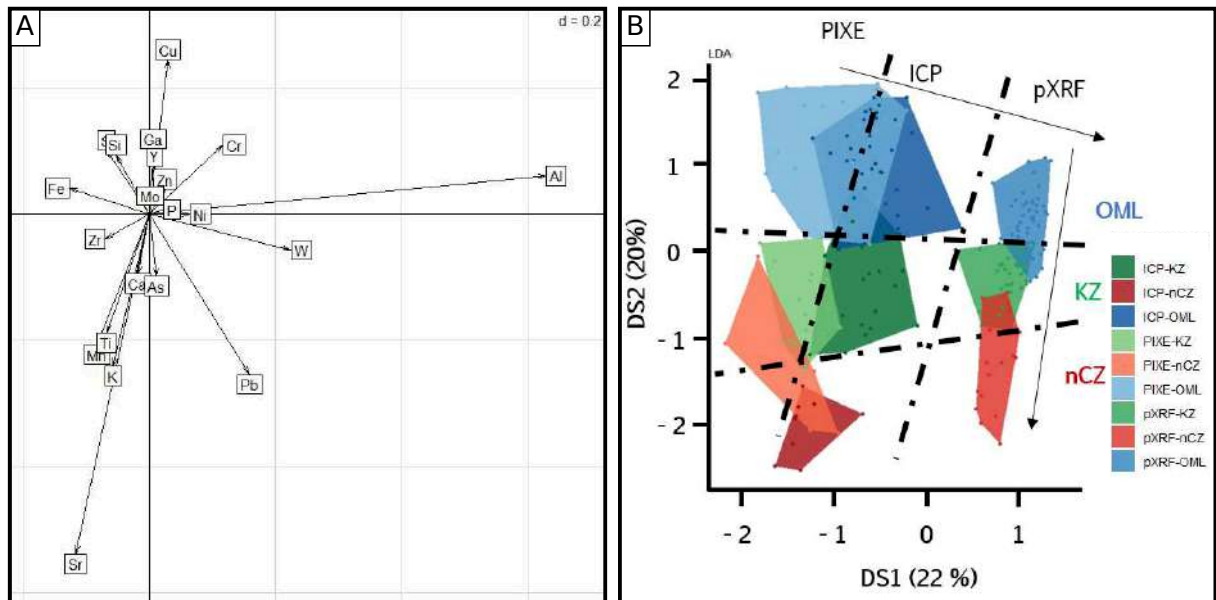


FIGURE IV.12 – Analyse discriminante linéaire des logarithmes des teneurs élémentaires brutes, mesurées par PIXE, pXRF et ICP pour les trois zones orogènes OML, KZ et nCZ; A : Projection des variables élémentaires sur le plan discriminant (DS1, DS2) ; B : Projection des individus (données élémentaires) sur le plan discriminant (DS1, DS2).

Observations dans le plan (DS1, DS4) - La projection sépare cette fois les données en fonction des méthodes analytiques employées pour les acquérir : pXRF, PIXE ou ICP, les méthodes PIXE et ICP étant ici mieux discriminées. Cette fois deux éléments contribuent fortement à cette lecture : le plomb (Pb) et le potassium (K). On retrouve ici une situation analogue à celle qui a pu être mise en avant par certains auteurs lors de la comparaison de données obtenues sur différents équipements, voire même au cours de différentes séances de mesures sur un même équipement (Salomon *et al.*, 2016).

Ces observations nous montrent que les variabilités inter-sources et inter-méthodes analytiques sont importantes. Cependant, par le choix du plan de projection, nous pouvons identifier la variabilité géologique et ainsi réaliser une étude sur l'ensemble de données élémentaires que nous avons. Ceci est particulièrement intéressant afin de minimiser les prélèvements sur les échantillons archéologiques tout en caractérisant au mieux nos ensembles géologiques d'origine.

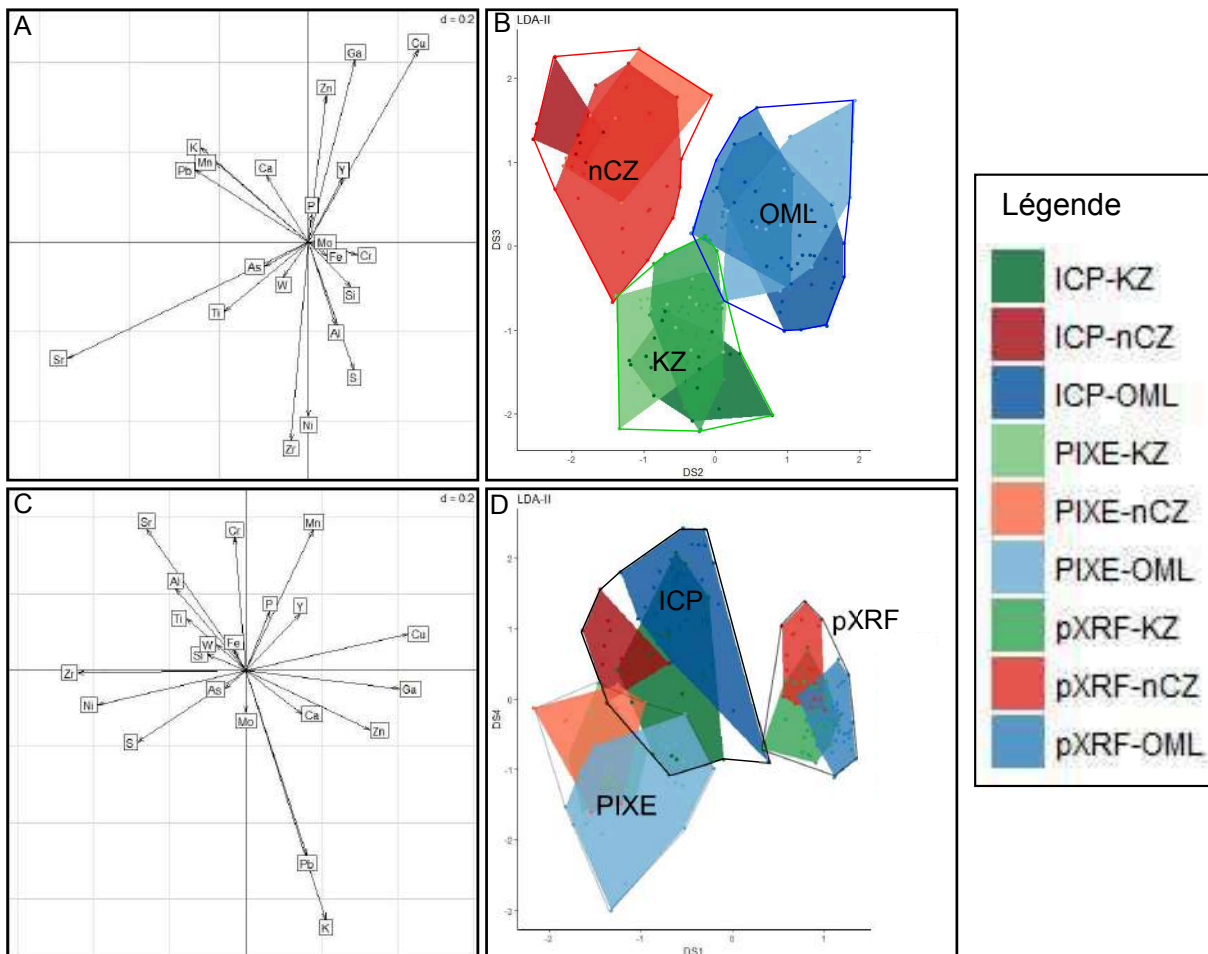


FIGURE IV.13 – Analyse discriminante linéaire des logarithmes des teneurs élémentaires brutes, mesurées par PIXE, pXRF et ICP pour les trois zones orogènes OML, KZ et nCZ; A et B : Projection sur le plan discriminant (DS2, DS3) des variables (A) et des individus (B); C et D : Projection sur le plan discriminant (DS1, DS4) des variables (C) et des individus (D).

Influence analytique sur la variance des teneurs élémentaires - Suite à ces observations, nous nous sommes intéressés à la variance des teneurs mesurées par les différentes méthodes pour l'ensemble des éléments considérés (Figure IV.14). La variance de ces éléments nous permet d'avoir une estimation de leur participation à la variance totale du jeu de données. En décomposant ces variances selon les méthodes analytiques employées pour obtenir les données, il est alors possible de mettre en évidence des éléments dont les mesures sont fortement entachées de biais analytiques.

Nous constatons ainsi qu'il existe des éléments, tels que le potassium (K) ou le phosphore (P), pour lesquels les variances des teneurs mesurées par les différentes méthodes sont significativement différentes. Ces différences sont imputables aux sensibilités variables des méthodes, mais aussi aux conditions analytiques (mesure sur poudre homogène ou sur la surface de bloc de matières colorantes). Cela nous permet de mettre en avant la nécessité de palier ces différences de variance entre méthodes si l'on veut pouvoir comparer les teneurs

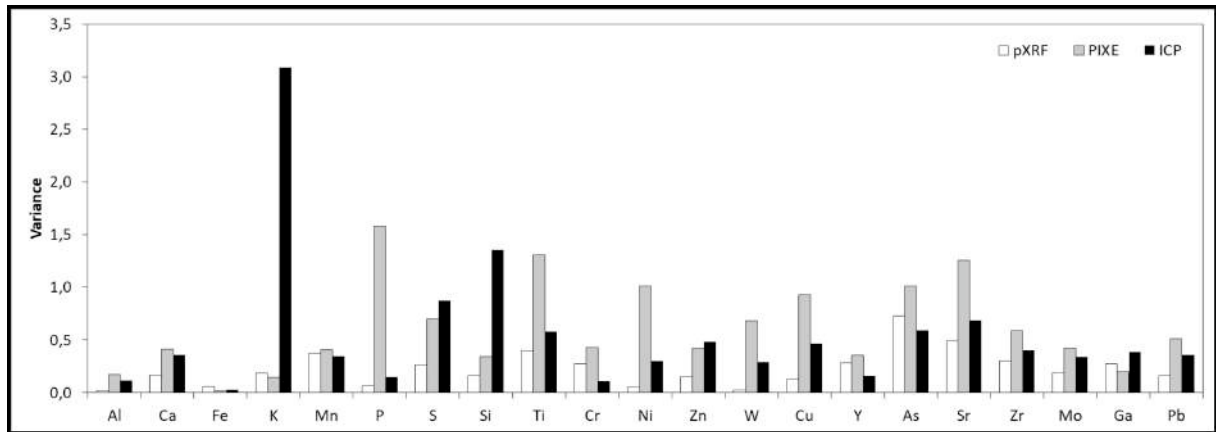


FIGURE IV.14 – Histogramme des variances des différents éléments quantifiés par les trois méthodes analytiques pour les trois zones orogènes.

obtenues. Lors de la réduction du nombre de variables, nous avons également employé ces différences de variance pour éliminer les éléments présentant les plus fortes divergences de variance entre les techniques analytiques, comme préconisé par [Baxter \(2001\)](#).

Données normalisées en échelle logarithmique Afin de comparer les résultats obtenus par nos différentes méthodes analytiques, nous avons donc choisi de normaliser¹ les données obtenues pour une seule et même méthode et de comparer les trois jeux de données ainsi standardisés. Ce processus de standardisation est courant dans les études statistiques multivariées portant sur des données de composition élémentaire ([Baxter *et al.*, 2006](#) ; [Baxter, 2001, 2008](#) ; [Disser, 2015](#) ; [Leroy, 2011](#)). Ici, elle nous permet de minimiser les biais liés à la sensibilité des différentes méthodes analytiques. Nous avons alors réalisé une ADL sur ce nouveau jeu de données (Figure IV.15).

Observations dans le plan (DS1, DS2) - La projection de cette ADL dans le plan (DS1, DS2) fait nettement ressortir les influences géologiques des échantillons sans faire apparaître de tendances nettes sur l'influence des méthodes analytiques sur la variabilité des données (Figure IV.15). Dans ce plan, l'axe DS1 explique 33 % de la variance totale et l'axe DS2 29 % de celle-ci. Ce seul plan explique donc 62 % de la variance pour l'ensemble de nos données et offre une forte discrimination entre zones orogènes.

Nous constatons également que l'axe DS1 permet de différencier les différentes zones à l'aide principalement des teneurs standardisées en strontium (Sr) et en aluminium (Al). Ainsi, la zone nCZ semble riche en strontium et pauvre en aluminium, alors que la zone OML semble au contraire riche en aluminium mais pauvre en strontium. L'axe DS2 repose sur un plus grand nombre de variables : le zirconium (Zr), le nickel (Ni), le soufre (S), le zinc (Zn), le cuivre (Cu) et le gallium (Ga). La zone KZ semble ainsi riche en zirconium mais pauvre en zinc, gallium et cuivre en comparaison avec les deux autres zones.

Observations dans les autres plans - Nous avons également étudiés les autres plans de pro-

1. centrer et normer

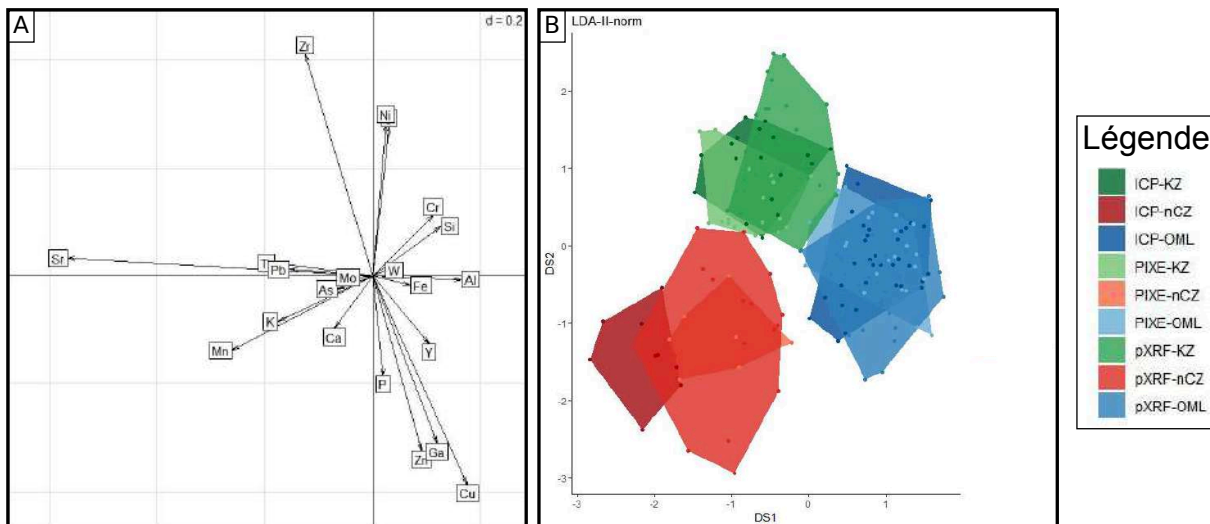


FIGURE IV.15 – Analyse discriminante linéaire des logarithmes des teneurs élémentaires normées et centrées par analyse élémentaire, mesurées par PIXE, pXRF et ICP pour les trois zones orogènes OML, KZ et nCZ; A : Projection des variables élémentaires sur le plan discriminant (DS1, DS2); B : Projection des individus (données élémentaires) sur le plan discriminant (DS1, DS2).

jection constitués par les axes DS1, DS2, DS3 et DS4, ces deux derniers expliquant respectivement 15 % et 13 % de la variance totale (Figure IV.16).

Sur l'ensemble des plans de projection considérés, la discrimination des zones orogènes est plus limitée que dans le plan (DS1, DS2), voire inexistante dans le cas du plan (DS3,DS4). Nous notons également qu'aucune de ces projections ne fait ressortir des effets liés aux biais analytiques des différentes méthodes de caractérisation élémentaire. Ceci nous montre que la variabilité inter-sources est plus importante que la variabilité inter équipements analytiques suite à notre procédure de normalisation.

c) Influence de la variabilité analytique sur la variabilité intra-zones orogènes

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de notre normalisation sur la variabilité intra-zones orogènes. Pour cela nous avons réalisé des ADL sur les deux jeux de données précédemment employés, en les séparant par zones orogènes (Figure IV.17).

Pour les trois zones, nous observons que les ADL avant standardisation font très nettement ressortir les biais analytiques. Ces effets sont très largement estompés par notre normalisation pour deux des zones orogènes considérées : OML et KZ. Nous observons qu'après standardisation, les données PIXE et ICP sont difficilement discernables pour les trois zones, et que seules les données pXRF se distinguent légèrement pour la zone KZ et très nettement pour la zone nCZ (Figure IV.17). Ainsi, la variabilité analytique, après normalisation, entre PIXE et ICP demeure plus faible que la variabilité intra-zones orogènes. Dans le cas de la pXRF, la variabilité analytique avec les autres techniques est variable selon nos échantillons. Dans le cas de la zone orogène OML, elle demeure plus faible que la variabilité intra-zone.

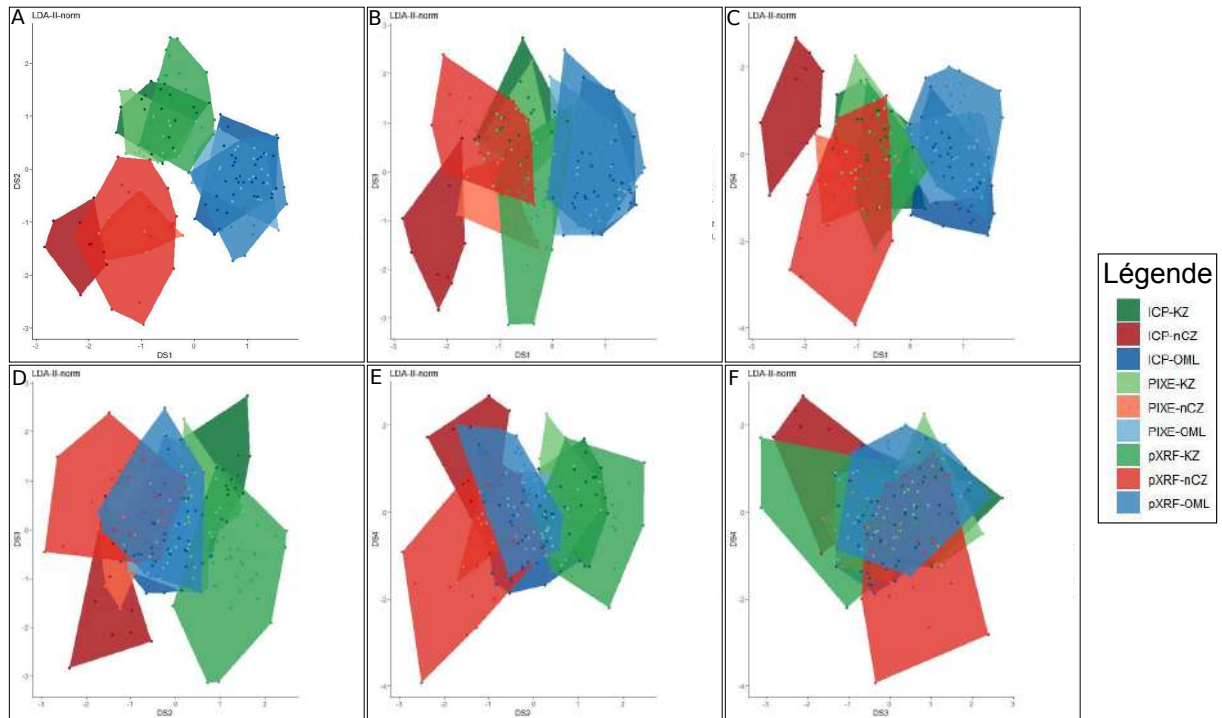


FIGURE IV.16 – Projection des individus des analyses discriminantes linéaires des logarithmes des teneurs élémentaires normées et centrées par analyse élémentaire, mesurées par PIXE, pXRF et ICP pour les trois zones orogènes OML, KZ et nCZ; A : Plan (DS1, DS2); B : Plan (DS1, DS3); C : Plan (DS1, DS4); D : Plan (DS2, DS3); E : Plan (DS2, DS4); F : Plan (DS3, DS4).

Au contraire, pour la zone nCZ, elle est plus importante que la variabilité intra-zone.

Nous avons complété ces ADL par des tests de Wilcoxon², afin de comparer, au sein de chaque zone orogène, les distributions des données issues de l'utilisation des différentes méthodes pour chaque élément. En comparant, deux à deux les données obtenues à partir de chaque méthode, nous avons pu identifier 7 éléments pour lesquels la variabilité analytique est significativement plus importante que la variabilité intra-zone (risque alpha de 0,01, l'hypothèse nulle étant que les teneurs mesurées d'un élément entre deux méthodes analytiques sont égales) : le fer (Fe), le potassium (K), le silicium (Si), le titane (Ti), le plomb (Pb) et le nickel (Ni). Ces éléments se répartissent en plusieurs classes : les éléments majeurs, sur lesquels nous avons précédemment noté des biais de sur-estimation ou de sous-estimation lors de nos analyses pXRF semi-quantitatives (Fe et Si), et des éléments pour lesquels une très forte variabilité a été observée entre les variances des teneurs mesurées par les trois méthodes (K, Ti, Ni), variabilité que la standardisation n'a pas permis de corriger. Nous devons considérer ces éléments avec prudence lorsque nous comparerons nos don-

2. Le test de Wilcoxon est un test statistique. À ce titre, il est employé pour évaluer la probabilité de se tromper en acceptant ou rejetant une hypothèse de départ, dite hypothèse nulle (H_0). Le test de Wilcoxon permet de tester l'hypothèse selon laquelle les médianes de deux groupes de données sont proches. Nous avons donc comparé les mesures obtenues par deux méthodes analytiques différentes pour un élément chimique donné. Nous avons réalisé ce test pour l'ensemble des mesures et en réalisant à une permutation circulaire des méthodes analytiques comparées : PIXE, ICP et pXRF.

nées acquises par les différentes méthodes.

Toutefois, nous avons montré que la variabilité analytique après standardisation est faible, souvent inférieure à la variabilité intra-source et toujours inférieure à la variabilité inter-source. De plus, nous avons pu démontrer que la variabilité intra-zone est plus faible que la variabilité inter-zone pour les trois zones considérées ici. Ceci indique donc que la standardisation effectuée, standardisation séparée des données obtenues par chaque méthode, fournit une méthode robuste de comparaison de nos données acquises par les différentes méthodes.

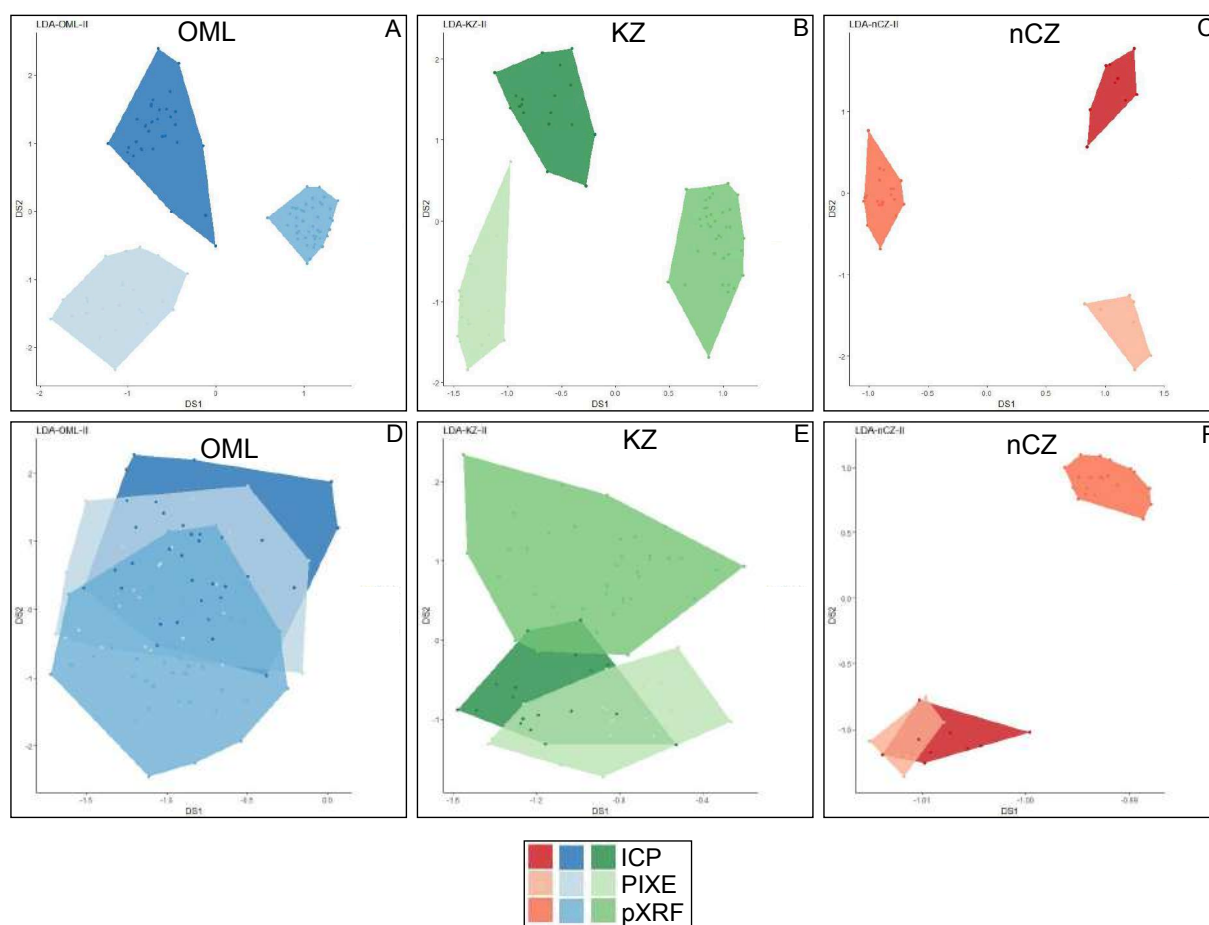


FIGURE IV.17 – Analyses discriminantes linéaires des logarithmes des teneurs élémentaires avant (A, B et C) et après standardisation (D, E et F) pour les trois zones orogènes considérées dans cette partie.

d) Réduction du nombre de variables et méthode des log-ratios

Une méthode usuellement employée pour l'analyse des données élémentaires des matières colorantes est la méthode des log-ratios au fer (Chanteraud *et al.*, 2018 ; Dayet, 2012 ; Kiehn *et al.*, 2007 ; Popelka-Filcoff *et al.*, 2007). Dans cette méthode, seuls les éléments corrélés au fer sont employés au cours des analyses multivariées. Les teneurs élémentaires de ces éléments sont alors normalisées par rapport au fer et le logarithme de ces ratios est étudié.

Dans notre cas, si nous considérons l'ensemble des gîtes prospectés, aucun élément n'est corrélé au fer. Ceci s'explique par la grande diversité des signatures chimiques des gisements considérés à l'échelle des zones précédemment définies. Si nous considérons chaque gîte individuellement, il ne nous est pas possible de réduire nos variables : pour chaque élément mesuré, il existe un gîte sur lequel cet élément est corrélé avec le fer. Cette méthode revient alors à l'une des transformations étudiées précédemment. Elle s'est montrée efficace mais moins performante que la seule transformation des teneurs par le logarithme. C'est pourquoi, nous n'emploierons pas cette méthode pourtant classique dans l'analyse des données élémentaires des matières colorantes.

e) Vers une méthodologie multi-analytique complémentaire

L'ensemble de ces observations, nous permettent de proposer une méthode de comparaison de nos données, obtenues en utilisant différentes techniques analytiques. Nous pouvons réaliser une ADL sur les données standardisées obtenues par chaque méthode et les comparer ensemble. Comme nous venons de le voir, l'ADL permet alors d'optimiser la variabilité de nos données selon les seuls critères de provenance de nos échantillons, sans biais majeur lié aux différentes méthodes analytiques employées pour mesurer les teneurs élémentaires.

Ceci nous permettra d'étudier la provenance des matières colorantes provenant de Leopard Cave sans restreindre notre comparaison aux seuls échantillons analysés par l'une ou l'autre des méthodes analytiques utilisées. Ainsi, nous pouvons coupler efficacement les avantages des différentes méthodes, à savoir le caractère non invasif de la PIXE et de la pXRF, qui nous permettent d'analyser des échantillons archéologiques précieux, et la précision des méthodes invasives que sont l'ICP-OES et l'ICP-MS utilisées sur les échantillons géologiques.

IV. C Synthèse des résultats méthodologiques

Ce chapitre présente les développements méthodologiques de traitement des données réalisés au cours de la thèse pour l'étude de la provenance des matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques de Leopard Cave. La méthodologie semi-quantitative mise au point pour la pXRF employée y est décrite, ce chapitre présentant également une comparaison des méthodes d'analyse élémentaire déployées au cours de notre recherche et de leur potentiel.

Nous y montrons également que, bien que nos données soient entachées d'une variabilité liées aux différentes méthodes analytiques utilisées, la variabilité inter-source suffisamment importante pour être mise en exergue sur l'ensemble des techniques analytiques. Nous montrons également que des traitements des données simples nous permettent dans notre situation de comparer directement les données acquises par les différents techniques. Ceci présente un intérêt majeur dans notre cas, puisqu'il justifie notre méthodologie en favorisant l'emploi des méthodes non-invasives pour les échantillons précieux et les méthodes invasives pour les échantillons géologiques. Cette méthodologie nous permet ainsi de définir au mieux les signatures de nos sources géologiques.

Synthesis

This chapter presents the methodological developments of data processing carried out during the thesis for the study of the origin of the colouring materials found in the archaeological levels of Leopard Cave. It describes the semi-quantitative methodology developed for the pXRF employed and also provides a comparison of the analysis methods deployed during our research and their potential.

We also show that, although variability related to the different analytical methods used taint our data, the inter-source variability is significant enough to be highlighted on all the analytical techniques. We also show that simple data processing allows us in our situation to directly compare the data acquired by the different techniques. This result is of high interest in our case since it justifies our methodology by promoting the use of non-invasive methods for valuable samples and invasive methods for geological samples. This methodology allows us to define the signatures of our geological sources better.

Chapitre V

Analyses des matières premières colorantes géologiques

Vous savez très bien que j'ai été là, à vos côtés, de nombreuses fois durant votre paix et que j'ai fini par ne voir rien d'autre que la destruction de nos peuples.

([Witbooi, 2011](#), p.163)

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des différentes analyses réalisées sur le corpus géologique de Namibie occidentale afin de caractériser les matières colorantes provenant de diverses localités d’affleurements de ces matières premières permettant ainsi de s’intéresser à l’étape géologique des chaînes évolutives des matières colorantes. Cela nous permettra d’identifier des marqueurs propres aux différentes zones orogènes étudiées et de les comparer aux signatures des matières colorantes archéologiques recueillies sur le site de Leopard Cave pour tenter de préciser leur provenance.

Les méthodes employées dans notre travail fournissent des données complémentaires les unes aux autres qui ne peuvent être toutes traitées de la même manière. En effet, alors que les observations macroscopiques permettent de définir des critères reposant sur l’absence ou la présence de certaines caractéristiques, les données élémentaires requièrent des traitements statistiques multivariés afin de définir les signatures chimiques des ensembles.

Nous nous proposons, ici, de caractériser les différentes zones orogènes échantillonnées (Figure V.1), en précisant la nature des matières colorantes retrouvées, leur structure, leur minéralogie et leur composition élémentaire pour discriminer la signature des différentes zones orogènes. Ceci nous permettra de proposer une méthodologie d’attribution des échantillons archéologiques à une zone orogène donnée.

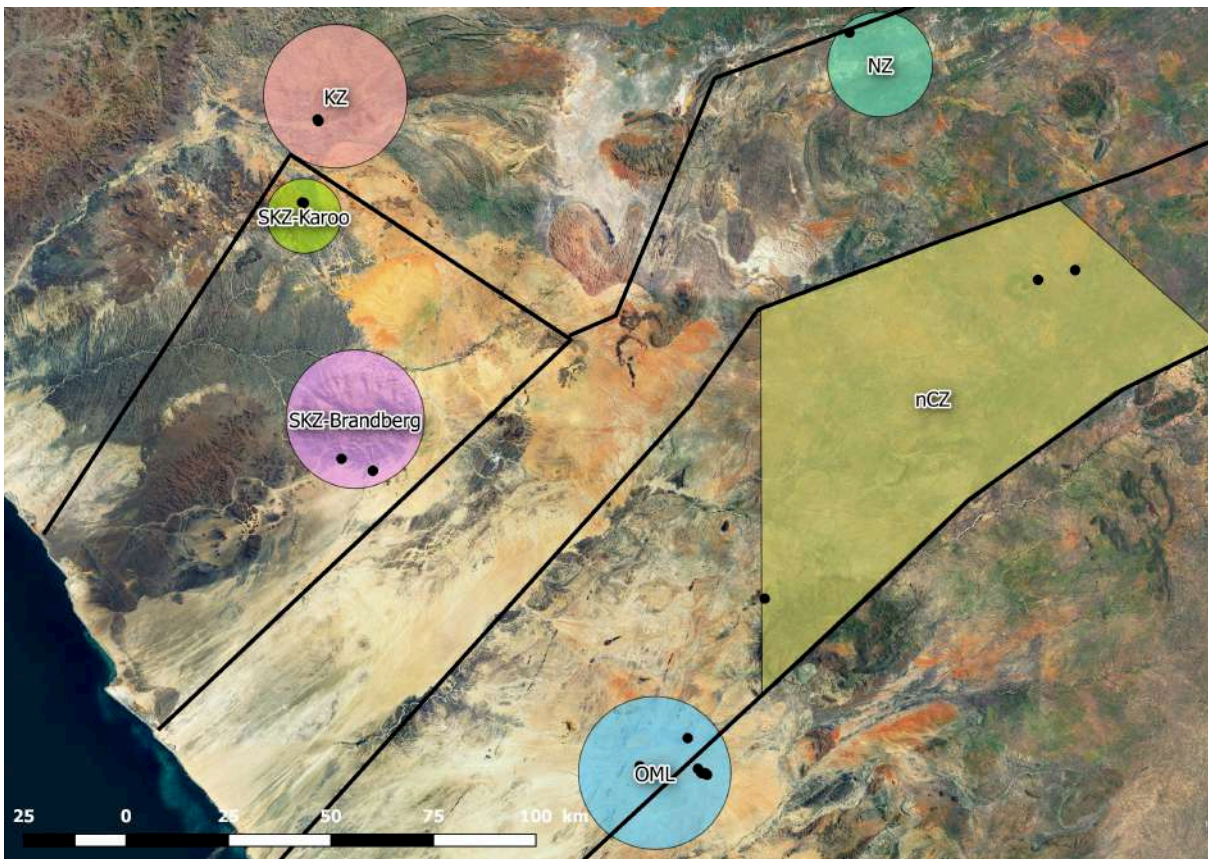


FIGURE V.1 – Localisation des différentes zones orogènes de Namibie échantillonnées : alignement d’Omaruru (OML), zone centrale nord (nCZ), zone nord (NZ), zone Kaoko (KZ) et zone Kaoko sud (SKZ) subdivisée en deux, SKZ-Karoo et SKZ-Brandberg.

V. A Examen macroscopique

L'examen macroscopique des matières colorantes repose sur les observations détaillées dans le chapitre III. Ces dernières nous ont amenés à définir plusieurs grands groupes de matières colorantes au sein de notre corpus géologique, groupes que nous avons repris et complétés pour l'étude des matières colorantes du site de Leopard Cave.

Grouper les matières colorantes s'est avéré difficile à cause de la grande variabilité de roches qu'elles représentent. Ces groupes ont été définis après trois examens macroscopiques de l'ensemble des matières colorantes des corpus géologiques et archéologiques. Ceci nous a permis d'apprécier la nature et la variabilité des matières colorantes dans un premier temps, puis d'opérer des regroupements par un processus d'allers-retours entre les deux corpus de matières colorantes. La dernière observation nous a alors permis de valider les groupes proposés. Nous ne présentons ici qu'une synthèse de ces groupes au sein du corpus géologiques (Tableau V.1). Ces groupes relativement généraux ont, par la suite, été détaillés à l'aide d'observations pétrographiques.

Tableau V.1 – Critères macroscopiques employés pour définir les groupes de matières colorantes géologiques de notre corpus.

Type de matière colorante	Teinte	Lustre	Texture	Structure	Dureté	Aimantation
Oxyde de fer à faible aimantation	Violet à noir	Métallique		Massif à scoriacé	Dur	Faible
Oxyde de fer à forte aimantation	Violet à noir	Métallique		Massif	Dur	Forte
Marne	Rouge à noir	Mat	Lutite à arénite	Lité	Dur	Faible
Argilite	Rouge à noir	Mat	Arénite à rudite	Lité à terreux	Friable	Faible
Brèche	Rouge à noir	Mat à métallique		Grenue	Friable à dur	Faible

V. B Sections polies : pétrographie et MEB-EDXS

Nous avons mené nos observations pétrographiques en nous basant sur les critères d'observation définis par Hélène [Salomon \(2009\)](#) et Jean-Victor [Pradeau \(2015\)](#) en les adaptant à l'aide d'observations pétrographiques réalisées par d'autres chercheurs sur des échantillons proches des nôtres ([Figueiredo et al., 2013](#) ; [McEnroe et al., 2000](#) ; [Milnes et al., 1987](#) ; [Morris, 1980](#) ; [Rosière et Rios, 2004](#) ; [Tsikos et Moore, 1997](#)). Les observations menées sur nos 93 échantillons géologiques nous ont permis de définir quatre grandes familles de structure à partir de nos blocs de matières colorantes de référence. Au sein de ces grandes familles, nous avons défini 10 sous-familles. Nous présentons, ici, des descriptions de l'ensemble de ces familles et sous-familles (Figures V.2 à V.9), puis nous présenterons une synthèse des caractéristiques de ces différentes sous-familles et de leur présence au sein des localités considérées dans notre travail.

V. B. 1 Échantillons massifs

Les échantillons à structure massive correspondent à des blocs sans organisation générale particulière et à forte compacité. Nous avons décomposé ces structures en cinq sous-familles : les échantillons à structure massive à exsolutions et treillage, à structure massive à exsolutions seules, à structure massive à figures d'altération « *boxwork* », à structure massive à « bourgeons », et à structure massive à macro-porosité.

a) Échantillons à structure massive à exsolution et treillage

Les échantillons massifs à exsolutions et treillage sont des oxydes de fer présentant une matrice ferrugineuse compacte en apparence homogène à l'échelle mésoscopique (autour de $100\ \mu\text{m}$), à nombreuses exsolutions lamellaires, nombreux clivages et parfois inclusions quartziques nettement identifiables à la loupe binoculaire (Figures V.2. A et B).

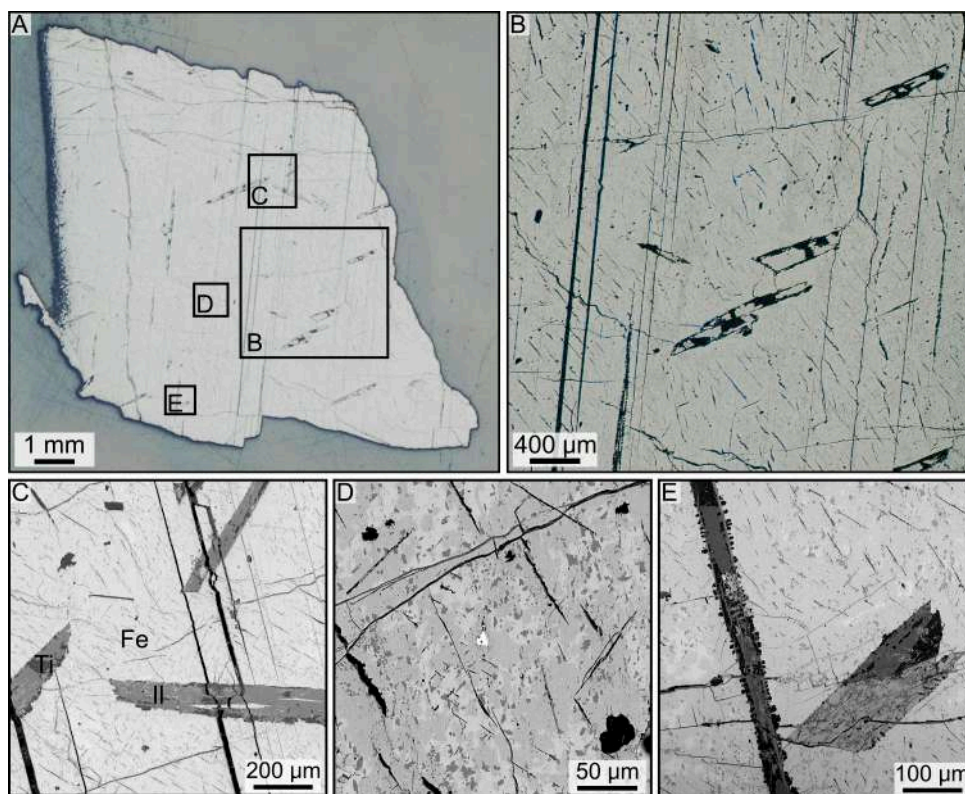


FIGURE V.2 – Pétrographie d'un échantillon massif à exsolutions et treillage (G2017-247) ; A et B : Clichés à la loupe binoculaire de la coupe polie présentant une matrice homogène, à l'échelle macroscopique, contenant des exsolutions et des clivages ; C à E : Cliché MEB en électrons rétro-diffusés des exsolutions d'ilmenite (Il-gris) et d'oxyde de titane (Ti-gris sombre) et des inclusions de quartz (noir) dans une matrice ferrugineuse présentant un treillage de deux phases ferrugineuses (Fe - blanc et gris clair).

La matrice présente des clivages orientés selon trois directions (Figure V.2.C). De plus, les observations à petites échelles révèlent le caractère hétérogène de la matrice qui présente

un treillage de deux phases ferrugineuses (Figure V.2. D). Ainsi, les clivages semblent être hérités de la structure octaédrique d'une magnétite, ultérieurement partiellement oxydée en hématite (McEnroe *et al.*, 2000).

Les exsolutions, de taille centi-micrométrique, sont hétérogènes et se présentent sous trois morphologies différentes, des grains anguleux micrométriques ou des phases compactes pouvant ou non présenter des exsolutions de phase ferrugineuse de taille micrométrique à infra-micrométrique (Figures V.2. C et E). Elles présentent une orientation selon deux directions à 45° l'une de l'autre (Figures V.2. B et C). L'ensemble de ces caractéristiques couplées à la nature de la matrice, permet d'identifier ces exsolutions comme étant des phases d'oxyde de fer-titane, de type ilménite (FeTiO_3) et ulvöspinelle (TiFe_2O_4) pour les phases compactes, et d'oxyde de magnésium-aluminium de type spinelle (MgAl_2O_4) pour les phases granulaires anguleuses. L'ensemble de ces identifications ont été vérifiées lors des analyses MEB-EDSX réalisées ultérieurement.

Ces échantillons présentent de nombreuses fractures, non comblées, rectilignes ou curvilignes, de faible épaisseur (micrométrique) mais de longueur millimétrique (Figures V.2. A et B). Par ailleurs, certains échantillons présentent des inclusions quartziques anguleuses de faible sphéricité sans contact les unes avec les autres (Figure V.2.D).

L'ensemble de ces critères nous pousse à considérer ces échantillons comme des oxydes de fer filoniens (McEnroe *et al.*, 2000). Leur faible altération, relevant essentiellement de quelques émoussés chimiques, semble indiquer une relative proximité entre la source primaire de ces matières premières et la localité où elles ont été prélevées.

b) Échantillons à structure massive à exsolutions seules

Proche de la famille précédente, la famille des échantillons massifs à exsolutions seules correspond également à des oxydes de fer présentant une matrice ferrugineuse compacte et homogène à l'échelle macroscopique. Elle s'en distingue cependant par l'absence de clivage et de treillage au sein de la matrice ferrugineuse (Figure V.3).

Ces échantillons présentent eux aussi des exsolutions d'ilménite et de titano-ilmenite de taille micrométrique à millimétrique orientées selon deux directions à 45° l'une de l'autre (Figure V.3.A et E). En outre, ils présentent de nombreuses inclusions de quartz, d'oxydes d'aluminium ou de fer-titane sub-anguleuses et de hautes sphéricités de taille micrométrique, orientées selon les directions des exsolutions (Figures V.3.A à E). Ils présentent également des fractures curvilignes d'épaisseurs micrométriques et de longueurs millimétriques (Figures V.3.B et D). Ces fractures sont parfois comblées par des infiltrations de matériaux composites comprenant des phyllosilicates et des phosphates de calcium. La composition de ces mélanges et leur présence uniquement dans certaines fractures laissent à penser que ces derniers sont néoformés. Tout comme pour la sous-famille précédente, l'ensemble de ces critères nous pousse à considérer ces échantillons comme des oxydes de fer filoniens (McEnroe *et al.*, 2000).

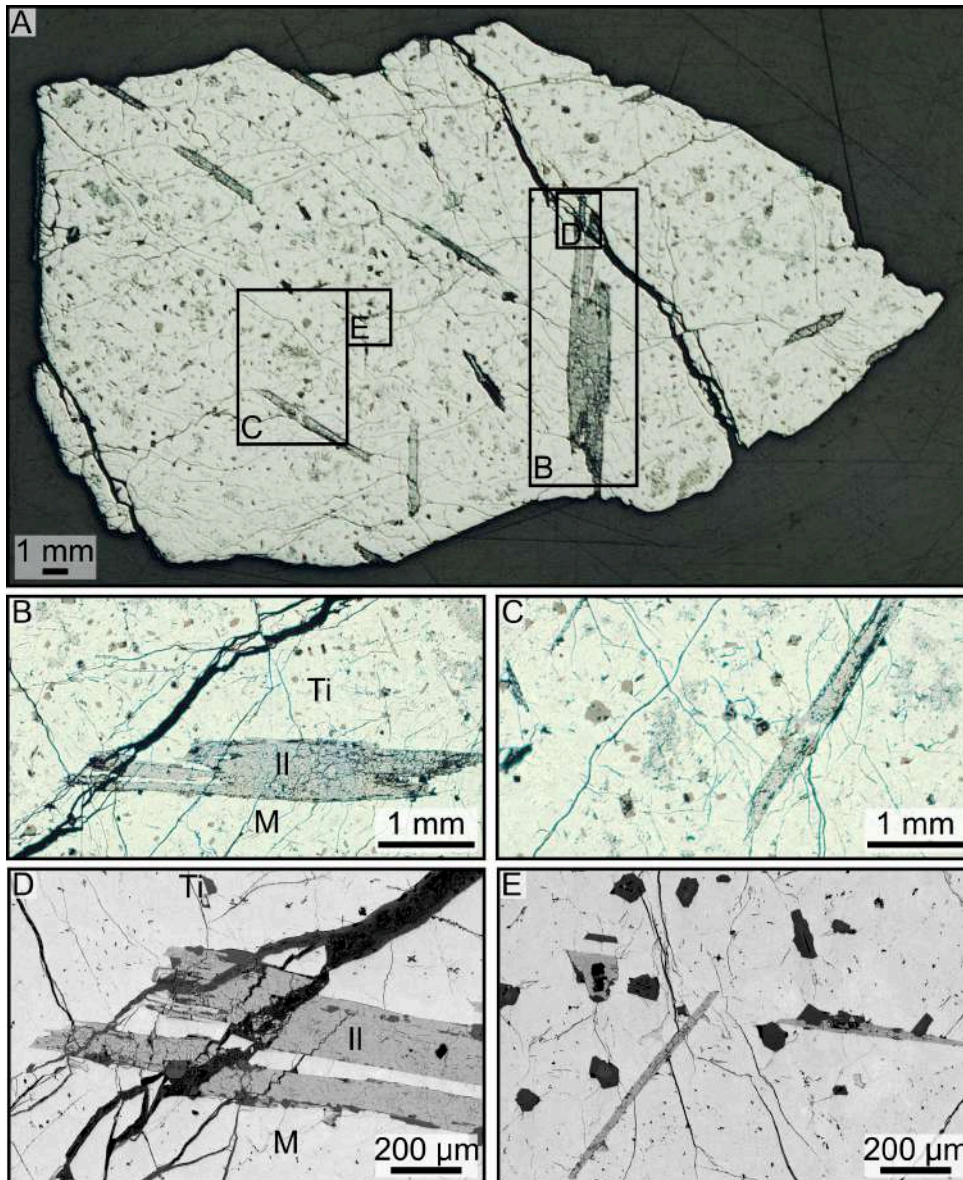


FIGURE V.3 – Pétrographie d'un échantillon massif à exsolutions seules (G2017-258); A à C : Clichés à la loupe binoculaire de la coupe polie présentant une matrice homogène, à l'échelle macroscopique, à exsolutions d'ilmenite (Il) et nombreuses inclusions d'oxydes de titane (Ti) et d'oxydes d'aluminium; D et E : Clichés MEB en électrons rétro-diffusés détaillant respectivement l'exsolution B et l'agencement des inclusions d'oxydes de titane et d'oxydes d'aluminium.

La similarité de ces deux premières familles, ainsi que leur association au sein de différentes localités, tendent à supporter l'existence d'un lien de parenté entre elles. En effet, les divergences observées peuvent éventuellement provenir de la variabilité au sein d'un même filon, entre périphérie et cœur. La famille des échantillons massifs à exsolutions seules, présente des infiltrations de matériaux composites pouvant correspondre à des altérations néogènes, potentiellement plus communes en périphérie de filon. Ceci apporte quelques informations quant à la formation de ces matières première et à leur évolution géologique.

c) Échantillons à structure massive à figure d'altération de type « *boxwork* »

Bien que présentant également une matrice compacte, les échantillons massifs à figure d'altération de type « *boxwork* » se distinguent nettement des deux précédentes familles par ces figures en « *boxwork* » ou « toile d'araignée » développés au sein des échantillons. Ces figures sont aisément reconnaissables à la loupe binoculaire (Figure V.4).

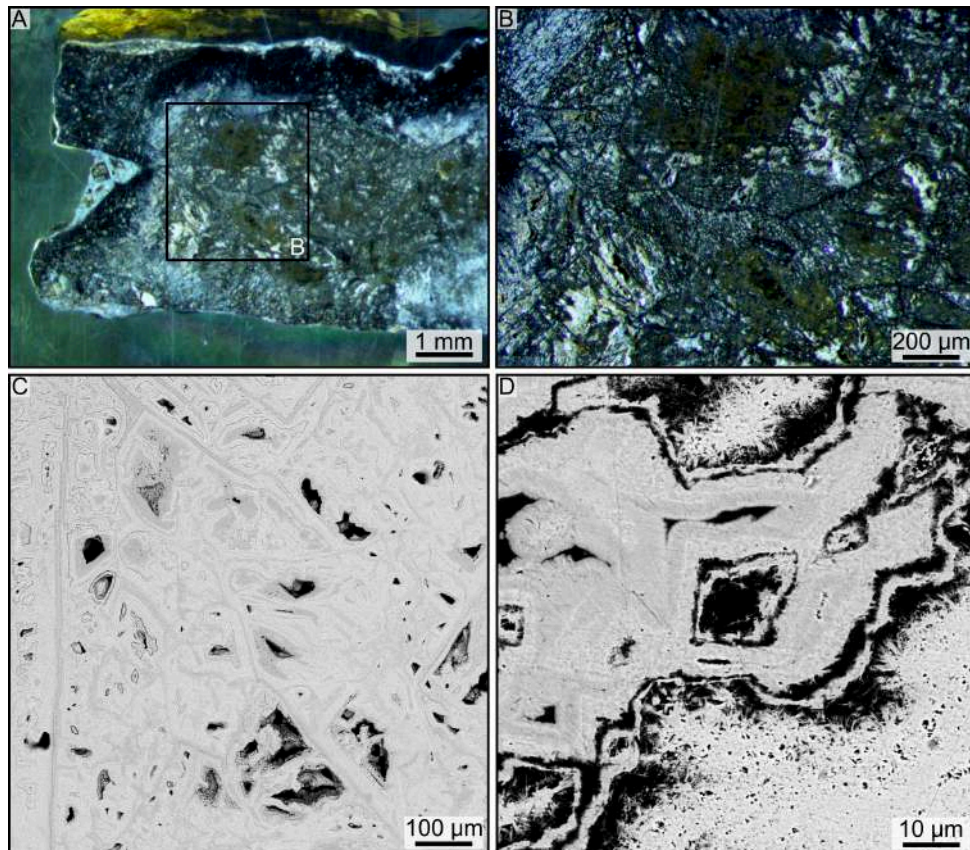


FIGURE V.4 – Pétrographie d'un échantillon massif à figure d'altération « *boxwork* » (G2017-236) ; A et B : Clichés à la loupe binoculaire mettant respectivement en évidence l'existence de deux phases une massive en périphérie et une en toile d'araignée au centre ; C et D : Clichés MEB en électrons rétro-diffusés des figures d'altération présents dans la phase périphérique et constitués de deux phases ferrugineuses aciculaires, une d'hématite et une de goéthite.

Ces échantillons présentent une zonation entre leur périphérie, à matrice massive, d'aspect noir-métallique et homogène à l'échelle mésoscopique, et leur cœur, hétérogène avec de nombreux cristaux de quartz et de calcite millimétriques entourés d'oxydes de fer secondaires (Figures V.4. A et B). D'après la nomenclature de [Delvigne et Martin \(1998\)](#), ces arrangements sont caractéristiques de structures d'altération septo-altéromorphe à motif linéaire irrégulier.

L'observation à petite échelle de la périphérie de ces échantillons révèle une structure similaire à celle du cœur mais au sein de laquelle le remplacement des minéraux de quartz

et de calcite par deux phases ferrugineuses concentriques est beaucoup plus prononcé (Figure V.4.C). Les phases ferrugineuses correspondent à des agrégats aciculaires (Figure V.4.D). Pour ces échantillons, l'identification des phases ferrugineuses repose sur l'observation des zones à plus faible compacité pour lesquelles les phases goethitiques ont un aspect jaune et les phases hématitiques un aspect rouge, ces dernières pouvant provenir d'une déshydroxylation partielle de la goethite (Cornell et Schwertmann, 2000).

L'altération des minéraux au centre des motifs peut être très importante. Ainsi, dans quelques rares cas, nous avons observé des structures « *boxwork* » dans lesquelles seules les parois des oxydes de fer demeuraient.

d) Échantillons à structure massive « bourgeonnante »

Les échantillons massifs « bourgeonnants » sont caractérisés par des oxydes de fer formant des « bourgeons » concentriques et à porosité très importante. La coupe des bourgeons révèle l'existence de couches successives, potentiellement imputables à l'existence de différentes phases de croissance des bourgeons d'oxyde de fer (Figures V.5). L'ensemble de ces échantillons présente des inclusions pluri-millimétriques de quartz blanc-translucide, anguleux et à très faible sphéricité (Figure V.5.A).

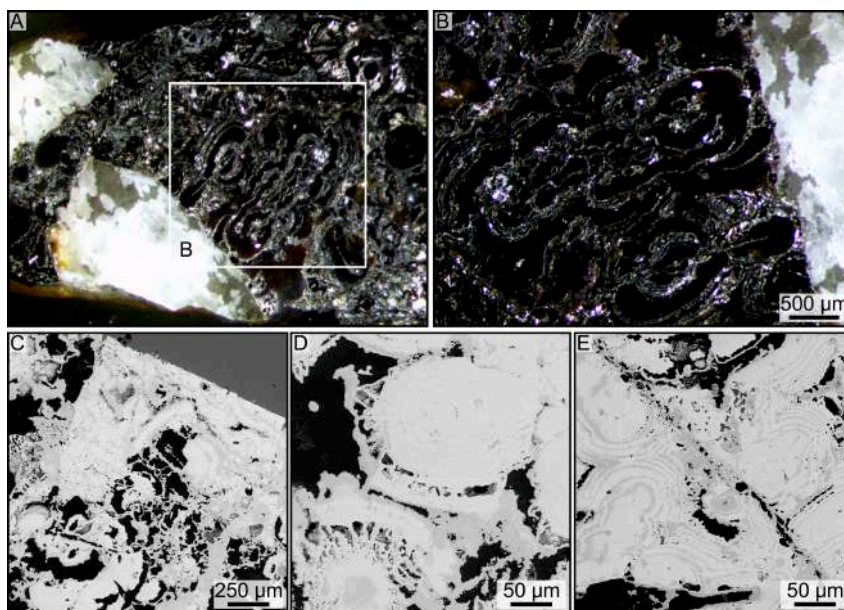


FIGURE V.5 – Pétrographie d'un échantillon massif « bourgeonnant » (G2017-348) ; A et B : Clichés à la loupe binoculaire illustrant les inclusions pluri-millimétriques de quartz blanc et les fabriques d'oxydes de fer de type « bourgeon » ; C à E : Images MEB en électrons rétro-diffusés présentant les structures bourgeonnantes en contact avec les inclusions de quartz (C), les bourgeons (D) et les couches successives les constituant (E).

À fort grossissement les phases d'oxyde de fer présentent une morphologie de type aciculaire (Figure V.5.D). Ces aiguilles formant les bourgeons correspondent au faciès le plus courant de la goethite botroïdale (Cornell et Schwertmann, 2004). Ces échantillons semblent

donc correspondre à des phases de croissance de goethite, partiellement altérée en hématite. Leur association avec du quartz peu altéré laisse à penser qu'ils sont d'origine hydrothermale et que leur source primaire est à proximité des localités ayant délivrées de tels échantillons.

e) Échantillons à structure massive macro-poreuse

À l'échelle macroscopique, les échantillons massifs macro-poreux se distinguent très nettement des autres par leurs porosités importantes, aussi bien en taille qu'en distribution et orientation de nature aléatoires. Cette porosité est parfois comblée par des tapissages de quartz micrométrique anguleux et à faible sphéricité (Figure V.6). La matrice de ces échantillons présente toutefois une compacité importante qui la fait rejoindre la grande famille des échantillons massifs.

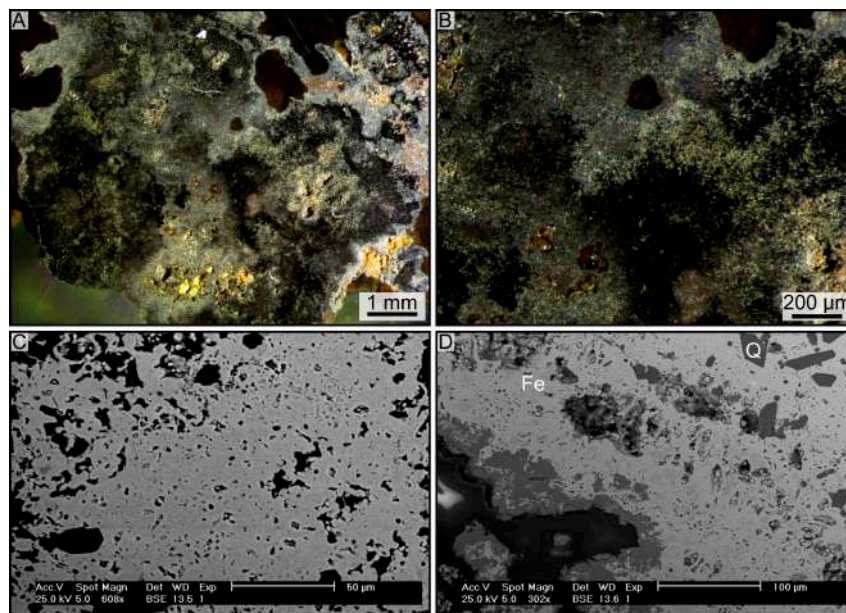


FIGURE V.6 – Pétrographie d'un échantillon massif macro-poreux (G2017-107) ; A et B : Cli-chés à la loupe binoculaire illustrant la grande porosité de cette sous-famille ; C et D : Image MEB en électrons secondaires illustrant la porosité de la matrice ferrugineuse (Fe) et les tapissages quartziques (Q) pouvant combler les pores.

Tout comme pour les autres échantillons massifs, la matrice apparaît hétérogène à fort grossissement, avec deux phases ferrugineuses distinctes. Les teintes jaune et rouge observées au sein des porosités supportent un mélange de goethite et d'hématite (Figure V.6. A).

Le caractère macro-poreux de ces échantillons, tous retrouvés soit sur des gîtes primaires volcaniques, soit sur des gîtes secondaires à proximité de zones de volcanisme de la même période tendent à plaider pour une origine volcanique. Dans les clés des cartes géologiques, ces échantillons semblent associés avec les formations *Verbrande Berg*, localisées principalement à proximité du Brandberg et de Twyfelfontein, et semblent correspondre aux « *ironstones* » de ces formations (Schreiber et Becker, 2008).

V. B. 2 Grès

La seconde grande famille que nous avons constituée à partir de nos observations pétrographiques et MEB-EDXS est la famille des grès ferrugineux. Elle regroupe deux sous-familles, les grès lâches et les grès altéritiques.

a) Grès lâches

La sous-famille des grès lâches regroupe l'ensemble des échantillons présentant une matrice composée de lits d'agrégats d'oxydes de fer micro-cristallins et de grains de quartz anguleux micrométriques dans un ciment d'hématite (Figure V.7).

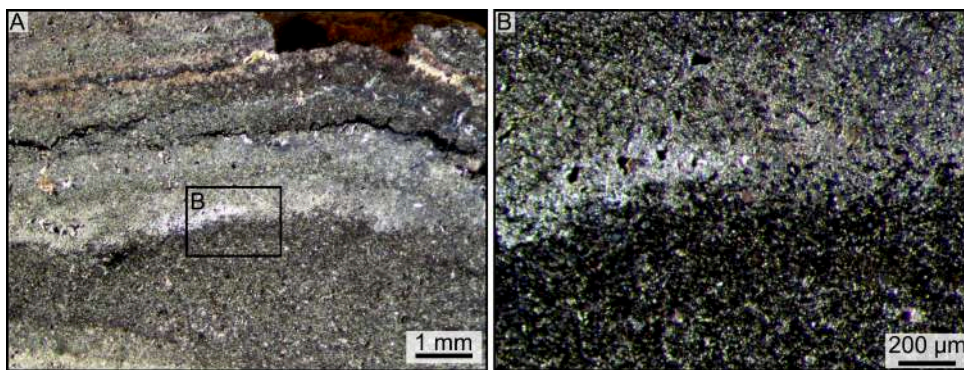


FIGURE V.7 – Pétrographie d'un échantillon de grès lâche (G2017-307) ; A et B : Observations à la loupe binoculaire ; A : Vue générale des lits d'agrégats d'oxydes de fer ; B : Détail de la zone centrale, indiquée par le rectangle noir, révélant le caractère micro-cristallin des oxydes de fer.

La densité des grains de quartz est faible et les échantillons présentent une importante porosité entre les différents lits de quartz. Cette porosité suit l'orientation de ces lits et les pores sont de taille micrométrique. C'est leur présence qui nous a amené à désigner ces spécimens sous le terme de grès lâches.

Au sein de ces échantillons, il est possible de différencier deux phases d'oxydes de fer, la matrice hématitique formant un ciment relativement uniforme et les grains d'oxydes de fer qui différencient l'aspect des différents lits à la loupe binoculaire. Cependant, au MEB en mode d'électrons rétro-diffusés, nous ne pouvons pas différencier les lits.

Une certaine diversité existe au sein de cette sous-famille, les matrices hématitiques pouvant parfois former des lits de cisaillement qui semblent indiquer une origine hydrothermale comme dans le cas des contextes géologiques brésiliens par [Rosière et Rios \(2004\)](#).

b) Grès altéritiques

Les grès altéritiques sont des grès ferrugineux constitués d'un très grand nombre de quartz micrométriques et anguleux cimentés par une matrice hématitique (Figure V.8). En plus des quartz, le ciment ferrugineux piège également des micas altérés, et des grains de

solutions solides de phosphates de terres rares de type monazite-Ce.

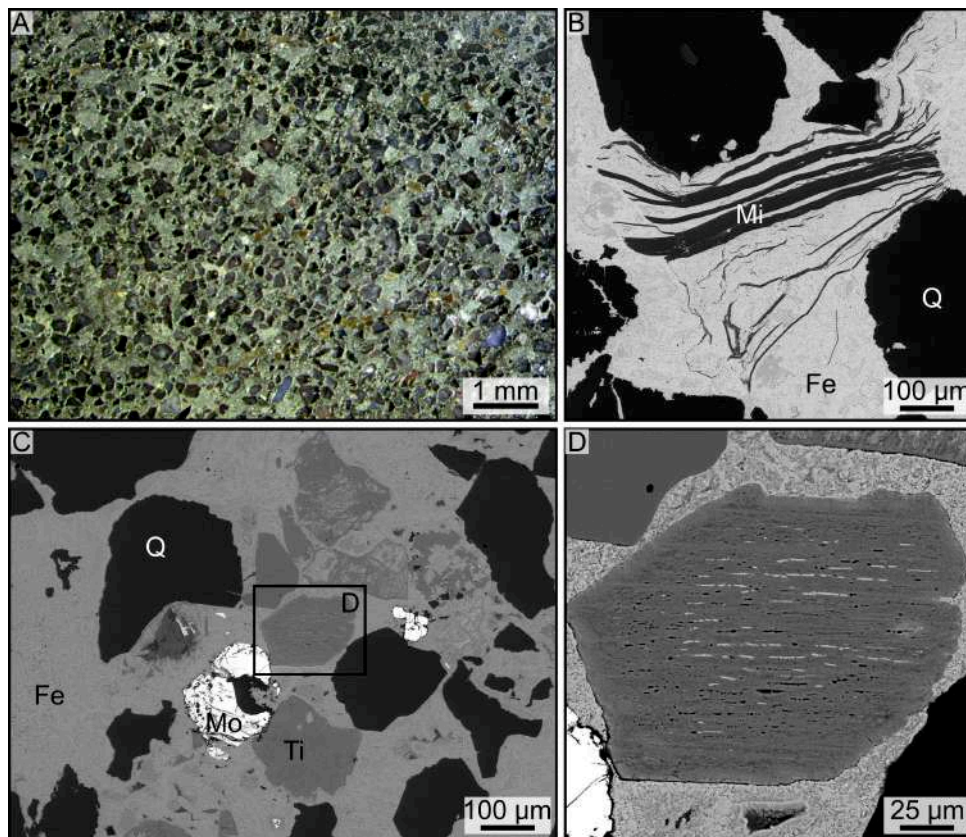


FIGURE V.8 – Pétrographie d'un échantillon de type grès altéritique (G2017-165); A : Cliché à la loupe binoculaire illustrant la très grande densité des quartz pris dans le ciment hématique; B à D : Images MEB en électrons rétro-diffusés illustrant l'altération des micas (Mi), quartz (Q), grains d'oxyde de titane (Ti) et de monazite-Ce (Mo).

Les grains de quartz, de tailles et formes variées, sont peu classés. De plus, un très grand nombre d'entre eux présentent des golfes de dissolution et des fissures, d'autres sont entièrement éclatés (Figure V.8. C). Ceci témoigne d'une roche ayant subi un déplacement mais ayant relativement peu évolué depuis sa formation. Ceci est par ailleurs confirmé par la présence de quelques éléments caractéristiques d'apports secondaires tels que micas fortement altérés, grains d'oxyde de titane altérés et grains éclatés de monazite.

Lors des observations MEB, nous avons pu constater que les grains d'oxyde de titane présentaient des états d'altération très variables, certains semblant entièrement remplacés par des phases d'oxyde de fer et d'autres ne présentant que quelques exsolutions et golfes de dissolution (Figures V.8. B et D).

Ces échantillons sont à rapprocher des « *ferricretes* » étudiés par [Milnes *et al.* \(1987\)](#) en Australie et Afrique australe. Pour ces auteurs, ces « *ferricretes* », historiquement reliés à des latérites et donc à des phénomènes pédogénétiques, proviennent du transport de nodules d'altération de formations ferrugineuses ou de minerais préexistants.

V. B. 3 Brèches

Les brèches correspondent aux échantillons présentant une structure ferrugineuse grenue cimentée par différentes phases riches en oxydes, carbonates, phosphates ou sulfates (Figure V.9).

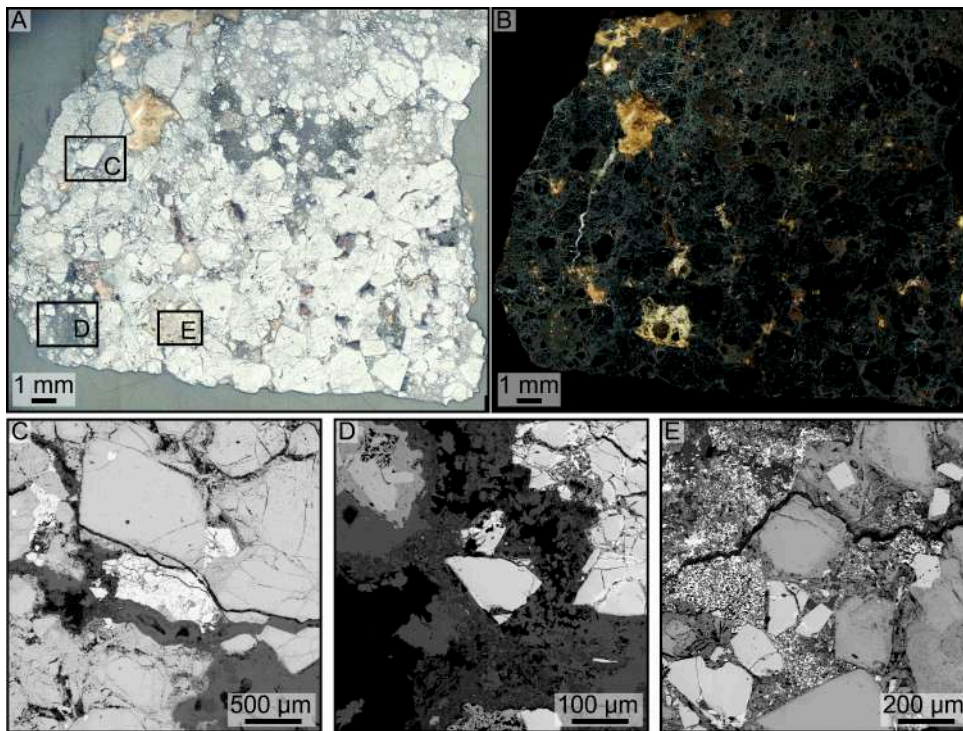


FIGURE V.9 – Pétrographie d'un échantillon de type brèche (G2017-019) ; A et B : Clichés au microscope digital ; C à E : Images MEB en électrons rétro-diffusés illustrant le caractère anguleux des grains ferrugineux (gris clair), les nombreuses inclusions de monazite-Ce (blanc), les phosphates (gris sombre) et les carbonates (noir).

Le faciès bréchiq ue se caractérise par des grains d'oxydes de fer micrométriques anguleux à très faible sphéricité orientés aléatoirement. Ces grains présentent à la fois des caractéristiques d'altérations chimiques (golfs de dissolution - Figures V.9.C et D) et d'altérations mécaniques (fractures - Figure V.9.C).

Les échantillons de brèches présentent une faible porosité, les grains ferrugineux étant cimentés par des phases de natures diverses. Parmi ces dernières, la plus courante est une phase calcitique d'aspect blanc-laiteux (Figures V.9.A-B). Au sein de ces phases de comblement, les échantillons bréchiq ues peuvent présenter de nombreux minéraux d'apport secondaire : grains anguleux micrométriques de phosphates de terres rares correspondant à des solutions solides de type monazite-Ce (Figure V.9.C) ou grains micrométriques anguleux à faible sphéricité de sulfates de baryum (Figure V.9.E). Il est à noter que les grains de phosphates de terres rares se retrouvent piégés au sein de grains d'oxydes de fer (Figure V.9.C). L'ensemble de ces caractéristiques nous a incité à considérer ces échantillons comme le pro-

duit d'altération de roches ferrugineuses grenues, par la suite re-cimentées. Les roches ainsi formées correspondent ainsi à des brèches au sein desquelles nous retrouvons une vaste diversité de minéraux.

V. B. 4 Marnes et argilites

Au sein du corpus géologique que nous avons pu constituer, deux localités, G2017-B01 et G2017-B04, ont livré des matières colorantes de type marne ou argilite. Nous avons décidé de regrouper ces échantillons ensemble, malgré leurs différences pétrographiques. En comparaison avec les autres familles d'échantillons, les marnes et argilites sont caractérisées par une forte abondance d'argile, de quartz et de calcite, ce qui permet de les identifier aisément. Les marnes présentent un mélange de calcite et d'argiles dans lequel sont dispersés des agglomérats d'oxydes de fer formant des structures cubiques partiellement comblées (Figure V.10). Ces structures très particulières soutiennent l'hypothèse d'une origine altérogène des oxydes de fer venant remplacer des minéraux pré-existants. La structure cubique de ces oxydes nous pousse à les considérer comme des héritages d'une magnétite oxydée. L'altération a conduit à la formation de phases ferrugineuses sans structure particulière qui sont mélangées avec le ciment argileux (Figure V.10.B).

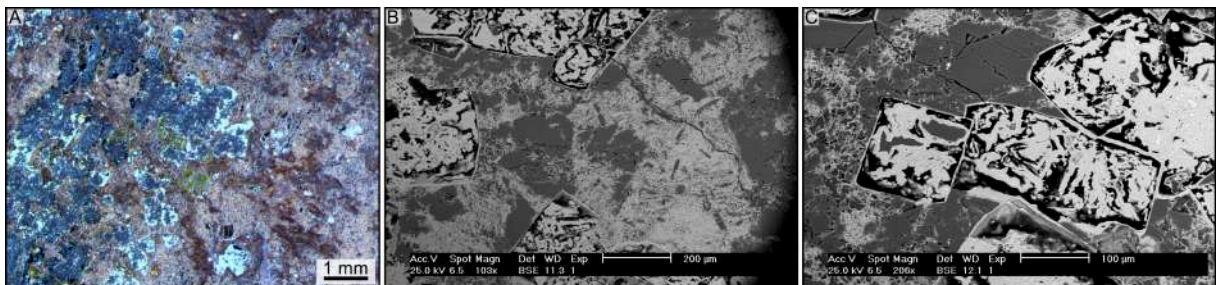


FIGURE V.10 – Pétrographie type des marnes (G2016-001) ; A : Observation à la loupe binoculaire de la matrice argileuse et des oxydes de fer ; B et C : Images MEB des marnes, illustrant les différentes phases constituant l'échantillon type des marnes.

Observées à la loupe binoculaire, les argilites présentent un litage important. Les lits sont essentiellement composés d'argiles contenant des grains de quartz micrométriques anguleux et orientés selon les litages. Au sein de ces différentes couches, nous retrouvons également une faible densité de grains d'oxydes de fer.

V. B. 5 Synthèse pétrographique

Les familles et sous-familles pétrographiques définies au sein de notre corpus géologique nous ont permis de différencier des groupes d'échantillons que nous avons regroupés à partir de nos observations macroscopiques (Tableau V.2). Ainsi, ces observations pétrographiques nous permettent d'identifier aisément les grès ferrugineux, ces derniers n'étant pas

toujours identifiables à l'œil nu sans réalisation de coupe de l'échantillon du fait de l'existence de patines de surface.

Tableau V.2 – Comparaison des groupes et sous-familles pétrographiques de matières colorantes définis par des critères macroscopiques.

Famille pétrographique	Sous famille pétrographique	Groupe macroscopique
Massif	Massif à exsolution seules	Oxyde de fer à forte aimantation
Massif	Massif à exsolution et treillage	Oxyde de fer à faible aimantation
	Massif macro-poreux	
	Massif bourgeonnants	
Grès	Massif à boxwork	Oxyde de fer à faible aimantation
Marnes et argilites	Marne	Marne
Marnes et argilites	Argilite	Argilite
Brèche		Brèche

Le tableau V.3 synthétise les présences de ces différents ensembles au sein des localités et zones orogènes échantillonnées. Nous constatons ainsi que les familles et sous-familles définies ne se retrouvent pas toutes dans les sites des différentes zones orogènes. Ainsi, les marnes et argilites de notre corpus géologique proviennent uniquement des localités du Brandberg (G2017-B01 et G2017-B04), cette région ayant également délivré des échantillons massifs macro-poreux.

Nous constatons par ailleurs que les sous-familles des échantillons massifs, hormis les échantillons massifs macro-poreux, se retrouvent en association sur différents sites échantillonnés. Nous n'avons toutefois pas regroupés ces différentes sous-familles. En effet, les échantillons massifs à aimantation correspondent à la seule sous-famille des échantillons massifs à exolutions seules. Nous avons donc préféré maintenir cette différenciation.

Par ailleurs, nous constatons également que les observations pétrographiques nous permettent de différencier les zones orogènes Koako (KZ) et sud Kaoko (SKZ-Karoo), toutes deux proches de Twyfelfontein. Dans le cas des autres zones, cela semble plus difficile et les considérations pétrographiques seront employées pour confirmer les possibles attributions réalisées à l'aide des autres analyses et apporter quelques considérations sur leur origine géologique.

Tableau V.3 – Synthèse par localité du nombre d'échantillons identifiés dans chaque famille et sous-famille définie lors des observations pétrographiques.

Source	Nombre d'échantillons observés	Zone orogène	Massif à exsolutions et treillage	Massif à exsolutions seules	Massif à figurés d'altération de type boxwork	Massif bourgeonnant	Massif macro-poreux	Grès lâche	Grès altéritique	Brèche	Marnes et argilites
G2017-A04	5	KZ							5		
G2017-A05	4	KZ			4						
G2017-A06	6	KZ						6			
G2017-B01	10	SKZ-Brandberg									10
G2017-B04	3	SKZ-Brandberg					2				1
G2017-E02	9	OML	3			6					
G2017-E08	8	OML		2	6						
G2017-E09	6	OML		3		3					
G2017-E11	7	OML	3	2				2			
G2017-E12	3	OML			3						
G2016-E01	8	OML	6		2						
G2016-E02	5	OML	5								
G2017-T03	4	SKZ-Karoo					4				
G2017-T06	3	SKZ-Karoo				3					
G2017-K01	3	nCZ								3	
G2017-K02	7	nCZ								7	
G2016-E04	2	nCZ			2						
G2017-K06	3	NZ			3						

Ces résultats sont donc prometteurs et permettent déjà de différencier les échantillons en fonction de leur zone d'origine. Toutefois, dans le cas d'étude de couches pigmentaires ou de résidus, cette approche n'est pas envisageable car les macro-structures ont été perdues lors de leur usage. De plus, pour les blocs archéologiques, cette approche ne peut être déployée que sur quelques échantillons représentatifs d'un plus large corpus. La représentativité de ces échantillons doit être évaluée à l'aide d'autres méthodes d'analyse.

V. C Analyses minéralogiques

Nous présentons, ici, les résultats des analyses minéralogiques réalisées de manière invasive sur poudre par DRX ou de manière non-invasive par l'observation d'inclusions traces particulières repérées au MEB-EDX.

V. C. 1 Analyses DRX sur poudre

Les analyses minéralogiques se sont essentiellement concentrées sur les analyses DRX sur poudre de 95 échantillons. Au cours de ces analyses, nous avons réalisé des traitements semi-quantitatifs et la recherche de phases spécifiques, ce qui nous a permis de discriminer les sources entre elles. Nous avons par la suite regroupé certaines des phases détectées au sein de familles minéralogiques plus larges telles que les oxydes de titane, les phyllosilicates, les tectosilicates, les inosilicates et les nesosubsilicates. Ceci nous a permis de réduire le nombre de phases minéralogiques détectées de 42 à 11. L'ensemble des résultats ainsi obtenu est synthétisé dans le tableau (Tableau V.4).

Pour l'ensemble des échantillons, le quartz, l'hématite, la goethite et dans une moindre mesure, la magnétite, sont les phases majeures détectées. L'abondance relative de ces 4 différentes phases nous permet d'ores et déjà de différencier des comportements à l'échelle des zones orogènes. Ainsi la zone nCZ présente des proportions d'hématite et de goethite plus importantes que la zone SKZ-Brandberg, pour sa part plus riche en quartz et en phyllosilicates (type kaolinite - Tableau V.4).

En outre, la grande abondance de ces phases minéralogiques dans nos échantillons limite fortement la détection des autres phases minéralogiques (Figure V.11), tout comme dans l'étude menée par Laure [Dayet et al. \(2015\)](#). Nos analyses ont toutefois permis d'identifier d'autres phases minéralogiques et de fournir ainsi des critères de différenciation des zones orogènes et des sources au sein de ces dernières.

Au sein de la zone orogène KZ, les teneurs des trois phases majeures, hématite, goethite et quartz nous permettent de différencier les sites entre eux. Ceci est confirmé par les phases minéralogiques mineures que sont les oxydes de titane (type rutile et anatase), les carbonates (type calcite) et les phyllosilicates (type coesite). Cette différenciation est plus ardue

Tableau V.4 – Synthèse par localité du nombre d'échantillons analysés, des phases détectées et leur abondance relative mesurées par DRX sur poudre sur un total de 95 échantillons; 1 : phase détectée mais abondance relative inférieure à 5 %; 2 : abondance relative entre 5 % et 10 %; 3 : abondance relative entre 10 % et 30 %; 4 : abondance relative > 30%.

Source	Nombre d'échantillons analysés	Zone orogène	Quartz	Hématite	Goethite	Magnétite	Autres oxydes de fer	Carbonates	Oxydes de titane	Phyllosilicates	Tectosilicates	Inosilicates	Nesosubsilicates
G2017-A04	3	KZ	4	3	1				1				
G2017-A05	5	KZ	3	4	3			1					
G2017-A06	8	KZ	4	4	1			1		2			
G2017-B01	17	SKZ-Brandberg	4	1	1		1	1	1	3	1	2	
G2017-B04	3	SKZ-Brandberg	4	4	2					2			
G2017-E02	7	OML	3	3	4				1				
G2017-E08	3	OML	3	3	4	2							
G2017-E09	2	OML	4	3		3							
G2017-E11	6	OML	3	4	3	1		1	1		1	1	
G2017-E12	4	OML	3	3	3	4		1	3				
G2016-E01	8	OML	2	4	4	1			3				
G2016-E02	5	OML	2	4	2	2			3				
G2017-T03	4	SKZ-Karoo	3	3	1				2				
G2017-T06	5	SKZ-Karoo	1	4	3			2					
G2017-K01	3	nCZ		4	4	2		3					
G2017-K02	10	nCZ	1	4	3	3		1					1
G2016-E04	2	nCZ	1	3	4					4			

pour la zone OML qui présente de nombreuses similitudes avec la zone nCZ.

Ainsi, nos analyses minéralogiques nous permettent de différencier certains sites entre eux. Elles s'avèrent toutefois moins performantes que les analyses pétrographiques, bien que tout aussi invasives. Elles seront donc employées comme compléments à ces dernières.

V. C. 2 Identification des minéraux traces par MEB-EDXS

Les analyses sur poudre ne nous ont permis d'identifier que les phases minéralogiques majeures (phases minérales dont les teneurs sont supérieures à 5%). Les analyses sur poudre ne nous ont par ailleurs pas permis de repérer des minéraux traces, susceptibles de constituer des marqueurs de provenance forts pour chaque zone orogène considérée.

Au cours des analyses élémentaires menées en parallèle sur l'ensemble du corpus d'étude, nous avons par contre détecté sur des résidus de matières colorantes des traces de métaux lourds tels que le bismuth (Bi) ou le plomb (Pb) (cf chapitre VI). Ceci nous a poussés à chercher des minéraux traces en MEB-EDS pouvant servir de marqueurs de provenance, en privilégiant les minéraux lourds.

Pour ces analyses, nous avons laissé de côté les argilites et marnes et nous sommes concen-

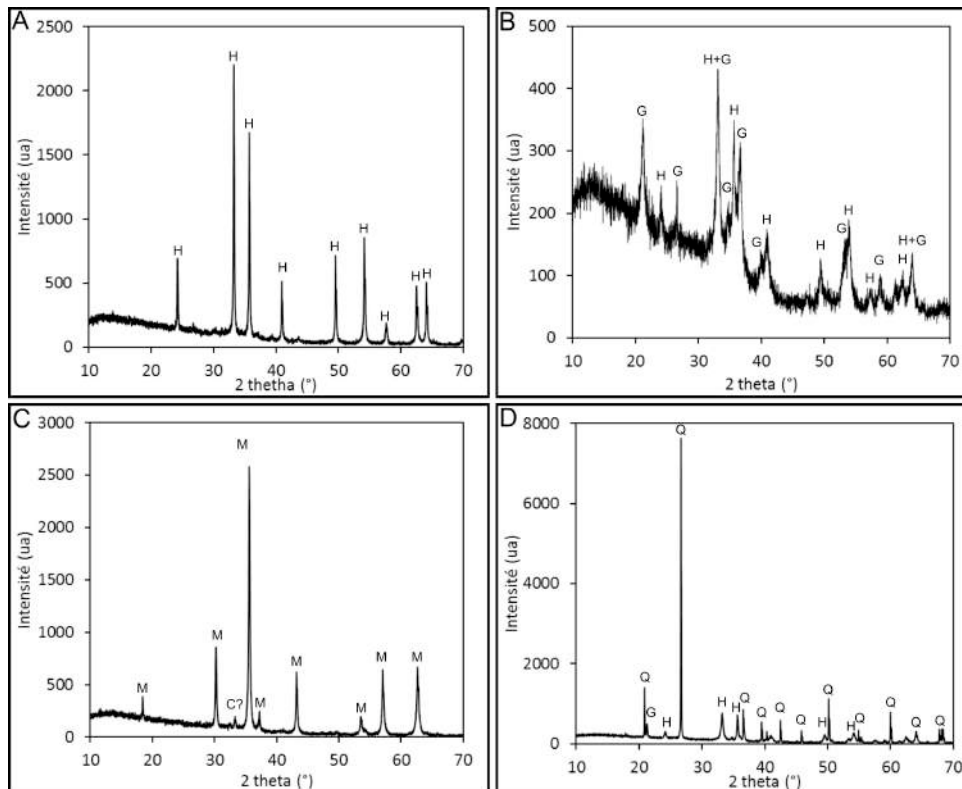


FIGURE V.11 – Diffractogrammes de poudres de quatre échantillons de minéralogies différentes; A : Échantillon N17E11E08; B : Échantillon N17E02E09 à grains grossiers; C : Échantillon N17E12E06; D : Échantillon N17A05E01; Abréviations : H : Hématite; Q : Quartz; M : Magnétite; C? : Calcite possible; G : goethite.

trés sur les autres familles pétrographiques que les analyses sur poudre ne permettaient pas de distinguer aisément. Ces analyses ont été menées sur 10 échantillons, jugés représentatifs de 10 localités différentes. Nous présentons une brève synthèse de nos observations, avant de présenter les limites d'une telle approche.

a) Minéraux traces identifiés

Les minéraux traces ayant été repérés et analysés au cours des observations MEB-EDXS qui fournissent des données élémentaires à partir desquelles nous avons proposé des identifications minéralogiques. Ces identifications sont à utiliser avec prudence car elles sont basées uniquement sur l'analyse de la composition et elles ne permettent pas la détection de certains éléments chimiques, notamment le carbone (C) et le béryllium (Be) (Pouchou, 2012a). Nous nous proposons donc de présenter succinctement les minéraux traces les plus importants qui n'avaient pas été détectés lors des analyses en DRX sur poudre. Afin de confirmer et préciser la nature de ces minéraux, il serait intéressant dans le futur de réaliser des analyses Raman ou MET pour s'assurer de la nature minéralogique déduite de la composition élémentaire.

Nous avons fait le choix de présenter les inclusions ayant été repérées au moins deux fois

sur un même échantillon. En effet, une observation unique sur l'ensemble d'une surface de l'échantillon ne permet pas d'estimer si l'inclusion en question est relativement abondante ou extrêmement rare auquel cas elle ne pourrait alors être employée comme un bon marqueur de provenance.

Phosphates de terres rares Les échantillons géologiques observés ont permis de mettre en évidence la présence de nombreuses inclusions de solutions solides de phosphates de terres rares de la famille des monazites (Figure V.12- Eremin *et al.*, 2019 ; Gysi *et al.*, 2018). Nos analyses MEB-EDXS, menées en collaboration avec Sylvain Pont, nous ont permis de déterminer que la composition élémentaire de ces inclusions pourrait correspondre à des monazites dominées par le pôle monazite-(Ce) ($\text{Ce}(\text{PO}_4)$), mais présentant des contributions des pôles monazite-(La) ($\text{La}(\text{PO}_4)$), monazite-(Nd) ($\text{Nd}(\text{PO}_4)$) et monazite-(Sm) ($\text{Sm}(\text{PO}_4)$), en association avec de l'uranium (U) et du thorium (Th).

Nous avons observé ces solutions solides dans trois échantillons géologiques issus des zones

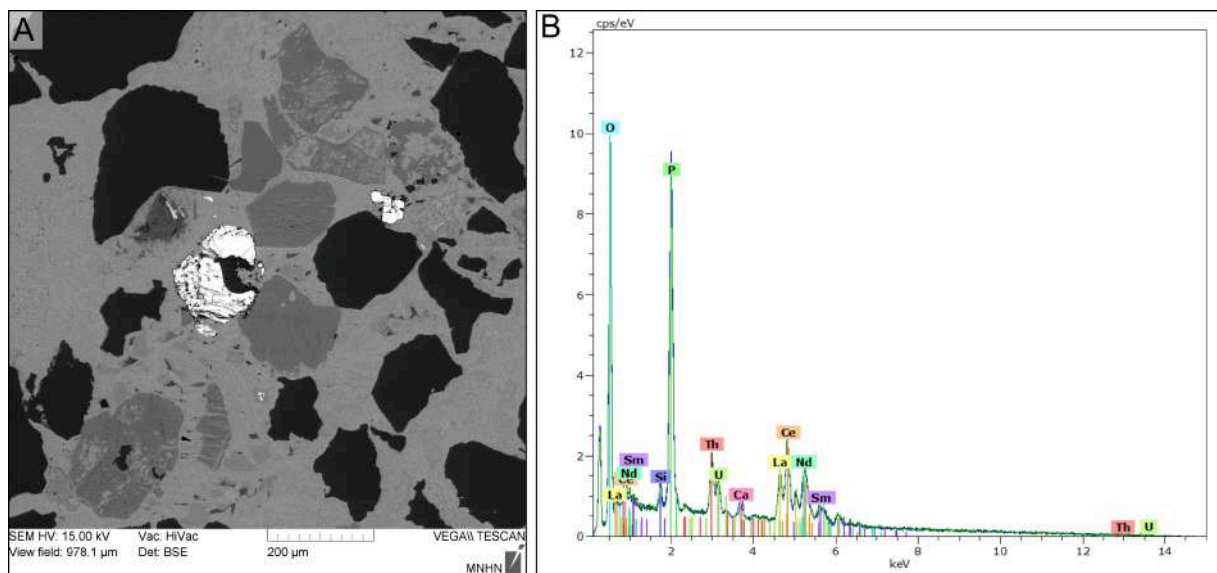


FIGURE V.12 – Monazite; A : Cliché MEB de l'échantillon G2017-164 (zone KZ), présentant des grains anguleux et arrondis de solutions solides de monazite (en blanc), de quartz (en noir) dans une matrice ferrugineuse (en gris); B : Spectre EDXS du grain central, caractéristique d'une solution solide de monazite-Ce dominant.

orogènes des complexes ignés de Kalkfled (nCZ), de la faille d'Omaruru (OML) et du Kaoko (KZ). Leur association avec des oxydes de fer n'est donc pas restreinte à une seule zone orogène. Ceci est confirmé par la littérature qui répertorie de telles solutions solides dans l'ensemble des zones que nous étudions, même celles du Sud Kaoko au Brandberg (SKZ) et dans le plateau Nord (NZ - Dunn, 1991 ; von Bezing *et al.*, 2008 ; Wall *et al.*, 2008). Les auteurs semblent s'accorder sur une origine hydrothermale de ces phosphates de terres rares, souvent signalés en association avec d'autres phosphates de terres rares tels que le xénotime-(Y) ($\text{Y}(\text{PO}_4)$), que nous n'avons pas observé sur nos échantillons géologiques.

Ainsi, la présence de ces minéraux dans les différentes zones orogènes considérées ne permet pas de les considérer comme de bons marqueurs de provenance. Ils n'ont donc pas été exploités pour la recherche de la provenance des matières colorantes de Leopard Cave.

Sulfates de baryum et de strontium Nous avons identifié des sulfates de baryum et de strontium ((Ba,Sr)SO₄) sur les deux échantillons provenant de la zone Kaoko (KZ) et sur un des échantillons issus de la zone de l'alignement d'Omaruru (OML - Figure V.13). Cette association pourrait correspondre à une solution solide de sulfate de baryum (barytine - BaSO₄) et de sulfate de strontium (célestine - SrSO₄).

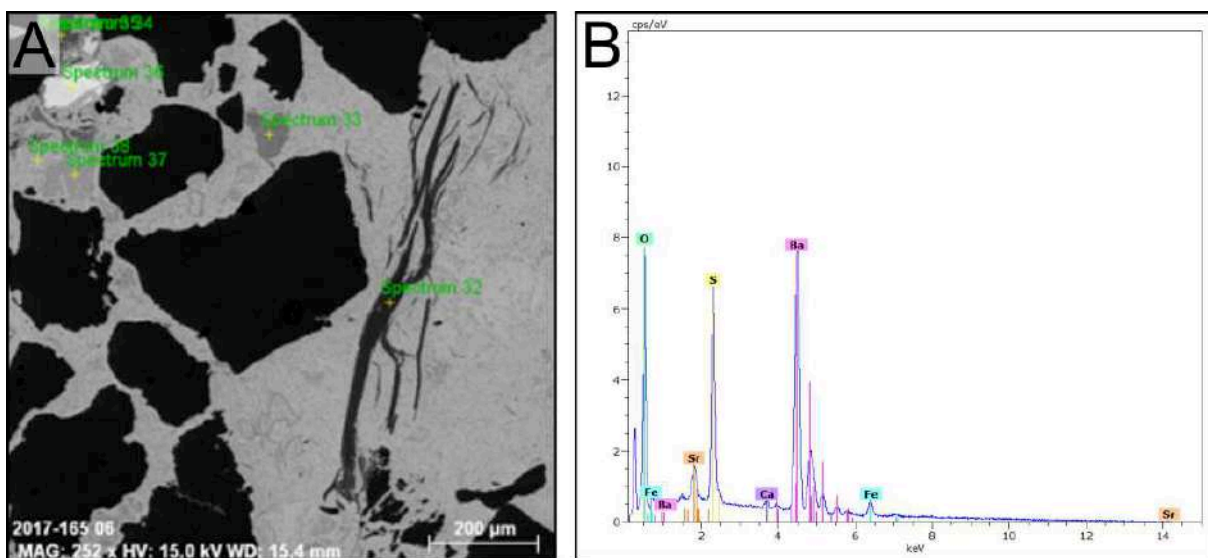


FIGURE V.13 – Identification d'inclusions de barytine ; A : Cliché MEB de l'échantillon G2017-164 (zone KZ), présentant un grain anguleux de solutions solides de célestine-barytine (en blanc), de quartz (en noir) dans une matrice ferrugineuse (en gris) ; B : Spectre EDXS du grain de célestine-barytine.

Ces deux minéraux sont relativement courants en Namibie (Criddle *et al.*, 1990 ; Kurszlaukis *et al.*, 1998 ; Siegfried, 1990). Ils sont souvent retrouvés associés à des phases minéralogiques plus communes, telles que la fluorite, la calcite ou l'hématite. L'origine de ces minéraux de barytine-célestine est le plus souvent attribuée à de l'hydrothermalisme. Cependant, la grande mobilité de ces cristaux permet une formation d'origine pédogénétique et l'émergence de nombreuses générations de baryte.

L'identification de baryte présentant des faciès néogènes sur certains échantillons archéologiques, nous a incités à ne pas considérer ce minéral comme un marqueur de provenance fiable (cf chapitre VI).

Sulfure de zinc Sur l'échantillon G2017-247, issu de la zone de l'alignement d'Omaruru, nous avons identifié des inclusions de sulfure de zinc (Figure V.14). Le spectre EDXS de ces inclusions, présentes en nombre dans l'échantillon G2017-247, nous pousse à les identifier

comme des inclusions de spharélite (ZnS), un sulfure de zinc dimorphe de la würtzite un sulfure de zinc-fer.

Bien que la spharélite ne semble pas avoir été identifiée à ce jour en Namibie, la würtzite l'a été dans la région nord de la Namibie centrale (NZ), mais bien au-delà de la zone que nous avons considérée dans notre étude (Ettler *et al.*, 2009).

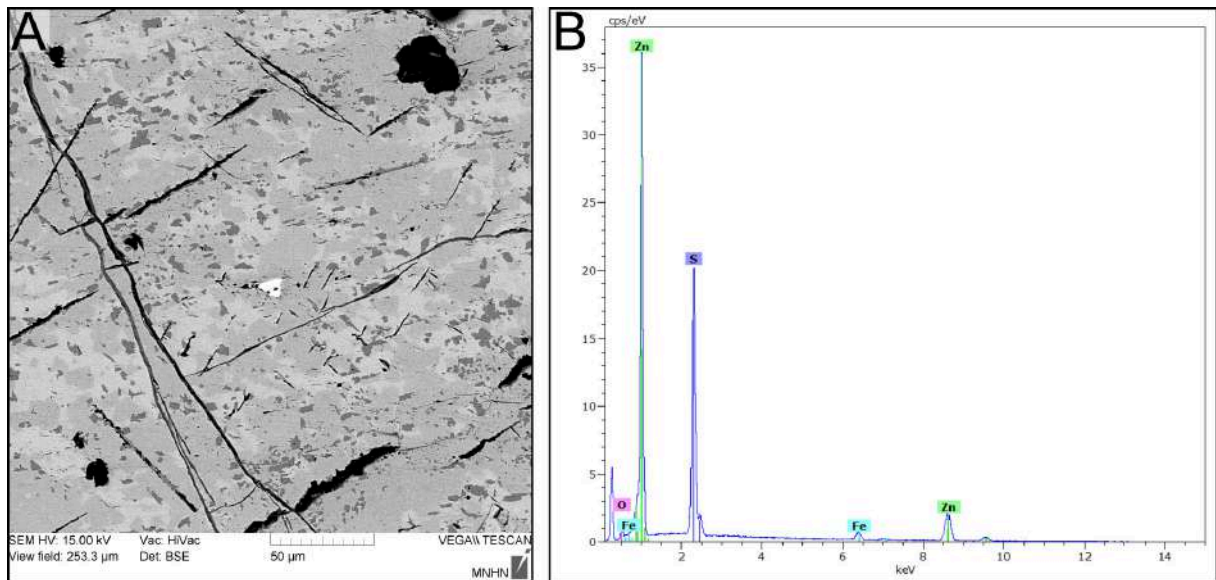


FIGURE V.14 – Spharélite; A : Cliché MEB de l'échantillon G2017-247 (zone OML), présentant un grain anguleux de spharélite (en blanc) dans une matrice ferrugineuse (en gris) piégeant également des grains de spinelle (gris foncé) et de quartz (noir); B : Spectre EDXS du grain de spharélite.

La faible abondance de ce minéral trace dans la région de la Namibie Centrale, ainsi que son abondance dans l'échantillon dans lequel nous l'avons identifié, en fait un bon marqueur potentiel de provenance.

b) Limites de l'utilisation des minéraux traces comme marqueurs de provenance

L'utilisation des minéraux traces comme marqueurs de provenance présente de nombreuses limites. La représentativité des observations est limitée par deux aspects dans le cas de notre étude : la représentativité des échantillons et la représentativité des plans d'observation.

Représentativité des échantillons Dans notre étude, seuls 10 échantillons géologiques ont pu être observés au MEB-EDXS dans les conditions permettant la recherche de minéraux traces utilisables comme marqueurs de provenance. Ce nombre est faible, car nous avons privilégié les échantillons archéologiques. Il nous empêche de définir des critères de provenance exploitables dans le cas de notre étude. En effet, bien que nous ayons étudié plusieurs échantillons par zone orogène, nous n'avons qu'un seul échantillon par site échantillonné.

La présence ou absence des inclusions identifiées comme marqueurs potentiels de provenance doit donc être confirmée au sein d'autres échantillons avant de pouvoir être utilisée en tant que tel.

Représentativité des plans d'observation Au-delà de la faible représentativité des 10 échantillons analysés par rapport à la zone d'étude, il convient également de tenir compte de la limite rencontrée par la méthode MEB-EDXS pour détecter et identifier les minéraux traces. Cette technique ne permet l'observation que de quelques plans de l'échantillon. Dans notre étude, nous avons observé des blocs polis d'échantillon géologique. Il s'agit donc de plans aléatoires au sein de l'échantillon et il n'est pas garanti de pouvoir observer des inclusions traces utilisables comme marqueurs de provenance sur ces plans.

Dans le cas de nos échantillons, il semble que nous ayons une faible abondance d'inclusions traces, ce qui se traduit par un très faible nombre d'inclusions identifiées comme potentiels marqueurs de provenance. Afin de pallier cette limite, il est nécessaire d'augmenter le nombre d'échantillons observés au sein d'un même site, afin d'augmenter la représentativité des observations.

Conclusion Les faibles représentativités de nos analyses dans l'identification de nos échantillons nous ont poussés à ne pas constituer de critères de provenance à partir des minéraux traces. Comme nous le verrons, dans le chapitre VI, les observations des minéraux traces nous ont toutefois permis de connecter certains échantillons archéologiques entre eux. Il s'agit donc d'une piste envisageable dans le cas des études non-invasives, mais nécessitant également de s'assurer de l'absence de contamination minéralogique pour les échantillons archéologiques.

V. D Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont constitué le principal type d'analyse de notre travail. Bien que nous ayons considéré dans un premier temps les données élémentaires élément par élément, nous ne présentons, ici, que les analyses statistiques multivariées. Nous avons employé pour cela les logarithmes des données brutes, étape de pseudo-normalisation qui offre un meilleur potentiel de discrimination de nos données sur notre corpus que les normalisations log-ratio fer (cf chapitre IV - [Baxter *et al.*, 2006, 2005](#) ; [Beardah *et al.*, 2003](#)).

Pour les analyses statistiques multivariées réalisées sur les données mesurées par la spectrométrie à fluorescence de rayons X ou par la PIXE, nous avons uniquement exploité les éléments chimiques fiables, c'est-à-dire ceux pour lesquels les quantifications sont rarement en limites de détection aussi bien en PIXE qu'en XRF. Ceci nous a permis d'exploiter 13 éléments chimiques : Ca, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sr, Ti, Y, Zn et Zr.

a) Spectrométrie à fluorescence de rayons X

À l'aide de la procédure semi-quantitative que nous avons mise en place (cf chapitre IV), nous avons pu analyser et traiter les spectres d'échantillons provenant des cinq zones suivantes : l'alignement d'Omaruru (OML), la région centrale-nord (nCZ), la zone nord (NZ), la région sud du Kaoko proche du Brandberg (SKZ-Brandberg) et la région du Kaoko (KZ - Figure V.15). Nous n'avons pas inclus à cette étude la zone SKZ-Karoo, faute de temps.

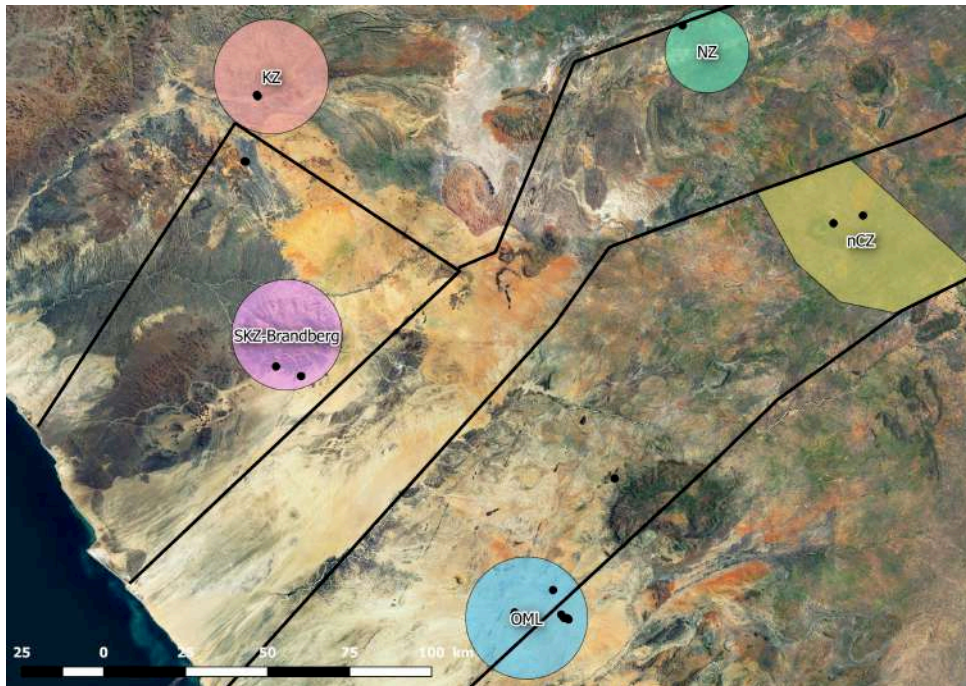


FIGURE V.15 – Localisation des 5 zones considérées au cours des analyses XRF : l'alignement d'Omaruru (OML), la zone centrale nord (nCZ), la zone nord (NZ), la zone Kaoko (KZ), la zone Kaoko sud (SKZ-Brandberg).

Le but de nos analyses XRF étant d'appréhender la représentativité de nos échantillons, il semblait intéressant de pouvoir discriminer les zones orogènes pour pouvoir estimer de manière grossière la provenance des échantillons archéologiques. Nous avons pour cela réalisé une analyse discriminante linéaire (ADL) sur les logarithmes des teneurs brutes de chaque mesure afin de tenter de discriminer les zones orogènes d'origine de nos échantillons (Figure V.16).

Nous constatons que les zones sont inégalement discriminées sur les plans de projection de notre ADL. Ainsi, si la zone nCZ se différencie bien des autres zones sur l'axe DS1, il est plus difficile de distinguer les autres zones, à l'aide des différents plans de projection. Toutefois, nous pouvons noter que la zone SKZ-Brandberg présente deux pôles, un correspondant à des échantillons riches en fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$), présentant tous une structure macro-poreuse (cf partie V. B), et un à des échantillons moins riches en fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 30\%$). C'est ce dernier

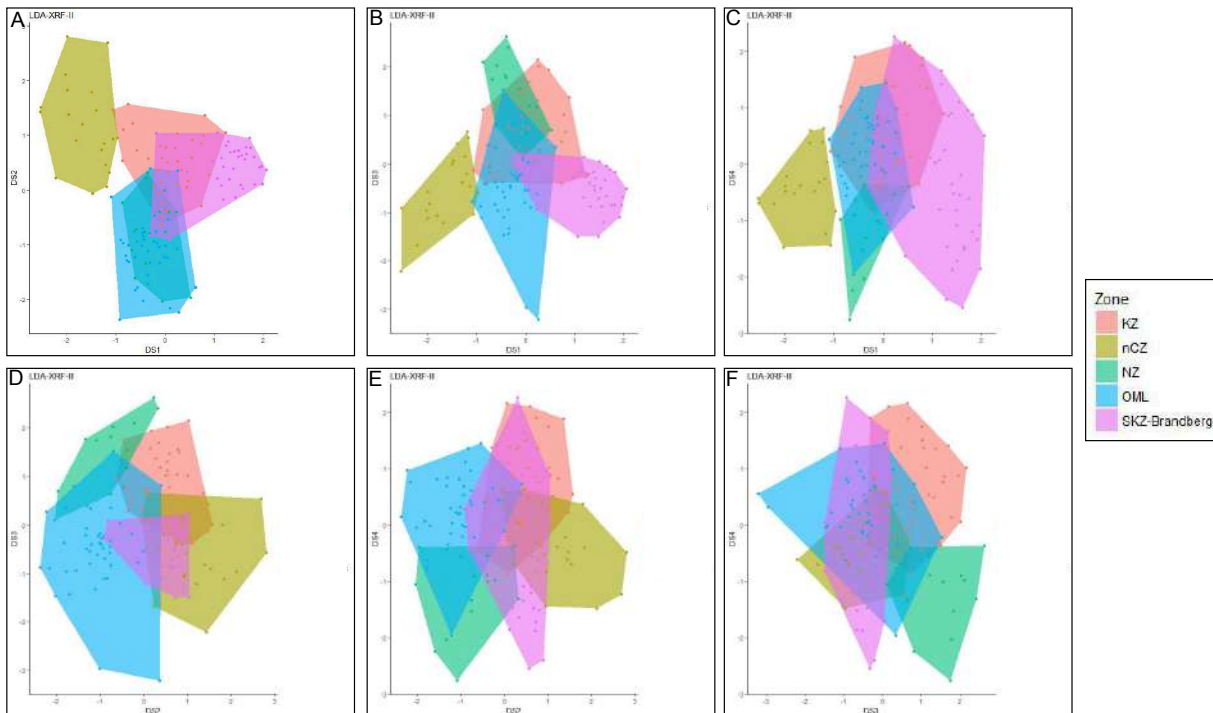


FIGURE V.16 – Projection des résultats des analyses discriminantes linéaires des teneurs élémentaires mesurées par XRF pour les cinq zones orogènes (OML, KZ, nCZ, SKZ-Brandberg, NZ). A : Plan (DS1, DS2) ; B : Plan (DS1, DS3) ; C : Plan (DS1, DS4) ; D : Plan (DS2, DS3) ; E : Plan (DS2, DS4) ; F : Plan (DS3, DS4).

pôle qui se distingue nettement des autres zones orogènes sur l'axe DS1.

Afin de pouvoir prendre en compte l'ensemble des contributions et estimer la possibilité de distinguer les différentes zones à l'aide des analyses pXRF, nous avons ensuite réalisé des classifications hiérarchiques ascendante et descendante à l'aide des valeurs des projections réalisées par ADL (Figure V.17). Nous constatons que classification hiérarchique ascendante (hclust) et classification hiérarchique descendante (diana) aboutissent à des classements différents de nos données XRF.

Ainsi, dans la classification hiérarchique ascendante, seules trois zones orogènes peuvent être distinguées : nCZ, SKZ-Brandberg et OML (Figure V.17). L'existence d'un groupe hétérogène mêlant des analyses réalisées sur des échantillons de la zone OML, KZ et NZ tend à souligner la relative proximité de ces échantillons d'un point de vue chimique. Les zones KZ et NZ se distinguent mal et forment des groupes hétérogènes quant à l'origine des échantillons qui les composent. De plus, certaines analyses conduisent à affecter certains échantillons de ces des trois zones à une zone qui ne correspond pas à leur zone d'origine.

Nous constatons que les cinq zones sont mieux différenciées dans la classification hiérarchique descendante. En effet, nous distinguons dans celle-ci cinq groupes distincts correspondant grossièrement aux cinq zones orogènes d'origine des échantillons analysés. Naturellement, quelques échantillons sont affectés à des zones différentes de celles de leur zone

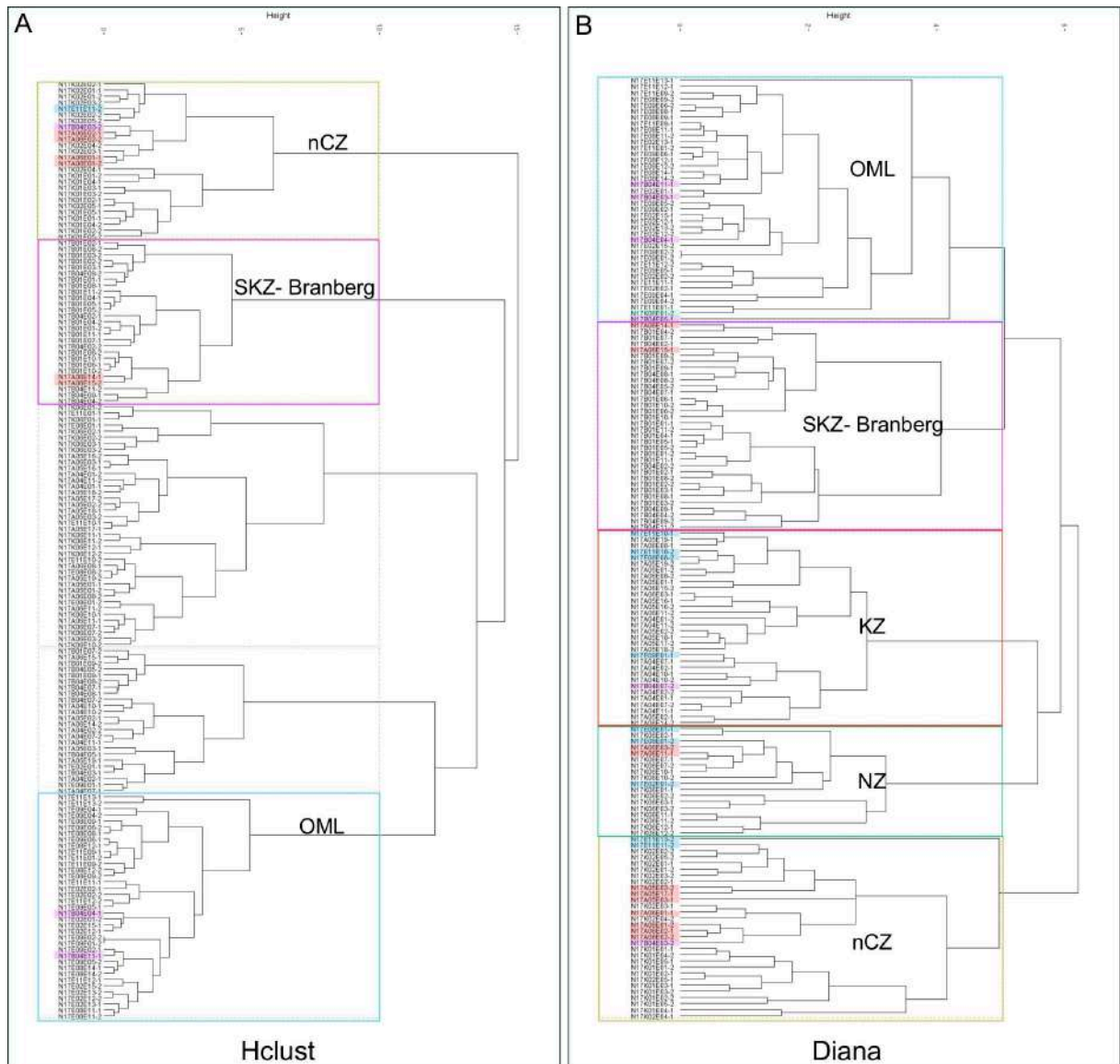


FIGURE V.17 – Classifications hiérarchiques des données projetées par ADL; A : Classification hiérarchique ascendante; B : Classification hiérarchique descendante. Les mesures des échantillons pouvant mener à des erreurs d’attribution sont figurées en couleur.

d’origine, mais nous notons que seules 25 analyses sur 154 (soit 16 % des analyses) sont ainsi mal attribuées. Si nous considérons les deux analyses effectuées sur chaque échantillon, il nous est possible de réduire ce nombre d’erreur d’attribution. Le taux de mauvaise attribution d’échantillons tombe alors à 8 % (6 échantillons mal attribués : E11E10, E08E01, A05E03, A06E01, A06E02, B04E11). Ceci nous paraît raisonnable pour des données semi-quantitatives obtenues par pXRF, en réalisant une ADL sur l’ensemble des zones. En réduisant le nombre de zones, il est possible de mieux différencier les zones orogènes qui semblent ici les plus semblables : NZ, OML et KZ (Figure V.18).

La projection des individus sur le plan (DS1,DS2) de l’ADL réalisée sur les trois zones met en avant trois pôles proches mais pas entièrement distincts. Nos analyses statistiques sur les données élémentaires mesurées par pXRF ne permettent pas de bien discriminer les trois

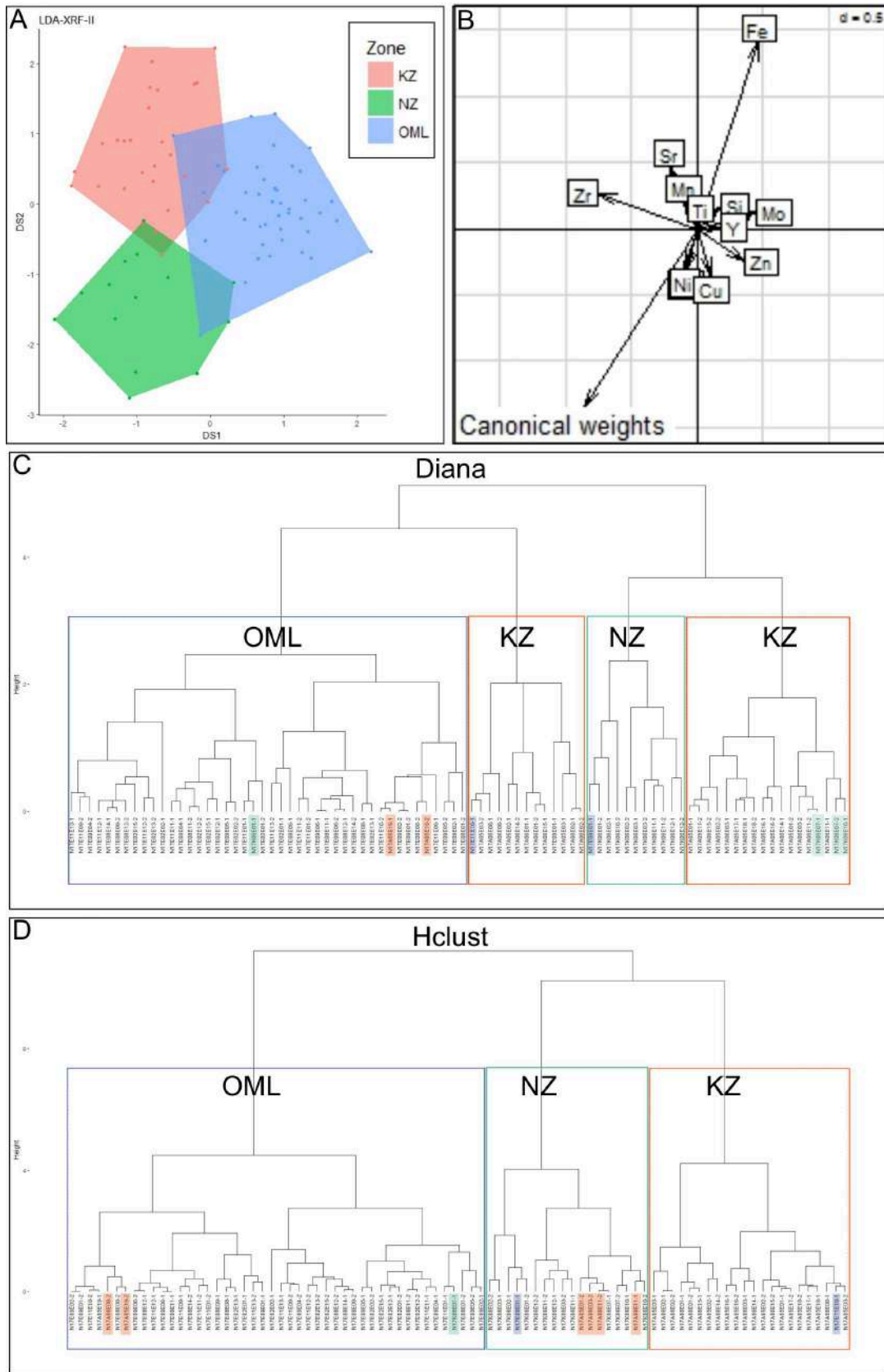


FIGURE V.18 – Discrimination des trois zones orogènes NZ, KZ et OML; A : Projection des individus sur le plan (DS1 , DS2); B : Projection des variables sur le plan (DS1, DS2); C et D : Classifications hiérarchiques descendante (C) et ascendante (D).

zones NZ, KZ et OML. Toutefois, au regard des deux classifications hiérarchiques réalisées (diana et hclust), nous constatons qu'il est possible de distinguer des groupes correspondant aux diverses zones orogènes, avec un faible taux d'erreur dans le classement des analyses par zone d'origine des échantillons (9 % d'erreur pour diana, 10 % d'erreur pour hclust). Ceci nous semble convenable pour orienter nos recherches de provenance des matières colorantes de Leopard Cave. Au vu du faible nombre d'analyses effectuées par échantillon, ces analyses ne peuvent toutefois être considérées comme représentatives de nos échantillons. Elles ne constituent ainsi que de premiers indices que nous devons par la suite valider à l'aide des autres techniques d'analyses.

Bien que nous ayons démontré qu'il était possible de comparer les données semi-quantitatives pXRF avec les données quantitatives PIXE et ICP, nous avons fait le choix de ne pas le faire et de nous concentrer sur la comparaison des données PIXE et ICP, ces deux méthodes étant plus précises et plus sensibles que la pXRF. Afin de réaliser cette comparaison, nous commençons par les analyses ICP qui nous ont permis de définir les signatures chimiques de notre corpus géologique et d'étudier les variabilités inter- et intra-zones.

b) Spectrométrie à plasma induit (ICP)

Pour les analyses ICP que nous avons effectuées, nous avons considéré l'ensemble des localités échantillonnées dans les six zones orogènes définies dans notre travail (Figure V.1). Par un couplage des mesures obtenues par ICP-OES et ICP-MS, nous nous sommes attachés à analyser les variabilités intra-zone pouvant nous permettre de distinguer les différentes localités échantillonnées à l'aide non seulement des éléments majeurs et mineurs mais également des terres rares.

Discrimination des zones orogènes Afin de discriminer les zones orogènes à l'aide des données élémentaires obtenues par ICP, nous avons, tout d'abord, vérifié la possibilité d'une telle différenciation à l'aide de deux jeux d'éléments chimiques :

- d'une part les 13 éléments chimiques bien quantifiés par les autres méthodes analytiques : Ca, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sr, Ti, Y, Zn et Zr;
- d'autre part les 21 éléments chimiques suivants dont certains ne sont quantifiables que par ICP : Al, As, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, P, Rb, Si, S, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, Zr.

De même que pour la spectrométrie à fluorescence par rayons X, nous avons couplé ADL et classifications hiérarchiques pour évaluer la possibilité de discriminer nos différentes zones.

Premier jeu de variables (A) comptant 13 éléments chimiques

Le jeu de variables A correspond aux teneurs mesurées par ICP des éléments que nous avons pu quantifier en pXRF pour discriminer les zones orogènes que nous avons considérées. Les

analyses ICP étant plus précises et incluant une zone supplémentaire (SKZ-Karoo), l'emploi de ce jeu de variables nous a permis d'estimer sa pertinence dans le cadre de notre étude. Au regard de l'ADL et de la classification hiérarchique descendante obtenues, nous constatons que la discrimination des six zones considérées est correcte même s'il existe des recouvrements entre certaines zones orogènes sur le plan (DS1, DS2) - (Figure V.19). Pour l'ensemble des autres plans de projection, la discrimination des différentes zones orogènes est moins nette, elles ne seront donc pas présentées ici.

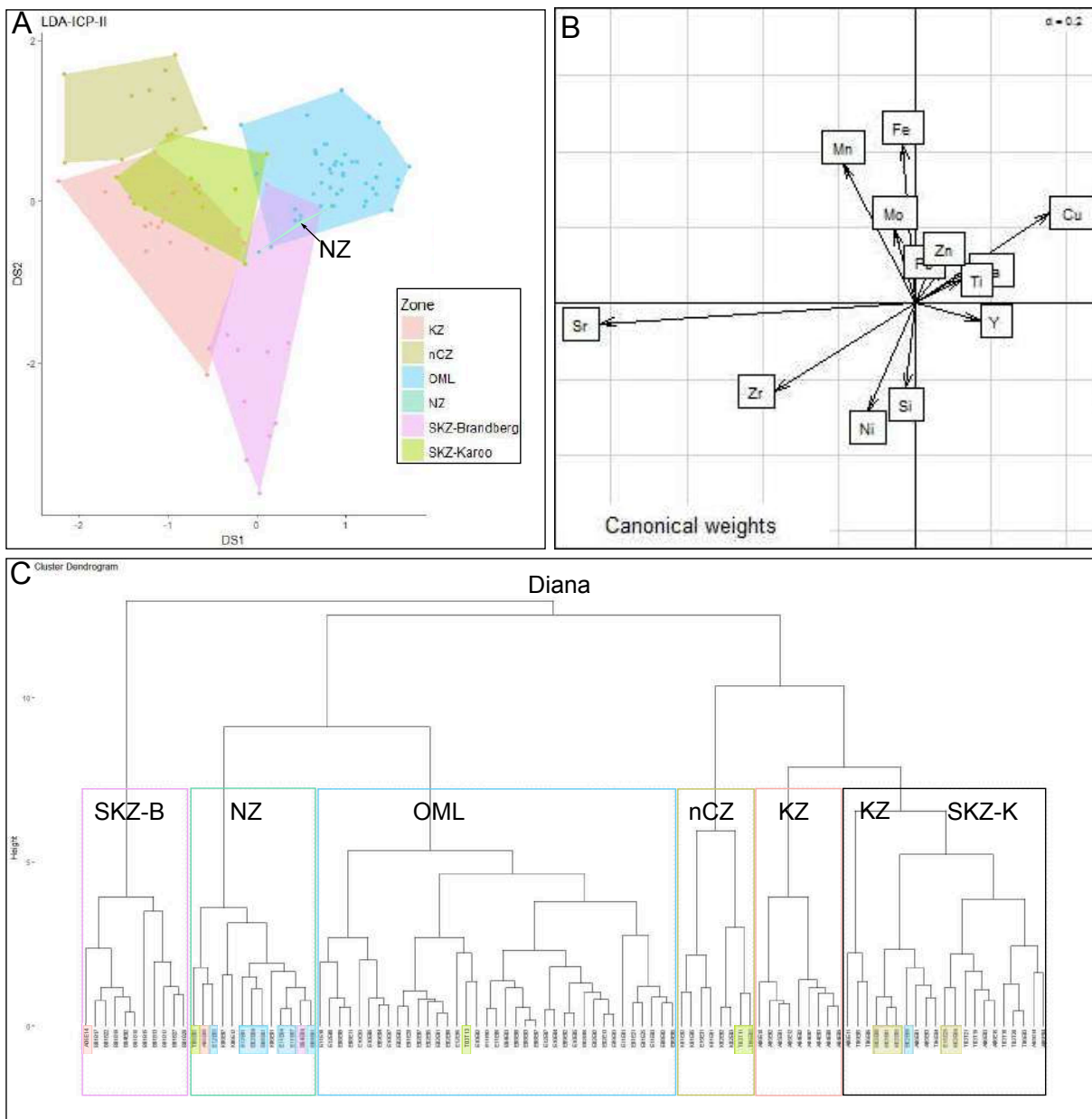


FIGURE V.19 – Discrimination des six zones orogènes analysées par ICP à l'aide du jeu de variables A. A : Projection des individus sur le plan (DS1 , DS2); B : Projection des variables sur le plan (DS1, DS2); C : Classifications hiérarchiques descendante.

En effet, comme nous pouvons le voir sur le plan (DS1,DS2) , expliquant 50 % de la variabilité

de nos données (Figure V.19.B), ces dernières sont peu différenciées les unes des autres, bien que des pôles correspondant aux différentes zones soient identifiables, ces dernières sont peu différenciées les unes des autres.

La classification hiérarchique descendante (diana), réalisée sur les cinq axes de l'ADL, renforce ces observations et vient confirmer la faible discrimination des six zones à l'aide de ce jeu de variables. Bien que six groupes soient identifiables dans cette classification, un de ces groupes correspond aussi bien à des échantillons de la zone Kaoko (KZ) qu'à des échantillons de la zone Kaoko sud -Karoo (SKZ-K). Nous constatons également que 20 échantillons sont alors mal attribués, soit un taux d'erreur de 20 % sur le seul jeu d'apprentissage de discrimination des zones orogènes. Ceci représente un fort taux d'erreur qui ne peut convenir pour une recherche de provenance. Cette conclusion semble ainsi être en désaccord par rapport aux conclusions établies à l'aide des données XRF. Toutefois, nous avons ici introduit une nouvelle zone, la zone SKZ-Karoo. Cette dernière se distingue peu de la zone KZ par l'ADL réalisée sur ce jeu de données et l'ensemble des six zones considérées. Deux possibilités s'offrent donc à nous : soit considérer moins de zones, soit utiliser un autre jeu de variables d'éléments chimiques. Les deux approches sont ici envisageables. En effet, nous pouvons employer les données macroscopiques et pétrographiques pour réduire le nombre de zones considérées et ainsi les différencier. Lorsque nous comparerons les données élémentaires acquises à l'aide des différentes méthodes élémentaires, nous privilégierons cette méthode en restreignant les zones considérées et en conservant ce jeu de variables.

Toutefois, nous favorisons, dans cette partie, la possibilité de discriminer les différentes zones à partir des seules données élémentaires.

Second jeu de variables (B) avec 21 éléments chimiques

Ce second jeu de variables nous permet de discriminer mieux nos différentes zones orogènes (Figure V.20). Nous constatons, en effet, sur le seul plan de projection (DS1, DS2) que les 6 zones orogènes se différencient correctement avec quelques recouvrements pour les zones NZ, SKZ-Brandberg, SKZ-Karoo et KZ, mais qui restent faibles. Ainsi, à partir de cette seule projection, il est déjà possible de définir des pôles correspondant aux différentes zones orogènes considérées. Nous observons par ailleurs que KZ et SKZ-Karoo semblent proches d'un point de vue chimique. Ceci est cohérent au vu de leur proximité géographique et de leur probable proximité géologique.

Les classifications hiérarchiques descendante (diana) et ascendante (hclsut) réalisées sur les cinq axes de l'ADL confirment le potentiel discriminatoire de ce jeu de variables, car seuls deux échantillons (B04E03 et A06E03) sont mal attribués.

L'échantillon B04E03 provient de la localité G2017B04, qui présente une importante diversité de matières colorante. Peu d'échantillons de cette localité ayant été analysés, l'échantillon B04E03 semble être un *outlier* vis-à-vis de la localité G2017B04, pour laquelle, déjà lors des

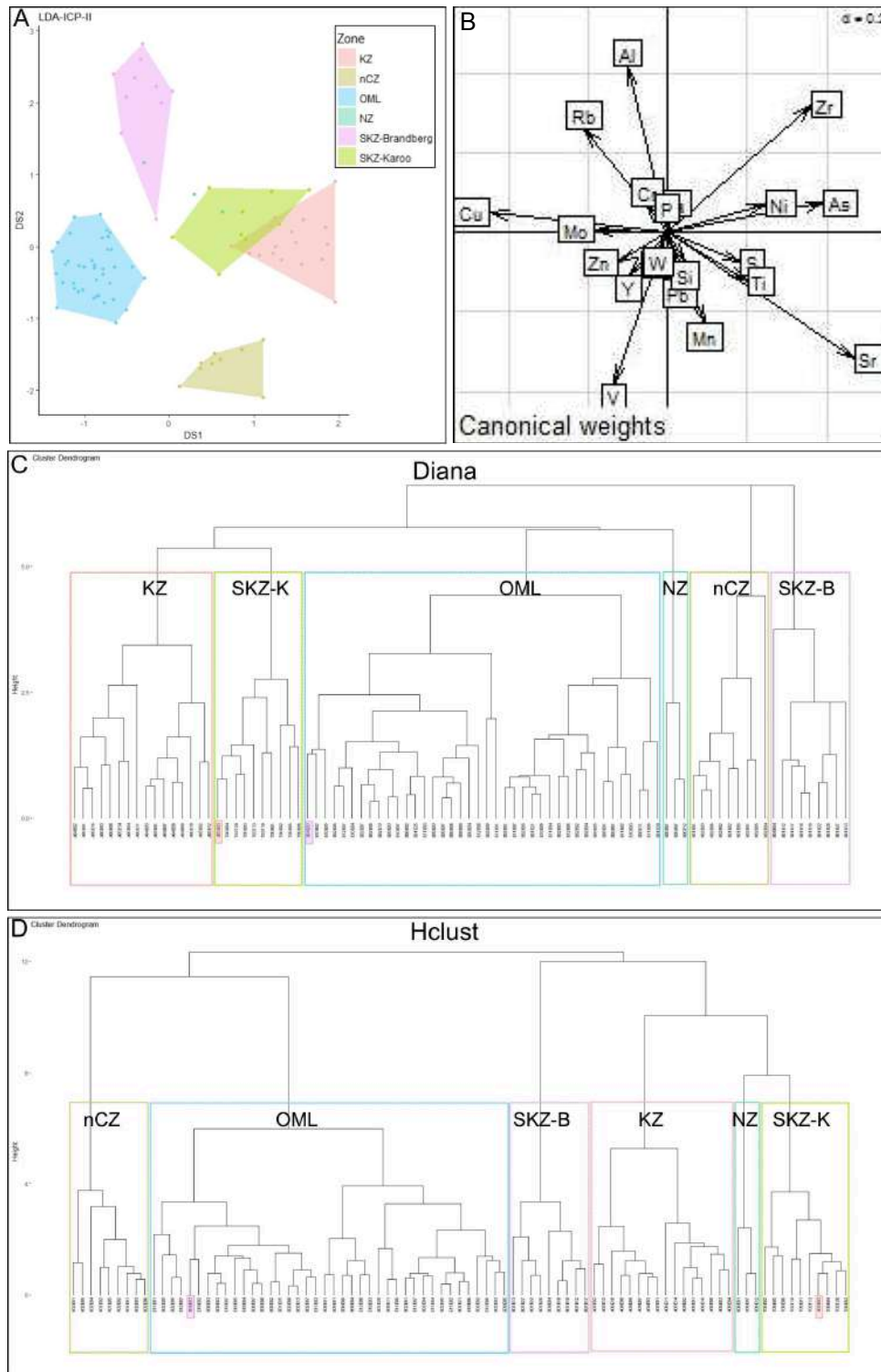


FIGURE V.20 – Discrimination des six zones orogènes analysées par ICP à l’aide du jeu de variables B. A : Projection des individus sur le plan (DS1 , DS2); B : Projection des variables sur le plan (DS1, DS2); C et D : Classifications hiérarchiques descendante (C) et ascendante (D).

analyses pXRF, nous avons pu constater des erreurs d’attributions similaires pour certaines analyses d’échantillons. Toutefois, la considération des deux analyses réalisées avait permis de ne pas réaliser d’erreur d’attribution sur ces échantillons. Ainsi, il serait intéressant d’ana-

lyser par ICP plus d'échantillons de cette localité pour déterminer si le caractère *outlier* de l'analyse est imputable à l'échantillon ou à la mesure.

L'échantillon A06E03 provient lui de la localité G2017A06 qui à la différence de la précédente est « relativement »¹ homogène quant aux matières colorantes exploitables. Bien que l'erreur d'attribution soit en ce sens inattendue, elle demeure raisonnable puisque l'échantillon est attribué à la zone SKZ-Karoo, une zone proche de la zone KZ et qui semble présenter une certaine ressemblance d'un point de vue chimique avec cette dernière, comme l'illustre la proximité de ces deux zones sur ces deux classifications hiérarchiques.

Ainsi, les deux classifications hiérarchiques réalisées sur ce jeu de variables permettent de bien discriminer les zones orogènes. De plus, le taux d'erreur d'attributions est faible (2% , 2 échantillons sur 99). Ceci prouve la robustesse de la discrimination des zones effectuées à l'aide de ce jeu de variables. Afin de confirmer la robustesse de ces analyses, nous avons réalisé un test de validation croisée sur les données projetées de notre ADL (Tableau V.5).

Tableau V.5 – Synthèse de la validation croisée sur les données de l'ADL et pourcentage de mauvaise attribution par zones et grandes régions géographiques.

Zone d'origine	Nombre d'échantillons analysés							Pourcentage d'erreur zone (%)	Pourcentage d'erreur régions (%)
		KZ	SKZ-Karoo	nCZ	NZ	OML	SKZ-Brandberg		
KZ	17	14	2	0	0	1	0	17	11
SKZ-Karoo	9	2	5	0	0	2	0	44	
nCZ	9	0	0	9	0	0	0	0	0
NZ	3	0	0	0	2	1	0	33	33
OML	40	0	0	0	0	40	0	0	0
SKZ-Brandberg	10	0	0	0	1	1	8	20	20

Nous constatons alors que le taux d'erreur d'attribution est de 11 % (10/88). Ce pourcentage doit être nuancé en fonction des zones orogènes considérées. Nous constatons qu'aucune erreur d'attribution ne concerne les zones OML et nCZ, contrairement aux zones, KZ, SKZ-Karoo, nCZ et SKZ-Brandberg. Il existe un déséquilibre entre les effectifs de la zone NZ et ceux des autres zones. Un tel déséquilibre aboutit usuellement à une mauvaise attribution des échantillons des zones présentant les plus faibles effectifs. Le fort taux d'erreur d'attribution pour la zone Nord (NZ) n'est donc pas une surprise. Il serait nécessaire de réaliser plus d'analyses sur le matériel provenant de cette zone afin de rééquilibrer les effectifs et améliorer notre modèle.

1. D'après les observations sur le terrain

Par ailleurs, nous constatons que la majorité des erreurs d'attribution pour les zones KZ et SKZ-Karoo demeurent dans l'ensemble géographique correspondant au regroupement des deux zones. Celles-ci étant très proches l'une de l'autre, elles peuvent partager des signatures chimiques, comme nous l'avons évoqué précédemment. Si nous regroupons ces deux zones, le taux d'erreur d'attributions total tombe à 7 %.

Afin d'optimiser ces discriminations en réduisant le nombre de zones considérées, il est intéressant d'évaluer la variabilité inter- et intra-zone d'une part sur les éléments majeurs et mineurs mais également sur les terres rares.

Variabilités inter et intra zones - Éléments majeurs et mineurs et métaux de transition

Ayant pu discriminer nos zones orogènes à l'aide des statistiques multivariées, nous avons souhaité optimiser cette discrimination et avons envisagé la possibilité de discriminer les localités échantillonnées au sein d'une même zone orogène. Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à la variabilité inter- et intra-zone des éléments majeurs, mineurs et traces (métaux de transition). Le passage au logarithme ne correspond qu'à une mise à l'échelle pour diminuer le poids des différentes variables, afin de ne pas perdre d'information, nous avons donc comparé les teneurs élémentaires brutes.

Éléments majeurs et mineurs

En s'intéressant aux éléments majeurs (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3), il est déjà possible d'identifier certains sites qui se différencient très nettement des autres (Figure V.21).

Bien que de grandes tendances semblent apparaître dans la composition des échantillons, les variabilités intra-zones sont importantes et limitent grandement la discrimination des zones à partir des seuls éléments majeurs. Cependant, au sein des différentes zones, ces éléments permettent de bien distinguer différents sites prélevés. Fer et silicium sont les deux éléments les plus importants dans la majorité des échantillons.

La zone SKZ-Brandberg tend à se distinguer de l'ensemble des autres zones par de fortes teneurs en aluminium (entre 5 et 30 % en Al_2O_3) et en silicium (entre 10 et 75 % en SiO_2). Toutefois, il faut souligner que la variabilité au sein de cette zone est forte et les deux sites échantillonnés et analysés présentent des teneurs en éléments majeurs bien distinctes. Alors que le site B01 est caractérisé par des teneurs en oxyde d'aluminium supérieures à 15 % et des teneurs en silice autour de 60 %, le site B04 présente des teneurs nettement plus faibles autour de 10% en oxyde d'aluminium et de 25 % en silice. Ainsi, la variabilité intra-zone est importante et dépasse largement la variabilité intra-site, ce qui permet de distinguer les deux sites de cette zone. Il en va de même pour la zone KZ et nCZ, pour lesquelles les variabilités inter-sites dominant la variabilité intra-source. Dans ces cas, la distinction des différents sites est aisée.

Dans le cas de la zone OML, nous constatons par contre que la différenciation des sites par

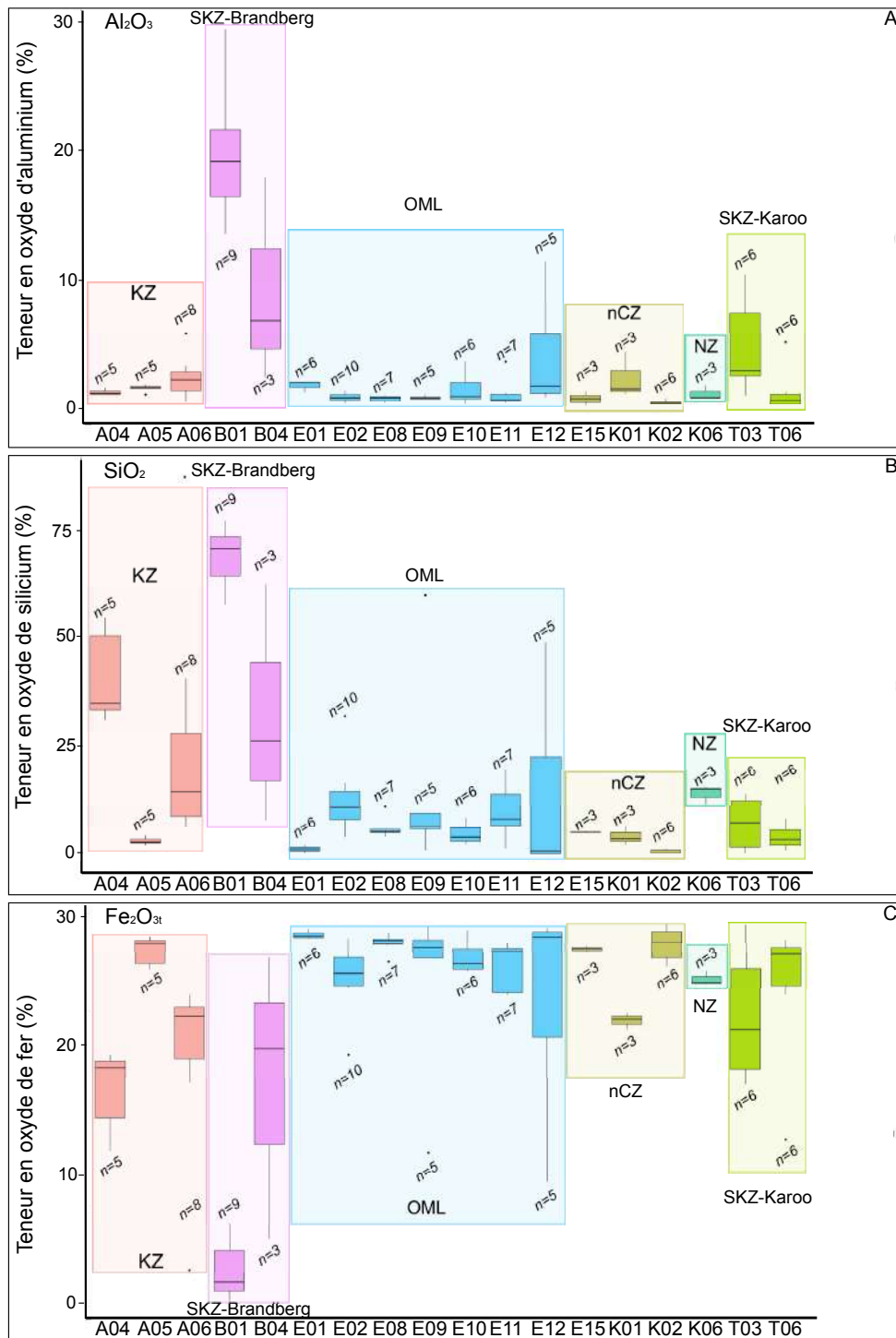


FIGURE V.21 – Variabilités inter- et intra-zones des teneurs en poids d'oxyde (en %) des éléments majeurs; A : Al_2O_3 ; B : SiO_2 ; C : Fe_2O_3 .

les seuls éléments majeurs est ardue. Cette fois, la variabilité intra-source est largement prédominante et ne permet donc pas de discriminer les sites entre eux.

La situation pour les éléments mineurs que sont le manganèse, le titane, le chrome, le calcium, le phosphore, le potassium, la magnésium, le sodium et le soufre se rapproche de celles observées pour ces trois éléments majeurs et les résultats les concernant ne seront

donc pas présentés.

Éléments traces - métaux de transition

Pour compléter nos observations de la variabilité inter- et intra-zones, nous nous sommes intéressés aux métaux de transition présents sous forme de traces dans nos échantillons. Dans un souci de concision, nous ne présentons ici que trois éléments chimiques : le cuivre (Cu) et le vanadium (V - Figure V.22).

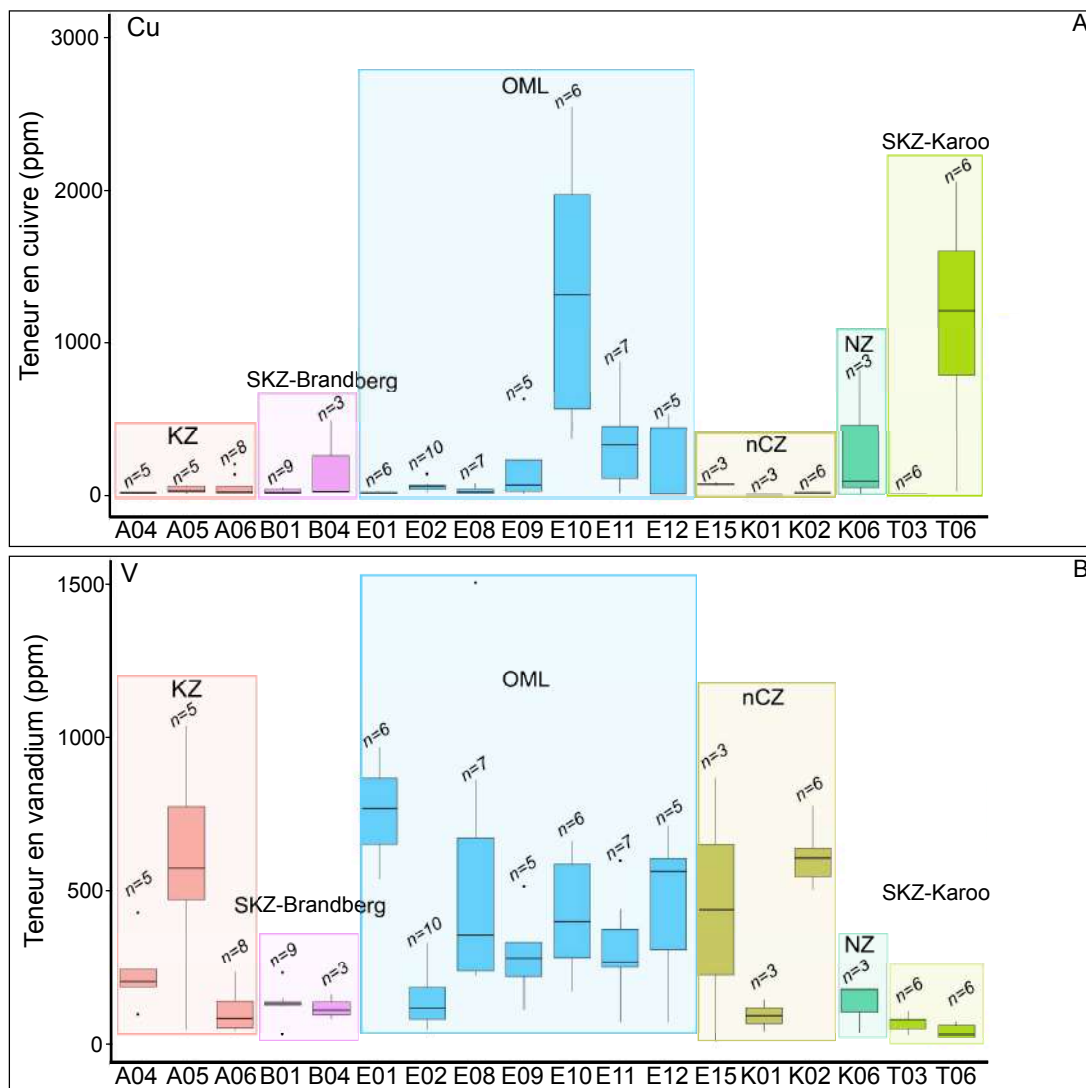


FIGURE V.22 – Variabilités inter et intra zones des teneurs élémentaires (en ppm) des éléments traces; A : Cu; B : V.

Bien que les variabilités intra-site demeurent importantes, comme en témoignent les teneurs en cuivre pour le site E10, ou en vanadium pour le site A05, les variabilités inter-sites permettent de distinguer les sites au sein des divers zones que sont la zone KZ, la zone OML, la zone nCZ et la zone SKZ-Karoo.

Ainsi, si nous prenons l'exemple du cuivre, l'élément seul ne permet pas de distinguer ai-

sément les différentes zones entre elles, les teneurs variant le plus souvent entre 0 et 200 ppm. Toutefois, cet élément permet de s'intéresser à la discrimination des sites pour les zones OML, nCZ et SKZ-Karoo. Ainsi, au sein de la zone OML, les teneurs en cet élément permettent de différencier le site E10 ($> 600\text{ ppm}$) des sites E01, E02 et E08 ($< 100\text{ ppm}$).

Comme nous pouvons le voir selon la zone orogène considérée, il est souvent nécessaire de considérer différents éléments chimiques pour différencier les localités échantillonnées. Ainsi, pour la zone OML, alors que le cuivre permet de distinguer le site E12 des E01, E02 et E08, le vanadium permet de distinguer le site E01 des sites E02, E09 et E11.

Il apparaît donc que pour les différentes zones, il existe des éléments traces pour lesquels la variabilité inter-sites est plus grande que la variabilité intra-sites, permettant ainsi de distinguer certains sites d'une même zone. Une telle approche est longue et peut être complétée par une approche multivariée, qui ne fera pas l'objet de détails ici. Nous préférons, évoquer le cas des profils des terres rares qui permet d'apporter des solutions à ces mêmes problèmes.

Variabilités inter et intra zones - Terres rares Afin d'étudier plus en détails les variabilités chimiques inter et intra zones, nous nous sommes intéressés aux terres rares. Pour cela, nous avons réalisé des profils de terres rares normalisés aux valeurs des chondrites rapportées par [Sun et McDonough \(1989\)](#). La représentation des profils de terres rares permet de repérer toute anomalie (discontinuité) au sein de ces derniers afin de définir des signatures plus ou moins spécifiques pour les matériaux considérés.

Les figures V.23 et V.24 présentent les profils des terres rares obtenus pour les localités des zones orogènes de la zone centrale nord (nCZ) et de la faille d'Omaruru (OML). Les profils de terres rares de tous les échantillons de ces deux zones sont ainsi présentés par localités échantillonnées. Ces deux zones illustrent l'ensemble des conclusions que nous avons pu tirer de l'étude des profils des terres rares pour les différentes zones orogènes.

Dans le cas de la zone nCZ (Figure V.23), nous constatons que les échantillons collectés dans des localités aux contextes très différents présentent des profils bien distincts.

Ainsi, pour le gîte secondaire G2017-K01, qui correspond à un lit de rivière à proximité d'une mine de fer, les profils des terres rares des échantillons analysés présentent trois parties distinctes en fonction de leur poids croissant : une augmentation pour les terres rares légères (jusqu'au néodyme -Nd), une diminution pour les terres rares de poids moyens (entre le néodyme (Nd) et le dysprosium (Dy)) suivi d'une légère augmentation pour les terres rares lourdes. Malgré la différence des matériaux retrouvés, les profils de terres rares des matières colorantes sont cohérentes entre elles et uniformes. Cet affleurement bien que secondaire présente donc une signature élémentaire forte. Le matériel provient donc probablement à l'origine d'une même source, potentiellement la mine de fer à proximité (Mine d'Eisenberg, Kalkfeld).

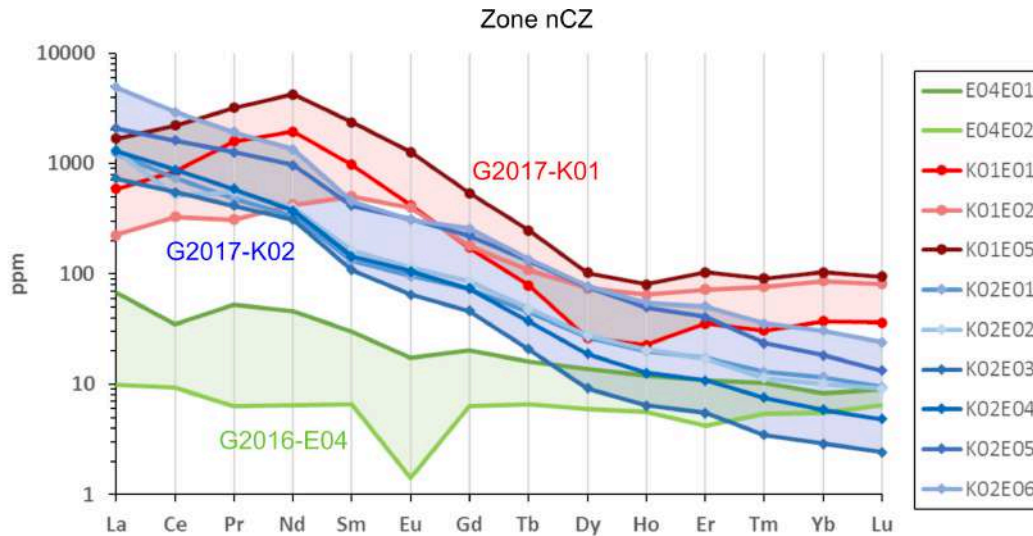


FIGURE V.23 – Profil des terres rares normalisées aux chondrites (Sun et McDonough, 1989) pour les échantillons de la zone nCZ.

Dans le cas de la localité G2017-K02, qui correspond à un affleurement secondaire ayant pu être remanié et qui a été trouvé sur une piste longeant un des complexes ignés de Kalkfeld, le profil ne présente qu'une diminution des teneurs en terres rares en fonction de leur poids. Bien que secondaire, cet affleurement présente également une grande homogénéité dans le matériel retrouvé et suggérant une origine proche du gîte primaire. Il pourrait correspondre à un affleurement sub-primaire pouvant être lié au complexe igné de Kalkfeld.

Enfin, la localité G2016-E04 correspond à un gîte primaire pour au moins un des échantillons. Comme nous l'avons expliqué au chapitre III, nous ne pouvons toutefois pas garantir avec certitude que l'ensemble du matériel regroupé dans cette localité provienne bien de celle-ci. Nous avons ici fait confiance aux acteurs locaux avec lesquels nous avons réalisé la prospection mais nous n'avons pas pu observer l'origine de l'ensemble des échantillons. Les profils de terres rares des deux échantillons analysés de cette localité présentent également une tendance générale de diminution des teneurs en terres rares en fonction de leur poids, profils marqués par deux anomalies, l'une en cérium (Ce) et l'autre en europium (Eu). Nous notons que bien que ces deux anomalies soient présentes pour les deux échantillons considérés (E04E01 et E04E02), elles ne sont pas de même nature (positive ou négative). Cette différence de nature des anomalies indique une hétérogénéité dans le matériel collecté sur cette localité. Ainsi, les profils de terres rares des trois localités diffèrent très largement et nous permettent de distinguer aisément le matériel qui en provient.

Pour la zone OML, pour laquelle nous avons échantillonné sept localités, cinq grandes tendances apparaissent sur les profils des terres rares (Figure V.24 et Tableau V.6).

L'ensemble des profils de la zone OML est caractérisé par une diminution continue des te-

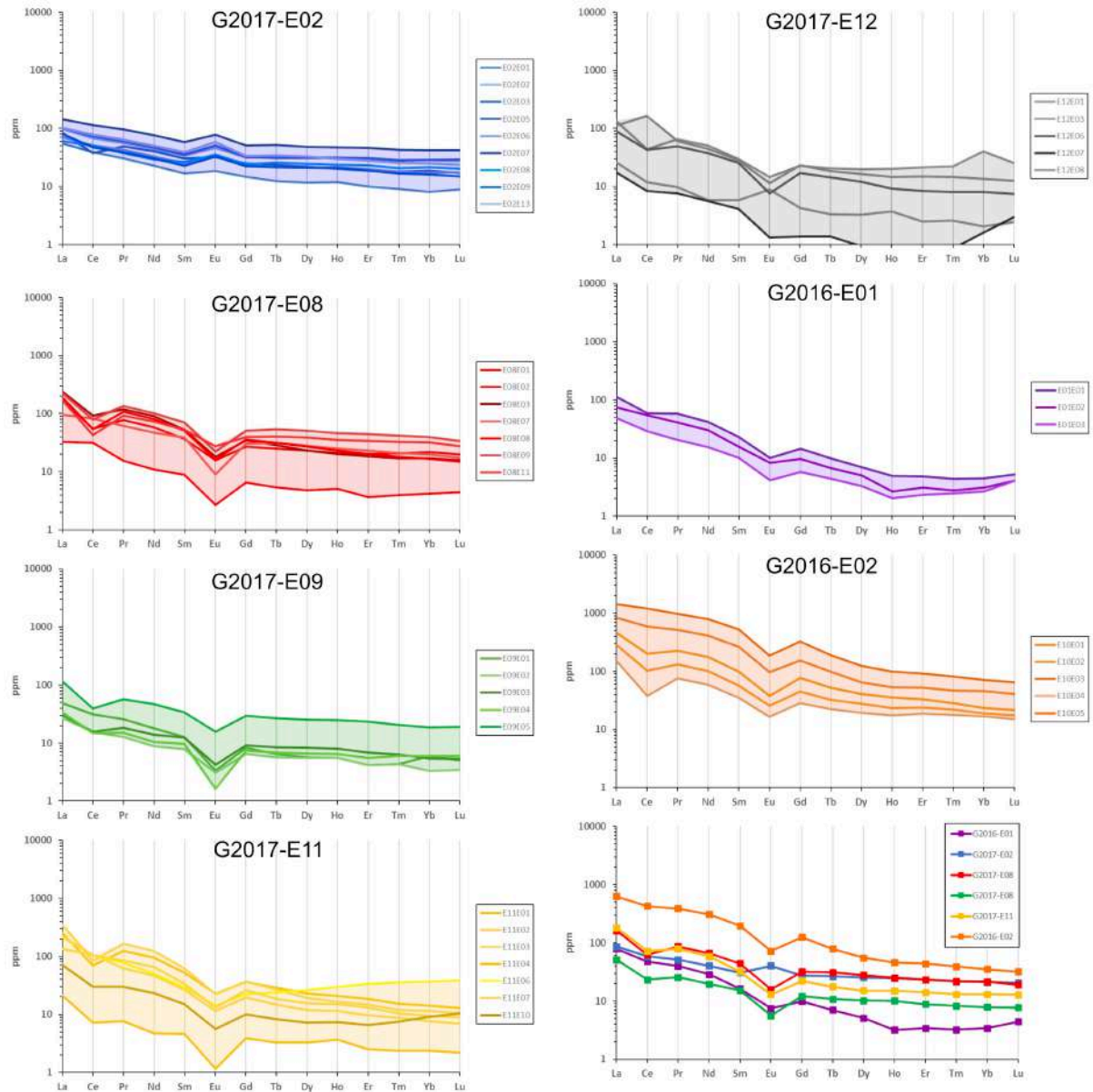


FIGURE V.24 – Profil des terres rares pour les échantillons de la zone OML normalisés vis-à-vis des chondrites (Sun et McDonough, 1989) et comparaison des profils moyens de chaque site de la zone OML.

neurs vers les terres rares lourdes. Les différences entre profils résident principalement dans des anomalies et le comportement des éléments situés entre le gadolinium (Gd) et l'holmium (Ho).

Tableau V.6 – Liste des localités échantillonnées et incorporées à notre étude de la zone de lalignement d’Omaruru avec indication du nombre de profils de terres rares identifiés. Faille : faille au sein de la formation prospectée.

Code gîte	Nb d'échantillons (Nb analysés)	Nature du gîte	Formation géologique	Nombre de profils de terres rares	Code des profils de terres rares
G2016-E01	18 (3)	Secondaire	Intrusion Ozambada (faille)	1	OML3
G2016-E02	11 (5)	Secondaire	Intrusion leucogranite (faille)	1	OML4
G2017-E02	15 (9)	Sub-primaire	Intrusion leucogranite (faille)	1	OML1
G2017-E08	14 (7)	Secondaire	Intrusion Ozambada (faille)	1	OML2
G2017-E09	6 (5)	Secondaire	Intrusion Ozambada (faille)	1	OML2
G2017-E11	13 (7) S	Secondaire	Intrusion Ozambada (faille)	1	OML2
G2017-E12	8 (5)	Secondaire	Intrusion leucogranite (faille)	4	OML1, OML2, OML4

Ainsi, le site G2017-E02, gîte sub-primaire correspondant à une lentille ferrugineuse retrouvée en surface à proximité d'une faille au sein de leucogranite définit une première tendance (OML1). Elle est caractérisée par une anomalie positive en europium (Eu). Une telle anomalie positive en europium (Eu) est rare. La présence de cette anomalie sur l'ensemble des échantillons de ce site, confirme le caractère sub-primaire du gîte et en fait une localité dotée d'un marqueur de provenance élémentaire fort.

La deuxième grande tendance (OML2) correspond à la majorité des échantillons des localités G2017-E08, G2017-E09 et G2017-E11, trois affleurements secondaires à proximité les uns des autres et correspondant à des matériaux provenant de failles intrusives au sein de la formation Ozambada. Les profils de cette tendance sont caractérisés par deux anomalies négatives, en cérium (Ce) et en europium (Eu). Ces profils étant similaires et presque équivalents pour ces trois localités, nous considérons la différenciation entre elles comme non envisageable dans notre travail, ces localités pouvant correspondre à des affleurements d'une même formation relativement proche.

La troisième tendance (OML3) correspond à l'ensemble des échantillons du site G2016-E01, un autre gisement secondaire pouvant être à l'origine une faille affectant les formations Ozambada. Le matériel de cette localité se caractérise par des anomalies négatives en europium (Eu) et en holmium (Ho) et par une anomalie positive en lutécium (Lu). C'est cette dernière qui différencie très nettement ce profil de ceux des échantillons de la localité G2016-E02, principalement caractérisés par une anomalie négative en europium (Eu). Ce gîte peut donc correspondre à une variation locale de la tendance précédente.

Enfin, la localité G2017-E12, un gîte secondaire avec de nombreux matériaux différents, présente une grande diversité de profils de terres rares pour les échantillons analysés. Nous retrouvons notamment un profil se rapprochant de celui des matériaux issus de G2017-E02, et d'autres proches de ceux des sites G2017-E08, G2017-E09 et G2017-E11. Cela confirme le caractère secondaire de l'affleurement. Ce dernier semble alimenté par diverses sources. Plus généralement, cette diversité des matériaux rend difficile la différenciation des sites au sein de la zone OML.

Si nous omettons, ce dernier site, nous pouvons comparer les profils moyens obtenus pour chaque site. Ceci nous permet alors de confirmer les quatre grandes tendances précédemment définies. Ainsi, si nous considérons les seuls sites présentant une certaine homogénéité d'échantillons, il est possible de différencier en quatre groupes les localités échantillonnées. Il est toutefois important de noter l'existence de localités, des gisements secondaires, aux matériels hétérogènes d'un point de vue chimique. Il est donc acceptable de les écarter pour rechercher les sites présentant le plus de similitudes avec le matériel archéologique au sein des zones orogènes.

Les deux exemples discutés précédemment, c'est-à-dire les zones nCZ et OML, ont démontré qu'il était possible de différencier les localités de prélèvement au sein de ces deux zones. Pour la zone SKZ-Karoo, la discrimination des sites par les terres rares est également efficace.

Par contre, dans le cas des zones SKZ-Brandberg et KZ, certains gîtes secondaires présentent un mélange de matériaux ne permettant pas de différencier efficacement les sites entre eux. Toutefois, pour ces deux zones, l'utilisation des métaux de transition peut permettre de différencier les localités prélevées. Il apparaît ainsi nécessaire de coupler les approches pour discriminer efficacement les localités échantillonnées.

c) PIXE

Pour les analyses PIXE, restreindre le nombre de zones a été nécessaire compte tenu du temps d'accès relativement limité à l'accélérateur AGLAE. À partir des données XRF qualitatives, nous avons donc fait le choix de restreindre notre corpus géologiques à seulement trois zones orogènes, l'alignement d'Omaruru (OML), la zone Kaoko (KZ) et les complexes ignées de Kalkfeld de la zone centre-nord (nCZ). Nous avons ainsi privilégié les échantillons en apparence massifs que seules les données élémentaires permettent de différencier efficacement.

Potentiel discriminant de la PIXE Tout d'abord, nous avons vérifié que les trois zones considérées étant bien différenciées par les analyses statistiques multivariées, ADL et classement hiérarchique, des logarithmes des données brutes pour les 13 éléments chimiques considérés (Figure V.25).

Comme nous avons pu le constater dans le chapitre précédent, l'ADL réalisée sur les logarithmes des données brutes des 10 éléments chimiques mesurés par PIXE permet de différencier les trois zones orogènes considérées. Ne considérant que trois groupes distincts, l'ADL réalise une projection sur deux composantes (DS1, DS2). La projection illustrée en figure V.25 présente l'ensemble de la variabilité de nos échantillons. Nous constatons sur la projection des variables, que celles contribuant le plus à distinguer les trois zones orogènes sont le strontium (Sr), le zinc (Zn), le nickel (Ni) et le cuivre (Cu).

La réalisation des classifications hiérarchiques, descendante (diana) et ascendante (hclust), nous pousse à nuancer la capacité à différencier les trois zones à partir de l'ADL. Bien que les trois grandes zones ressortent nettement dans ces deux classifications hiérarchiques, nous constatons que, sur chacune des classifications, une ou deux analyses sont attribuées à une mauvaise zone : E08E03-2 à KZ et non à OML et A06E04-1 à nCZ au lieu de KZ pour diana; A06E11-1 à OML et non à KZ pour hclust (Figure V.25). En considérant les autres analyses effectuées sur ces mêmes échantillons, nous pouvons écarter les attributions erronées. Toutefois, cela nous pousse à considérer ces échantillons comme non attribuables à une zone en particulier.

Nous pouvons considérer nos analyses comme robustes, puisque les deux classifications hiérarchiques fournissent des groupes cohérents, avec un faible taux d'erreur d'attribution

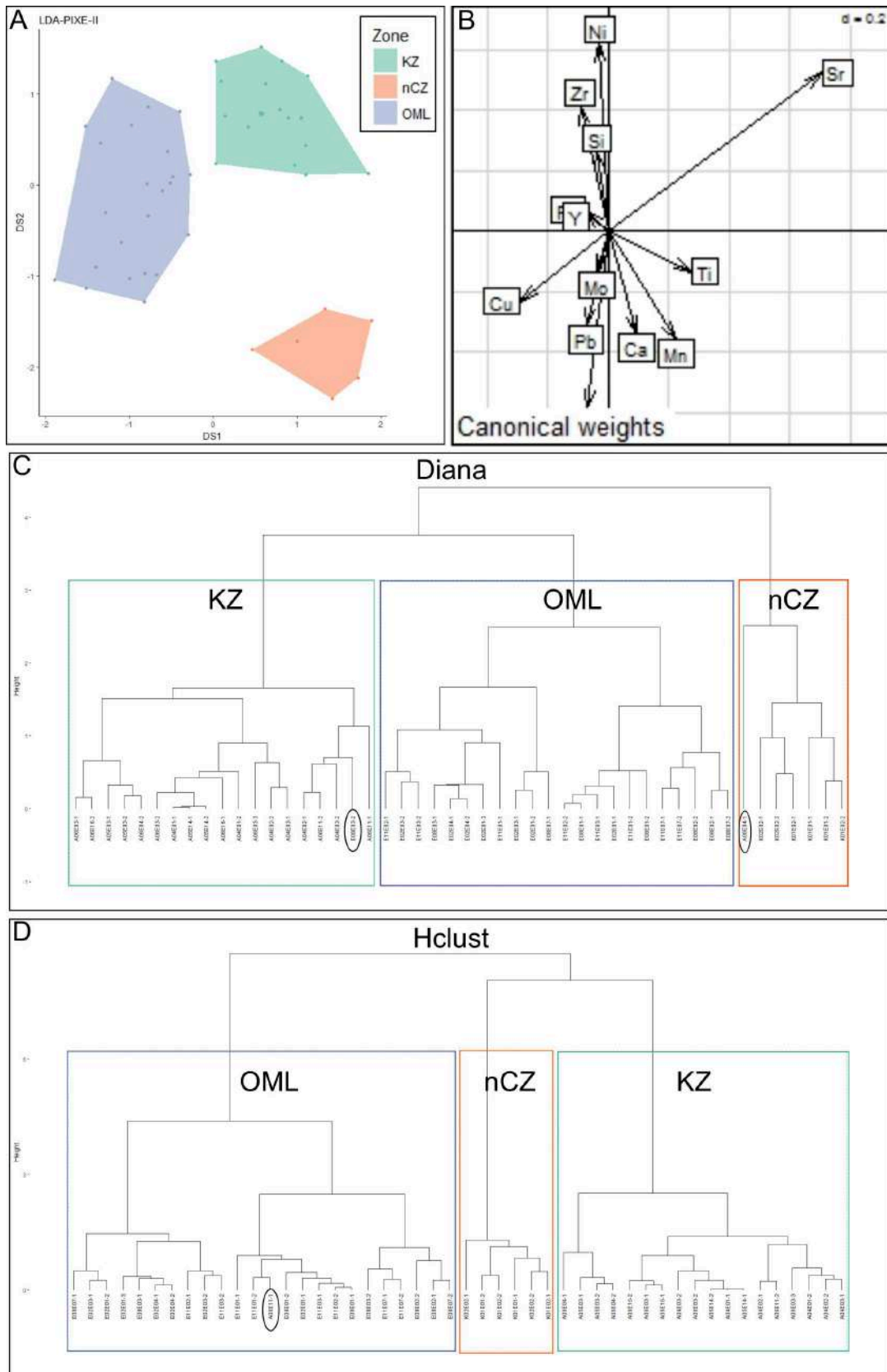


FIGURE V.25 – Discrimination des trois zones orogènes analysées par PIXE; A : Projection des individus sur le plan (DS1 , DS2); B : Projection des variables sur le plan (DS1, DS2); C et D : Classifications hiérarchiques descendante (C) et ascendante (D).

des analyses (4 % pour diana et 2 % pour hclust). En effectuant une validation croisée sur les seules données des analyses PIXE, nous confirmons donc la robustesse de nos analyses (Tableau V.7).

Tableau V.7 – Synthèse de la validation croisée sur les données de l'ADL et pourcentage de mauvaise attribution par zones pour les données PIXE.

Zone d'origine	KZ	nCZ	OML	Pourcentage d'erreur zone (%)
KZ	17	1	0	5
nCZ	0	5	1	16
OML	1	0	19	5

En séparant chaque analyse effectuée sur un même échantillon, la validation croisée aboutit à un faible taux d'erreur d'attribution de 7% (3 analyses sur 44 attribuées à des zones différentes que les zones d'origine des échantillons). Ce faible taux d'erreur d'attribution montre que considérer chaque analyse PIXE séparément permet d'élaborer un modèle robuste, pouvant être employé pour la recherche de provenance des échantillons archéologiques. Il est évident que notre modèle peut être amélioré en moyennant les analyses réalisées sur un même échantillon. Nous avons donc décidé de ne travailler qu'avec les moyennes des deux analyses réalisées sur chaque échantillon.

Ainsi, pour ces trois zones orogènes, les analyses PIXE sont propices à l'étude des provenances des matières colorantes. Toutefois, nos analyses ne se sont concentrées que sur trois zones orogènes. Il nous est donc nécessaire d'employer la méthodologie que nous avons pu mettre en place pour comparer les mesures ICP et PIXE, afin de s'assurer que les deux analyses peuvent se compléter et ainsi fournir un référentiel robuste quant à l'attribution de provenance des matières colorantes.

Comparaison des résultats PIXE et ICP Nous avons comparé les moyennes des analyses PIXE de chaque échantillon (n=20) avec les données ICP obtenues sur les échantillons des six zones orogènes considérées dans notre travail (n=99). Pour cela, nous avons employé l'ADL prédictive. Ainsi, nous avons considéré les données ICP comme modèle et les données PIXE comme données correspondant à des échantillons de provenance inconnue, considérés ainsi comme des échantillons supplémentaires que nous avons inclus sur l'ADL des données ICP. Nous pouvons alors les attribuer aux différentes zones orogènes, tout en calculant les taux d'attribution pour chacune d'entre elles (Figure V.26 et Tableau V.8). En effet, lorsqu'elle est employée de manière prédictive, l'ADL associe un échantillon d'origine inconnue à l'un des groupes du modèle défini. Il est donc nécessaire de s'assurer que les échantillons considérés ne diffèrent pas trop des groupes du modèle. Pour cela, il est nécessaire de les visualiser au sein d'une projection sur le plan principal d'une analyse en composantes principales (Figure V.26). Cela permet ainsi d'éliminer les échantillons qui s'éloignent trop du

modèle et pour lesquels ce dernier est invalide. Dans notre cas, nous constatons que les données PIXE sont cohérentes avec le modèle construit à partir des données ICP. L'analyse linéaire discriminante prédictive fait donc sens ici.

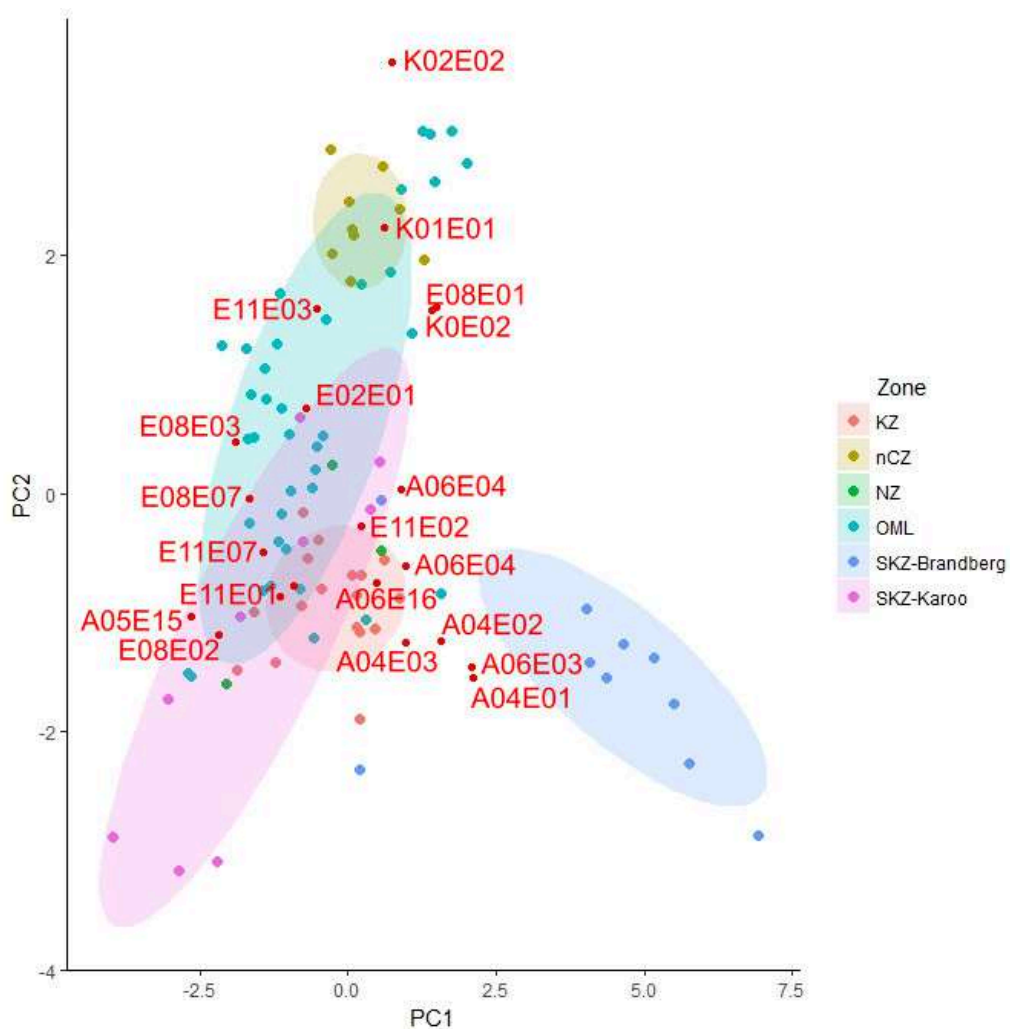


FIGURE V.26 – Projection en analyse des composantes principales des individus sur le plan (PC1) et (PC2) des données PIXE.

Si nous affectons un échantillon à une zone en fonction du plus haut score de ressemblance calculé par l'ADL prédictive, nous constatons que seuls 4 échantillons (A04E02, A06E11, E11E01 et K01E02) sont attribués à de mauvaises zones orogènes sur les 25 moyennes réalisées, moyenne de 3 mesures ICP (17% d'erreur -Tableau V.8).

En outre, nos comparaisons ne reposent ici que sur des comparaisons élémentaires et ne prennent pas en compte toutes les autres informations aussi bien macroscopiques que minéralogiques. En considérant celles-ci, il devient possible de réduire le taux d'erreur à 8% (2 mauvaises attributions sur 25). En effet, parmi les échantillons mal attribués à l'aide des seules données élémentaires, les échantillons A06E11 et K01E02 présentent des aspects struc-

Tableau V.8 – Score d’attribution des échantillons analysés par PIXE aux différentes zones orogènes analysées par ICP. Les scores sont déterminés par ALD prédictive.

Échantillon	Zone d’origine	KZ	nCZ	NZ	OML	SKZ-Brandberg	SKZ-Karoo
A04E01	KZ	99	0	0	0	0	1
A04E02	KZ	4	0	9	0	86	1
A04E03	KZ	99	0	0	0	0	1
A05E03	KZ	63	3	0	0	0	34
A05E15	KZ	97	0	0	0	0	3
A06E03	KZ	93	0	0	0	4	3
A06E04	KZ	54	0	0	0	0	45
A06E11	KZ	1	0	9	22	0	68
A06E16	KZ	47	0	3	8	0	41
E02E01	OML	0	0	0	100	0	0
E02E03	OML	0	0	1	99	0	0
E02E04	OML	0	0	10	87	0	3
E08E01	OML	0	0	0	100	0	0
E08E02	OML	0	0	0	100	0	0
E08E03	OML	0	0	0	100	0	0
E08E07	OML	0	0	0	100	0	0
E11E01	OML	100	0	0	0	0	0
E11E02	OML	0	0	1	99	0	0
E11E03	OML	0	0	0	100	0	0
E11E07	OML	0	0	0	100	0	0
K01E01	nCZ	0	100	0	0	0	0
K01E02	nCZ	6	10	1	2	0	81
K02E02	nCZ	0	100	0	0	0	0

turaux particuliers, respectivement grès altéritique et brèche, propres à leurs sites et zones d’origines. Il est toutefois à noter que les erreurs pouvant intervenir tendent à attribuer les échantillons à des zones différentes que la zone OML, zone proche de l’Erongo. Ce faible taux d’erreur nous semble convenable pour la recherche de provenance des matières.

Ces résultats sont fondamentaux puisqu’ils viennent valider notre stratégie analytique basée sur la complémentarité des méthodes des analyses élémentaires et la méthodologie de comparaison de nos données élémentaires. Il nous est donc possible de construire un modèle à partir des mesures effectuées sur le corpus géologique par ICP et de projeter sur ce modèle les données élémentaires obtenues pour le corpus archéologique à l’aide de techniques non invasives comme la PIXE. Cela ouvre de nombreuses perspectives pour les études de provenance des matières colorantes. Il apparaît ainsi possible d’allier la précision des analyses ICP et le caractère non invasif des analyses PIXE, permettant ainsi de réaliser de provenance sur des artefacts archéologiques précieux sans les endommager.

V. E Synthèse des analyses des matières colorantes géologiques

Ce chapitre synthétise les résultats des trois axes analytiques (pétrographique, minéralogique et élémentaire) appliqués à l'ensemble du corpus géologique. Chacun de ces axes analytiques nous a permis de définir des critères de provenance pour les différentes zones orogènes.

Nous y montrons également que, les seules données élémentaires permettent de discriminer efficacement nos différentes zones orogènes et les différentes localités échantillonnées au sein de ces ensembles à l'aide des profils de terres rares.

Nous avons également pu démontrer la possibilité de comparer nos données PIXE et ICP sur l'ensemble des zones orogènes, ce qui vient renforcer nos résultats méthodologiques. En outre, cela constitue un résultat méthodologique essentiel de notre thèse puisqu'il apparaît ainsi possible de construire un modèle à partir des données élémentaires obtenues sur les échantillons géologiques par ICP et de projeter sur ce modèle les données élémentaires mesurées par PIXE sur les échantillons archéologiques. Au-delà de son application dans notre étude, cela ouvre des perspectives pour d'autres contextes et d'autres matériaux.

Cela nous permet donc de nous intéresser au corpus archéologique, aussi bien au niveau de sa nature que de son origine potentiel.

Synthesis

This chapter summarizes the results of the three analytical axes (petrographic, mineralogical and elemental) applied to the whole geological corpus. Each of these analytical axes enabled us to define provenance criteria for the different orogenic zones.

We also demonstrate that the sole compositional data allow discriminating our different orogenic zones and the various localities sampled within these zones using the rare earth profiles. We have also been able to demonstrate the possibility of comparing our PIXE and ICP data, reinforcing our methodological results. Besides, this constitutes an essential methodological result of our thesis since it thus appears possible to construct a model from the compositional data obtained on the geological samples by ICP and to project on this model the compositional data measured by PIXE on the archaeological artefacts. Beyond its application in our study, this opens up perspectives for other contexts and other materials.

These results allow us to focus on the nature and potential origin of the archaeological colouring materials.

Chapitre VI

Analyses des matières colorantes de Leopard Cave

*« Un jour l'oryx mangea du miel liquide qui est blanc.
C'est pourquoi il est blanc.
Le bubale est celui à qui la Mante donna un jour à manger
la cire de jeunes abeilles. Etant rouges, le bubale le devint à son tour,
il prit la couleur de la cire des jeunes abeilles.
L'éland est celui à qui la Mante donna un jour à manger du miel
de guêpe. C'est pourquoi il est sombre,
parce qu'il a mangé du miel de guêpe.
Le quagga est celui à qui la Mante donna un jour
à manger du miel de petites abeilles.
C'est pourquoi il est sombre,
parce qu'il a mangé du miel de petites abeilles.
L'antilope springbok est celle qui but le miel liquide des nids
de jeunes abeilles. C'est pourquoi elle est rouge.
La Mante pressa pour elle les nids et l'antilope but.
Mais ces petites abeilles une fois mâchées sont blanches
dans leur nid. Les springboks ont bu le miel liquide
et mangé les nids tout à la fois,
c'est pourquoi elles sont rouges et blanches. »*

Ce chapitre synthétise les résultats obtenus sur les matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques de Leopard Cave et sur les résidus qui leur sont associés retrouvés dans les niveaux archéologiques de Leopard Cave. Les niveaux du complexe stratigraphique I ont fourni de nombreux vestiges en lien avec l'exploitation et la transformation des matières colorantes : 388 blocs et fragments de matières colorantes, 63 éléments de parure (61 perles en coquille d'œuf d'autruche et 2 os ornés) et 15 outils avec des résidus rouges à leur surface. À cela, il faut ajouter l'ensemble des traces rouges présentes sur les parois de l'abri, peintures et bandes diffuses, et dont les résultats des analyses effectuées dans ce travail seront exposés dans le chapitre VII.

Nous nous intéresserons, dans un premier temps, aux blocs et fragments de matières colorantes et présenterons l'intégrité de ce corpus, la nature des échantillons le composant, les évolutions que ces matériaux ont pu connaître et tenterons de définir leur provenance. Puis, nous nous intéresserons au matériel archéologique présentant des résidus de matière colorante. Enfin, nous conclurons ce chapitre par une discussion sur leurs distributions spatiales et stratigraphiques et sur la mise en relation de ces différents vestiges.

Notre but est donc, ici, d'apporter des éléments de réponses aux questions suivantes :

- Quelle est la nature des matières colorantes de Leopard Cave? La nature de ces matières premières change-t-elle au sein de la séquence stratigraphique?
- Est-il possible d'identifier différentes étapes dans le cycle de vie de ces matières colorantes? D'où proviennent-elles? Comment ont-elles été transformées par l'Homme?
- Est-il possible d'identifier des zones d'exploitation préférentielle des matières colorantes sur le site de Leopard Cave?

VI. A Les blocs et fragments de matières colorantes

Avant de nous intéresser à la nature des matières colorantes mises au jour sur le site de Leopard Cave, il est important de mesurer et de discuter des propriétés générales de l'ensemble du corpus des blocs et fragments archéologiques afin d'évaluer la représentativité de l'assemblage étudié. Cela nous permettra également d'évaluer la différence entre les pièces archéologiques telles qu'elles se présentent aujourd'hui et ce à quoi elles pouvaient ressembler lors de leur collecte.

Au cours de ce travail doctoral, nous avons pu observer l'ensemble des pièces récoltées jusqu'en 2018, mais, pour des questions de manque de temps, nous n'avons pu étudier de façon exhaustive que les refus de tamis des fouilles archéologiques des années 2011 à 2015, représentant au total 388 blocs de matières colorantes. Il sera donc essentiel de s'interroger sur les possibles biais introduits par cet échantillonnage. Ensuite, nous nous intéresserons à la nature des matières premières et aux différentes transformations (anthropiques et taphonomiques) qu'elles ont pu subir au cours de leur cycle de vie, avant d'aborder la question de leur provenance.

VI. A. 1 Aspects généraux : dimensions, masses et teintes

Pour évaluer l'intégrité et la représentativité de notre corpus, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux dimensions et masses des fragments que nous avons observés.

a) Dimensions des fragments

Notre attention s'est portée sur la longueur maximale des fragments. Celle-ci varie de 2 mm à 70 mm, la majorité des pièces ayant une longueur maximale inférieure à 40 mm, pour une longueur moyenne de 13 mm et une médiane de 11 mm (Figure VI.1). Seuls deux blocs (LC-130 et LC-418) ont une longueur comprise entre 40 mm et 70 mm. Ils influencent donc la moyenne par excès. La longueur minimum observée, 2 mm, est cohérente avec la maille du tamis fin (1 mm) utilisé sur la fouille. En-dessous, les fragments ne peuvent donc plus être comptabilisés. Il faut également souligner que les fragments de taille comprise entre 2 et 5 mm ont pu parfois ne pas être reconnus lors du tri, car ils peuvent alors ressembler à des grains de granite altéré.

Nous constatons que la distribution en taille des fragments de matières colorantes de l'ensemble du corpus 2015-2018 et celle du corpus de la seule année 2015 sont similaires (Figure VI.1).

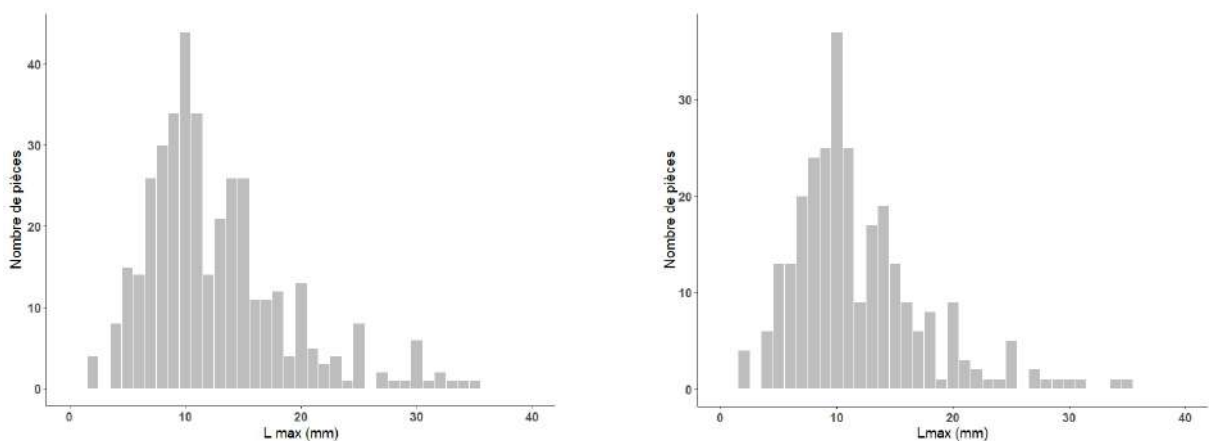


FIGURE VI.1 – Distribution du nombre de fragments de matières colorantes de Leopard Cave en fonction de leur longueur maximale. Gauche : Ensemble du corpus étudié; Droite : Corpus de l'année 2015, seule année pour laquelle nous avons l'ensemble des fragments coordonnés et des refus de tamis.

Lors des fouilles archéologiques réalisées en 2016, 2017 et 2018, un grand nombre de fragments de taille inférieure à 10 mm ont été récupérés dans les tamis. Leur non comptabilisation dans notre étude est donc un biais. Nous sous-estimons donc fortement le nombre de fragments de très petite taille (inférieur à 1 cm). Cette fraction de l'assemblage pose des problèmes de représentativité de la matière première dont ils proviennent et elle est donc le plus souvent étudiée à part (Dayet, 2012 ; Salomon, 2009 ; Watts, 2010).

Nous constatons que la distribution en taille de nos fragments ne suit pas une loi normale et qu'elle se rapproche d'une distribution log-normale. Laure Dayet (2012) émet l'hypothèse que ceci peut être une conséquence du tamisage, qui ne permet de récupérer que les fragments de taille supérieure à la maille du tamis le plus fin (1 mm) et contribue de plus à fracturer une partie des blocs les plus fragiles. Il est donc fort probable, qu'en raison de la combinaison du tamisage et du caractère parcellaire du corpus, la distribution en taille des matières colorantes de Leopard Cave soit initialement normale centrée autour d'une longueur des fragments inférieure à 10 mm.

En comparaison avec les blocs de matières colorantes géologiques récoltés au cours de notre travail, dont la longueur moyenne est de 29 mm, la longueur moyenne de notre assemblage de matières colorantes archéologiques étudiées (13 mm) est faible. La distribution en taille de notre assemblage semble donc avoir été fragmenté postérieurement à leur collecte, certains fragments ayant pu disparaître par leur réduction en poudre ou lors de leur transport au sein du site ou lors de leur transport depuis ou vers d'autres sites.

Notre assemblage apparaît donc représentatif de l'état fragmentaire des matières colorantes de Leopard Cave, bien qu'il sous-estime le nombre de fragments de taille inférieure à 1 cm.

b) Masse des fragments

Les masses des fragments étudiés sont comprises entre 0,1 g et 313,9 g. De même que pour les longueurs, seuls deux blocs ont des masses supérieures à 25 g (313,9 g pour LC-130 et 30,5 g pour LC-418). Ces deux blocs biaisent fortement la moyenne (2,9 g) par excès. Il est donc plus approprié de se référer à la médiane du corpus, soit 0,8 g. Celle-ci est faible et indique un corpus composé de blocs de faible masse (Figure VI.2).

La distribution en masse des fragments est décroissante. Moins de 4 % des pièces (N=14) ont une masse supérieure ou égale à 10 g. Seules quelques rares pièces, peu ou pas fragmentées, subsistent. La vaste majorité des pièces n'est donc que le reflet d'une importante fragmentation de blocs de plus grande taille, du fait de facteurs anthropiques ou taphonomiques.

c) Teintes

Les teintes principales des fragments et blocs observés sont le noir (N=150) et le rouge (N=150). Toutefois, une grande partie des échantillons (N=73) présente ces deux teintes en association et nous avons choisi de les décrire comme des échantillons polychromes (Figure VI.3). Les autres teintes, jaune, brun ou orange, sont plus rares (N=15).

Les teintes rouges correspondent à des échantillons composés d'hématite mélangée avec d'autres composés tels que goethite, quartz et argiles. Les teneurs en oxyde de fer sont faibles, ne dépassant guère les 50 %. Les teintes noires se retrouvent sur un ensemble d'échantillons riches en oxydes de fer tels que l'hématite, la goethite ou la magnétite. Toutefois, certaines

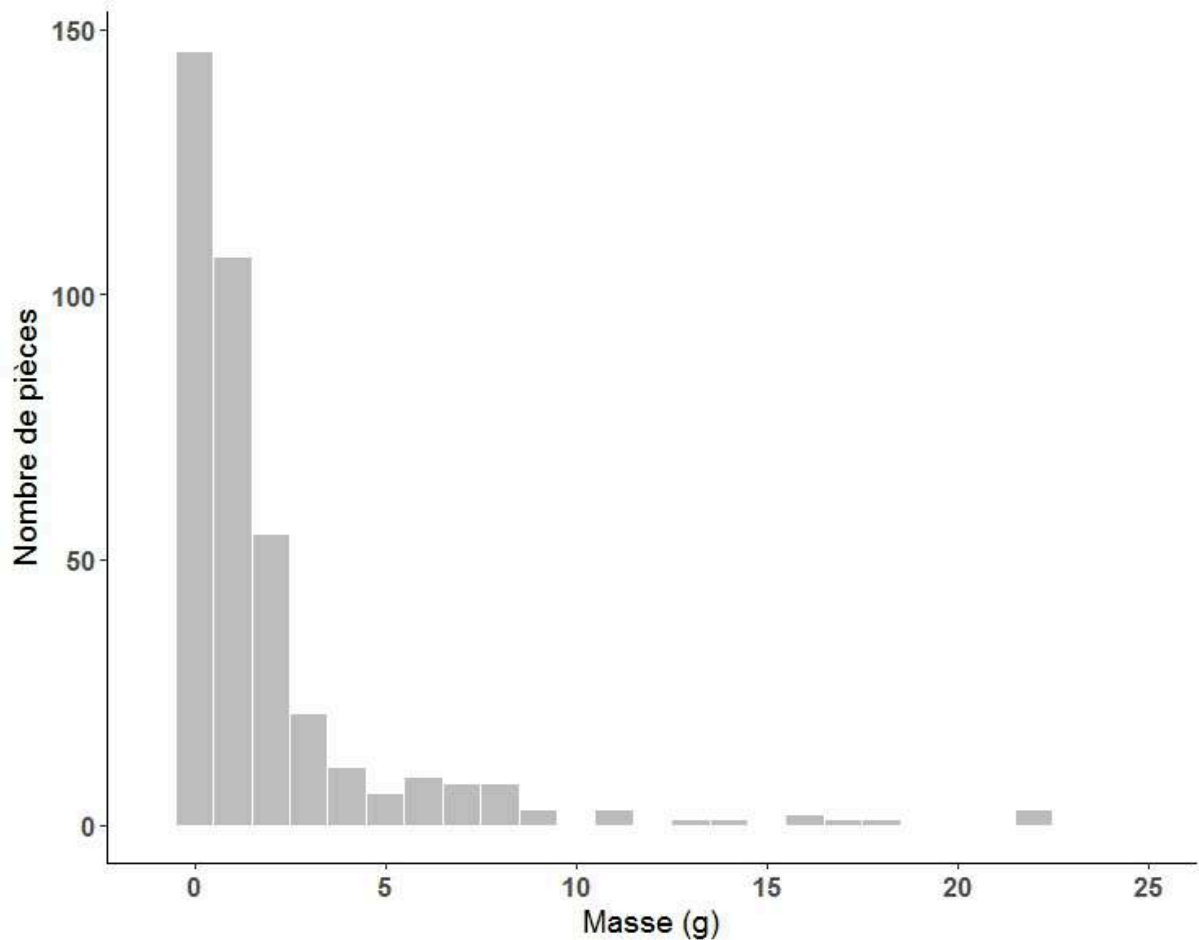


FIGURE VI.2 – Distribution en masse de l'ensemble du corpus matières colorantes de Leopard Cave étudiées (représentation limitée aux masses inférieures à 25g).

pièces présentent en surface des teintes noires bien différentes de la teinte rouge vif de leur cœur. Ces observations confirment nos hypothèses initiales sur les teintes à savoir que la teinte d'un fragment ne saurait être un critère fiable pour caractériser une matière colorante (Chapitre II).

Nous notons, tout de même, le nombre important de fragments présentant des teintes rouges et/ou noires. Ces aspects ont pu avoir une certaine importance dans la collecte du matériel par les groupes humains ayant occupés Leopard Cave.

VI. A. 2 Nature des matières premières

Les observations macroscopiques et à la loupe binoculaire nous ont permis de classer les matières colorantes de notre corpus en six groupes : les oxydes de fer, les roches ferrugineuses rubanées, les argilites, les grès, les conglomérats terreux et un groupe rassemblant les échantillons ne correspondant à aucun de ces cinq précédents groupes de matières colorantes.

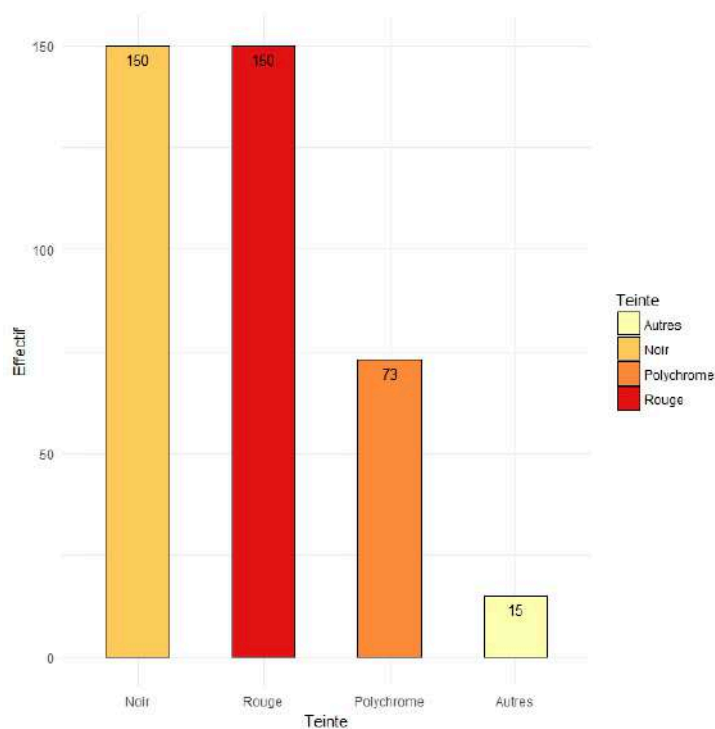


FIGURE VI.3 – Distribution des blocs et fragments de matières colorantes de Leopard Cave par grands groupes de teintes observées à leur surface.

a) Les oxydes de fer

Observations macroscopiques Le premier groupe correspond aux oxydes de fer bien cristallisés. Il rassemble les fragments d'aspect massif et noir présentant un lustre sub-métallique à métallique (Figure VI.4). Ils peuvent s'apparenter aux *||hara* des témoignages San recueillis (Bleek et Lloyd, 1911) et à certains féricrètes étudiés par Dayet (2012). Les échantillons présentent une matrice homogène massive avec des inclusions de quartz blanc laiteux et/ou translucides, probables vestiges hydrothermaux. Ces échantillons forment des nodules dont les surfaces extérieures présentent le plus souvent un aspect émoussé (voir LC-105, LC-233, LC-047 LC-189). Leurs patines extérieures permettent de repérer aisément les fractures « fraîches », dont le lustre est faible voire inexistant. Tous ces échantillons sont durs et ont une forte cohésion qui rend difficile leur réduction en poudre sans étape de concassage et broyage.

Au sein de ce groupe, deux sous-groupes peuvent être définis en fonction des propriétés magnétiques des échantillons :

- le premier sous-groupe correspond aux échantillons à faible susceptibilité magnétique et faible pouvoir d'aimantation (classe M1 au test de l'aimant) ;
- le second second-groupe correspondant aux échantillons présentant une aimantation forte et une susceptibilité magnétique forte (classes M2 et M3 au test de l'aimant).

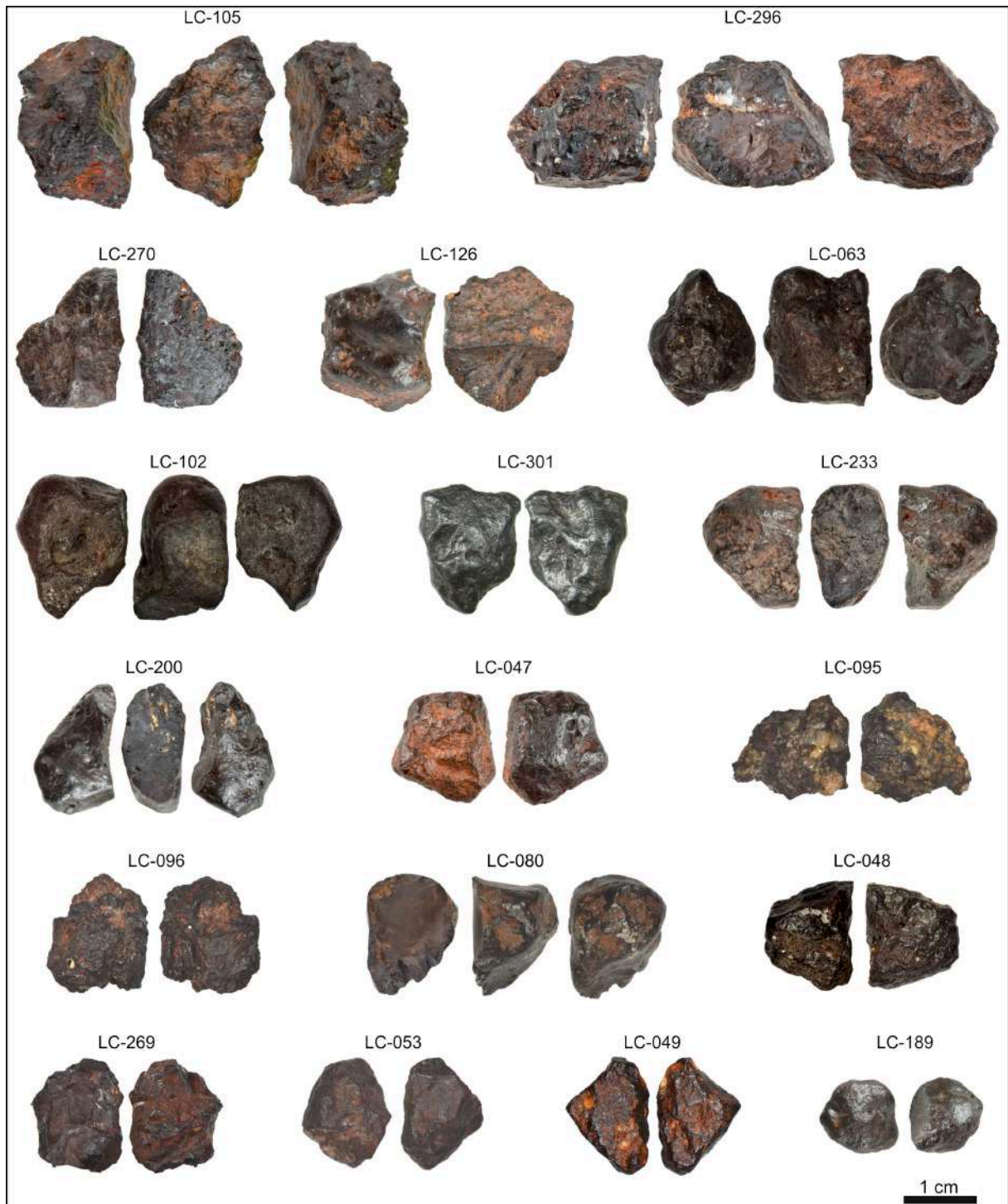


FIGURE VI.4 – Aspect macroscopique de quelques fragments de matières colorantes de type oxydes de fer à faible aimantation, sous-groupe 1, de Leopard Cave . Photos LC-301 : O. Lapauze.

Au sein de ce second sous-groupe, deux types d'échantillons peuvent être distingués (Figure VI.5), ceux présentant des arêtes vives et des surfaces planes à lustre métallique important (LC-113 et LC-111), qui pourraient correspondre à de la magnétite, et ceux macroscopiquement similaires au premier sous-groupe (LC-124, LC-040) qui pourraient alors correspondre

à des mélanges d'oxydes de fer plus ou moins altérés. Ils pourraient aussi bien correspondre à des variations minéralogiques au sein d'une même source géologique qu'à des variations minéralogiques imputables aux traitements thermiques subis par les échantillons. En première approche, nous avons donc choisi de rassembler l'ensemble de ces échantillons au sein d'un même groupe d'après leur ressemblance morphologique, leur teinte noire et leur lustre métallique.



FIGURE VI.5 – Aspect macroscopique de quelques fragments de matières colorantes de type oxydes de fer à forte aimantation de Leopard Cave. Photos LC-110 : O. Lapauze.

Pétrographie, minéralogie et composition chimique Nous avons mené des analyses minéralogiques et élémentaires sur 25 échantillons de ce groupe, complétées par des observations pétrographiques sur 10 d'entre eux.

Une majorité de ces échantillons appartient à nos sous-familles pétrographiques des échantillons massifs à exsolutions seules ou massifs à exsolutions et treillage. Deux échantillons présentent un aspect massif sans aucune exsolution, treillage, ou inclusion. Tout comme indiqué pour les deux familles / sous-famille pétrographiques, ils peuvent correspondre à des variations au sein du filon.

D'un point de vue minéralogique, les échantillons à faible aimantation sont composés majoritairement d'hématite et de goéthite avec des inclusions de quartz plus ou moins importantes. Les échantillons présentant une forte aimantation sont composés majoritairement de magnétite/maghémite, d'hématite et de quartz.

Au niveau de leur composition élémentaire, ces échantillons se caractérisent par des teneurs en oxyde de fer très importantes, autour de 90 % et des inclusions de quartz et de divers

phosphates.

b) Les roches ferrugineuses rubanées

Observations macroscopiques Ces matières colorantes ont une structure litée, une teinte polychrome variant d'un lit à l'autre avec des surfaces peu ou pas émoussées (Figure VI.6). Ces échantillons ont une dureté moyenne qui permet facilement leur réduction en poudre par abrasion.

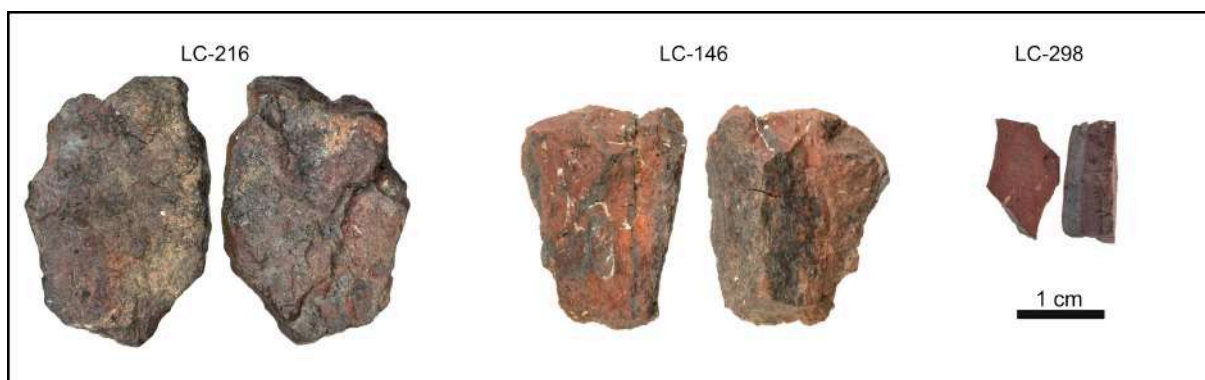


FIGURE VI.6 – Aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de type roches ferrugineuses rubanées de Leopard Cave.

La matrice de ces échantillons est composée de grains d'oxydes de fer et de quartz enrobés dans des ciments argileux. De nombreuses inclusions se retrouvent au sein de ces échantillons et présentent des aspects macroscopiques proches du quartz, de la barytine¹ et de carbonates de calcium.

Pétrographie, minéralogie et composition chimique Ces échantillons ont une structure litée bien reconnaissable sur fracture fraîche, qui les rapproche de la famille pétrographique des marnes ferrugineuses géologiques que nous avons pu observer. Nos échantillons présentant de nombreuses fractures, nous avons pu observer leur structure sans réaliser de bloc poli. Nos observations se sont donc essentiellement limitées à une observation macroscopique. Nous avons toutefois mené des analyses minéralogiques et élémentaires sur cinq de ces échantillons.

D'un point de vue minéralogique, les échantillons sont principalement composés d'hématite, de quartz et d'argiles. Au niveau de leur composition élémentaire, ces échantillons se caractérisent par des teneurs en oxyde de fer variant entre 20 et 50 %. Comme observés macroscopiquement, ils contiennent de nombreuses inclusions de quartz, barytine et calcite.

1. confirmée chimiquement

c) Les argilites

Observations macroscopiques Les argilites de notre corpus rassemblent des matières colorantes ferrugineuses et argileuses indurées à grains fins (Figure VI.7). Elles présentent également une structure litée. Toutefois, celle-ci est moins marquée que pour les roches ferrugineuses rubanées. Leur teinte varie du rouge à l'orangé, un même bloc pouvant présenter plusieurs teintes. Leur cohésion est moyenne permettant leur réduction en poudre par abrasion.



FIGURE VI.7 – Aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de type argilites de Leopard Cave.

Pétrographie, minéralogie et composition chimique Tout comme pour les roches ferrugineuses rubanées, nous nous sommes contentés de réaliser des analyses minéralogiques et élémentaires sur cinq de ces échantillons. Bien qu'elles correspondent à des argilites, les argilites archéologiques diffèrent des échantillons géologiques que nous avons pu observer de par leur dureté et cohésion plus faibles et la morphologie des grains les constituant.

D'un point de vue minéralogique, ils sont principalement composés de quartz, d'argiles et d'hématite. Au niveau de leur composition élémentaire, ces échantillons se caractérisent par des teneurs en oxyde de fer variant entre 10 et 40 %.

d) Les grès

Nous avons regroupé sous le terme de « grès » les échantillons présentant une taille de grains importante (visible à l'œil nu) et à porosité moyenne.

Observations macroscopiques Ces échantillons ont une teinte rouge et comportent de nombreuses inclusions de quartz, micas et feldspath. Leur cohésion est faible à moyenne. De fait, certains de ces échantillons se sont partiellement désagrégés postérieurement à leur découverte lors des fouilles archéologiques.



FIGURE VI.8 – Aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de type grès de Leopard Cave.

Pétrographie, minéralogie et composition chimique Nous avons concentré notre étude sur la provenance des matières premières et nous n'avons pas dans notre corpus géologique de matières colorantes comparables à ces échantillons. Nous n'avons donc mené que trois analyses minéralogiques et élémentaires sur ces échantillons, espérant obtenir des indices minéralogiques ou chimiques de leur provenance potentielle.

D'un point de vue chimique, ils sont caractérisés par une forte abondance de silice, entre 50 et 80 %, et par des teneurs faibles en oxydes de fer entre 10 et 30 %.

e) Les conglomérats terreux

Nous avons rassemblé sous le terme de « conglomérat », l'ensemble des échantillons présentant une structure terreuse (Figure VI.9). Ce terme diffère de son usage usuel en géologie et se rapproche plus de l'usage courant et nous l'utilisons à défaut d'avoir trouvé un terme plus approprié.

Observations macroscopiques Ces échantillons présentent une très fine granulométrie, de nombreuses fractures et une faible cohésion et dureté.



FIGURE VI.9 – Aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de type conglomérats terreux de Leopard Cave.

Pétrographie, minéralogie et composition chimique Tout comme pour les grès archéologiques, nous n'avons dans notre corpus géologique aucun échantillon pouvant se rapprocher de ces « conglomérats ». De plus, au vu de la fragilité de ces artefacts, nous n'avons analysé qu'un seul échantillon. Ce dernier est très argileux et présente des teneurs en oxyde

de silicium et d'aluminium d'environ 50 % et 20 % respectivement, pour une teneur en oxyde de fer avoisinant les 15%.

f) Autres matières colorantes de Leopard Cave

Nous avons regroupé les blocs de matières colorantes de Leopard Cave ne rentrant dans aucun des cinq groupes présentés auparavant au sein d'un même dernier groupe (N= 26) . Elles correspondent à des altérations de roches à faible pouvoir colorant ou à des nodules de matières colorantes de structure axiale recouverte d'une gangue non colorante. Les regrouper au sein d'un même groupe nous est apparu plus intéressant que de les séparer en une multitude de plus petits ensembles ne présentant que de très faibles nombres d'échantillons. Ce groupe est donc très hétérogène et offre peu de cohérence. C'est pourquoi, nous n'avons pas réalisé d'analyse sur ces échantillons, leur représentativité étant très faible.



FIGURE VI.10 – Exemple d'aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de Leopard Cave non affectés à un groupe.

VI. A. 3 Distribution des matières premières de Leopard Cave

a) Proportions

En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux proportions des différents groupes de matières premières colorantes au sein de l'assemblage archéologique de Leopard Cave. Cela nous a permis de définir les caractéristiques globales du corpus. Afin de palier un éventuel biais sur la distribution en nombre de ces matières dû aux effets de fragmentation, nous nous sommes également intéressés aux répartitions en masse et en volume de nos différentes catégories de matières colorantes.

Nombre et fréquence Au sein des matières colorantes étudiées de Leopard Cave, les oxydes de fer représentent la catégorie la plus abondante, avec environ 44 % de l'assemblage en nombre de pièces (N=173 - Figure VI.11). Les argilites correspondent au second groupe le plus important et représentent environ 20 % de l'assemblage (N=78). Viennent ensuite les roches ferrugineuses rubanées avec un peu moins de 13% (N=50), les trois catégories restantes contribuant toutes respectivement à moins de 10% de l'assemblage. Il apparaît donc qu'en effectif, les oxydes de fer dominent largement l'assemblage de Leopard Cave.

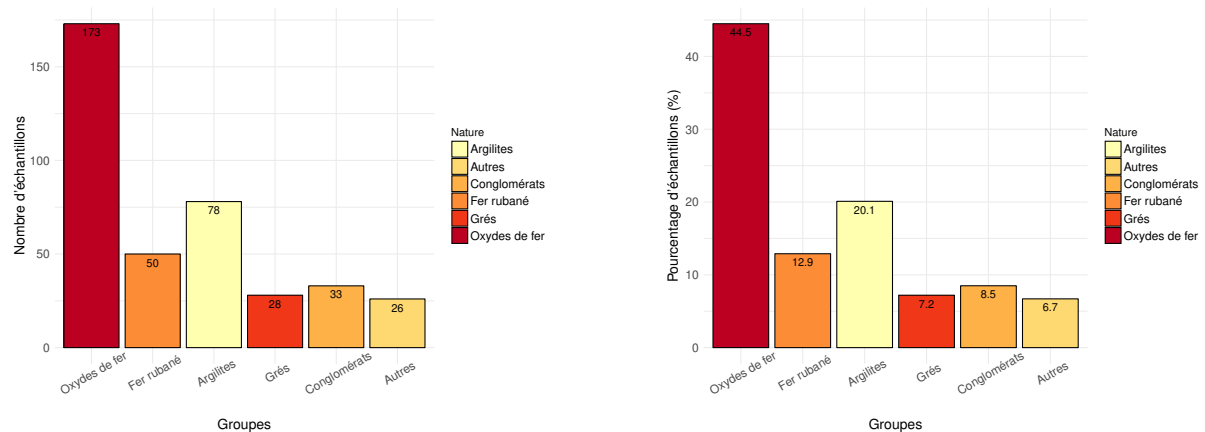


FIGURE VI.11 – Proportions en nombre des différents groupes de matières colorantes de Leopard Cave. Gauche : Distribution en nombre; Droite : Pourcentage d'échantillons dans chaque groupe.

Masse et pourcentage massique Nous avons pu constater l'état très fragmenté du corpus des matières colorantes de Leopard Cave. Pour pallier le biais que cette fragmentation sur les distributions en nombre des matières premières entraîne, nous avons fait le choix de nous intéresser à la répartition en masse des matières colorantes. L'ensemble des matières colorantes étudiées représente un peu plus d'un kilogramme (1113 grammes) - (Figure VI.12), si nous excluons le bloc LC-130 qui à lui seul représente 28% de la masse du corpus, soit 313,9 g.

Nous constatons que les oxydes de fer représentent environ 53 % du corpus en masse (416,8 g), les roches ferrugineuses rubanées et les argilites représentent chacune un peu plus de 16 % du corpus en masse et les autres roches ferrugineuses environ 11 %. Au vu des répartitions en nombre, ces répartitions en masse étaient attendues. En effet, la répartition en masse est entachée d'un biais important puisque les oxydes de fer présentent des densités plus importantes que les autres roches ferrugineuses, allant parfois jusqu'au triple (Dayet, 2012). Pour les matières colorantes de Leopard Cave, la masse confère un poids plus important aux oxydes de fer et aux roches ferrugineuses rubanées. Il devient alors difficile de comparer les groupes de matières colorantes à partir de ce critère.

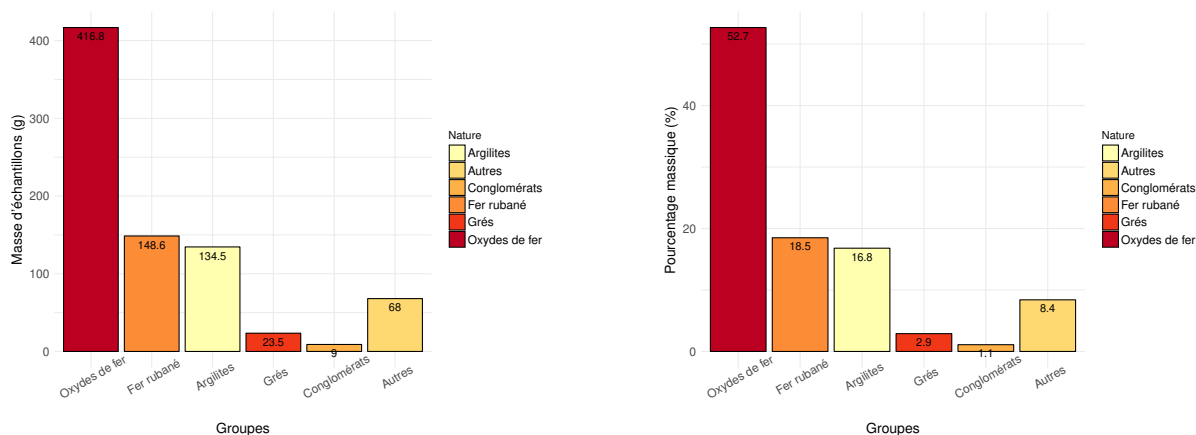


FIGURE VI.12 – Proportions en masse des différents groupes de matières colorantes de Leopard Cave, bloc LC-130 exclu. Gauche : Distribution en masse; Droite : Pourcentage massique des différents groupes, bloc LC-130 exclu.

Longueur maximale et volume Pour contourner ces biais, nous nous sommes intéressés aux pourcentages volumiques des différentes catégories de matières colorantes en excluant le bloc LC-130, dont nous avons déjà identifié le comportement particulier à l'aide de la masse des échantillons (Figure VI.13). Les volumes de nos pièces ont été calculés à partir des trois dimensions mesurées : longueur, largeur et hauteur. Ils sont donc surestimés pour l'ensemble de nos pièces.

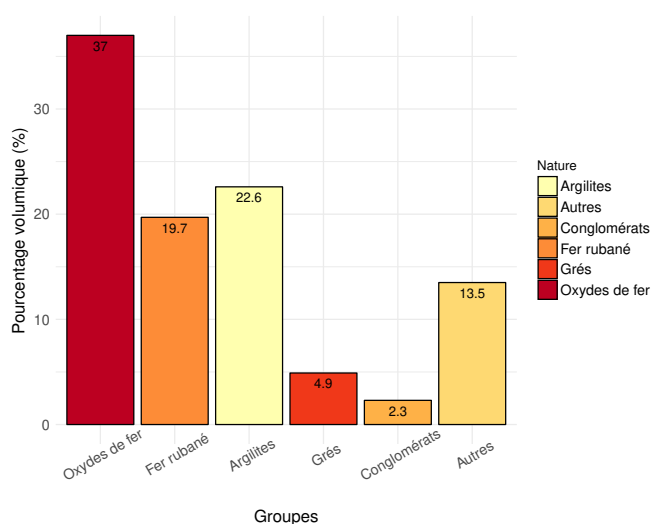


FIGURE VI.13 – Pourcentage volumique des différents groupes de matières colorantes de Leopard Cave.

En volume, les oxydes de fer, bloc LC-130 exclu, ne représentent que 37 % du corpus, les argilites 22.6%, les roches ferrugineuses environ 20 % et les grès et les conglomérats moins de 5%. Nous constatons une nette différence dans les proportions volumiques et les proportions numériques et massiques des matières colorantes de Leopard Cave. Il apparaît que les argilites et les roches ferrugineuses rubanées présentent des volumes relativement im-

portants en comparaison de ceux des oxydes de fer. Ceci peut provenir de la possibilité de réduire ces matières colorantes par abrasion sans avoir à les fragmenter. Les oxydes de fer correspondent à des proportions volumiques plus faibles bien qu'ils soient plus importants en nombre et en masse. Cela peut être imputé à un mode de transformation de ces matières colorantes par concassage-broyage.

Les différents groupes de matières colorantes définis semblent avoir été employés indifféremment, et ne présentent à première vue entre elles que peu de différence de traitement.

VI. A. 4 Évolution et transformations des blocs et fragments

Comme nous l'avons vu précédemment, le corpus des matières colorantes est très fragmenté. Toutefois, l'origine de cette fragmentation peut être imputée aussi bien à des actions anthropiques qu'à des phénomènes taphonomiques. Afin de pouvoir définir les chaînes de transformation des matières colorantes de Leopard Cave et les cycles de vie de ces matériaux archéologiques, nous nous sommes donc intéressés aux transformations qu'elles ont pu subir et de préciser leur caractère anthropique ou naturel.

a) Transformations mécaniques

Les transformations mécaniques regroupent l'ensemble des stigmates des chocs subis par les blocs avant leur récupération par les populations humaines, leurs modifications par ces derniers et leurs évolutions morphologiques postérieures.

Collecte des matières premières Au sein de notre corpus des matières colorantes de Leopard Cave, 92 échantillons, soit 24 % du corpus en nombre, présentent des arêtes fortement émoussées et des surfaces patinées. Pour la catégorie des oxydes de fer, 61 blocs ne présentent aucune arête vive, aucune face de fracturation et des surfaces externes émoussées (35 % en nombre des oxydes de fer). La présence de ces échantillons n'ayant connu que des transports post-génétiques de faible énergie, supporte un ramassage direct des oxydes de fer sans que leur extraction de la roche encaissante ou la formation géologique d'origine n'ait été nécessaire.

Modifications anthropiques En ce qui concerne les possibles traces de concassage et broyage, nous avons observé dans le corpus de Leopard Cave 243 fragments de matières colorantes avec des arêtes vives et des faces de fracture (Figure VI.14). Au sein de cet ensemble, 101 fragments correspondent à des oxydes de fer, 85 à des roches ferrugineuses litées et granulaires et 57 à autres roches ferrugineuses.

Au vu de l'état de fragmentation de notre corpus, de l'existence de nodules non fracturés et de la présence de pilons et de meules, nous avançons l'hypothèse que les fractures observées sur les deux premiers groupes de matières colorantes sont d'origine anthropiques (Figure

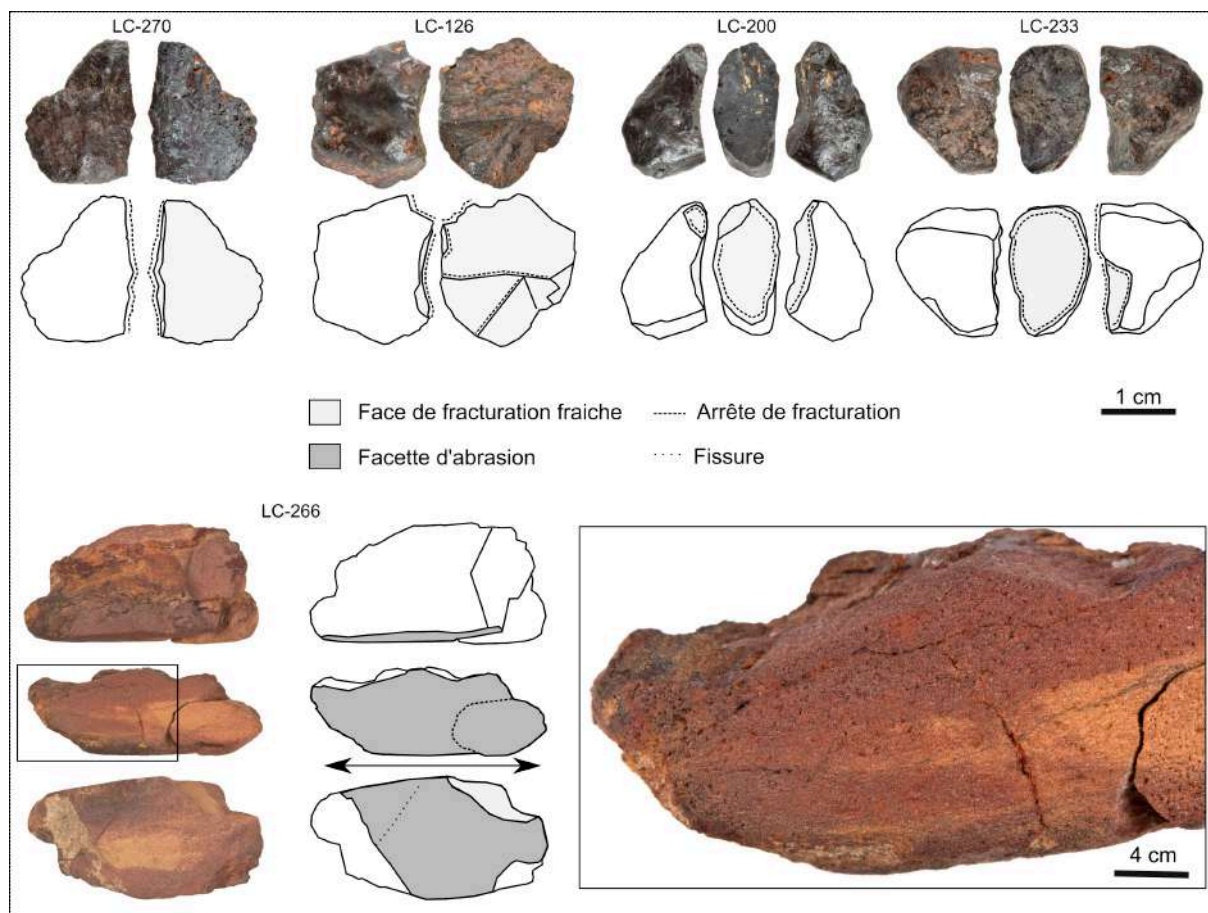


FIGURE VI.14 – Stigmata des transformations mécaniques des matières colorantes de Leopard Cave.

VI.14). Cette hypothèse est renforcée, par les quelques remontages qu'il a été possible d'effectuer à l'échelle de sous-carrés et par la mise en évidence de fortes concentrations de petits fragments de matières colorantes, récupérés au tamis au cours des fouilles archéologiques menées en 2016, 2017 et 2018 et corrélées à la présence de plus gros fragments présentant des faces fracturées. De telles situations ont été observées sur d'autres sites sur lesquels les matières colorantes ont été fragmentées et réduites en poudre (Salomon, 2009). Il est cependant possible que quelques-unes des fractures observées aient eu lieu au cours du tamisage, essentiellement dans le cas des matières colorantes de faible dureté ou cohésion que sont les grès et argilites.

Seuls certains de ces fragments semblent alors avoir été concassés davantage, puis broyés sous forme de poudre, mais ont alors disparus. Il s'agit d'une hypothèse plausible en comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles sur les étapes de réduction des matières colorantes (Salomon, 2009). Afin de confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire de relever avec plus de précision la position de l'ensemble des fragments de matières colorantes afin d'analyser leur répartition spatiale et de compléter les référentiels expérimentaux existants pour l'abrasion mais encore peu développés pour les modes de fragmentation des matières colorantes (Hodgskiss, 2010 ; Rifkin, 2012a).

Par ailleurs, 13 échantillons (3 % du corpus en nombre) présentent des surfaces planes à stries, caractéristiques d'action abrasive (Figure VI.14). La grande majorité de ces échantillons (N=10) correspond à des roches ferrugineuses litées et granulaires. Les échantillons abrasés présentent en général une seule face d'abrasion, 3 échantillons en présentent plusieurs (e.g. LC-266). Pour l'ensemble de ces échantillons, il semble que la direction privilégiée d'abrasion corresponde à la direction de la longueur maximale des faces abrasées. Aucun oxyde de fer ne présente de tels stigmates. La dureté et la forte cohésion de ces échantillons expliquent en grande partie cette observation. D'après nos expérimentations exploratoires, abraser ces pièces est long et peu efficace, il vaut mieux les concasser et les broyer (Annexe A.4).

Nous mettons ainsi en lumière l'existence de deux modes de transformation des matières colorantes sur le site de Leopard Cave : par concassage-broyage effectué sur l'ensemble des catégories de matières colorantes et par abrasion réalisée sur les matières colorantes cohésives mais à dureté moyenne.

b) Transformations chimiques

Chauffe Au cours des fouilles et lors des premières observations du matériel archéologique, nous avons constaté que 70 fragments d'oxydes de fer présentaient une aimantation. Nous avons donc tenté de déterminer si cette aimantation était naturelle, certains des échantillons géologiques présentant de la magnétite, ou s'il avait été acquise à la suite d'une chauffe que cette dernière ait été intentionnelle ou accidentelle.

La maghémite et la magnétite ayant des structures similaires, il est difficile de les différencier à l'aide des expériences de DRX sur poudres effectuées dans notre travail. Afin de déterminer si certaines pièces avaient pu être chauffées, nous avons corrélé la teinte des poudres réalisées pour les analyses DRX, l'existence de raies imputables à la maghémite ou l'élargissement anisotrope des raies de l'hématite (Tableau VI.1 et Figure VI.15).

Tableau VI.1 – Indices employés pour diagnostiquer la présence de maghémite.

Echantillon	Teinte poudre	Présence raies magnétite/maghémite	Présence hématite	Elargissement hématite	Hypothèse d'identification
LC-038	Brun	Oui	Oui	Oui	Maghémite
LC-039	Noir	Oui	Non	NA	Magnétite
LC-045	Noir	Oui	Oui	Non	Magnétite
LC-110	Brun	Oui	Oui	Oui	Maghémite
LC-111	Noir	Oui	Oui	?	Magnétite
LC-115	Brun	Oui	Oui	?	Maghémite
LC-125	Noir	Oui	Non	NA	Magnétite
LC-130	Brun	Oui	Oui	Oui	Maghémite

Parmi les huit échantillons d'oxydes de fer à aimantation étudiés, quatre sont composés de magnétite et parfois d'hématite, et quatre sont probablement composés de maghémite et d'hématite. La présence de maghémite et d'hématite au sein d'un même échantillon pourrait

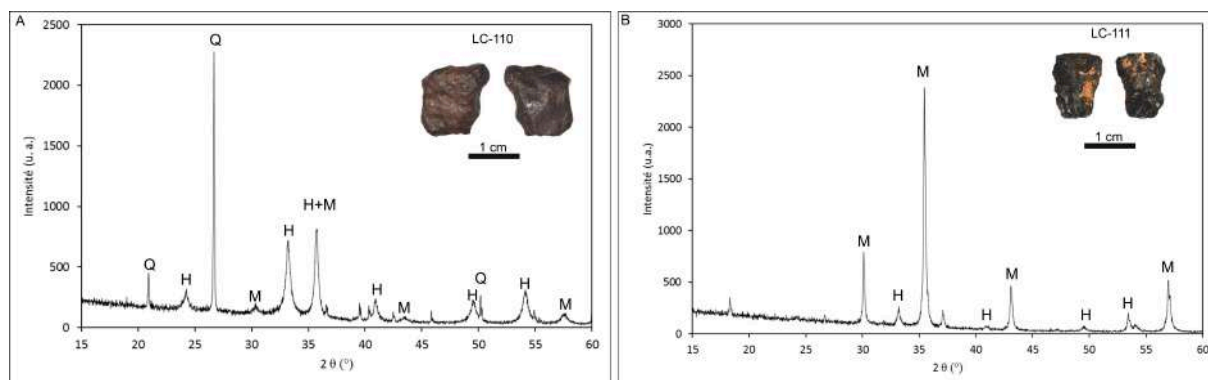


FIGURE VI.15 – Diffractogrammes d’oxydes de fer à aimantation de Leopard Cave ; A : Échantillon LC-110 présentant des raies de maghémite/magnétite et un élargissement anisotrope des raies de l’hématite ; B : Échantillon LC-111, échantillon de magnétite.

correspondre à des oxydes de fer de goethite chauffés en présence de matières organiques. Il serait toutefois nécessaire de confirmer la présence de maghémite à l’aide d’observations au microscope électronique à transmission. Toutefois, les quatre échantillons en question proviennent tous des sous-carrés P7c et P8b et ont été recueillis à des profondeurs comprises entre 210 et 230 cm. Or au cours des fouilles, un foyer a été relevé entre 180 et 190 cm dans ces carrés P7 et P8. Les échantillons ont ainsi très bien pu être chauffés après leur recouvrement (Wadley, 2009). Il n’est alors pas possible de déterminer si ces échantillons ont été chauffés intentionnellement ou non, mais ceci témoigne d’une évolution de ces matières colorantes au cours de leur cycle de vie.

L’ensemble des autres échantillons archéologiques ne présente pas d’indices de chauffe irréfutable. Ainsi, dans le cadre de notre étude, il ne semble pas possible de pouvoir déterminer si les matières colorantes de Leopard Cave aient pu subir une chauffe intentionnelle.

Taphonomie Au cours de nos observations au MEB des matières colorantes de Leopard Cave, nous avons constaté la présence de nombreuses particules de métaux lourds, tels que l’or, le plomb et le bismuth, à la surface des artefacts. Leur récurrence sur différents échantillons nous a poussé à nous interroger sur la possible altération chimique de ces blocs au cours de phénomènes post-dépositionnels.

À l’instar des recherches menées sur les processus d’évolution des matières siliceuses (Fernandes, 2012), nous divisons les altérations des matières colorantes en trois grandes catégories :

- celles liées aux processus entraînant une perte de matière ;
- celles réalisées à quantité de matière constante ;
- celles aboutissant à un apport de matière.

Ce sont plus particulièrement ces dernières qui nous ont intéressé dans notre étude, car ces transformations sont susceptibles de modifier les signatures chimiques d’origine des matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques.

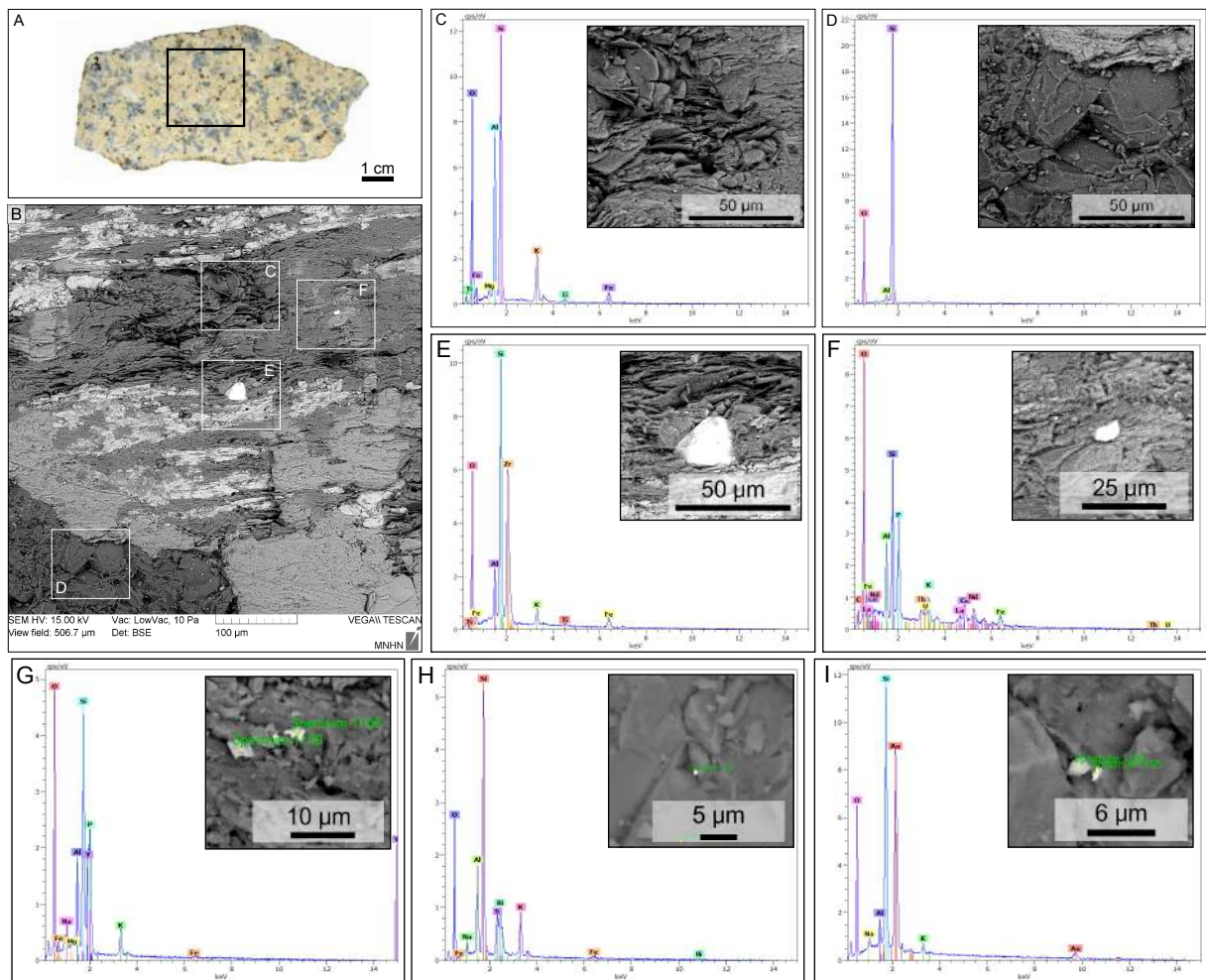


FIGURE VI.16 – Observations du granite de Leopard Cave, granite du membre KgEGg (Schreiber *et al.*, 2000), décrit par Blümel *et al.* (1979) ; A : Aspect macroscopique du granite grossier à grains grossiers et délimitation de l'ensemble de la zone observée au MEB ; B : Cliché MEB du granite et localisation des différents ensembles analysés ; C à J : Spectres EDX des phases minérales du granite et leur aspect en encart, respectivement correspondant à une phase de phyllosilicate, de quartz, et à des particules de zircon, de monazite, de xénotime, de sulfate ou sulfure de bismuth, d'or et d'étain.

La séquence stratigraphique de Leopard Cave étant principalement composée de limons cendreaux d'origine anthropique et de granite altéré, il semble que la possible contamination en minéraux de métaux lourds puissent essentiellement être imputée au granite. Nous avons donc observé au microscope électronique un bloc de granite naturellement détaché de la paroi de Leopard Cave dans le but d'identifier l'ensemble des minéraux présents dans ce dernier et pouvant se retrouver dans le sédiment, puis en surface des matières colorantes (Figure VI.16). Ces observations ont été réalisées sans préparer la plaque de granite, à une pression de 10 Pa, sous une tension de 15 kV. Dans ces conditions, la poire d'interaction des rayons X est d'environ 250 μm , l'analyse de grains d'inclusions de plus petite taille est alors nécessairement fortement influencée par son environnement immédiat (Charlot et Jonnard,

2012 ; Pouchou, 2012a,b). C'est pourquoi les spectres présentés dans la figure VI.16 ne correspondent pas en stœchiométrie aux composés identifiés. Les analyses portent alors également sur du quartz et des feldspaths.

Le granite observé présente des grains de taille centimétrique et correspondant donc à un granite massif à grain grossier comme décrit par Blümel *et al.* (1979) (Figures VI.16.A et B). Il est majoritairement composé de quartz et de phyllosilicates riches en aluminium, comme indiqué par ce même auteur (Figures VI.16.C et D). À ces phases minérales principales, il s'ajoute des phases accessoires que nous avons pu identifier : des zircons ($ZrSiO_4$), de la monazite ((Ce,La,Nd,Th)PO₄), de la xénotime (YPO₄), des sulfates ou sulfures de bismuth, des particules d'or ou d'étain (Figure VI.16).

L'identification de ces inclusions invite à une grande prudence vis-à-vis des résultats des analyses surfaciques, PIXE et pXRF, des blocs de matières colorantes et des pièces archéologiques présentant des résidus rouges à leur surface. Nous avons préféré écarter l'ensemble de ces inclusions de marqueurs chimiques potentiels lorsqu'elles n'étaient présentes qu'à de faibles quantités pouvant être imputées à une contamination par le granite. Pour autant, ceci ne remet pas en question notre étude de provenance, celle-ci ayant été réalisée sur des poudres prélevées au cœur des échantillons, présentant pour la très grande majorité une structure massive, limitant les possibilités d'imprégnation et d'infiltrations au sein de l'échantillon.

Par ailleurs, lors de l'observation des blocs de matières colorantes de Leopard Cave au MEB, nous avons identifié des efflorescences de barytine en surface de plusieurs échantillons d'oxydes de fer (Figure VI.17).

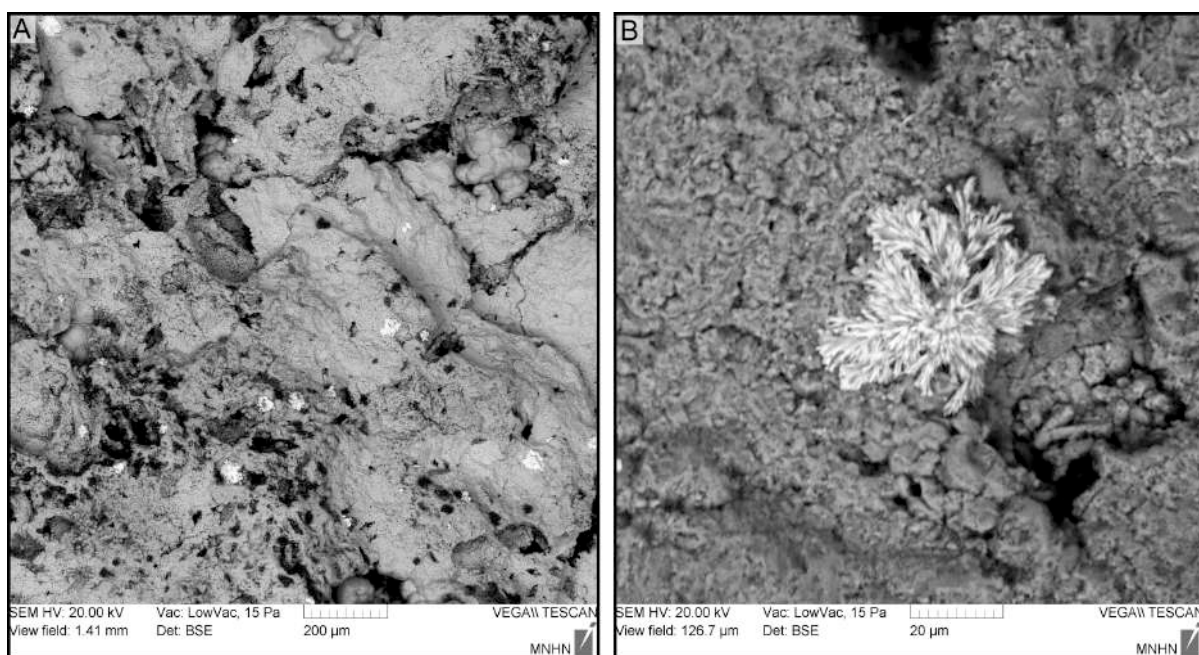


FIGURE VI.17 – Clichés MEB des efflorescences de barytine néoformées (en blanc) observés en surface des blocs d'oxydes de fer, matrice ferrugineuse (gris).

Ces efflorescences ont une morphologie bien développée. La croissance des phases de barytine n'a donc pas été contrainte. Leur abondance, uniquement en surface, et leur morphologie témoignent de leur caractère néoformé (Dill *et al.*, 2013). Ces observations posent la question quant à l'origine de cette barytine. S'agit-il d'un marqueur de provenance ou d'une altération? Au regard de ces observations, nous avons préféré écarter le baryum des marqueurs chimiques de provenance et la barytine des marqueurs minéralogiques pour l'étude des résidus de matières colorantes.

VI. A. 5 Provenance des matières colorantes

Notre référentiel géologique comprenant majoritairement des matières colorantes de type oxydes de fer, nous avons privilégié l'étude de provenance de ces matériaux. Nous avons évalué la variabilité des oxydes de fer de Leopard Cave par l'analyse par pXRF de 68 échantillons. Cela nous a permis de tenter de définir les provenances de certaines matières colorantes de Leopard Cave à partir d'analyses ICP pour 40 échantillons et d'analyses PIXE en surface de 20 échantillons dont 7 avaient déjà été analysés par ICP (LC-039, LC-045, LC-106, LC-125, LC-184, LC-187, LC-189).

Nos analyses menées sur les questions d'évolutions post-génétiques ou post-dépositionnelles des matières colorantes nous ont amené à faire l'hypothèse que ces derniers processus demeureraient principalement en surface de nos échantillons et que les données collectées à l'aide de la PIXE et des analyses ICP reflétaient des signatures propres à l'origine de nos matières colorantes.

a) Variabilité des oxydes de fer

Nous nous sommes intéressés à la variabilité des oxydes de fer retrouvés dans les niveaux archéologiques de Leopard Cave. Nous avons couplé, observations macroscopiques et analyses pXRF semi-quantitatives sur 68 échantillons archéologiques.

D'un point de vue chimique, nous avons d'abord vérifié que le modèle de provenance des matières colorantes que nous avons construit avec l'ADL sur les données élémentaires obtenues pour les échantillons géologiques était approprié à la recherche de provenance des blocs de matières colorantes de Leopard Cave. Ceci est nécessaire, car l'ADL prédictive que nous emploierons fournira des scores de provenance de chaque échantillon archéologique en considérant le modèle géologique comme exhaustif. Or notre modèle est lacunaire et certaines matières colorantes peuvent présenter des signatures très différentes de celles des matières colorantes du modèle que nous avons construit. L'ADL attribuerait alors un échantillon archéologique très différent des matières colorantes géologiques à une des zones de provenance du modèle construit. Pour constater si nous étions confrontés à ce problème, nous avons projeté les individus archéologiques sur les plans principaux de l'ACP préliminaire à l'ADL réalisée sur les matières premières géologiques. L'ACP étant une méthode non

supervisée nous pouvons alors constater si les matières colorantes archéologiques diffèrent très nettement des matières colorantes géologiques ou pas. Dans ce dernier cas, il est alors possible de poursuivre l'étude et de calculer les scores d'attribution des échantillons archéologiques aux différentes zones de provenance du modèle construit.

Pour les matières colorantes de Leopard Cave, nous avons constaté que les échantillons archéologiques analysés présentent des signatures chimiques proches et comparables à nos matières premières géologiques (Figure VI.18). En effet, sur l'ensemble des 68 échantillons analysés, seuls quatre (LC-024, LC-121, LC-128 et LC-130) se différencient de l'ensemble et nous les avons considérés comme non représentatifs de l'ensemble des oxydes de fer archéologiques retrouvés sur le site de Leopard Cave.

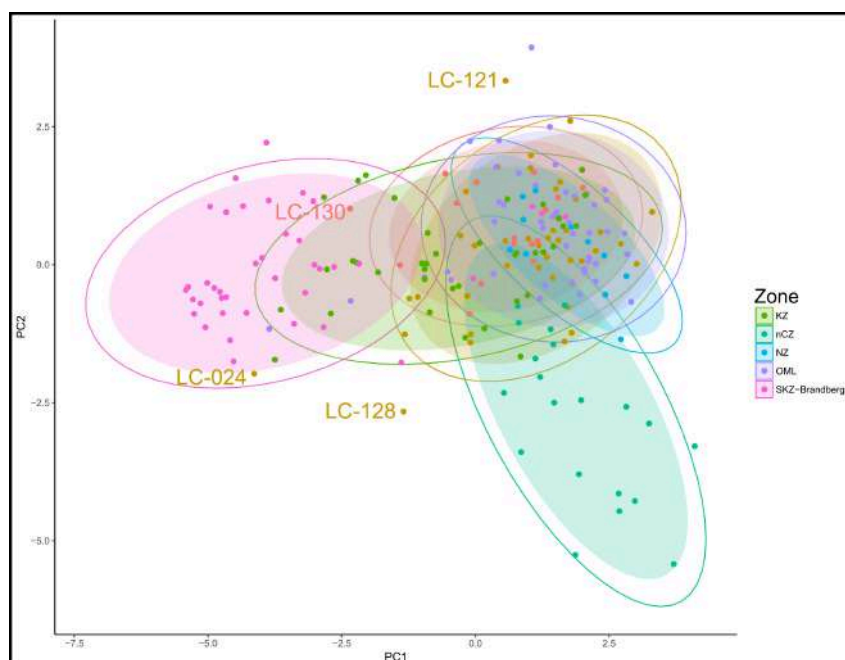


FIGURE VI.18 – Analyse en composantes principales des données semi-quantitatives XRF obtenues sur les oxydes de fer de Leopard Cave. Les échantillons issus de la couche f sont en rouge, ceux de la couche g en brun. Les ellipses pleines correspondent à 90 % de confiance, les contours à 95%.

Parmi ces quatre échantillons, nous avons fait le choix de n'analyser que l'échantillon LC-130 et avons écarté les trois autres de nos analyses ultérieures en PIXE et ICP. Nous le conservons pour évaluer si cet échantillon peut tout de même provenir de la même zone orogène que les autres échantillons considérés.

Par ailleurs, nous avons également constaté qu'il n'existe pas de différence identifiable par pXRF entre les oxydes de fer retrouvés dans la couche f et ceux retrouvés dans la couche g. L'ensemble de ces conclusions est cohérent avec les observations macroscopiques. En outre, cela nous a permis d'émettre des hypothèses de provenance des échantillons, que nous avons par la suite tentées de confirmer.

b) Cohérence des attributions de provenance des échantillons archéologiques de Leopard Cave analysés par PIXE et ICP

Dans le chapitre IV, nous avons mis en place une méthodologie nous permettant de comparer les données élémentaires PIXE et les données élémentaires ICP. Par la suite, dans le chapitre V, nous avons vérifié que cette méthodologie nous permettait de proposer pour les matières colorantes des attributions de provenance cohérentes pour les différentes analyses et des zones d'origine effective probable de ces matériaux. Afin de valider cette méthode, nous avons vérifié que les attributions des échantillons archéologiques établies à l'aide des données PIXE et à l'aide des données ICP étaient cohérentes entre elles.

Nous avons donc comparé les données obtenues sur les sept blocs archéologiques que nous avons analysés à la fois par PIXE et ICP avec nos données géologiques, selon la méthode de comparaison des données présentées au chapitre IV.

Sur l'analyse en composantes principales préliminaire à l'ADL (Figure VI.19), nous constatons que les données élémentaires des blocs archéologiques sont comparables à celles des échantillons géologiques. Sur le plan d'observation (PC1, PC2), les échantillons archéologiques se rapprochent des échantillons géologiques issus des zones KZ, nCZ, OML et SKZ-Karoo et NZ. En outre, les analyses PIXE et ICP réalisées sur ces échantillons sont cohérentes entre elles, confirmant notre méthodologie de comparaison de données élémentaires acquises par les différentes méthodes analytiques.

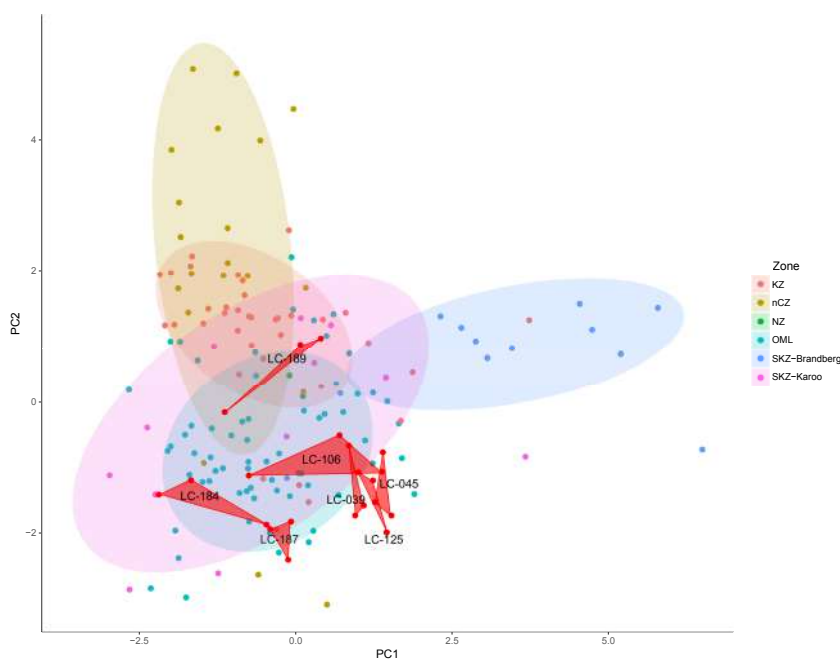


FIGURE VI.19 – Analyse en composantes principales des données élémentaires acquises en PIXE et ICP sur les échantillons géologiques namibiens et les sept blocs archéologiques de Leopard Cave analysés par les deux méthodes. Les ellipses correspondent aux ellipses de confiance à 90 %.

Nous avons ensuite effectué une ADL et calculé les scores de probabilité d'attribution de ces échantillons. Afin de comparer les attributions déterminées à partir des données PIXE et celles obtenues pour les données ICP, nous avons séparé les analyses par échantillon (Tableau VI.2).

Tableau VI.2 – Comparaison des scores de probabilité de provenance des échantillons archéologiques de Leopard Cave analysés par PIXE et ICP.

Échantillon	Analyse	Probabilité d'attribution au zone						Hypothèse de provenance
		KZ	nCZ	NZ	OML	SKZ-Brandberg	SKZ-Karoo	
LC-039	ICP	0	0	1	98	0	1	OML
	PIXE	1	1	0	96	0	2	
LC-045	ICP	1	0	0	96	0	2	OML
	PIXE	0	0	1	97	0	2	
LC-106	ICP	5	1	1	87	0	7	OML
	PIXE	18	1	1	63	2	15	
LC-125	ICP	0	0	1	99	0	0	OML
	PIXE	1	1	0	95	0	3	
LC-184	ICP	40	0	11	44	0	5	?
	PIXE	9	6	0	53	0	31	
LC-187	ICP	70	0	4	24	0	2	?
	PIXE	13	0	2	62	0	22	
LC-189	ICP	65	7	0	15	0	12	KZ
	PIXE	63	3	5	24	0	4	

Nous constatons que les probabilités d'attribution calculées pour chaque échantillon, par les deux méthodes d'analyse sont cohérentes pour cinq des sept échantillons et nous permettent donc d'émettre une hypothèse de provenance pour ceux-ci, hypothèse qu'il sera nécessaire de confronter aux données minéralogiques et structurales. Ainsi, quatre de ces échantillons sont attribués à l'alignement d'Omaruru (OML), et un à la région Kaoko (KZ). Les deux derniers échantillons présentent des scores différents selon les méthodes d'analyses (LC-184 et LC-187), qui sont imputables à des différences chimiques entre les zones analysées par ICP et celles analysées par PIXE ou la marque d'une provenance depuis une formation géologique non documentée dans ce travail. Il serait utile de réaliser plus d'analyses sur ces échantillons pour confirmer la divergence des résultats, malgré la méthodologie que nous avons mis en place pour les comparer.

Les données précédentes valident donc globalement notre méthodologie de comparaison, en mettant toutefois en avant de possibles biais imputables à la faible représentativité de nos analyses PIXE. Nous avons donc systématiquement comparé les données élémentaires obtenues sur nos échantillons archéologiques avec celles des blocs géologiques à l'aide la méthodologie mise en place dans le chapitre IV.

c) Provenance des matières colorantes de Leopard Cave

Les données élémentaires des échantillons archéologiques étant comparables à celles des échantillons géologiques sur l'ACP préliminaire à l'ADL, nous avons en conséquence réalisé une ADL en utilisant l'ensemble de nos données élémentaires et nous avons calculé les probabilités d'attribution des échantillons archéologiques aux différentes zones géologiques. Pour les échantillons présentant des scores de provenance supérieurs à 80 %, nous avons émis une hypothèse de provenance, que nous avons ensuite confrontée aux données minéralogiques et structurales (Tableau VI.3). Sur les 56 échantillons archéologiques analysés par ICP et/ou PIXE, nous avons ainsi pu émettre des hypothèses de provenance pour 35 d'entre eux. En confrontant ces hypothèses avec les données macroscopiques, pétrographiques et minéralogiques, nous avons pu confirmer 28 des 35 hypothèses de provenance des échantillons archéologiques de Leopard Cave (Figure VI.20).

Tableau VI.3 – Synthèse des hypothèses de provenance des blocs archéologiques de Leopard Cave étudiés.

Zone orogène	Nb Echantillons attribués par analyses élémentaires				Nb Echantillons à aspect macroscopique compatible	Nb Echantillons à minéralogie compatible en comparaison au nombre d'échantillons analysés par DRX	Nb Echantillons de provenance confirmée
	ICP	PIXE	ICP et PIXE	Total			
OML	9	7	4	20	20	13 / 13	20
KZ	4	2	1	7	4	2 / 5	4
nCZ	0	0	0	0	0	0	0
NZ	0	0	0	0	0	0	0
SKZ-Brandberg	6	2	0	8	8	4 / 6	4
SKZ-Karoo	0	0	0	0	0	0	0
Non identifié	13	6	2	21	NA	NA	NA

Nous constatons qu'aucun des échantillons archéologiques n'est attribué aux zones des complexes ignés de Kalkfeld (nCZ), ni à la zone nord (NZ) ou à la zone Sud Kaoko proche de Twyfelfontein (SKZ-Karoo). Bien que des biais de taille des populations des zones de comparaison existent, nous pouvons ici exclure ces zones comme zone potentielle de provenance des matières colorantes de Leopard Cave.

Tous les échantillons archéologiques attribués à la zone de l'alignement d'Omaruru (OML) sont des matières colorantes de type oxyde de fer à structure massive. Ceci est compatible avec l'attribution de provenance dérivant des données élémentaires. Pour les échantillons analysés par ICP, les profils des terres rares permettent également de confirmer cette hypothèse de provenance.

Dans le cas des échantillons attribués à la zone Kaoko (KZ), les scores d'attribution aux différentes zones orogènes nous ont amené à émettre l'hypothèse que sept de ces échantillons pouvaient provenir de cette zone. Toutefois, trois de ces échantillons ont des structures macroscopiques de type « argilites et roches ferrugineuses rubanées » que nous n'avons pas retrouvé lors des prospections géologiques au sein de cette zone. Pour les échantillons compatibles, nous avons pu en analyser deux d'entre eux par DRX. Ces derniers présentent des pro-

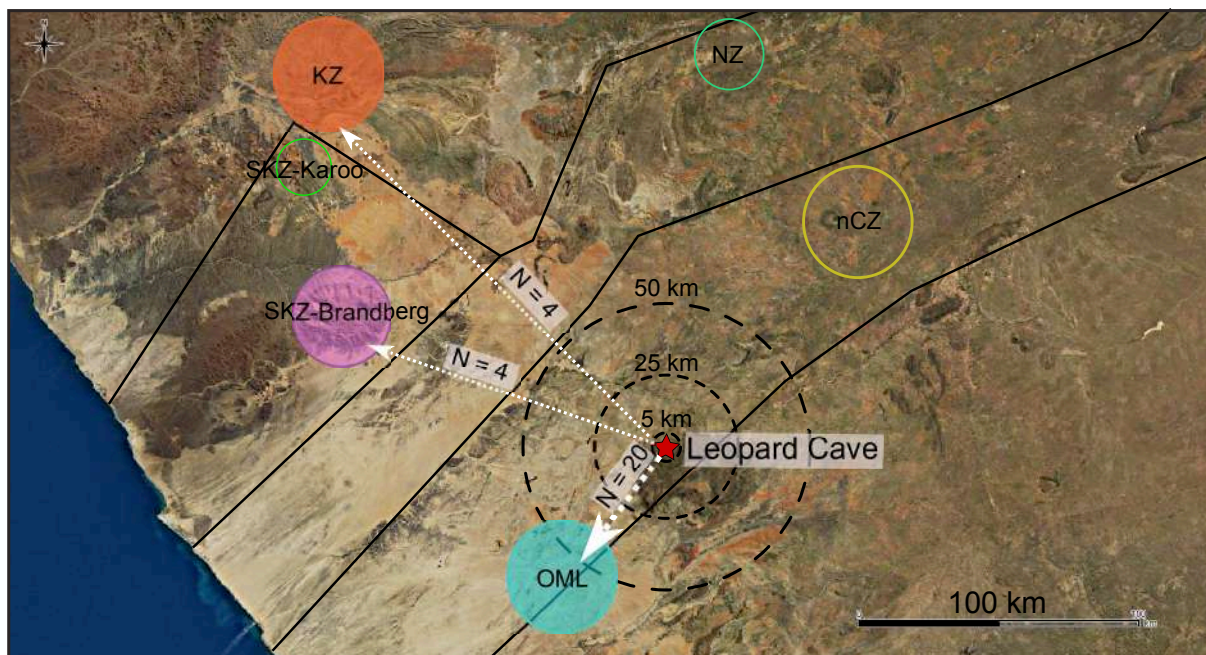


FIGURE VI.20 – Synthèse des provenances des matières colorantes de Leopard Cave avec indication des zones orogènes et du nombre d'échantillons attribués à chacune d'elles.

portions relatives entre hématite et quartz cohérentes avec les échantillons géologiques de cette zone. Nous n'avons pas analysé par DRX les deux autres échantillons car ils présentent de possibles traces de transformations anthropiques; nous avons fait le choix de confirmer leur provenance à partir des seules données macroscopiques. Ainsi, nous pouvons conclure en première approche que ces quatre échantillons proviennent probablement de cette zone. De même, nous avons également pu confirmer la provenance de quatre échantillons de type « argilites » de la zone orogène SKZ-Brandberg. Toutefois, nous sommes ici confrontés à l'une des limites majeures de notre étude de provenance, car il est envisageable que des affleurements d'argilites ferrugineuses très localisés et difficile d'accès n'aient pas été échantillonnées au sein de l'Erongo. Il apparaît donc plus prudent de considérer que ces échantillons correspondent à des cas limites qu'il est nécessaire d'approfondir en réalisant de nouvelles prospections dans l'Erongo. Ces prospections seraient également l'occasion de chercher d'autres sources locales qui pourraient nous permettre d'attribuer certains des 28 échantillons pour lesquels nous n'avons pas pu déterminer avec sécurité de zone de provenance.

Ces données ne nous permettent donc pas de discuter de l'existence de possibles stratégies d'approvisionnement des matières colorantes sur le site de Leopard Cave. Elles viennent toutefois confirmer qu'une partie importante des matières colorantes provient de zones proches de l'Erongo et non des sources jusque-là citées comme sources potentielles de ces matières premières. Ces résultats confirment celle avancée par [Lapauze \(2016\)](#). Toutefois, ces données mettent également en lumière l'existence d'échantillons pouvant provenir de zones proches du Brandberg (SKZ-Brandberg) ou de Twyfelfontein (KZ).

VI. B Les résidus rouges sur artéfacts

Les blocs et fragments de matières colorantes, ne sont pas les seuls indices de transformation des matières colorantes à Leopard Cave. Ainsi, outils et blocs de matières colorantes travaillés ont parfois été retrouvés en association directe, notamment dans la couche g en aplomb de la paroi présentant une teinte rouge diffuse dans sa partie basse et dans des niveaux mis au jour par la fouille (Figure VI.21).

Sur le site de Leopard Cave, des meules, des pilons et des perles ont également été retrouvés avec des résidus rouges à leur surface. Leur étude permet d'approfondir la définition des chaînes opératoires des matières colorantes sur le site. Nous nous proposons dans les paragraphes qui suivent de décrire celles-ci et de présenter une synthèse des analyses réalisées sur les résidus rouges de ces différents artéfacts.

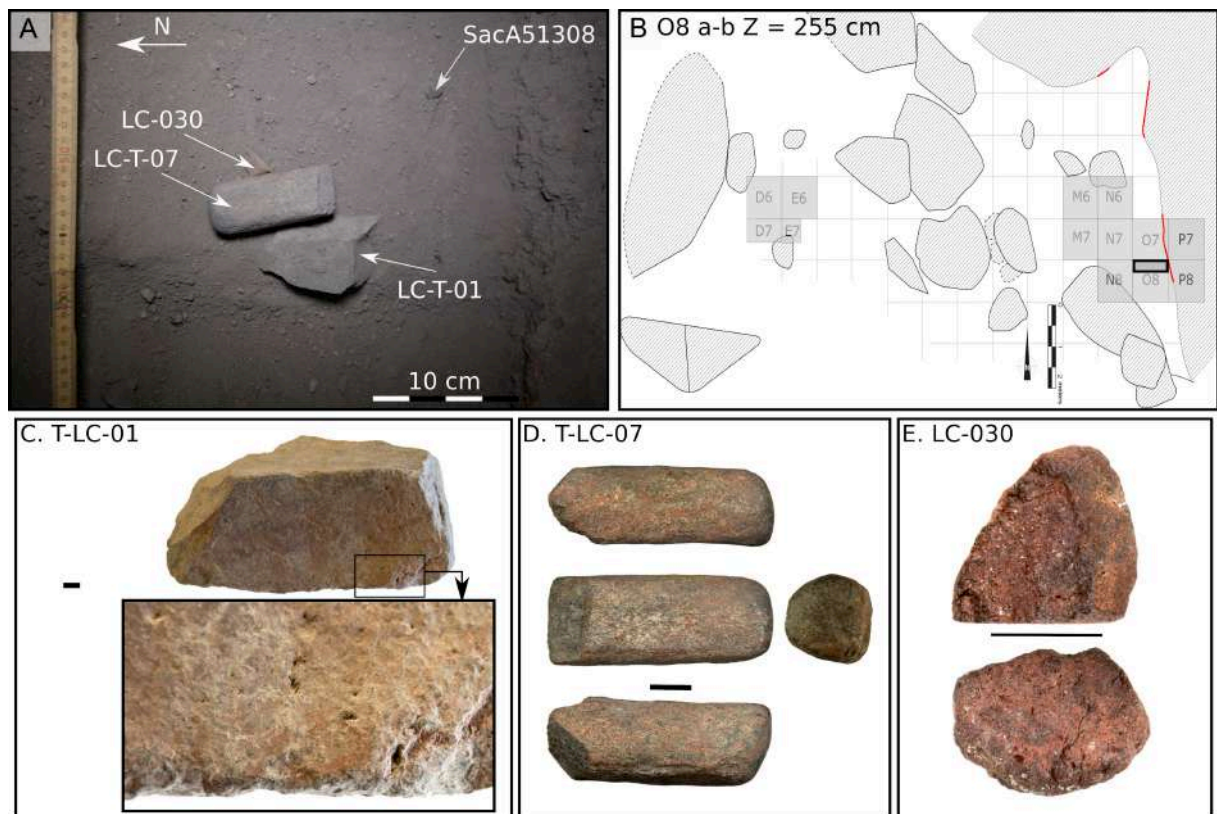


FIGURE VI.21 – Association *in situ* d'une meule, et d'un pilon à résidus rouges avec un fragment de matière colorante découverts à Leopard Cave en 2015; A : Photo *in situ*; B : Localisation sur le site de Leopard Cave, sous-carrés O8a-O8b; C à E : Photos des artéfacts : meule (C), pilon (D) et bloc de matière colorante (E).

VI. B. 1 Les outils de transformation des matières colorantes

Au total, ce sont 15 outils (passifs ou actifs) qui ont été retrouvés avec des résidus rouges à leur surface au cours des fouilles de Leopard Cave. Parmi les 15 outils présentant des résidus

rouges sur leur surface, 6 correspondent à des outils passifs, désignés sous le terme de « meules » et 9 à des outils actifs désignés sous le terme générique de « pilons ».

a) Meules - outils passifs

Description Les meules sont les outils de transformation des matières colorantes les plus grands et les plus massifs, dépassant la dizaine de centimètres de longueur dans notre corpus (Figure VI.22). Elles présentent de larges surfaces ayant servi à la réduction en poudre de matière colorantes, le plus souvent planes mais parfois concaves, formant alors un profil en selle de cheval comme c'est le cas pour la meule T-LC-03 (Figure VI.22 - [Wright, 1992](#)).

Les meules présentent toutes des stigmates particuliers qui supposent des usages différents. Ainsi, la meule T-LC-02 possède une large surface plane où nous pouvons observer de nombreux résidus rouges. Sur cette surface, les résidus rouges apparaissent avec deux teintes différentes, rouge vif ou rouge lie de vin. Cette surface présente également des stigmates d'aménagement, ayant permis de façonner l'outil en dégageant une arrête ponctuée de nombreux écrasements et résidus rouges, indice d'un éventuel emploi pour le concassage de blocs plus massifs (Figure VI.22). Cette meule illustre, ici, les limites que peuvent avoir les nomenclatures fonctionnelles. Classée dans notre travail comme outil passif, cette meule a également pu être employée comme outil actif. Il serait nécessaire de réaliser des observations à plus fort grossissement des écrasements et des résidus rouges pour s'assurer qu'ils sont bien d'origine anthropiques et non taphonomiques. Compléter notre approche par une étude tracéologique permettrait peut-être d'approfondir les caractéristiques de ces outils.

Dans le cas de la meule T-LC-03, sa forme en selle de cheval témoigne d'un usage intensif en abrasion ayant mené au façonnage progressif du profil de la surface employée ([Hamon, 2004](#) ; [Wright, 1992](#)). Mais cette face est fracturée et présente quelques résidus rouges, dont les concentrations sont plus importantes sur les faces latérales, non employées. Les résidus rouges présents sur ces faces latérales et sur la face d'emploi présentent une apparence semblable de teinte rouge. L'absence de matière colorante sur la face de fracture suggère que la meule a été employée pour transformer les matières colorantes et peut être également d'autres composés, puis a été fracturée et abandonnée.

Analyses des résidus des meules Nous avons réalisés l'analyse par PIXE des résidus présents sur deux meules : T-LC-02 et T-LC-03. Nous avons respectivement étudié sur chacune des meules deux et trois zones, en fonction des teintes observées et des faces présentant des traces de résidus, sur chacune des meules (Figures VI.23 et VI.24). Nous avons également analysé le substrat dépourvu de pigment à l'aide de deux mesures. Par ailleurs, pour des questions de temps, nous avons préféré ne pas réaliser de micro-prélèvements, aucune autre analyse n'a donc été effectuée sur ces artefacts.

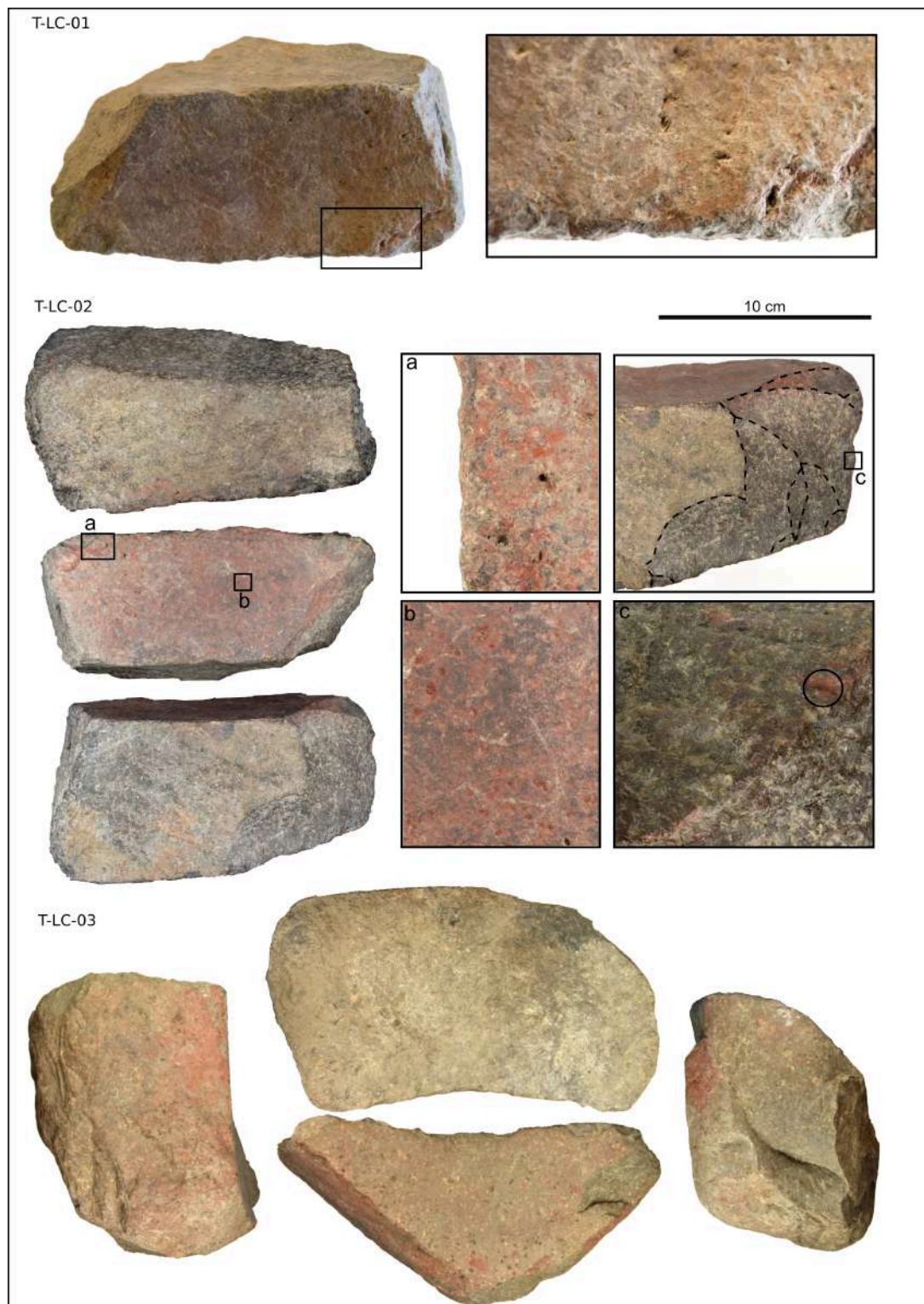


FIGURE VI.22 – Illustrations des meules de Leopard Cave présentant des résidus rouges à leur surface et des stigmates d'aménagement de la meule T-LC-02 (tirets).

Pour la meule T-LC-02, les données semi-quantitatives obtenues permettent de confirmer que les deux teintes, rouge (zone a) et rouge lie de vin (zone b), correspondent à deux pigments distincts qui se différencient nettement du substrat rocheux (Figure VI.23). En effet, on constate que les deux pigments présentent des corrélations différentes entre d'une part

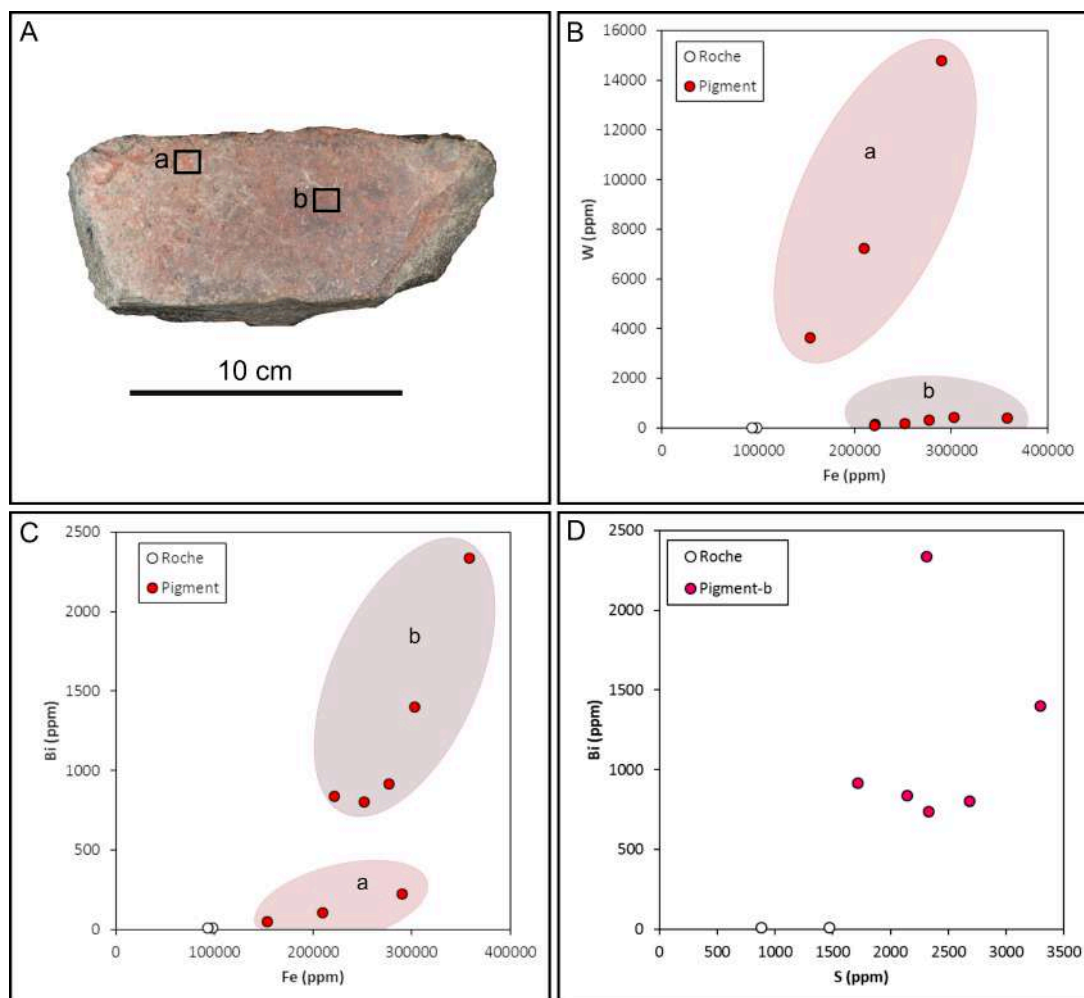


FIGURE VI.23 – Analyses des teneurs élémentaires mesurées par PIXE des résidus rouges de la meule T-LC-02; A : Localisation des deux zones analysées; B et C : Évolution de la teneur en tungstène et en bismuth en fonction de la teneur en fer, les ellipses mettent en valeur les tendances mais ne correspondent à aucune réalité statistique; D : Évolution de la teneur en bismuth en fonction de la teneur en soufre.

le fer et d'autre part le tungstène (W) et le bismuth (Bi). Ainsi, le pigment rouge (a) présente des teneurs en tungstène plus importantes que le pigment rouge vin-de-lie (b). Bien que la teneur en bismuth soit corrélée à celle du fer, nous avons vérifié qu'il ne l'était pas avec celle du soufre dans le cas du pigment (b). De plus les teneurs mesurées en bismuth sont importantes (entre 800 et 2500 ppm) et ne correspondent donc pas à des dépôts de quelques particules micrométriques. Il ne s'agit donc pas d'une contamination par un sulfate ou sulfure de bismuth pouvant provenir de la déliquescence du granite de Leopard Cave. Nous identifions ainsi deux résidus rouges de signatures chimiques différentes, qui correspondent à deux pigments différents.

Dans le cas de la meule T-LC-03, nous constatons que les données semi-quantitatives obtenues nous permettent d'identifier des pigments d'oxydes de fer qui se distinguent nettement du substrat rocheux (Figure VI.24). Les trois résidus analysés ont des comportements diffé-

rents, résumés par l'évolution des teneurs en arsenic et en tungstène par rapport aux teneurs en fer. Ainsi, pour le pigment a, l'arsenic est corrélé positivement au fer, tandis que le tungstène est corrélé négativement à cet élément. Dans le cas des pigments b et c, arsenic et tungstène sont corrélés positivement au fer, mais à des teneurs bien distinctes. Nous pouvons ici identifier deux grands pôles : le premier correspond au seul pigment a, tandis que le second correspond aux pigments b et c. Les différences entre les pigments b et c peuvent provenir du mélange entre les résidus des deux matières colorantes ayant été réduites en poudre sur la meule. La meule T-LC-03 a donc été employée pour réduire en poudre au minium deux pigments différents.

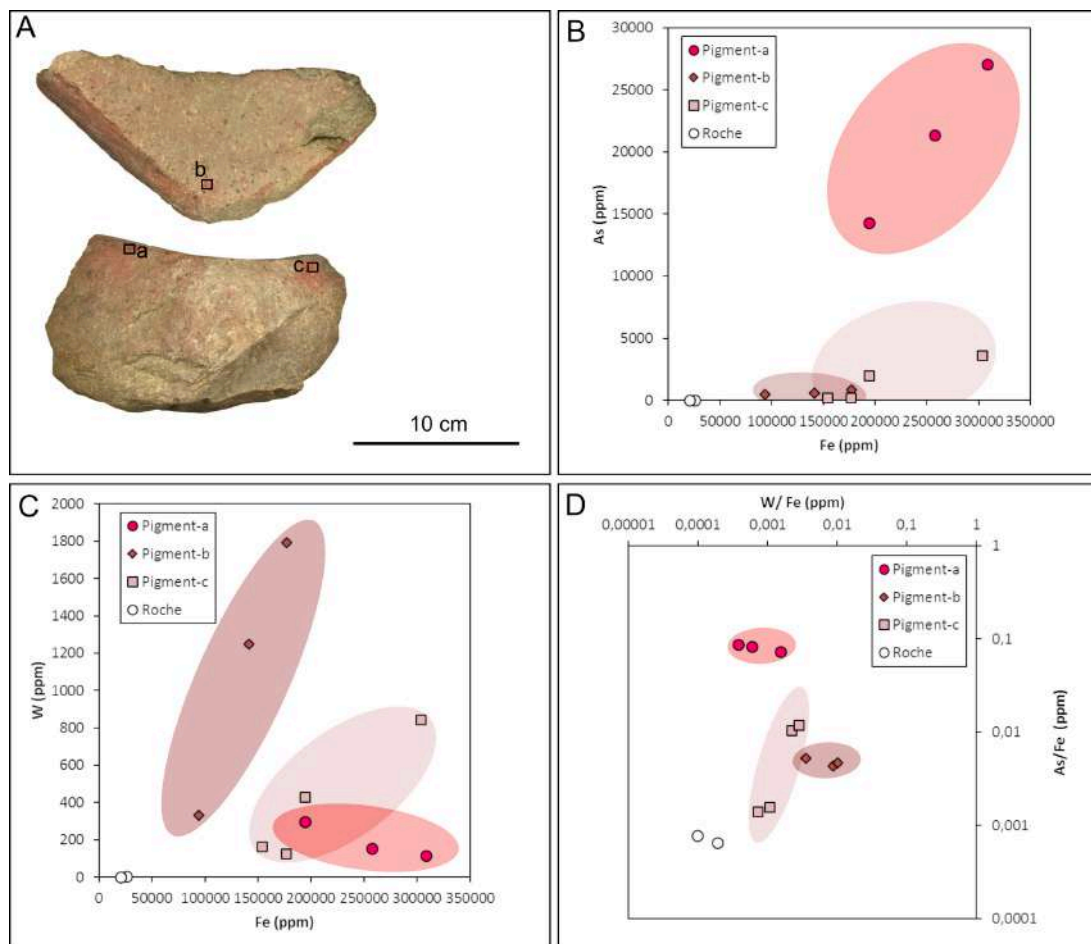


FIGURE VI.24 – Analyses des teneurs élémentaires mesurées par PIXE des résidus rouges de la meule T-LC-03; A : Localisation des deux zones analysées; B et C : Évolution de la teneur en arsenic et en tungstène en fonction de la teneur en fer, les ellipses mettent en valeur les tendances mais ne correspondent à aucune réalité statistique; D : Graphique bivarié des rapports As/Fe et W/Fe.

Synthèse des analyses et observations menées sur des meules portant des résidus rouges

L'ensemble des observations et des analyses réalisées sur les meules de Leopard Cave suggèrent un usage intensif de ces outils pour transformer les matières colorantes. Leur forme bien distincte supporte leur utilisation pour deux chaînes opératoires, l'une d'abrasion et

l'autre de broyage. Toutefois, il semble que leur usage n'ait pas été réservé à un type de matières colorantes et qu'elles aient pu même être employées pour plusieurs fonctions dans le broyage et l'abrasion des matières colorantes.

b) Pilon - outils actifs

Les outils actifs (N=9), plus légers et de préhension plus aisée, présentent une grande diversité de forme, mais également des stigmates témoignant d'une certaine diversité des actions ayant permis la fragmentation et la réduction en poudre de matières colorantes. Ils présentent tous des faces actives aisément repérables par les polis sur ces surfaces (Figure VI.25). Les traces de résidus se retrouvent aussi bien sur les faces actives que sur les faces latérales de ces pièces.

L'outil T-LC-04 est entier (Figure VI.25). Il ne présente qu'une seule face active aisément identifiable par sa planéité et le poli développé sur cette face, lui conférant un reflet sub-métallique. Les résidus rouges ne sont pas présents sur la face active, mais seulement sur les faces latérales en position proximale par rapport à la face active. Leur conservation sur la pièce est due à la présence d'anfractuosités ayant piégées des particules de matières colorantes. La surface active de l'outil est lisse et ne présente qu'une seule aspérité pouvant correspondre à un stigmate de percussion. La rareté de ces stigmates et l'important poli témoignent d'un emploi essentiellement en percussion posée diffuse pour des actions de broyage de matières colorantes (Hamon, 2004 ; Hamon *et al.*, 2016).

Le pilon T-LC-05 est lui aussi entier. Tout comme le pilon T-LC-04, il ne présente qu'une seule face active aisément identifiable grâce au poli d'aspect rougeâtre qui s'est développé dessus (Figure VI.25). Toutefois, cette face active n'est pas plane mais convexe. Cela témoigne d'un usage de type pilon pour des percussions posées non circulaires de broyage sur meule (Hamon, 2004). Ceci est cohérent avec les résidus de matières colorantes de faible concentration que nous avons tous retrouvés sur la face active de cet artefact.

L'outil T-LC-06 est fracturé et seule sa surface active semble intègre (Figure VI.25). Cette dernière présente dans sa partie centrale un important poli et de nombreuses aspérités ou cupules avec résidus rouges témoignant d'un emploi pour la fragmentation de bloc de matières colorantes. Il pourrait donc correspondre à la partie active d'un pilon ou à un galet de concassage (Hamon, 2004).

Le pilon T-LC-07 présente plusieurs faces portant des traces potentielles d'usages en abrasion. Toutefois, une seule de ces faces présente un poli important caractérisé par un reflet gras à sub-métallique (Figure VI.25), témoignant d'un usage intensif. Bien que morphologiquement proche des pilons décrits par Hamon (2004), sa surface n'en présente aucun des stigmates caractéristiques, comme les cupules de percussion. Il présente des résidus de matières colorantes sur ces faces latérales en position distale par rapport à la surface active. De plus, son association avec la meule T-LC-01, portant également des traces de matières



FIGURE VI.25 – Illustrations des pilons de Leopard Cave présentant des résidus rouges à leur surface et de leurs stigmates d’usages.

colorantes et avec le bloc LC-030 tend à supposer qu’il a été employé au cours d’étape(s) de réduction des matières colorantes. Nous n’avons pu confirmer cette hypothèse par des analyses physico-chimiques, la meule T-LC-01 et le pilon T-LC-07 ne présentant que de très faibles quantités de résidus de matières colorantes, quantités que nous avons jugé insuffisantes pour permettre leur analyse par PIXE.

Enfin, l’outil T-LC-08, dont la morphologie est très proche de celle du précédent est le seul outil actif qui ne montre aucune face polie. Malgré tout, il présente une surface active identifiable par sa planéité et par les nombreuses stries parallèles qui y sont visibles (Figure VI.25). Ceci témoigne d’un usage régulier mais moins intensif que ce qui a été observé sur les précédents outils. De plus, la présence des stries parallèles témoigne d’un usage régulier selon

une même direction, caractéristique d'un broyage sur meule linéaire (Hamon, 2004). Encore une fois, cet outil porte des traces de matières colorantes au sein d'anfractuosités en position proximales sur ces faces latérales, témoin d'un probable usage au sein de chaînes opératoires de transformation des matières colorantes.

La morphologie des outils actifs de Leopard Cave et la localisation des résidus de matières colorantes, nous a très largement contraints dans nos analyses. En effet, nous n'avons pu analyser que la pièce T-LC-05. L'analyse des résidus des autres pièces auraient considérablement mis en péril leur intégrité ou celles des équipements d'analyse, car nous ne pouvions pas assurer leur stabilité pendant la durée des mesures. Les analyses menées sur l'outil actif T-LC-05 ont permis de confirmer que la patine rouge observée sur celui-ci est imputable à la réduction intensive de matière colorante. Nous les avons intégrées à la comparaison de l'ensemble des artefacts analysés en PIXE pour l'étude des chaînes opératoires.

VI. B. 2 Éléments de parures

Au sein des niveaux archéologiques de Leopard Cave, de nombreux éléments de parures ou ornements ont été mis au jour : 300 perles en coquille d'œuf d'autruche, 20 pendentifs en schiste, coquille d'œuf d'autruche ou os. Quelques-uns de ces vestiges présentent des résidus rouges à leur surface. Ainsi, 61 perles et 2 pendentifs en os présentent de telles traces (Figure VI.26). Ce faible nombre d'éléments de parure présentant ces résidus questionne sur l'origine de ces traces : sont-elles issues d'une action volontaire? Ou correspondent-elles à des processus involontaires? En outre, il est intéressant de se demander si ces résidus de matières colorantes présentent des signatures chimiques similaires ou non.

a) Les perles

Répartition des résidus sur les perles L'ensemble des perles en coquille d'œuf d'autruche présentant des résidus rouges à leur surface correspond à des perles finies et non fragmentées (Figure VI.26). Les résidus présents sur ces perles forment aussi bien des couches de plusieurs centaines de micromètres (e.g. OES-LC-002) que des agrégats piégés par les anfractuosités des surfaces des perles (e.g. OES-LC-313 et OES-LC-314) ou encore se retrouvent au sein du trou central de la perle (e.g. OES-LC-303). Sur la perle OES-LC-305, les résidus de matières colorantes se retrouvent en bandes rectilignes opposées par paires. Ce pattern semble indiquer l'existence de liens d'attache pour cette perle (Figure VI.26 - Si Ammour, 2016). Cela nous pousse à considérer que les résidus de matières colorantes présents sur cette perle résultent du contact avec un lien coloré et non d'une coloration de la perle. Il en va de même pour les perles pour lesquelles les résidus se retrouvent au niveau de la perforation centrale où un lien aurait pu passer.

Pour les perles présentant des couches épaisses de matières colorantes localisées sur leur

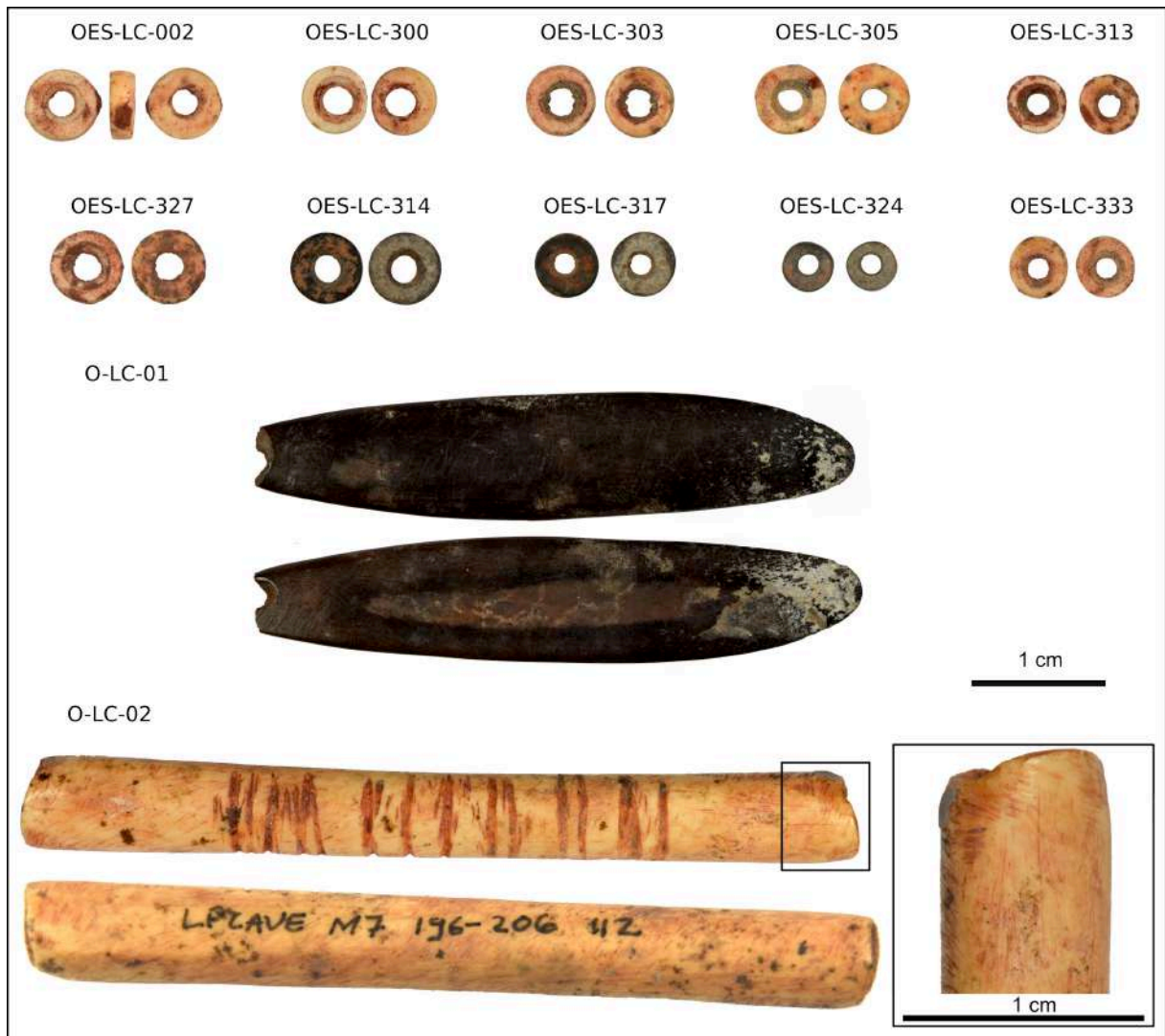


FIGURE VI.26 – Exemples des éléments de parures de Leopard Cave portant des traces de résidus rouges à leur surface : perles en coquille d’oeuf d’autruche et pendentifs en os.

tranche externe (e.g. OES-LC-002) et pour celles présentant des résidus piégés par les anfractuosités des surfaces, il ne nous semble pas possible de trancher quant à leur origine, volontaire ou non.

Analyses des résidus Afin d’étudier les compositions de ces résidus de matières colorantes, nous avons observé au MEB-EDXS sept perles sous une pression partielle de 12 Pa et avec une tension de 20 keV. Nous avons complété ces observations par l’analyse de cinq perles par PIXE. Nous en présentons dans les paragraphes qui suivent une synthèse succincte.

Les observations MEB-EDXS ont permis de confirmer la présence d’oxydes de fer au sein des résidus de matières colorantes présents sur les perles (Figure VI.27).

Pour l’ensemble des perles observées, les grains d’oxydes de fer identifiés au sein de ces résidus ont des tailles comprises entre 10 et 200 μm , une morphologie anguleuse et à sphéricité

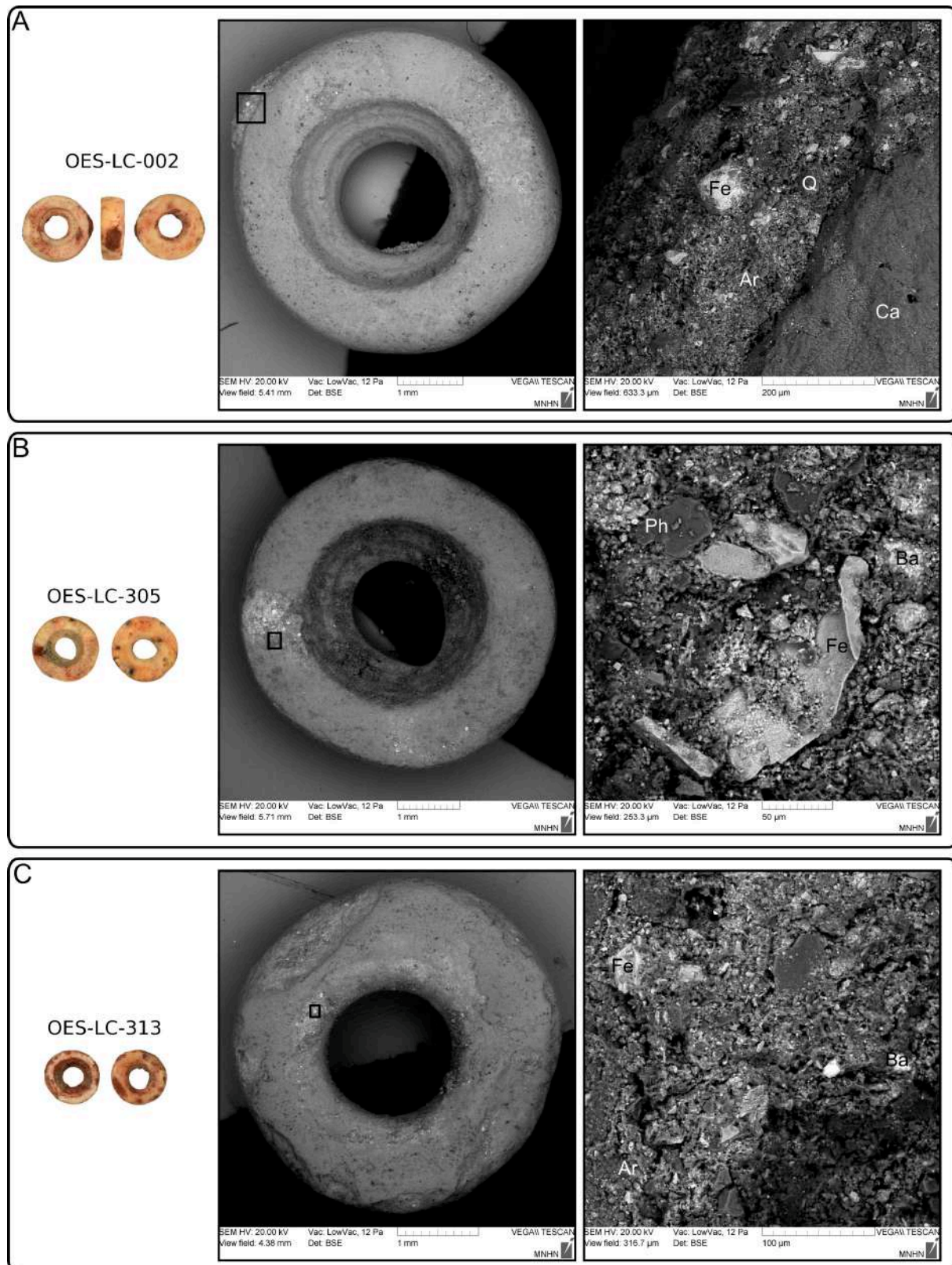


FIGURE VI.27 – Clichés MEB en électrons rétro-diffusés de résidus retrouvés sur les perles de Leopard Cave; A : Perle OES-LC-002; B : Perle OES-LC-305; C : Perle OES-LC-313; les oxydes de fer (Fe) sont en gris clair, les minéraux lourds tels que la barytine (Ba) en blanc, les argiles (Ar), filosilicates (Ph) et quartz (Q) en gris et les phases organiques en noir.

variable au sein d'un même résidu. Ainsi, les résidus présentent des grains d'oxydes de fer peu classés, pouvant avoir été obtenus par concassage-broyage de matières colorantes. Ces oxydes de fer sont pris dans une matrice argileuse comprenant grains de quartz et autres phyllosilicates dont l'identification ne peut être réalisée dans les conditions d'analyses que nous avons utilisées à cause de l'importance de la poire d'interactions des rayons X (Figure VI.27). Ces mélanges ne semblent pas être imputables aux sédiments dans lesquels ces perles ont été retrouvées, sédiments principalement composés de cendres et d'arènes granitiques ne présentant pas d'oxydes de fer anguleux à faible sphéricité.

Au sein de ce dépôt, nous avons également identifié des grains de barytine. Nous avons vu précédemment que cette phase était potentiellement néoformée. Sa présence sous forme de micro-agrégats en surface des dépôts de résidus ne permet d'identifier l'origine de cette barytine. Nous voyons ici une limite importante de nos analyses de résidus, réalisées de manière non-invasive. En réalisant une coupe des perles et des résidus qu'ils portent, il serait envisageable d'apporter plus d'informations sur l'origine de cette phase minéralogique, mais également de préciser la nature des composants et leur organisation au sein des résidus, mais la pièce serait alors sacrifiée.

Les analyses MEB-EDXS ne permettent pas d'obtenir les signatures chimiques de ces résidus. C'est pourquoi, nous avons réalisé des analyses PIXE sur cinq perles issues de trois niveaux différents. Pour chacune de ces perles, nous avons réalisé une mesure sur le substrat dépourvu de résidu et deux mesures sur les résidus de chaque perle. Les données quantitatives obtenues nous ont alors permis de vérifier que les résidus analysés se distinguaient bien du substrat et que les quantités de résidus étaient suffisamment importantes pour nous permettre de poursuivre l'analyse de leurs signatures chimiques. Nous nous sommes alors intéressés aux corrélations existantes entre les éléments chimiques quantifiés pour les différents résidus analysés. Nous avons alors constaté que les signatures chimiques des résidus ne sont pas toutes similaires (Figure VI.28).

Les résidus de matières colorantes présents sur les cinq perles se répartissent en trois groupes de signatures chimiques distinctes, mis en évidence en utilisant, à partir des quatre éléments chimiques, le fer, le tungstène, le zinc et le manganèse : un premier groupe constitué uniquement de la perle OES-LC-313 ($z = 165$ cm), un second comprenant les perles OES-LC-338 ($225 < z < 230$ cm) et OES-LC-002 ($230 < z < 235$ cm), et un dernier rassemblant les perles OES-LC-278 ($198 < z < 200$ cm) et OES-LC-316 ($195 < z < 215$ cm). Ainsi, les groupes de signatures chimiques identifiés correspondent à des couches différentes identifiées au sein de la stratigraphie de Leopard Cave. Nos analyses montrent donc des distinctions nettes entre les signatures chimiques des résidus des différentes couches de la stratigraphie de Leopard Cave. Il serait nécessaire d'analyser plus de perles pour pouvoir étudier plus précisément la variabilité de ces résidus de matières colorantes au sein de la stratigraphie de Leopard Cave et voir si les résidus de matières colorantes présentent la même variabilité que les matières

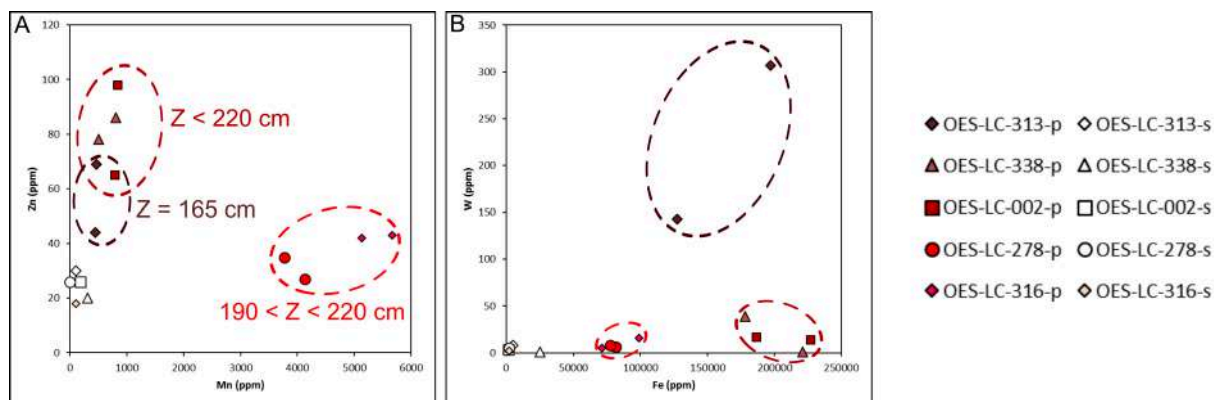


FIGURE VI.28 – Analyses PIXE des résidus de matières colorantes retrouvés sur les perles de Leopard Cave; A : Évolution de la teneur en zinc en fonction de la teneur en manganèse; B : Évolution de la teneur en tungstène en fonction de la teneur en fer. La lettre p désigne les mesures réalisées sur les résidus de matières colorantes et la lettre s celles réalisées sur le substrat. Le z correspond à la profondeur à laquelle les perles ont été retrouvées sur le site de Leopard Cave.

colorantes au sein de chaque couche. Toutefois, cette étude serait fortement contrainte dans le cas des analyses PIXE par les faibles épaisseurs des résidus de matières colorantes que nous pouvons retrouver sur les perles. Les analyses alors réalisés porteraient essentiellement sur le substrat et n'apporteraient que peu d'informations sur les signatures chimiques des matières colorantes (Lebon *et al.*, 2018). De plus, une autre limite majeure pour ces analyses serait la localisation de ces résidus sur les perles analysées. En effet, beaucoup se retrouvant dans la perforation centrale des perles, la géométrie du système d'analyse de la PIXE ne permet alors pas de réaliser l'analyse de ces résidus. Nous nous confrontons, ici, aux limites des analyses des résidus de matières colorantes par les méthodes usuellement employées pour les caractériser.

b) Les pendentifs

Les deux pendentifs de Leopard Cave étudiés au cours de nos recherches sont des os travaillés qui présentent des résidus rouges à leur surface (Figure VI.29).

Les deux pièces présentent des stigmates d'abrasion intensive, liés à un polissage, sous la forme de micro-rainures orientées selon la longueur dans des directions parallèles observées sur l'ensemble des surfaces polies de ces deux pendentifs. Le pendentif O-LC-02 présente également des rainures orthogonales avec des colorations rouges. Ces rainures sont importantes et présentent des mélanges de micro-grains d'oxydes de fer sub-anguleux à sphéricité importante de taille déca-micrométrique mélangés avec des argiles et des micro-grains de quartz.

Les observations MEB ont confirmé la présence de faibles quantités de matières colorantes retrouvées sur ces artefacts. Ainsi les quelques gains d'oxydes de fer retrouvés au sein des

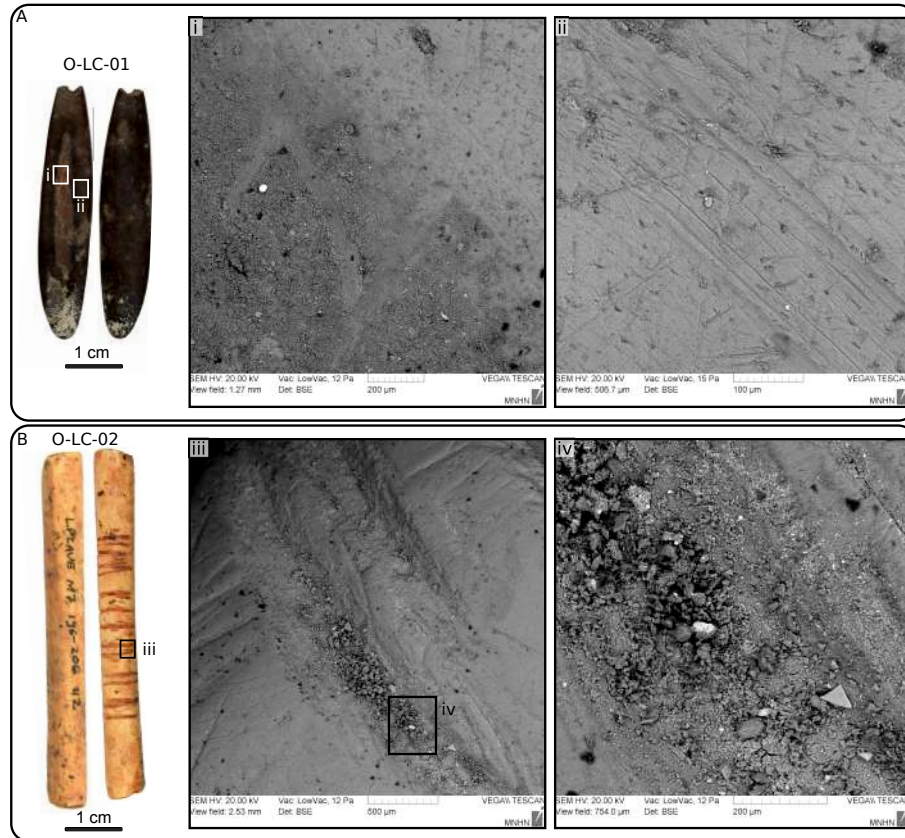


FIGURE VI.29 – Clichés MEB en électrons rétro-diffusés de résidus retrouvés sur les pendentifs de Leopard Cave; A : Pendentif O-LC-01; B : Pendentif O-LC-02; les oxydes de fer (Fe) sont en blanc, les argiles en gris sombre et les phosphates de calcium en gris.

micro-rainures sont de taille micrométrique. Il n'est ainsi pas envisageable d'obtenir des données élémentaires fiables pour essayer de relier ces traces de matières colorantes à des blocs retrouvés dans les niveaux archéologiques.

Dans le cas des résidus retrouvés dans les rainures colorées de l'os O-LC-02, nous avons pu réaliser des analyses PIXE malgré les contraintes de quantité disponible de matière et de géométrie de l'échantillon qui nous ont restreints à seulement trois mesures exploitables sur les cinq réalisées. Ces analyses ont confirmé la présence d'accumulation d'oxydes de fer avec des teneurs importantes, confirmant ainsi les observations réalisées au MEB. Nous avons fait le choix de ne pas présenter en détail les résultats des analyses PIXE mais de les intégrer à la mise en relation des vestiges archéologiques (cf partie VI. D).

c) Synthèse sur les éléments de parure

Les observations et analyses réalisées sur les résidus retrouvés sur les éléments de parure que sont les perles et les pendentifs de Leopard Cave nous ont permis de mettre en évidence l'emploi de matières colorantes différentes que le pigment utilisé pour les peintures rupestres. Toutefois, la majorité de ces résidus semble provenir d'actions ne recherchant pas à teinter directement les éléments de parures mais être plutôt liées à des transferts involon-

taires. Il est donc nécessaire d'être prudent quant à l'usage des matières colorantes retrouvées à Leopard Cave à l'aplomb des parois ornées.

En outre, nos analyses sur ces vestiges nous ont permis de distinguer des signatures chimiques spécifiques pour ces résidus de matières colorantes mais elles ont aussi mis en lumière les limites importantes auxquelles nous sommes confrontés lors de l'utilisation de techniques d'analyses non destructives telles que le MEB-EDXS et la PIXE.

VI. C Distributions spatiale et stratigraphique des restes archéologiques

Cette description détaillée du matériel nous a permis de caractériser différents groupes de fragments et de résidus de matières colorantes à Leopard Cave. Mis en relation avec les distributions spatiales et stratigraphiques, ces groupes nous permettront d'estimer une évolution ou des changements dans les matières premières collectées et leur emploi ultérieur au cours du temps.

VI. C. 1 Distribution stratigraphique

La très vaste majorité des vestiges archéologiques de Leopard Cave proviennent du complexe stratigraphique I, compris entre des profondeurs allant de 270 à 120 cm sous le 0 de référence. Si des industries lithiques, principalement en quartz ou basalte, ont été retrouvés tout au long de la séquence stratigraphique de ce complexe, les matières colorantes et les vestiges qui leur sont associés, meules et pilons, se concentrent principalement dans deux couches : la couche f, comprise entre $z=170$ et $z=200$ cm, et la couche g, comprise entre $z=200$ et $z=270$ cm (Figures VI.30.A à D). De plus, les matières colorantes sont plus nombreuses dans la couche g, datée entre 3700 et 3200 Cal BP, que dans la couche f, datée entre 2500 et 2100 Cal BP.

Le complexe stratigraphique I peut être subdivisé en trois ensembles :

- le premier comprenant les couches a à e et i à j, comprises entre -120 et -170 cm, est dépourvu de matières colorantes;
- le deuxième correspondant à la couche f contient quelques matières colorantes, des meules et des pilons;
- le dernier correspondant à la couche g et regroupe la très vaste majorité des vestiges en lien avec les matières colorantes récoltés à Leopard Cave.

Nous avons constaté que des matières colorantes, qu'elles aient été potentiellement modifiées par l'homme ou non modifiées, des meules et des pilons ont été retrouvés au sein de ces deux couches stratigraphiques f et g (Figures VI.30.C et D). Le nombre de matières colorantes potentiellement modifiées est plus important dans la couche g, là où nous avons retrouvé le plus de blocs et fragments de matière colorante. Cela indique une exploitation intensive des

matières colorantes lors des phases d'occupation correspondant à cette couche stratigraphique.

Lorsque nous considérons les différentes matières premières colorantes, nous constatons des distributions en nombre et en masse similaires pour les oxydes de fer et pour l'ensemble des matières colorantes (Figures VI.30.E à H). Ceci s'explique grandement par leur prédominance dans l'assemblage étudié. Pour les autres matières colorantes, elles sont également plus nombreuses mais représentent une masse moindre dans la couche g que dans la couche f. Il apparaît aussi alors que les oxydes des différences dans les assemblages des couches f et g, cette dernière étant plus riche en oxydes de fer que la couche f. Cette différence pose question, s'agit-il d'un changement dans le choix des matières premières? Ou d'effets liés aux rythmes de remplissage? Nous ne pouvons répondre à l'heure actuelle à cela.

VI. C. 2 Distribution spatiale

Les données de répartition spatiale des pièces archéologiques sont souvent employées pour définir des aires d'activités au sein d'un site archéologique. Elles supposent que les vestiges soient demeurés proches de la position de leur dernier emploi. Dans le cas de Leopard Cave, nous avons réalisé une telle analyse au sein des couches f et g, par quart de carrés de fouille (Figure VI.31). Ceci nous permet de considérer les vestiges comme proches de la zone de leur dernier usage au sein du site.

Alors que les industries lithiques en quartz et basaltes se retrouvent aussi bien au centre de l'abri que près de la paroi est dans les deux couches considérées, nous constatons que les matières colorantes se concentrent à proximité de la paroi est dans les bandes O et P. Au sein de l'abri de Leopard Cave, nous pouvons donc définir deux zones d'activité : une zone centrale dans les bandes N et M où ont essentiellement été retrouvés des industries lithiques et une autre dans les carrés O7, O8, P7 et P8 à l'aplomb de la paroi impliquant le travail de matériaux lithiques et de matières colorantes.

Si nous considérons les différentes matières premières colorantes utilisées, aucune répartition spécifique de celles-ci dans ces deux niveaux n'apparaît (Figure VI.31). Il en va de même pour les fragments potentiellement modifiés par l'homme. Les concentrations des matières colorantes témoignent néanmoins d'importantes activités de transformation de ces matières premières à l'aplomb de la paroi.

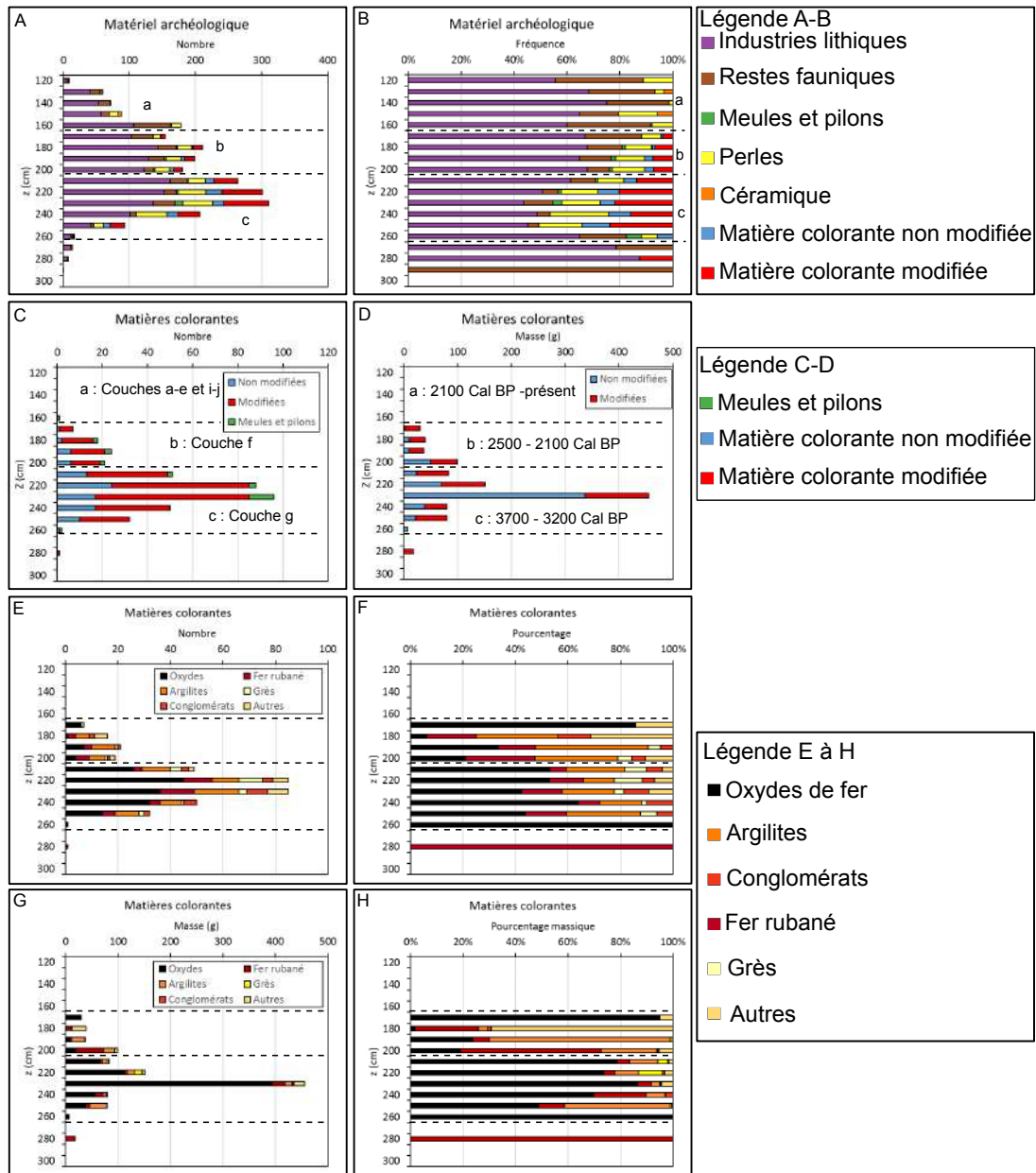


FIGURE VI.30 – Distribution stratigraphique du matériel archéologique de Leopard Cave; A et B : Distribution stratigraphique de l'ensemble du matériel archéologique en nombre et en pourcentage; C : Distribution stratigraphique des matières colorantes, meules et pilons en nombre; D : Distribution stratigraphique des matières colorantes en masse; E et F : Distribution stratigraphique des différents groupes de matières colorantes en nombre et en pourcentage; G et H : des masses différents groupes de matières colorantes en masse et en pourcentage massique. Mat col non mod : matière colorante non modifiée; Mat-col mod : matière colorante modifiée.

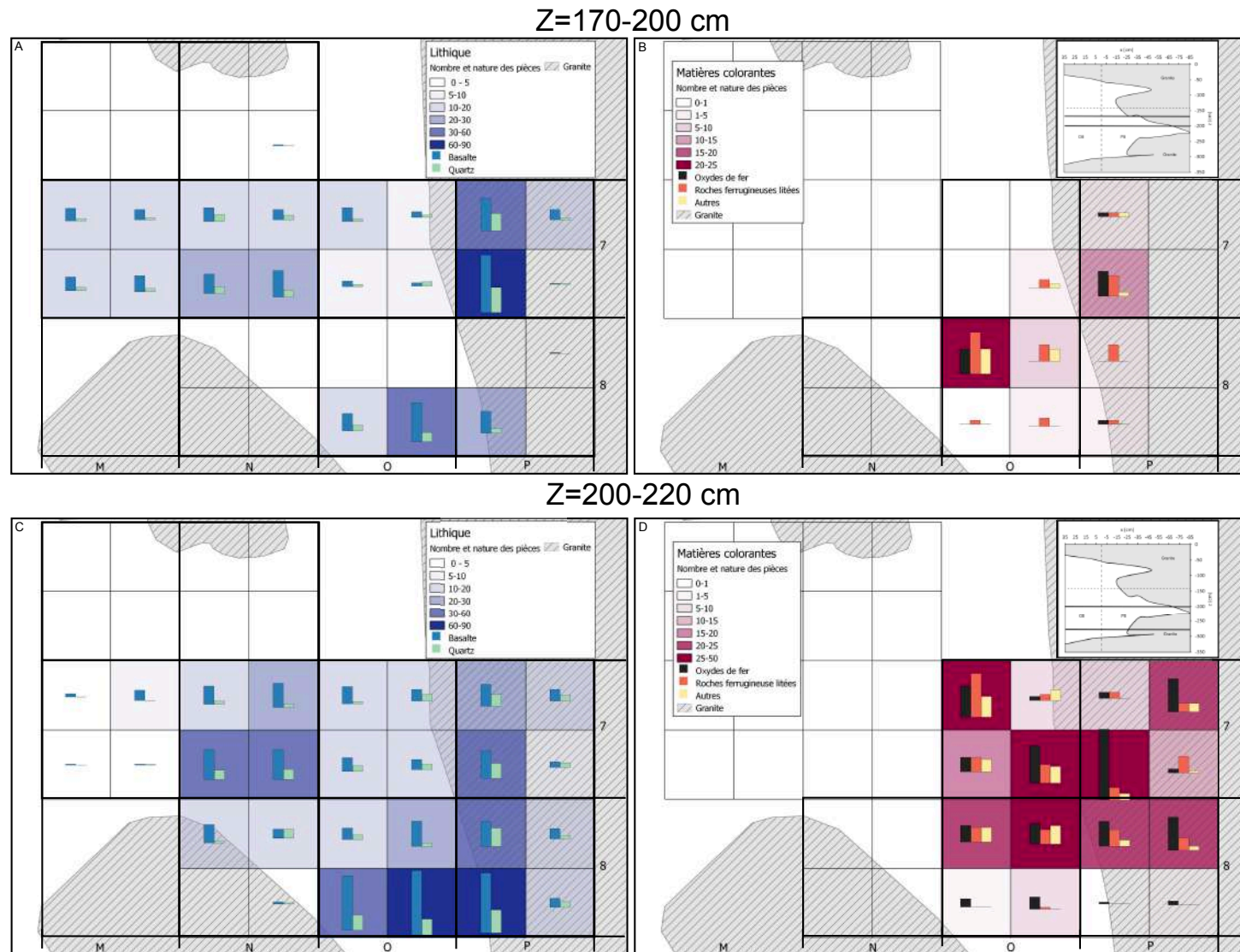


FIGURE VI.31 – Distribution spatiale des industries lithiques et des matières colorantes de Leopard Cave; A et B : Distributions spatiales pour les z compris entre 170 et 200 cm, en encart profil de la paroi Est; C et D : Distributions spatiales pour les z compris entre 200 et 270 cm, en encart profil de la paroi Est. Les matières colorantes litées rassemblent les argilites, les grès, les roches ferrugineuses rubanées et les autres matières colorantes les conglomérats et le reste des matières colorantes.

VI. D Mise en relation des différents vestiges

Mettre en relation les différents vestiges liés aux matières colorantes est ardu. Pour comparer résidus et blocs, nous ne pouvons employer que les signatures chimiques. Pour cela, nous avons employé les données élémentaires acquises par PIXE des éléments que nous avons identifié comme discriminants pour les résidus de matières colorantes retrouvés sur les meules, c'est-à-dire le bismuth, le tungstène et l'arsenic. Les quantités de matière étant différentes entre les résidus et les blocs de matières colorantes, nous avons normalisé les teneurs de ces trois éléments par celle du fer et nous avons comparé les signatures chimiques des différents vestiges analysés à l'aide de ces trois ratios au fer (Figure VI.32).

VI. D. 1 Comparaison des ratios au fer en tungstène et bismuth

Les blocs de matières colorantes géologiques des zones KZ, nCZ et OML présentent de très faibles teneurs en bismuth, le plus souvent sous les limites de détection dans les conditions d'analyses employées. Nous avons alors considéré le ratio bismuth sur fer comme étant nul et nous l'avons écarté de la représentation graphique en échelle logarithmique (Figures VI.32).

Pour les blocs archéologiques, le constat est similaire à celui réalisé sur les blocs de matières colorantes géologiques. En effet, une très grande majorité d'entre eux ont des teneurs en bismuth trop faibles pour être quantifiées par PIXE. Seul l'échantillon LC-270, échantillon d'oxydes de fer présentant des fractures que nous avons interprété comme des potentiels indices de fragmentation anthropique, présente des teneurs en bismuth quantifiables, mais faibles (60 ppm au maximum) au cours des deux analyses réalisées. Il s'agit d'un échantillon d'oxydes de fer présentant des fractures, que nous avons interprété comme des potentiels indices de fragmentation anthropique.

Lors des analyses réalisées sur les substrats des résidus de matières colorantes, nous n'avons pas détecté de bismuth, ils ne sont donc pas présents sur la représentation de la figure VI.32. Les ratios au fer du tungstène et du bismuth des résidus de matières colorantes retrouvés et analysés sont plus concluants. Ils permettent d'identifier les différents pigments (Pigment-02-a, Pigment-02-b, Pigment-03-a, Pigment-03-b, Pigment-03-c) que nous avons identifié en analysant séparément les vestiges, confirmant ainsi la présence de plusieurs signatures chimiques distinctes sur les meules, confirmant le probable usage de ces outils pour réduire différentes matières colorantes.

Par ailleurs, nous constatons que le pigment-3-a de la meule T-LC-03 a des ratios au fer comparables à ceux du pigment de la perle OES-LC-313 (Z<190cm) et à celui de l'os orné O-LC-02. Nous remarquons également la ressemblance des ratios au fer entre le pigment des perles OES-LC-278 et OES-LC-316 (Z>220 cm) avec le pigment analysé sur le pilon T-LC-05. Ces ressemblances des rapports au fer en tungstène et bismuth peuvent probablement indiquer une corrélation des pigments et un possible lien entre ces vestiges. Il sera nécessaire de le

confirmer avec la comparaison des ratios au fer en arsenic.

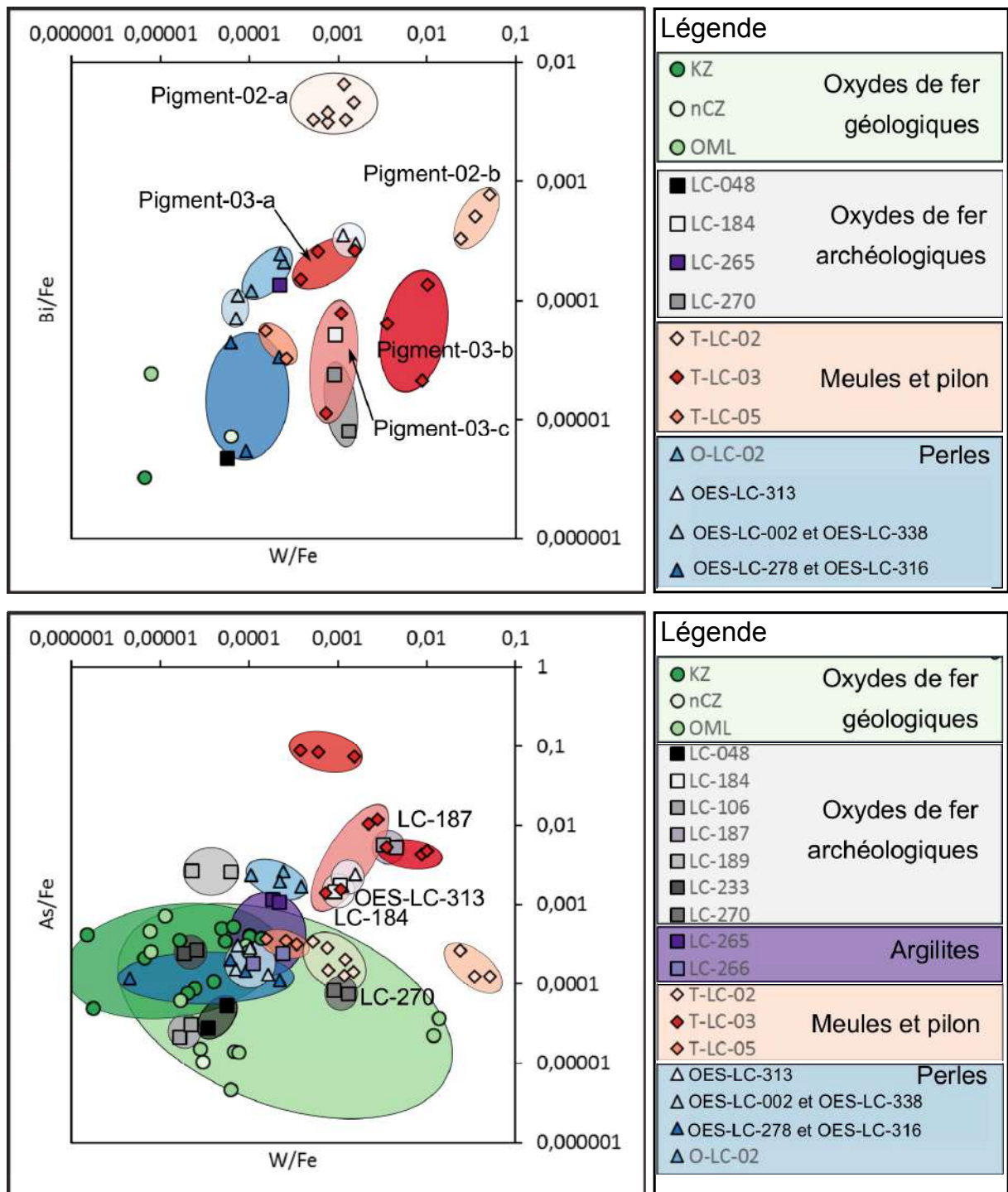


FIGURE VI.32 – Comparaison des ratios au fer en bismuth, tungstène et arsenic des vestiges archéologiques de Leopard Cave en lien avec les matières colorantes; Haut : Représentation des ratios au fer en bismuth et tungstène; Bas : Représentation des ratios au fer en arsenic et tungstène.

VI. D. 2 Comparaison des ratios au fer en tungstène et arsenic

Contrairement au bismuth, l'arsenic est présent, dans les échantillons issus des zones OML et KZ, à des teneurs suffisamment importantes pour permettre leur quantification par PIXE (Figure VI.32). Cela nous permet de définir des régions de signatures chimiques pour ces deux zones. La zone OML présente une grande diversité des rapports tungstène sur fer et arsenic sur fer, variant respectivement de trois et deux ordres de grandeur, tandis que la zone KZ se caractérise par une plus grande uniformité dans ces rapports qui ne varient chacun que de un ou deux ordres de grandeur.

Il en va de même pour les blocs de matières colorantes archéologiques. La majorité des rapports élémentaires de ces échantillons archéologiques sont comparables à ceux des échantillons géologiques, comme nous l'avons vu de manière plus générale lors de l'étude de la provenance de ces matières premières. Les blocs LC048, LC-106, LC-233 et LC-270 ont des rapports au fer en tungstène et arsenic comparables à ceux des échantillons de la zone OML, à laquelle ils ont été associés lors de l'étude de leur provenance. Pour les échantillons LC-184, LC-187 et LC-189, ils présentent des ratios au fer de ces éléments différents de ces échantillons, confirmant l'existence de sources potentielles non échantillonnées dans notre travail, comme nous l'avons déjà mentionné lors de l'étude de leur provenance. Par ailleurs, les blocs LC-265 et LC-266, blocs d'argilite présentant des faces d'usures par abrasion, présentent des ratios proches de certains des oxydes de fer analysés. Ils peuvent donc provenir de l'altération de ces matières premières.

Pour les résidus, nous constatons que les ressemblances des identifiées préalablement sont ici confirmées. Nous remarquons à nouveau des similitudes entre les ratios au fer en tungstène et arsenic entre le pigment de la perle OES-LC-313 ($Z < 190\text{cm}$) et à celui de l'os orné O-LC-02 et un des pigments de la meule T-LC-03 (pigment-03-c). De même les perles OES-LC-278 et OES-LC-316 ($Z > 220\text{cm}$) et le pigment analysé sur le pilon T-LC-05 présentent également des ratios similaires. C'est le cas également pour les échantillons LC-184 et LC-187 présentent des ratios comparables à ceux des pigments de la meule T-LC-03. Nous pouvons donc supposer l'existence d'un lien entre ces différents artefacts.

VI. D. 3 Synthèse des comparaisons des ratios au fer en tungstène, bismuth et arsenic

Les comparaisons réalisées à l'aide des ratios au fer en tungstène, bismuth et arsenic nous ont permis de confirmer la présence de plusieurs pigments sur les meules et d'émettre des hypothèses de corrélation des signatures chimiques entre les différents artefacts. Nous avons ainsi pu supposer l'existence d'un lien entre les résidus d'éléments de parures (perle OES-LC-313 et os orné O-LC-02) avec les pigments de la meule T-LC-03. Cela confirmerait donc que la transformation des matières colorantes sur le site de Leopard Cave n'avait pas pour seul but de produire des pigments pour la réalisation des peintures rupestres de la ré-

gion. En outre, nous avons également pu supposer la corrélation des ratios considérés des pigments de cette meule avec ceux de blocs d'oxydes de fer, confirmant bien la transformation de ces matières premières sur le site de Leopard Cave.

Les biais induits par l'analyse simultanée des résidus et des substrats ne nous permettent pas d'approfondir nos conclusions réalisées sur les ratios au fer du tungstène, du bismuth et de l'arsenic. Il s'agit d'une limite importante. Pour pouvoir aller plus loin, il est nécessaire de réaliser des analyses à l'aide de méthodes analytiques localisées permettant de distinguer résidus et substrats et pouvant être également réalisées sur un grand nombre de blocs géologiques. C'est pourquoi, nous avons réalisé des essais de mesures élémentaires par LA-ICP-MS. Ceci s'est avéré d'autant plus important que les limites de nos analyses ont été plus contraignants dans le cas des micro-prélèvements de peinture.

VI. E Synthèse des analyses des matières colorantes de Leopard Cave

Ce chapitre décrit l'ensemble du matériel archéologique de Leopard Cave analysé et le replace dans son contexte stratigraphique. Il présente également différentes étapes du cycle de vie des matières colorantes, plus particulièrement des chaînes opératoires de préparation des matières colorantes identifiées sur ce site. Les matières colorantes proviennent majoritairement des régions proches de l'Erongo n'excluant pas d'éventuels échanges avec les autres massifs d'art rupestre de la région.

En outre, nous avons pu identifier l'existence d'au moins deux chaînes opératoires différentes l'une en abrasion impliquant des outils passifs tels que les meules alors employées en table d'abrasion, et l'autre en concassage-broyage nécessitant l'emploi de meules et de pilons comme retrouvés sur le site de Leopard Cave.

Bien que les analyses réalisées sur ces outils nous aient permis de mettre en lumière l'emploi des meules et pilons pour préparer différentes matières colorantes, leur interprétation a été grandement restreinte par les limites analytiques rencontrées. Ceci nous a amené à évaluer la faisabilité des analyses par LA-ICP-MS sur ce type de matériaux.

Synthesis

This chapter describes all the archaeological material analyzed from Leopard Cave and puts it back into its stratigraphic context. It also presents different stages of the life cycle of colouring materials, more specifically the identified steps of the "chaînes opératoires" of their processing at this site. Most of the colouring materials come from regions close to Erongo, which do not rule out possible exchanges with other rock art groups in the region.

Besides, we have been able to identify the existence of at least two different "chaînes opératoires", one in abrasion involving passive tools such as grinding wheels then used as an abrasive table, and the other in crushing-grinding requiring the use of grinding tools such as those found at Leopard Cave.

Although the analyzes carried out on these tools have enabled us to highlight the use of grinding tools to prepare different colouring matters, their interpretation has been highly restricted by the analytical limits encountered. It lead us to estimate the possibility to use LA-ICP-MS on this kind of materials.

Chapitre VII

Analyses des pigments de l'art rupestre de l'Erongo

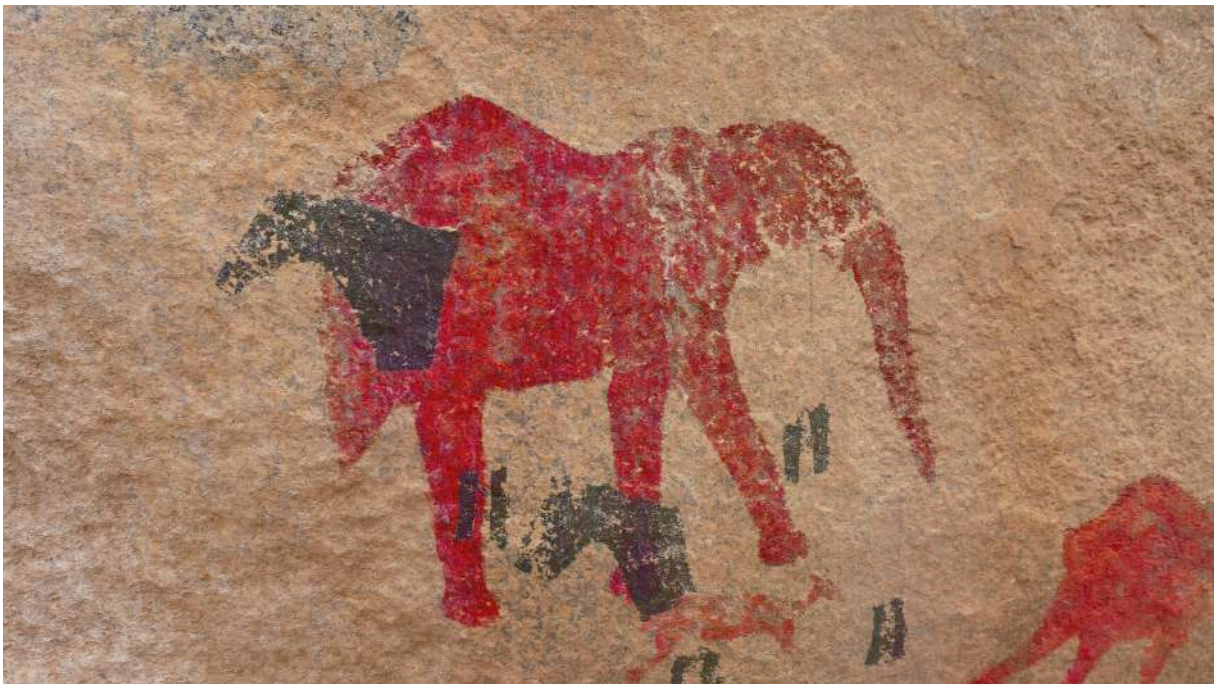


FIGURE VII.1 – Relevé infographié du panneau des éléphants d'Elephant Wall.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des analyses menées sur le terrain sur les couches picturales des peintures rupestres de plusieurs sites ornés situés à proximité du site de Leopard Cave et ceux des analyses menées en laboratoire sur des micro-prélèvements des peintures rupestres de Leopard Cave et des altérations qui leur sont associées. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, les échantillons micro-stratigraphiques sont cruciaux dans la compréhension de l'histoire des parois et la différenciation du signal des couches picturales et de celui des altérations et du substrat. Toutefois, ces échantillons ne peuvent pas être réalisés dans toutes les situations, surtout dans le contexte de l'art rupestre namibien, le substrat granitique de la plupart des sites étant trop dur pour permettre un échantillonnage gardant la stratigraphie des couches pigmentaires et du support.

Notre but est d'identifier les matières premières employées pour les pigments des peintures rupestres de la région nord-ouest du massif de l'Erongo. Afin d'apporter des éléments de réponse à cette problématique, nous l'avons décomposé selon les questionnements suivants :

- Existe-t-il des différences dans les pigments employés pour réaliser les peintures rupestres du nord-ouest de l'Erongo? Y compris au sein du seul site orné de Leopard Cave?
- Existe-t-il un lien entre les couches picturales des peintures rupestres de Leopard Cave et les matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques de ce même site?
- À quelles altérations sont soumises les peintures rupestres de l'Erongo? Ces altérations sont-elles datables?

VII. A Les analyses pXRF *in situ*

Au cours de ce travail doctoral et plus précisément lors de la mission 2016, des analyses directes des pigments de l'art rupestre namibien ont été effectuées par fluorescence de rayons X sur 35 figures situées dans 8 sites rupestres du nord-ouest du massif de l'Erongo. Ces analyses visaient à :

- identifier des pigments employés pour réaliser l'art rupestre à l'aide d'analyses *in situ* par fluorescence de rayons X sur un substrat aussi hétérogène que le granite ;
- reconnaître des signatures chimiques des couches picturales afin de remonter à la nature et la provenance des matières premières employées pour réaliser les peintures rupestres de l'Erongo ;
- discriminer les différentes altérations auxquelles sont soumises les peintures rupestres de l'Erongo.

Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue *Anthropological and Archaeological Sciences*, dont le préprint est présenté dans les pages qui suivent. Cet article synthétise les résultats de ces premières analyses *in situ* des pigments de l'art rupestre namibien. Bien que confronté à de nombreuses limites du fait de la nature hétérogène du substrat granitique et

des altérations présentes, nous avons pu apporter de nombreuses informations sur les pigments et les altérations grâce à des traitements de données originaux. En outre, cette étude a permis de confirmer la présence de pigment à base d'oxyde de fer sur la paroi est de Leopard Cave, à une profondeur située sous la surface des dépôts sédimentaires avant la fouille. Avec l'identification de couches d'altération potentiellement datables, ces éléments encouragent à développer les recherches sur le contexte chronologique de l'art rupestre namibien. Les résultats de ces premières analyses ont également permis de définir les zones à prélever afin de compléter les connaissances acquises.

First *in situ* pXRF analyses of rock paintings in Erongo, Namibia : results, current limits and prospects.

Reference

Mauran, G., Lebon, M., Déroit, F., Caron, B., Nankela, A., Pleurdeau, D., & Bahain, J. J. (2019). First in situ pXRF analyses of rock paintings in Erongo, Namibia : results, current limits, and prospects. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 1-23. DOI : 10.1007/s12520-019-00787-7

Abstract

Namibia is one of the southern African countries hosting the richest rock art heritage, with thousands of rock paintings. Although numerous studies investigated their distribution, style and possible meaning, few is known about the materials used to perform these paintings. Our *in situ* study aimed at identifying the diversity of pigments and alterations of some rock paintings in the northwestern part of the Erongo (Namibia). It relies on extensive pXRF analyses of thirty-five figures from eight rock art sites of the area. Despite common limits of *in situ* pXRF analyses, the extensive number of figures analysed and the original data treatment that we performed pioneered the first scientific analyses of the pigments from rock painting sites in the Erongo Mountains. Furthermore, the study also confirmed the presence of iron oxide pigments on a portion of wall exposed during the excavations carried out at the archaeological site of Leopard Cave and of possibly datable alterations over several paintings, paving the way to future chronological analyses of past tradition of rock paintings in Central Namibia.

Keywords

pXRF, *in situ*, rock art, pigments, Namibia, Erongo

Introduction

Analyzing rock art pigments and their provenience aid our understanding of the way of life of past artists. Rock painting figures being extremely fragile, it is crucial that scientific studies involve *in situ* nondestructive analyses to investigate the nature of the pictorial layer and their state of conservation. Among the portable techniques, researchers largely developed the use of portable X-rays Fluorescence (pXRF) for archaeological materials. This non-invasive analytical technique, is fast, easy to use, cost-effective, multi-elemental screening, and requires minimal to no preparation of the samples, explaining the extensive rise of pXRF applications in archaeological context (Shackley, 2010). It allowed the investigation of the composition (e.g. Charalambous *et al.*, 2014 ; Fontana *et al.*, 2014 ; Mehta *et al.*, 2017, provenance (e.g. Goren *et al.*, 2011), and authenticity (e.g. Ferretti *et al.*, 2013) of archaeological materials.

As for rock paintings themselves, thanks to the elemental information gathered it gives information on chronology (Huntley *et al.*, 2018 ; Wesley, 2014) or provenance of raw materials used to perform some paintings (Bedford *et al.*, 2014 ; Huntley *et al.*, 2013 ; Wallis *et al.*, 2016). Although *in situ* pXRF analyses remained scarce in Africa (Steyn, 2014), they have been carried out intensively in America (Appoloni *et al.*, 2009 ; Bedford *et al.*, 2014, 2018 ; Koenig *et al.*, 2014 ; Loendorf et Loendorf, 2013 ; Newman et Loendorf, 2005 ; Sepulveda *et al.*, 2015 ; Velliky et Reimer/Yumks, 2013), Australia (Huntley, 2012, 2015 ; Huntley *et al.*, 2013 ; Huntley et Galamban, 2016 ; Huntley *et al.*, 2018, 2016 ; Wallis *et al.*, 2016 ; Wesley, 2014) and Europe (Beck *et al.*, 2014b, 2012b ; de Sanoit *et al.*, 2005 ; Gay *et al.*, 2015, 2016 ; López-Montalvo *et al.*, 2014 ; Nuevo *et al.*, 2011 ; Olivares *et al.*, 2013 ; Roldán *et al.*, 2010 ; Silva *et al.*, 2017).

The extensive rise of pXRF applications resulted in the implementation of various procedures, which led few studies to question the methodology to conduct significant and archeological successful pXRF analyses (Frahm et Doonan, 2013). Other presented the limits of the technique such as the penetration depth of the X-rays. The spectra collected include information coming from the paint layer, the substrate and their alterations (Gay *et al.*, 2016 ; Huntley, 2012 ; Huntley et Galamban, 2016 ; Koenig *et al.*, 2014 ; López-Montalvo *et al.*, 2014 ; Roldán *et al.*, 2010). They also pointed out other issues of pXRF *in situ* analyses such as the impossibility to provide absolute quantitative data, the complexity to conduct semi-quantitative analyses (Gay *et al.*, 2016 ; Huntley, 2012 ; Koenig *et al.*, 2014), the necessity to take into consideration the heterogeneity of the substrate (Gay *et al.*, 2016 ; Huntley, 2012 ; Koenig *et al.*, 2014) and the taphonomic phenomena affecting both the substrate and the pictorial layer (Huntley, 2012, 2015). They all demonstrated the necessity to perform and interpret pXRF experiments with caution. As mentioned by Huntley et Galamban (2016), portable XRF analyses cannot replace laboratory analyses. They are preliminary step assessing the nature and conservation state of the rock paintings.

To our knowledge, the current study presents the first *in situ* analyses of Namibian rock art,

as well as the first field portable X-ray fluorescence (pXRF) study carried out on paintings lying on granite. In essence, it pioneered scientific analyses of the pigments from rock painting sites in the northwestern part of Erongo. Investigations focused on three different goals: the identification of the pigments used to perform the paintings on the heterogeneous granitic substrate, the identification of the alterations that covers some of the paintings, and identify chemical elements markers of pigments provenience.

Archaeological context of the Erongo Rock art

Central Namibia is famous for its thousands of ancient rock paintings, mostly found inside the granitic massifs of the Brandberg, the Spitzkopje and the Erongo (Breuil, 1955, 1975; Breuil *et al.*, 1960; Nankela, 2017; Pager *et al.*, 1989; Scherz, 1970a). Breuil *et al.* (1960) first recorded rock art sites of the Erongo region, inventing most of the sites considered in the present study. Scherz (1970a) extended his work and documented further the sites in Omandumba. More recently, Nankela (2017) conducted a systematic study of the sites and focused on their distribution, density, possible functionality, and their connection to their environment. All three provided an extensive overview of the styles and distribution of the paintings in this region, providing crucial data to perform the present study.

So far, a sole study dealt with the identification of the pigments used in Namibian rock art. It mainly focused on the search for carbonaceous materials to perform ^{14}C dating of the paintings (Conard *et al.*, 1988). It makes Namibian rock art chronology to rest only on style analyses and comparison with South African rock art.

Styles and techniques analyses attribute these artworks to the hunter-gatherer San populations who inhabited the region for millennia. They are mainly characterized by anthropomorphic and zoomorphic figures depicting various scenes including hunting, landscape features, social gatherings, ritual practices, etc... (Nankela, 2017; Richter, 1995, 2002; Richter *et al.*, 2008; Scherz, 1970a). Studies of southern African rock art mostly consist of historical-ethnological notes (Bleek *et al.*, 1911; Rudner, 1982, 1983), stylistic analyses (Dowson, 1994; Nankela, 2015; Richter, 2002; Richter *et al.*, 2008) and interpretation studies (Lenssen-Erz, 1996, 1997; Lewis-Williams, 1972, 1974, 1975, 1980, 1981; Vinnicombe, 1972, 1976; Willcox, 1978). Few recent studies, mostly focusing on rock art of South Africa and Lesotho, also include analyses of the pigments used (Bonneau, 2016; Bonneau *et al.*, 2017, 2012; Prinsloo *et al.*, 2008; Steyn, 2014; Tournié *et al.*, 2011). Among them only a few have been applied *in situ* on southern African paintings such as Raman spectroscopy (Prinsloo *et al.*, 2008; Tournié *et al.*, 2011) and X-Ray Fluorescence (Steyn, 2014).

In the northwestern part of the Erongo, rock paintings feature zoomorphic and anthropomorphic scenes, with time-to-time superimposition of motifs. Sites also host few geometric and unidentified figures (Breuil *et al.*, 1960; Nankela, 2017; Scherz, 1970a).

Colors used range from red (commonly) hues to black (occasionally), white (rarely) and yellow (hardly ever). The investigated rock paintings present most colors and themes identified

by previous studies (Breuil *et al.*, 1960 ; Nankela, 2017 ; Scherz, 1970a). To our knowledge, previous works recorded only a few yellow paintings in the area (Breuil *et al.*, 1960).

Within this region, two ornate archaeological sites provided numerous coloring materials at the bottom of the paintings : Fackelträger and Leopard Cave (Pleurdeau *et al.*, 2012 ; Richter, 1991 ; Wendt, 1972) . At both sites, excavations unearthed coloring materials and tools bearing traces of pigments in levels dated from 3000 to 2000 BP (Pleurdeau *et al.*, 2012 ; Richter, 1991 ; Wendt, 1972).

Material and methods

Paintings and sites

The investigation concentrated on thirty-five painted figures found at eight distinct sites all located in the northwestern part of the Erongo (Figure VII.2). All of these paintings were recorded and described by Nankela (2017). The sites constitute a set of five shelters and three walls considered as representative of parietal rock art sites in the Omandumba and Anibib farms, and the Tubusis communal area, in the northwestern part of the Erongo Mountains. Table VII.1 lists the sites analyzed during the study, specifying the archaeological data connected to them, some of their geomorphological characteristics (setting and nature of the bedrock), and the summary of the analyses carried out on each site.

The analyses focused on black, white and red paintings as recorded by Nankela (2017). Due to the accessibility and state of preservation of the yellow representations mentioned by Breuil *et al.* (1960), their analyses could not be included to the present study.

The rock paintings considered in this study all lie on an unevenly altered granitic substrate, of the Erongo granite member (code member KgEGg - Schreiber *et al.*, 2000), found in and around the area of the present study over 100 km² (Blümel *et al.*, 1979) and corresponding to the magmatic chamber of the mesozoic Erongo volcano. The Erongo granite is a massive, coarse-grained, sub-solvus biotite granite. It is heterogeneous, ranging from greyish white to yellow with various abundance and facies of millimetric to pluri-centimetric schorl ($\text{SiO}_2 - \text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$) inclusions. Blümel *et al.* (1979) reported the average granite modal composition to be : 36 % quartz (SiO_2), 33 % perthitic orthoclase (intergrowths of a K-feldspar like KAlSi_3O_8) and a sodic alkali feldspar ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), 25 % albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), 4,5 % biotite ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH},\text{F})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$) and 1,5 % accessories (tourmaline, zircon, fluorite, apatite and topaz). Its heterogeneity hardens the pXRF analyses as the bedrock presents considerable variations in its composition. As the Erongo granite is a coarse-grained granite, the variations in its elemental composition vary at the millimetric scale. Therefore, at the scale of a painting the composition of the substrate is not homogeneous.

Tableau VII.1 – List of the rock art sites studied in the present work with their names, of their geomorphological characteristics (setting and nature of the bedrock), specifying the archaeological data connected to them, and the summary of the analyses carried out on each site. Counts of analyses performed on the substrate group both the “black inclusions” and the “wholesome granite” facies mentioned in the text. The KgEGg mentions is the code of the geological member of the granite, namely Erongo granite (Schreiber *et al.*, 2000)

Site	Geomorphologic setting	Associated archaeological remains	Dating of the archaeological layers containing traces of pigment's processing	Geological nature of the bedrock	Number of analyses on the substrate (including iron-rich inclusions and "wholesome" substrate)	Presence of identified alteration deposit	Number of analyses carried out on the identified alterations deposit
Ghost Cave (GC)	Shelter	No sediment in place	NA	Altered granite from the Erongo granite member (KgEGg)	10	Yes	4
Rain Cloud (RC)	Shelter	Test pit : lithic, faunal remains, charcoals, beads, pigments, grindstones and pestles	2000 - 2500 Cal BP	Altered granite from the Erongo granite member (KgEGg)	4	Yes	2
Black Man Shelter (BMS)	Shelter	Surface : lithic	NA	Altered granite from the Erongo granite member (KgEGg)	3	Yes	0
Fackelträger (FTG)	Shelter	Excavation : lithic, faunal remains, charcoals, beads, pigments, grindstones and pestles (Richter, 1991)	Between 2500 and 3000 Cal BP (Freundlich <i>et al.</i> , 1980)	Altered granite from the Erongo granite member (KgEGg)	6	Yes	0
Leopard Cave (LC)	Shelter	Excavation : lithic, faunal remains, charcoals, beads, pigments, grindstones and pestles (Pleurdeau <i>et al.</i> , 2012)	Between 2000 and 3000 Cal BP (Pleurdeau <i>et al.</i> , 2012)	Altered granite from the Erongo granite member (KgEGg)	6	Yes	3
Elephant Wall (EW)	Wall	Surface : lithic	NA	Altered granite from the Erongo granite member (KgEGg)	4	Yes	2
Cycle of Life Shelter (CLS)	Wall	Surface : lithic and pigments	NA	Altered granite from the Erongo granite member (KgEGg)	4	Yes	0
Black Gnu Wall (BGW)	Wall	Surface : lithic	NA	Altered granite from the Erongo granite member (KgEGg)	4	No	0

Site	Black Paintings			White Paintings			Red Painting		
	Motifs	Number of figures analyzed	Number of analyses performed on the paintings	Motifs	Number of figures analyzed	Number of analyses performed on the paintings	Motifs	Number of figures analyzed	Number of analyses performed on the paintings
Ghost Cave (GC)	Anthropomorphic and zoomorphic	3	4	Antropomorphic and zoomorphic	3	5	Anthropomorphic and zoomorphic	2	3
Rain Cloud (RC)	Anthropomorphic and unidentified	1	2	NA			Anthropomorphic, zoomorphic and geomorphic	6	9
Black Man Shelter (BMS)	Anthropomorphic, zoomorphic and unidentified	1	3	NA			Anthropomorphic and zoomorphic	0	0
Fackelträger (FTG)	NA			NA			Anthropomorphic and zoomorphic	3	6
Leopard Cave (LC)	NA			NA			Anthropomorphic and zoomorphic	4	12
Elephant Wall (EW)	Zoomorphic	2	3	NA			Zoomorphic	1	2
Cycle of Life Shelter (CLS)	Zoomorphic	2	4	Zoomorphic (bichrome white- ref)	1	2	Anthropomorphic and zoomorphic	4	8
Black Gnu Wall (BGW)	Zoomorphic	1	2	NA			Anthropomorphic and zoomorphic	1	1

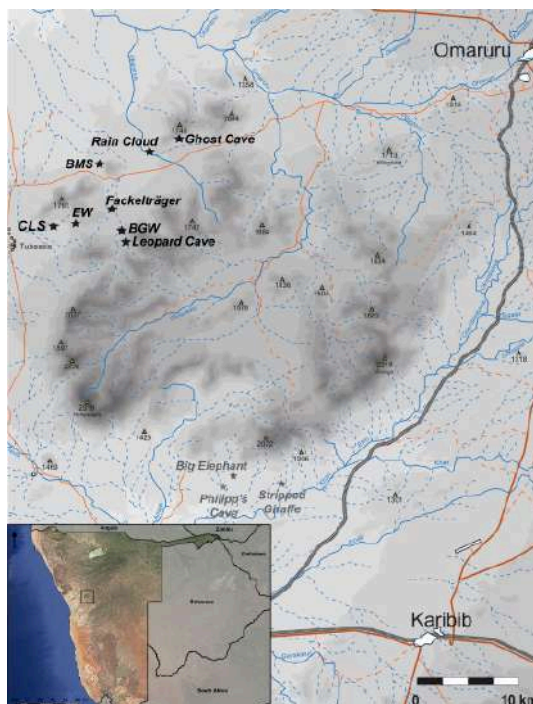


FIGURE VII.2 – Geographic location of the sites mentioned in the article with locations of the farms in which they are found. BMS : Black Man Shelter, BGW : Black Gnu Wall, CLS : Cycle of Life Shelter, EW : Elephant Wall, FT : Fackelträger, GC : Ghost Cave, LC : Leopard Cave, RC : Rain Cloud.

Method

Documentation of the sites and paintings was carried out thanks to numerous photographs and an extensive survey of the area (Nankela, 2017). Close up pictures of each painting element were performed with a Nikon D7100. They were then located within the panels and sites photos taken with both a Nikon D7100 and a Fujifilm AX-1. All photos were treated under DStretch® (Jon Harman) to ease the reading of faded representations.

All photos were flattened with a 10-scale within the DStretch®. According to the color of the paintings to enhance, various DStretch® treatments were successfully applied : lds or lbk for the black painting, lrd for the white ones, and lds or crgb or ydt for the red ones (Acevedo et Franco, 2012 ; Harman, 2008).

In situ elemental analyses were carried out with an ELIO pXRF device (XGLab, Bruker) (Figure VII.3.A). Lithium-ion batteries provided the power supply necessary to run the analyses. The excitation source is a transmission tube with a rhodium anode providing a beam spot size of 1.2 mm in diameter, much smaller than the common handheld pXRF device from 3 to 8 mm in diameter. The pXRF system contains a Fast Silicon Drift X-ray Detector (SDD) with a 25 mm² active area. The geometry of the system allowed a working distance of 1.4 cm that precludes any damages of the rock painting from contact with the instrument (Figure VII.3.B). Two lasers and a digital microscope all run by the Elio software ensured an easy and efficient focalization of the beam spot on the surface to analyze. On the other hand,

the air layer between the detector and the wall attenuated the low X-rays limiting reliable detection of elements under Al. Moreover, all spectra presented K and L peaks of rhodium ($K_{\alpha 1} = 20,216$ keV, $K_{\alpha 2} = 20,074$ keV, $K_{\beta 1} = 22,724$ keV, $L_1M_2 = 2,891$ keV, $L_1M_3 = 2,916$ keV, $L_2M_4 = 2,834$ keV and $L_3M_5 = 2,697$ keV), imputable to the source, and K peaks of argon ($K_{\alpha 1} = 2,954$ keV, $K_{\alpha 2} = 2,952$ keV and $K_{\beta} = 3,18$ keV), due to the air layers between the detector and the sample.

Analyses were conducted at 20 kV-200 mA for a 300-second live time. As mentioned by



FIGURE VII.3 – The portable X-ray fluorescence ELIO spectrometer device during the analyses of Ghost Cave paintings (A) and Cycle of Life shelter (B).

Roldán *et al.* (2010), López-Montalvo *et al.* (2014) and Gay *et al.* (2016), primary X-rays of pXRF spectrometers penetrate and excite the pictorial layers and the substrate on which they lie. Exciting the elements does not directly result in their detection. Indeed, to be detected, secondary X-rays emitted by the substrate have to pass through the pictorial and alterations layers without being absorbed. As pictorial layers and superficial alterations are only a few microns thick, pXRF measures indubitably bring information about the alteration, the pictorial layer and the substrate at the same time. Consequently, performing analyses on the pigment and bare substrate at its vicinity is crucial to distinguish the signal from the distinct layers, as already performed by most field rock art studies in other areas (e.g. Beck *et al.*, 2014b, 2012b; Gay *et al.*, 2015; López-Montalvo *et al.*, 2014; Roldán *et al.*, 2013).

Increasing the primary X-rays energy also strengthened the probability of secondary excitation of light elements. As the penetration depth increased, more elements from the substrate emitted secondary X-rays. These radiations then interacted with light elements of the pictorial layer, leading to their overestimation. Time costly treatments can consider these considerations. It should be mentioned that previous studies have been performed on relatively homogeneous substrates (see Gay *et al.*, 2015, 2016). The support of the Erongo rock art being heterogeneous, such treatments would require extensive time to provide few additional information compared to what is presented here. Therefore, we performed the analyses at 20 keV to prevent uncontrolled bias imputable to secondary and tertiary excitations of the

pictorial layers.

Careful observations at the scale of each panel and each painting to ensure both the coherence and representativeness of the analyses always preceded the realization of any analysis. Each painting was analyzed at distinct points of the pictorial layer. Measures were performed on local spots presenting the thickest pictorial layer. The substrate composition was also investigated thanks to *in situ* measurements performed on the same area of the panel than each painting. In order to evaluate the composition variability of a heterogeneous substrate such as granite, further analyses were performed on different mineral grains visually identified, such as quartz, feldspar and black inclusions such as biotite and/or tourmaline. The small beam spot size (1.2 mm) coupled with the microscope camera and positioning lasers of the Elio X-rays Fluorescence spectrometer warranted controlled localized analyses on pictorial or substrate (bedrock or its alteration) areas. The digital microscope greatly helped to perform the analyses on the point presenting the thickest pictorial layer, considerably easing and improving the analyses.

The PyMCA software permitted to us to perform semi-quantitative analyses thanks to the calculation of the area of various elements peaks [Solé *et al.* \(2007\)](#). Ternary diagrams, performed under the R software using the ggtern and ggplot2 packages, plot the areas obtained for sundry elements of interest thanks to PyMCA fitting software.

Results

Substrate variability and alterations

Visual observations of the painted panels distinguished three major facies hosting rock paintings : alterations deposits, black inclusions and “wholesome granite”. Examinations reveal that the granite bedrock is very rarely free of any alteration deposits. It has thus been difficult to discriminate easily the part of the variations of compositions directly related to the bedrock heterogeneity, from the one due to the alterations covering it. Well-developed alterations deposits generally consist in coatings, more or less transparent, generally white but which can occasionally take the appearance of black or grey crusts in thicker areas. They exhibit distinct stages of development on the different panels studied. The thickest ones easily spotted and presenting about millimetric thickness constituted the facies of the alteration crusts. Due to their high development, they are hereafter referred to as the “altered substrates”.

A second facies was defined by millimetric or sub-centimetric black inclusions easily identified on the field and constitutes another part of the substrate. In the present study, their analyses were performed to investigate the variability of the paintings substrate. Close observations of the painted panels prevented the analyses of pigment covering such inclusions. Finally, the facies of the “wholesome granite” substrate refers to all the granite bedrock covered with thin, more or less transparent, alterations on which paintings could be found at

the various sites. In total, fifty-two analyses were carried out on the substrate and the alterations developing on it. Among them, eleven were performed on altered substrates, two on black inclusions within the substrate, and thirty-nine analyses were carried out on substrates considered as “wholesome granite”. Table VII.1 sums up the repartition of these measures at the different sites.

As alterations develop on both the granitic bedrock and the pictorial layer in various proportions from scarce to clearly visible all over the panel, it is crucial to first identify all the alterations present in the various sites to spot their presence in scarcer amounts, possibly underlying or overlying the pigments. In doing so, it prevents any over-interpretation about the composition of the paints.

In Omandumba area, four clearly visible alterations were analyzed within four sites (Figure VII.4) and defined a first facies of support for the paintings. They all presented various macroscopic characteristics. Table VII.2 briefly sums up the characteristics of the alterations, the number of analyses performed on them, the identified characteristic elements and the proposed mineralogical identification.

Tableau VII.2 – Summary of the alterations aspect, the number of analyses performed on each of them, the identified elements imputable to the pictorial layer and proposed identification.

Site	Description of alteration crust	Color of alteration crust	Number of analyses of the substrate	Number of analyses of the alterations	Elements detected by pXRF and imputable to the alteration deposit	Material identification
Leopard Cave	Coarsed-mineralized opaque thick deposits	Black	0	3	Ca and S	Calcium sulfate and carbonate and / or oxalate
Elephant Wall	Finely grained lightly transparent thin deposits	White	4	2	Ca	Calcium carbonate and/or oxalate
Rain Cloud	Thin coarse-grained white crust	White	2	2	Ca	Calcium carbonate and/or oxalate
Ghost Cave	Thick coarse-grained white crust	White	3	4	Ca and S	Calcium sulfate

Among the facies of “altered substrates”, two kinds of alterations are visible at the rock art sites considered in this study. These two kinds of alterations distinguish themselves out of their morphologic aspects : the leaks deposits and the crusts.

The leaks deposits correspond to banded coatings formed from fluids flows over the rock. Through their percolation into the surface of the bedrock, these fluids bring about the deposition of various minerals forming recognizable bands of alteration. At the sites we studied, these leaks correspond to the percolation of water or animal urine. Figure VII.4.A provides

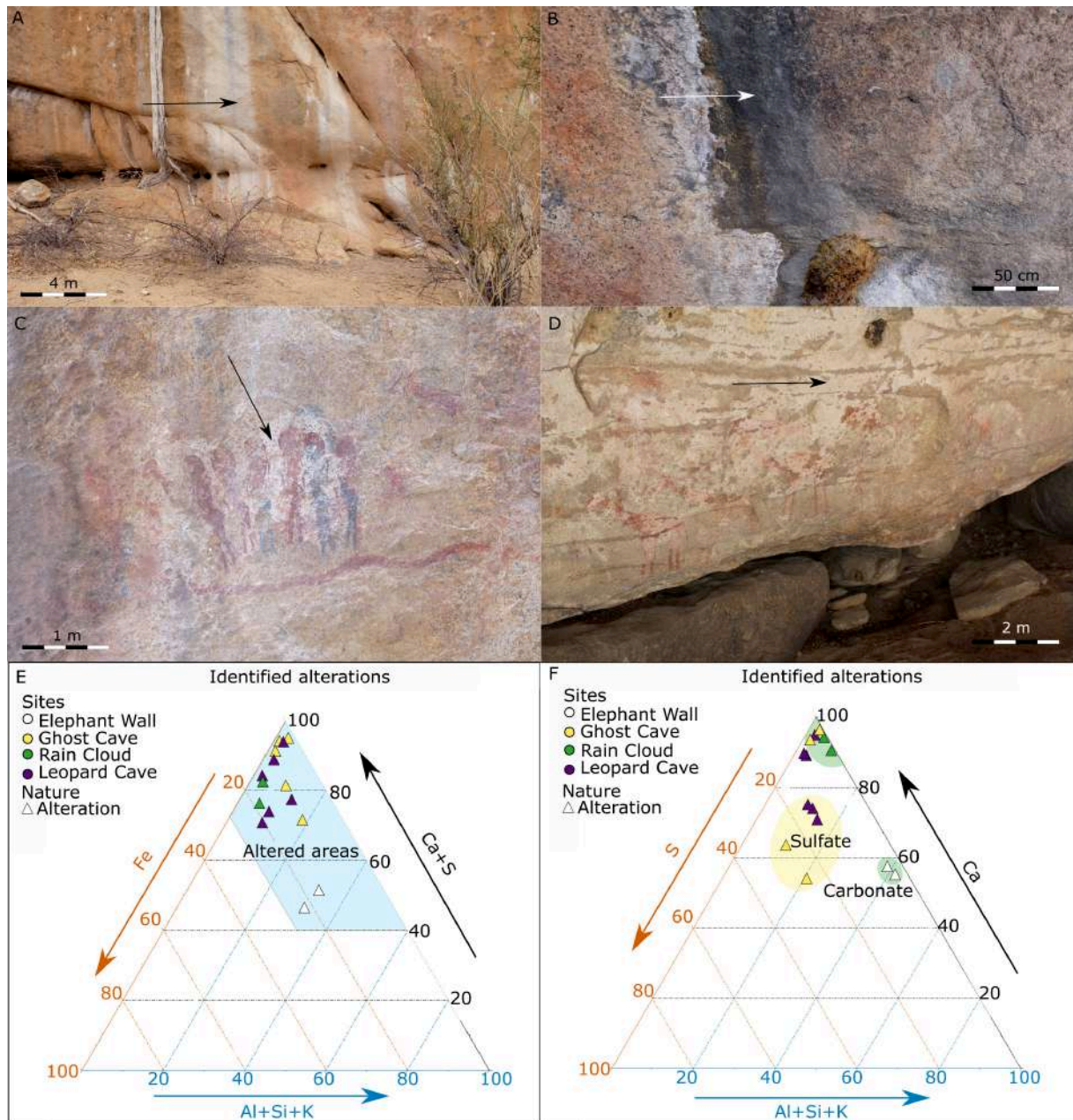


FIGURE VII.4 – Identified alterations : A to D : Location and aspects at the various sites : Elephant Wall (A), Leopard Cave (B), Rain Cloud (C) and Ghost Cave (D). E and F : Ternary diagrams to investigate the alterations of the substrate.

a prime example of such weathering strip. Most of the time they are opaque and present white to black colors, depending on the compounds depositing over the surface. Crusts are common products of alteration, forming alteration deposits of various natures. Covering the open-aided Australian rock art, some materials such as gypsum (Chalmin *et al.*, 2017a,b ; Green *et al.*, 2017a,b ; Roberts *et al.*, 2015), oxalates (Chalmin *et al.*, 2017b ; Green *et al.*, 2017a,b ; Roberts *et al.*, 2015 ; Russ *et al.*, 1999 ; Watchman, 1991) or silicates (Roberts *et al.*, 2015) deposits have been recorded. Their formation is complex and implies numerous processes (Watchman *et al.*, 1990a).

Among the alterations analyzed here, two correspond to leaks deposits (Elephant Wall and Leopard Cave – Figure VII.4.A and VII.4.B) and two to crusts (Rain Cloud and Ghost Cave – Figure VII.4.C and VII.4.D). The former two clearly correspond to fluids leakages over the walls. The alteration of Elephant Wall corresponds to a smooth weathering lightly transparent strip formed by leakages over a wall overlooked by small vegetation (Figure VII.4.A). The alteration of Leopard Cave is much more different. It is the only one exhibiting a black coloration. It corresponds to a coarse-mineralized opaque vertical band following a white and yellow leak (Figure VII.4.B).

The other two alterations correspond to crusts. Both of them are of whitish aspect, but present discrepancies in the size of the minerals aggregates forming them. While the one of Rain Cloud presents a fine-grained deposit of smooth aspect (Figure VII.4.C), the one of Ghost Cave exhibits a coarse-grained powdery one (Figure VII.4.D).

Figure VII.4.E presents a Fe/Ca-S/Si-Al-K tertiary diagram of all alterations analyses found at Elephant Wall, Leopard Cave, Rain Cloud and Ghost Cave. Areas of the considered elements, obtained from the PyMCA fit, were used as estimators of the elemental contents of the alterations analyzed. The sum of the areas of six elements considered normalizes the contribution of each group of elements. The first axis corresponds to Si, Al, and K, the main elements of the Erongo granite according to [Blümel *et al.* \(1979\)](#). As it will be detailed in the following section, calcium and sulfur have been identified preferentially on white alteration crust covering some parts of painting panels. Therefore, the second axis was conceived as an indicator of alteration thanks to the Ca and S content. The third axis coincides with Fe content. This third axis was first conceived as an indicator of iron oxide content. It was initially built for red iron oxide pigments, but by definition corresponds to all phases rich in iron oxide.

It is safe to conclude that elemental areas considered are an easy estimator of the elemental composition of the alterations. However, it does not correspond to the real content of each element due to matrix and grains issues. Proper elemental quantification is not possible in the present case. The heterogeneity of the materials considered, the presence of multiple layers of various thickness does not allow a proper quantification of elemental composition of the alterations. Therefore, estimating the contribution of each element to the spectra collected is likely a good way to evaluate the diversity of the alterations nature. Of course, contributions of light elements such as Si and Al are underestimated to the profit of heavier ones such as Fe or Ca. Treated with caution, these data provided good ideas of the diversity of the alterations found at the sites considered in our study.

Figure VII.4.E presents only the results obtained from the four alterations considered. As they were collected from the analyses of “altered areas”, they defined an area of high alteration, plotted in blue. This area corresponds to a Ca and S contribution of at least 40 %. Within it, two major trends appeared the “thin” alteration of Elephant Wall which Ca and S contributions fall around 45 % and the “thick” ones of the three other sites, for which the Ca and S

contributions is of at least 65 %. As mentioned earlier the Elephant Wall alteration is lightly transparent, while the other ones are opaque, supporting a difference of alteration thickness. Thinner thickness of the alteration crust is here exhibited by the lighter Ca and S contribution than for the other alterations deposits.

To differentiate further the alterations according to their nature and not only out of their thickness, figure VII.4.F presents another similarly built S / Ca / Si-Al-K ternary diagram. The first axis, corresponding to the main elements of the granite (Si, Al, and K) was maintained, whereas calcium and sulfur contents were splat in other axes to differentiate the different possible white pigments between calcium sulfate pigments and calcium carbonate or oxalate ones. The second axis corresponds to the area of calcium peak, while sulfur built the third axis.

As visible in figure VII.4.E, *in situ* elemental measures distinguish two kinds of calcium-rich alterations. The first group corresponds to the alterations of Elephant Wall and Rain Cloud. The pXRF analyses show that the finely grained alterations present high contents of Ca with no other detectable elements (elements heavier than Al) not imputable to the granitic bedrock. Therefore, the alteration corresponds to calcium-rich deposits that are well-known rock art alterations and usually correspond to calcite (CaCO_3) or calcium oxalates ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot x(\text{H}_2\text{O})$). Their identification is of high interest since they can provide supports for direct dating of rock paintings they can cover (Aubert *et al.*, 2007 ; Mazel et Watchman, 2003 ; Plagnes *et al.*, 2003 ; Russ *et al.*, 2000, 1996). Their dating is the most recent development in rock art research as the literature shows it (García-Diez *et al.*, 2013 ; Hoffmann *et al.*, 2018, 2016, 2017 ; McDonald *et al.*, 2014 ; Pike *et al.*, 2012 ; Sanchidrián *et al.*, 2017 ; Shao *et al.*, 2017 ; Valladas *et al.*, 2017). Thus, it may provide a terminus ante quem of the time of realization of the artworks. Investigations are currently carried out to characterize further these deposits and test the possibility of dating these fine crusts of oxalate alterations in the Erongo region.

At Ghost Cave, the pXRF spectra highlight a high content in Ca and S with no other element solely imputable to the alteration. This alteration is mainly composed of calcium sulfate (CaSO_4), a well-known alteration deposit in rock art in arid and semi-arid climatic environments (Chalmin *et al.*, 2017b ; Roberts *et al.*, 2015 ; Watchman *et al.*, 1990a). This second kind of alteration is also present at Leopard Cave.

Analyses performed on micro-samples from various rock art areas have shown the complexity of the alterations developing over pictorial layers (Huntley, 2012). They are usually complex, and gypsum often bears minor phases of calcium-rich minerals, though in insufficient quantities to be detectable to pXRF analyses. Main various compounds present in the area analyzed can be identified from pXRF experiments if they present distinguishable characteristic elements. In case of a mixture, it can be hard to identify the minor phases.

Examinations reveal that the granite bedrock is rarely free of any alteration deposits. Analyses performed on *in situ* identified alterations is crucial to investigate the variability of the

substrate. Their identification allowed defining a first facies, later completed by two others : iron-rich inclusions and “wholesome granite”.

In order to visualize the variation of the substrate, figure VII.5 presents a Fe/Ca-S/Al-Si-K ternary diagram for the substrates analyses of various sites studied here (Elephant Wall, Ghost Cave, Rain Cloud, Leopard Cave and Fackelträger). Figure VII.5 highlights the high variability of the substrate. The analyses performed allowed defining three sundry facies : the altered sector already defined thanks to the analyses of the alterations (in blue), a zone of analyses of iron-rich inclusions (in grey), and a “wholesome granite” pole (in orange).

Figure VII.5 clearly evidences the high occurrence of alterations over the granite. Indeed,

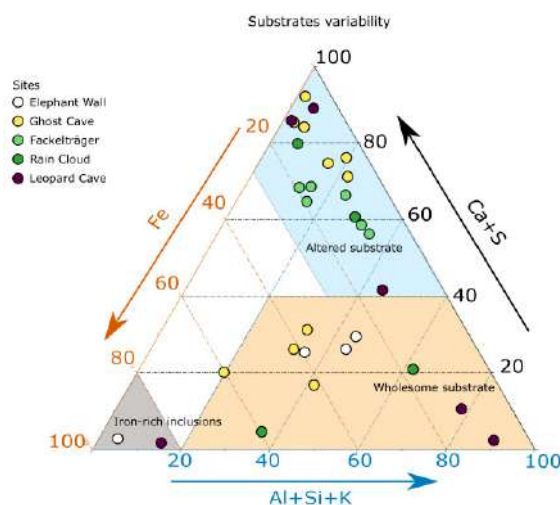


FIGURE VII.5 – Ternary diagram of the substrates at the various sites investigated in this work. The orange area identifies the analyses of “wholesome” Erongo granite, the grey one the iron-rich inclusions identified as such on the field, and the blue one the highly altered substrates.

most of the analyses of the substrate reveal the relatively high amount of Ca and S, higher than the amounts expected for the granite described by Blümel *et al.* (1979). Numerous analyses of the substrate fell within or close to the area of the alterations thanks to clearly identified alterations. It reveals the important development of alterations over the panels considered in our study.

The second facies corresponds to millimetric or sub-centimetric black inclusions imputable to the presence of biotite in Erongo granite as mentioned by Blümel *et al.* (1979). Two of such inclusions were analyzed on Leopard Cave and Elephant Wall panels to investigate the substrate variability. Their analyses reveal their high Fe content (Figure VII.4). These inclusions largely drove the granite Fe content variability and allowed the definition of the iron-rich inclusions pole within the ternary (Figure VII.5). The black inclusions can draw severe limits in the interpretation of the pXRF spectra of the pictorial analyses. As it will later be discussed in the general discussion, however, careful observations of the analyzed area prevent from analyzing pigments lying on such iron-rich inclusions.

The numerous pXRF measurements evidenced other high variabilities of the composition of

the substrates on which are lying the paintings investigated. Apart from the Fe variations, the main variations were observed for Al, Si, K, Ca, and S.

All the analyses of the substrates not falling within the two previous facies constituted the “wholesome Erongo granite”. Within this area, there is a large variability as exhibited in Figure 4. It reinforces the importance of analyzing the substrate next to the paintings considered, as no general trend can be sorted out for the substrate for a site as exhibited for Rain Cloud.

From the analysis of the substrates, it is clear that the Erongo granite exhibits a large heterogeneity both driven by the nature of the bedrock and the alterations covering it. Alterations are also important as they can develop over the pictorial layer and attenuate the secondary X-rays, consequently introducing bias in the analyses and identification of the pigment compositions. The various alterations identified during our study helped us to identify the various pigments analyzed.

Nature of the pictorial layers

Compositions of three different kinds of pigments were investigated by XRF : black, white and red pigments. Table VII.3 sums up the localization, nature of figures, and the identification of pigment used according to the color of the figures.

For each analysis, the qualitative composition was established from XRF spectra after treatment using PyMCA software. This step allowed verification of the good adequacy between the experimental and theoretical fit and thus ensuring proper identification of all elements.

In total 9 major or minor elements (Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, and Fe) could be used to identify the composition of the various pictorial layers. All other elements appeared in so various quantities that it was not possible to exploit them. Trace elements could not be used due to their high variability within the substrate and the low detection limit of the equipment in the present conditions of use. According to the analyses performed on the substrate and alterations, some elements can be mainly attributed to the granitic bedrock (Al, Si, and K), and the alterations (Ca, S) while other elements are likely to bring information about the pigments.

Black paintings Among the ten black rock paintings analyzed within six sites (Table VII.3), two different kinds of black pigments can be distinguished. The first group corresponds to all black pigments analyzed but the one of the black anthropomorphic figure of Ghost Cave, leaving this one as the sole occurrence of the second group.

The pigment employed to draw the gnu at Black Gnu Wall (Figure VII.6) here illustrates the first group. For this group, the spectra of the pictorial layer and of the granitic bedrock are indistinguishable (Figure VII.6.B). There is no difference of elemental composition between the two materials, sweeping away the possible use of manganese oxide pigment. At Ghost Cave, a black giraffe and a black bovid present similar features.

Tableau VII.3 – Summary of the paintings analyzed, their localization, the nature of the figures, their color, the identified characteristic elements and proposed identification of the pigments used to perform the paintings. 1 Red painting underlying (see in text).

Site	Motif (Number of figures analysed)	Color	Characteristic elements of the pictorial layer detected by pXRF	Interpreted pigment identification
Black Gnu Wall	Gnu (1)	Black	None	Carbonaceous black
Black Man Shelter	Anthropomorphic (1)	Black	None	Carbonaceous black
Cycle of Life Shelter	Bovide (2)	Black	None	Carbonaceous black
Elephant Wall	Equide (2) superimposed on red elephant	Black	Fe ¹	Carbonaceous black
Ghost Cave	Girafe (1)	Black	None	Carbonaceous black
Ghost Cave	Bovide (1)	Black	None	Carbonaceous black
Ghost Cave	Anthropomorphic (1)	Black	Ca and S	Carbonaceous black
Rain Cloud	Bichrome anthropomorphic	Black	None	Carbonaceous black
Cycle of Life Shelter	Bichrome Girafe (1)	White	Ca	Calcium carbonate or/and oxalate
Ghost Cave	Ostrich (1)	White	Ca, S and P	Apatite and calcium sulfate
Ghost Cave	Ghost (2)	White	Ca, S and P	Apatite and calcium sulfate
Black Gnu Wall	Lion (1)	Red	Fe	Iron oxide
Cycle of Life Shelter	Bichrome girafe (1)	Red	Fe	Iron oxide
Cycle of Life Shelter	Bovide (1)	Red	Fe	Iron oxide
Cycle of Life Shelter	Springbok (1)	Red	Fe	Iron oxide
Cycle of Life Shelter	Anthropomorphic (1)	Red	Fe	Iron oxide
Elephant Wall	Elephant (1)	Red	Fe	Iron oxide
Fackelträger	Unidentified (1)	Red	Fe, Ti and Mn	Iron oxide
Fackelträger	Girafe (1)	Red	Fe	Iron oxide
Fackelträger	Bovide (1)	Red	Fe	Iron oxide
Ghost Cave	Anthropomorphic (2)	Red	Fe	Iron oxide
Leopard Cave	Girafe (1)	Red	Fe	Iron oxide
Leopard Cave	Springbok (1)	Red	Fe	Iron oxide
Leopard Cave	Unburied traces (1)	Red	Fe	Iron oxide
Leopard Cave	Strip (1)	Red	Fe	Iron oxide
Rain Cloud	Bichrome anthropomorphic (1)	Red	Fe	Iron oxide
Rain Cloud	Girafe (1)	Red	Fe	Iron oxide
Rain Cloud	Cloud (1)	Red	Fe	Iron oxide
Rain Cloud	Anthropomorphic (1)	Red	Fe	Iron oxide

Consequently, we can safely conclude that the pigment used there must be carbonaceous

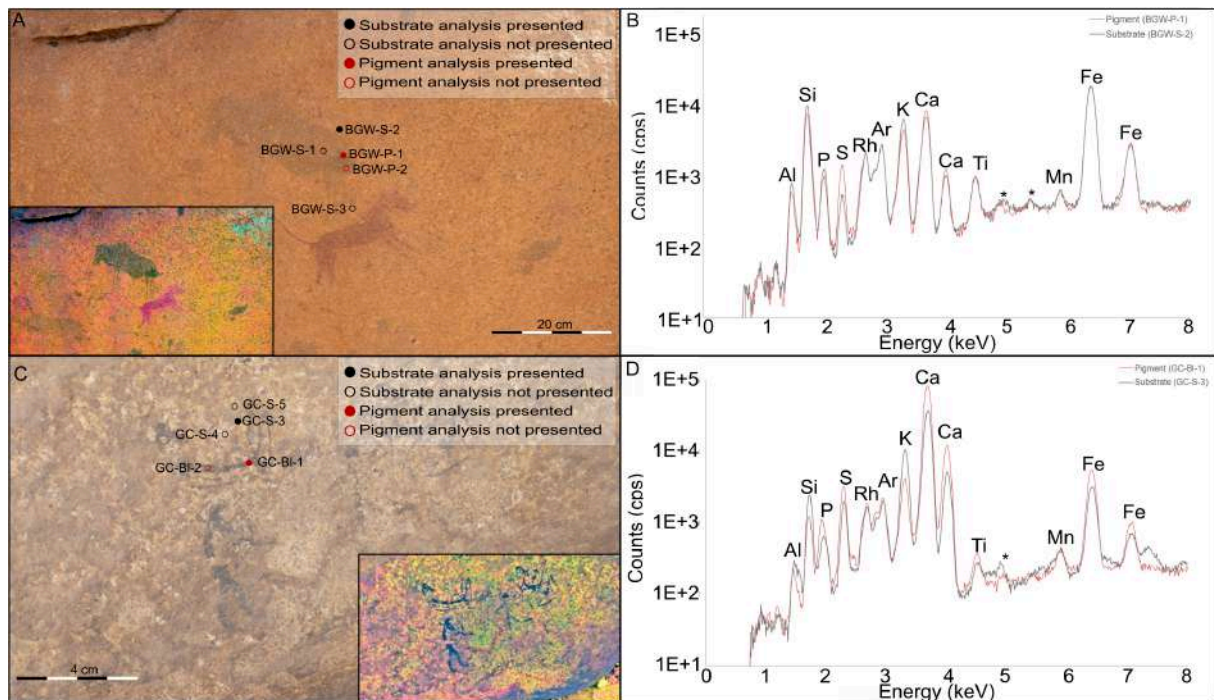


FIGURE VII.6 – Location of analyses performed on the back gnu at Black Gnu Wall (A) and for the black anthropomorphic figure of Ghost Cave (C). D-stretched treatments were added in insert to enhance visualization of the figures. B and D : examples of pXRF spectra of the pigments (red) and support (black) for each panel. Escape peaks are labelled with a *. Non labelled peaks correspond to elements for which the presence could not be assessed due to the variability they exhibit on the different spectra acquired.

black. Lack of phosphate inside the pictorial layer suggests the pigment of the black gnu not to be bone black (Roldán *et al.*, 2013). Black anthropomorphic figure at Black Man Shelter, black zoomorphic representations at Cycle of Life Shelter and bichrome anthropomorphic figures at Rain Cloud present the same features than the Black Gnu.

For the black anthropomorphic figure of Ghost Cave, the composition of pigment is slightly different from the substrate analyses performed close to the figure. The spectra of the pictorial layer exhibit higher content of calcium, sulfur and phosphorus and lower ones of aluminum, silicon and potassium than the substrate (Fig. 5.D). As there is no pure black pigment composed of calcium, sulfur and phosphorus, to our knowledge, the painting considered here must be seen as a complex system with several layers or a mixture associated to black carbon. These black figures are located on a small block at the bottom of a wall hosting white and red paintings and a white alteration, identified as gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as previously presented (Table VII.2). It is here thought that the gypsum alteration is also present locally on the wall underneath the pictorial layer and interferes with the analysis of the black pictorial layer. As observations with the digital microscope did not evidence any deposit over the black paint, gypsum must be present under the black painting layer. The presence of gypsum could also derive for its use as an extender. Literature largely evokes such a preparation

in European Paleolithic caves context (Clot *et al.*, 1995 ; Clottes *et al.*, 1990a ; Menu *et al.*, 1993). The presence of phosphorus can suggest that the pigment used is not charcoal, but possibly bone black (20 % carbon, 80 % $\text{Ca}_{10}(\text{OH})(\text{PO}_4)_36(\text{OH})_2$). Another possible source of phosphorus could be P-rich mineral like apatite that can derive from taphonomical alteration of bedrock. Ward *et al.* (2001) highlighted that among taphonomical processes leading to phosphorus enrichment, birds droppings and their degradation by micro-organisms are essential. Birds and animals droppings are common features covering walls of the Erongo granite, making droppings alterations a possible origin for the P detected during our analyses at Ghost Cave.

Phosphorus was detected on the two spots analyzed on this figure and was not detected anywhere else on this large panel. Although we cannot exclude the presence of apatite-like minerals, specifically in this area of the painted panel, this result can suggest the presence of bone black. However, pXRF data appear to be non-conclusive to identify the nature of the pictorial layer on such altered substrate. Further pXRF will not provide further information but Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis on micro-sampling could help to confirm or infirm the presence of bone black as shown by Chadeaux *et al.* (2008) in cave context.

Observations of the black equids representations of Elephant Wall highlighted their superimposition over red elephant figures. As the black pigment present on the site appears as a matte layer, it was thought to be composed of manganese oxide. The spectra collected from the analyses performed on black pigments with apparent low red pigment content did not exhibit any manganese or phosphorus, though presented iron signal. Analyses of the black equids of Elephant Wall permitted to exclude the use of manganese oxide as a pigment on the black paintings analyzed. Although strictly not conclusive, as no iron-based black prehistoric pigment is yet known to be used in Southern Africa, it is thought that the black pigment is carbonaceous but spoiled by the underlying red pigments. Further investigations, such as *in situ* Raman analyses, should confirm this last assumption.

White paintings Although scarce, the white paintings present an interesting variability. In the two sites hosting white representations, Cycle of Life shelter and Ghost Cave, the pictorial layers exhibit distinct compositions (Figure VII.7).

Ternary diagrams presented in figures VII.7.A (Fe/Ca-S/Si-Al-K) and VII.7.B (S/Ca/Si-Al-K) locate the white pigments analyses within the areas previously defined. Identified alterations and substrates analyses of these two sites (Cycle of Life Shelter and Ghost Cave) are also presented to allow a direct comparison of the analyses. In figure VII.7.A, the Fe/Ca-S/Si-Al-K ternary diagram, analyses of the white pictorial layer of Cycle of Life Shelter, its Ca-S contribution is much higher (around 60 %) than the ones of its substrate (below 20 %). As for the pigments of Ghost Cave, they present similar Ca-S contribution than those of the alterations

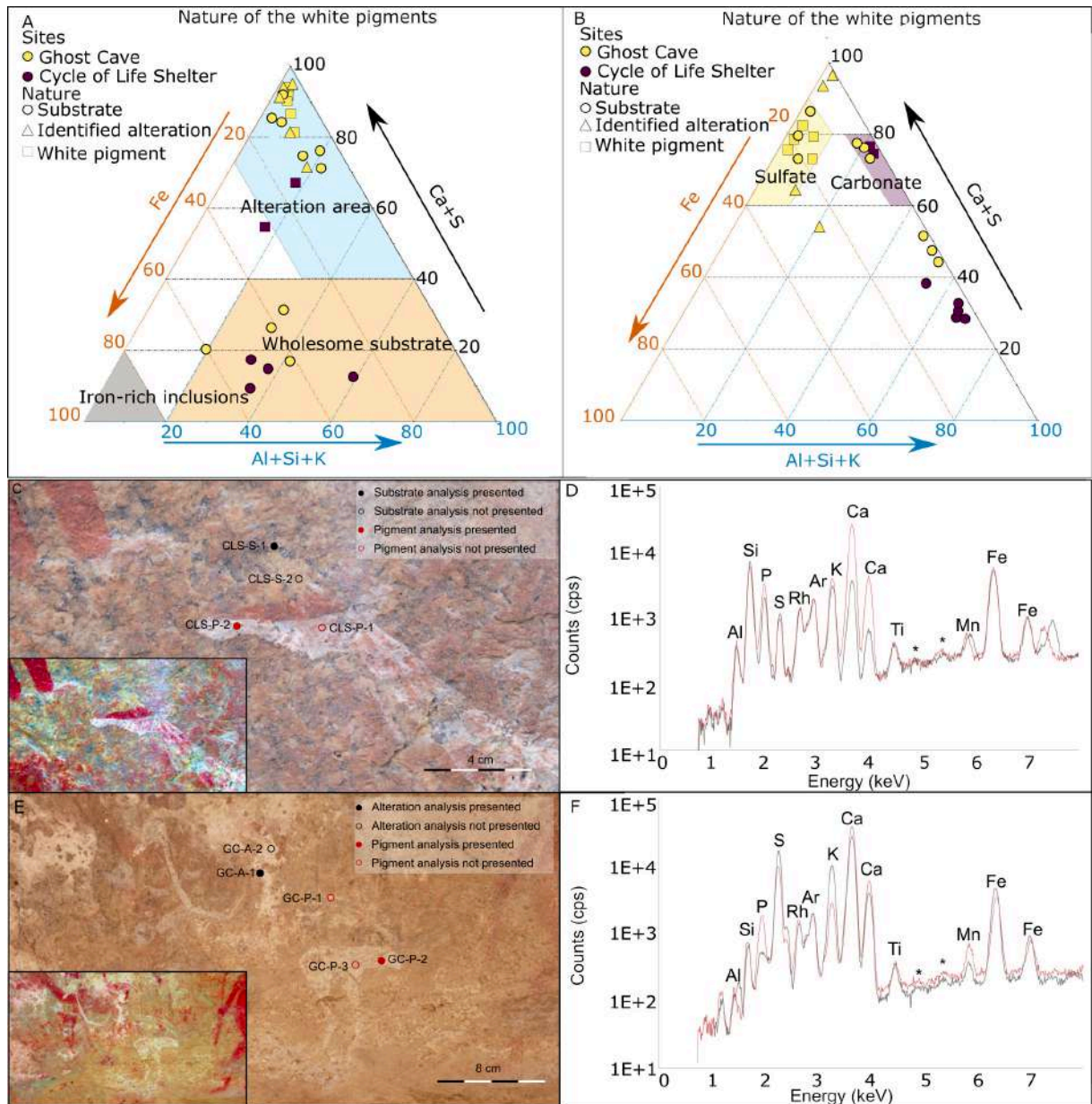


FIGURE VII.7 – Ternary diagrams to investigate the nature of the white paintings. Location of the analyses performed on the bichrome giraffe of the Cycle of Life Shelter (C) and of the white ostrich of Ghost Cave (E). D-stretched treatments were added in insert to enhance visualization of the figures. D and F : pXRF spectra of the pigments (red), alterations and support (black) for each panel. Escape peaks are labelled with a *. Non labelled peaks correspond to elements for which the presence could not be assessed due to the variability they exhibit on the different spectra acquired.

and some of the apparent bedrock analyzed at the site. It prevents all distinction between the pigments and its substrate.

In figure VII.7.B, the S/Ca/Si-Al-K ternary diagram, the Cycle of Life Shelter pigments show a S contribution lower than 5 % but a Ca one of around 75 %, while its substrate presents the same contribution of S and a Ca one below 40 %. In the case of the white pigments of Ghost Cave, the S contribution is around 17 % and the Ca around 80 %, similar to the ones

calculated for the altered substrate analyzed at the site.

Combined, the figures VII.7.A and VII.7.B exhibit the difference between the two white pigments considered here. Indeed, although they both present relatively high Ca content, the white pigments analyzed for the giraffe on Cycle of Life Shelter and the ostrich on Ghost Cave panels present distinct compositions, especially in sulfur, compared to their substrate. The difference of S and Ca contribution highlighted in figure 6.B supports the presence of a carbonated white pigment at Cycle of Life Shelter and of gypsum at Ghost Cave. Specific analyses of the pXRF spectra confirm this hypothesis : as the two sites presented distinct pictorial materials, figures VII.7.C to VII.7.F locate the various analyses and exemplify the pXRF data obtained for each site. To ease the reading only two pXRF spectra are presented for each site : one for the pictorial layer and one for the substrate (Figures VII.7.D and VII.7.F). The bichrome giraffe figure of the Cycle of Life Shelter (Figure VII.7.C) presented higher content of calcium when compared to its support (Figure VII.7.D). No other detectable element could be associated undoubtedly to the pictorial layer. The results suggest the presence of calcium carbonate. Calcium carbonate (CaCO_3) is a material extensively found in natural compounds such as mineral calcite (CaCO_3), eggshells (80 to 96 % CaCO_3 , remaining organics), or calcrete (cemented calcium carbonate sediment) (Hincke *et al.*, 2012 ; Jacobson *et al.*, 1994). As these materials can be found all over Namibia, their use does not bring crucial information about ancient populations procurement strategies of raw colored material. SEM micro-samples analyses are needed to bring more insights into the techniques used to produce this white pigment.

The white ostrich and ghosts at Ghost Cave present similar spectra, therefore only the spectra collected from the ostrich are presented here. The figures lay next to white alterations looking alike the pictorial layer (Figure VII.7.E). Spectra of the paint presented higher content of calcium and phosphorus, similar signal of sulfur, potassium and silicon than those of the alteration (Figure VII.7.F). It indicates that the pigment deposit is composed by calcium sulfate (CaSO_4) as the alterations nearby and calcium phosphate.

It is tempting to say that the alterations could have been used as a raw material to produce the paint at Ghost Cave. However, there is a crucial discrepancy between the white representations material and the alterations : the content of phosphorus. Pictorial layers presented higher amount of phosphorus than the alterations, and the substrate never exhibits such levels of phosphorus, permitting us to associate the phosphorus only to the paint. The phosphorus contained in the pictorial layer could be imputed to various possibilities such as for example : a phosphorus-rich mineral, probably apatite mixed, willingly or not, with the gypsum alteration or an apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})$) extender as reported in literature (Clot *et al.*, 1995 ; Clottes *et al.*, 1990a ; Menu *et al.*, 1993), or even the biodegradation of an extender. Determining the origin of the apatite cannot solely rest over pXRF analyses. Such complex situations need the use of complementary methods to provide better identification of the various layers in presence.

Red paintings Unsurprisingly, all the red paintings analyzed exhibited higher content of iron than their substrate, confirming the use of iron oxides as a red pigment (Figure VII.8). It endorses the generally acknowledged use of iron oxide as red pigment in the scientific literature about San rock art (Prinsloo *et al.*, 2008, 2013). As Leopard Cave and Fackeltäger sites exemplify well the results obtained from all other sites, and to ease the reading of the following part, it was decided to present only the results of the seven paintings found at these two sites and not all twenty-one red paintings.

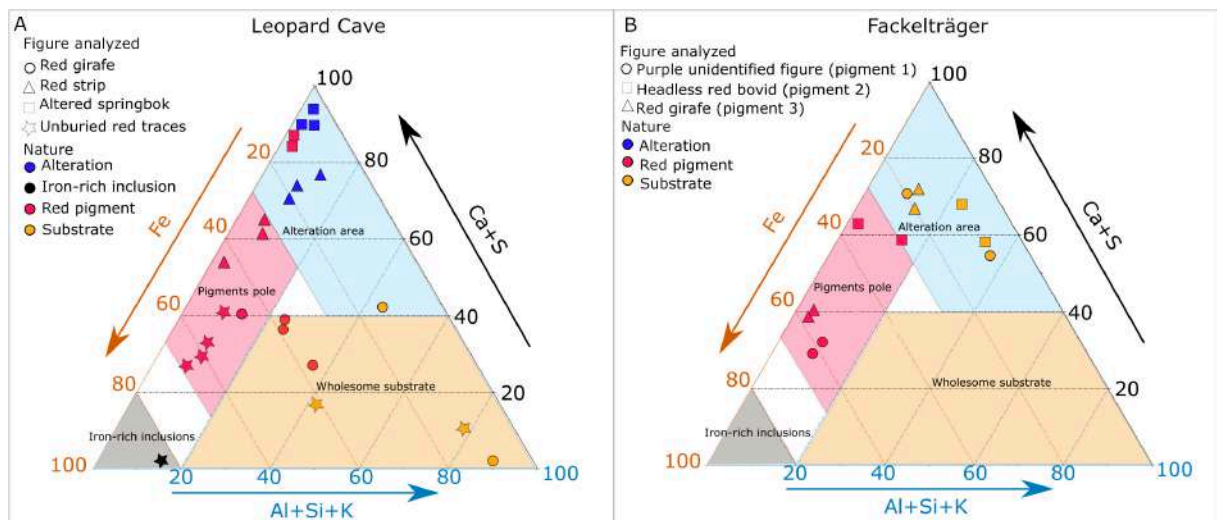


FIGURE VII.8 – Ternary diagram of the substrates, alterations and red pigments at the various sites investigated in this work. Blue areas correspond to the highly altered materials zone, the red one to the pigments, orange the wholesome Erongo granite and grey the iron-rich inclusions.

Figure VII.8 presents Fe/Ca-S/Si-Al-K ternary diagrams of the red paintings analyzed during this work on the two specific sites of Leopard Cave (Figure VII.8.A) and Fackelträger (Figure VII.8.B). Each point represents an analysis. The nature of the materials (red pigments, wholesome substrate, iron-rich inclusion or alteration of the substrate) and of the motif are detailed. All of these figures locate the results within the previously defined areas of alterations, iron-rich inclusions and “wholesome granite”. According to the analyses performed on the red paintings, various red pigments were defined when the pigments distinguished itself from its substrate.

Visual observations allowed preventing analyses of red pigments lying over black iron-rich inclusions. In figure VII.8, all red paintings analyzed present higher content of iron than their substrate, if iron-rich inclusions are to put aside for a later discussion.

At Leopard Cave, among all the red paintings and traces of pigments, four areas were analyzed : the red strip, the red giraffe, the unburied red traces and the altered springbok. Most of them either are washed out or severely altered (Figure VII.9). These different areas present different state of visual preservation. The red giraffe painting is a well preserved red repre-

sensation with the best conservation state at this archaeological site (see Figure VII.9.A and VII.9.B). The red strip is a band of washed red pigment found at the bottom of the wall just above the datum line (Figure VII.9.A). Although alterations developed nearby to it, it seems the representation itself is less affected by alterations. The altered springbok is a red figure from which only the back legs of what could be a springbok are still visible (Figure VII.9.C). The alteration covering it is the black one previously presented and composed of gypsum. The last area investigated corresponds to scarce red tint on the wall discovered following the excavation carried out near the wall (Figure VII.9). For us, it presented an opportunity to test the possibility of detecting and confirming the presence of iron oxide on a severely altered substrate in an archaeological context.

In figure VII.8.A, presenting the analyses performed at Leopard Cave, three groups of pigments appear the ones of the altered springbok, the ones of the red strip, and the ones of the red giraffe and of the unburied red traces.

The analyses of the pigments of the altered springbok completely fall within the alterations area, with a high contribution of Ca-S (above 80 %). Although its iron contribution is a bit higher (12 %) than the one found for the alteration over which it developed (8 %), it remains scarce. As for altered springbok, the red strip at Leopard Cave also falls inside the alteration pole. It presents higher differences in iron contribution between pigments (35 %) and substrate (27 %). Nonetheless, the Ca-S contribution is still predominant (above 50 %). Both the unburied traces and the pigment of the red giraffe present iron contribution comprise between 40 and 80 % and a Ca-S contribution of 40 % maximum. Both of these highly differentiate from their substrate thanks to their contributions of Ca-S and Fe.

Although most of the analyses of pigments distinguish themselves from the substrate ones, their analyses only lead to the detection of iron oxide, bringing no other valuable pieces of information. Other elements were included in a qualitative comparison of elemental composition of the different figures but the variations observed cannot be imputed to the sole pigments and could be ascribed to the contribution of elemental composition of the substrate and superficial alteration.

However, all rock paintings, with the exception of the springbok, presented a clear iron signal, characteristic from pictorial layers distinguishing themselves from the granite substrate, the iron-rich inclusions and their alterations. For these reasons, these results allow defining a "pigment pole" in the ternary diagram of Figure VII.8. Only one analysis of the red giraffe falls out of this "pigment pole", it was performed on a spot presenting thinner deposits of pigments than the other analyses, explaining the higher contribution of the substrate and the clearly visible shift of this analysis towards the substrate pole. Figure VII.9.E locates the pXRF analyses performed on the red unburied traces and figure VII.9.F presents two spectra collected from this area : one of the substrate and one of the traces of red pigment. The pigment presents higher iron content than the altered support. It confirms the presence of iron oxide, not imputable to the sediment, on the wall in previously buried levels. Minor and trace

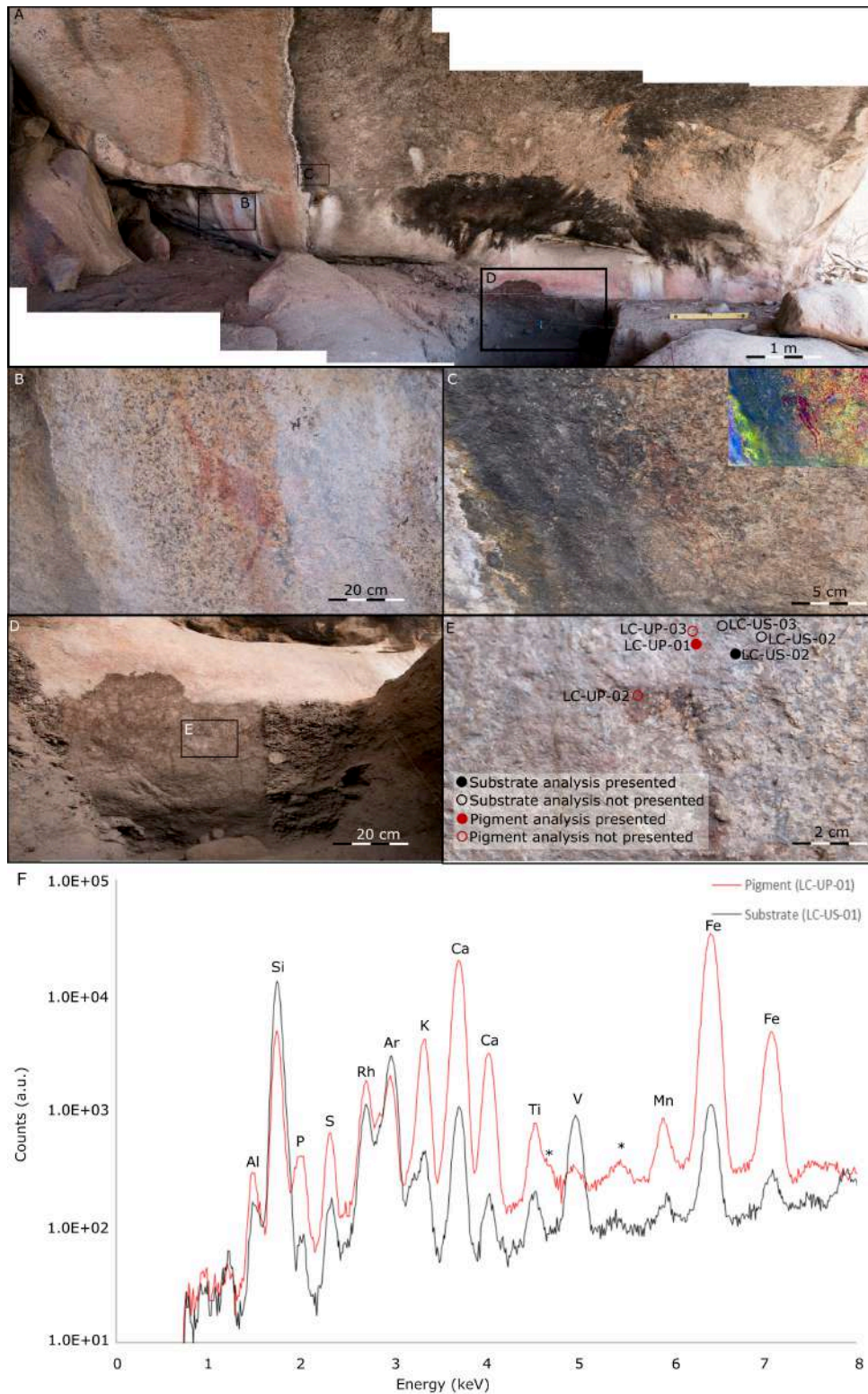


FIGURE VII.9 – *In situ* pXRF in an archaeological context : analyses of Leopard Cave red paintings and traces : location of the various traces (A), the red giraffe painting (B), the altered springbok with D-stretched treatment in insert (C), the unburied red traces (D and E) and pXRF analyses (F) of the unburied red traces (red) and their support (black) Escape peaks are labelled with a *. Non labelled peaks correspond to elements for which the presence could not be assessed due to the variability they exhibit on the different spectra acquired.

elements could not be exploited due to their high variability of content within the substrate. As sediments covered these red traces, they were protected from later alterations. As a result, they fall in a low altered area, whereas paintings present higher alterations. Such detection of iron pigment is of tremendous importance in providing chronological context to the rock paintings. Together with the study of the various tools and colored materials excavated at this site, it is likely that the presence of the red unburied traces will help to understand better the chronological context of the paintings found at the site.

Fackelträger is another important archaeological site in Omandumba West farm, in the Erongo Mountains. Erich Wendt excavated it in the 1960s (Richter, 1991 ; Wendt, 1972). As Leopard Cave, the shelter hosts numerous rock paintings on the walls (Figure VII.10.A) at the bottom of which excavations revealed the presence of archaeological colored materials and tools bearing traces of pigments. Therefore, Leopard Cave and Fackelträger are crucial sites to understand coloring agents use and rock art production in the region. Water leakage and different alterations weathered the numerous paintings of the site. Three paintings of sundry red hues but of good preservation state were analyzed : a thick purple unidentified figure made of pigment 1 (Figure VII.10.C), a thin headless pale red bovid made of pigment 2 (Figure VII.10.E), and a dark red giraffe made of pigment 3 (Figure VII.10.G).

Figure VII.8.B, shows that all the pigment analyses fall in the same “pigment pole” define previously for Leopard Cave. Two trends appear, one with a low iron contribution corresponding to the thin pale pigment 2 and the other thicker two pigments. The point falling outside the pigment pole corresponds to the thinnest painting, where there is not enough material to proceed to traces analyses. The pigment pole here helps us identify the pigments for which there is enough material to investigate the diversity of the pigments and proceed to further analyses.

Figure VII.10.B presents the contribution of Ka iron peak area against the Ka titanium peak area for these three pigments and the substrate lying next to it. Both pigment 1 and 3 present larger area of the Ka iron peak, therefore higher amount of iron than their substrate. Pigment 1 exhibits higher titanium content than the pigment 3. Pigment 2 does not separate well from the substrate when considering both of these elements. Therefore, the three pigments analyzed at Fackelträger illustrate three distinct situations.

To allow comparison of the pXRF spectra of the three distinct pigments they pigments are presented together with the a same spectrum of the substrate (FTG-S-6). Figure VII.10.C locates the analysis of the pigment 1 presented in figure VII.10.D with the substrate analysis. Together with the high iron content, the pigments present clear Ti and Mn contents. Figure VII.10.E locates the analyses performed on the pigment 2. One of these spectra is presented in figure VII.10.F together with the analysis of the substrate. Although there is a light higher iron content, no other elements could be imputed to the sole pictorial layer. Finally, figure VII.10.G locates the analyses performed on pigment 3 and figure VII.10.H presents the spectra of this pigment and of the substrate. Similarly to the analyses of pigment 2, no element

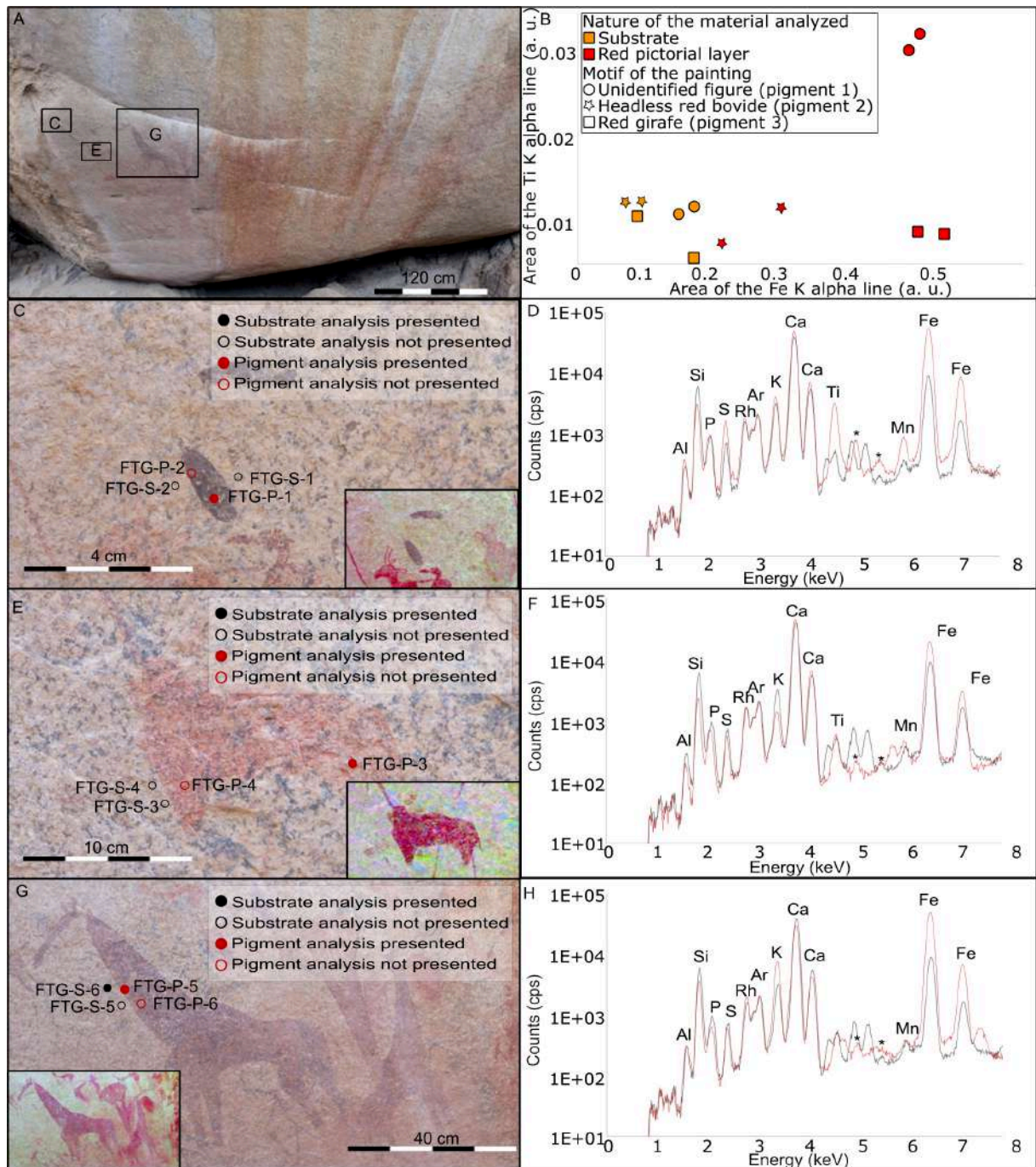


FIGURE VII.10 – Pigment analyses of the red pictorial layers of Fackelträger : location of the paintings (A) and distinction of the red pigments through their Ti and Fe contents (B) : the purple unidentified figure (pigment 1, C and D), the red headless bovid (pigment 2, E and F), the dark red giraffe (pigment 3, G and H). Escape peaks are labelled with a *. Non labelled peaks correspond to elements for which the presence could not be assessed due to the variability they exhibit on the different spectra acquired.

other than iron could be imputed to the pictorial layer.

Although all red representations exhibited higher iron content than their substrate, the elemental composition obtained by XRF could not be imputed to the sole nature of the pigment used. As visible with the pigment 1 and 2 presented in Figure VII.10, the thicknesses of the

pigment layers vary greatly depending on the alteration state of the different parts of the panel. It leads to most of the discrepancies in the iron signal collected from the distinct paints. Moreover, as pXRF experiments bring information about both the pictorial layer and the substrate, the granite substrate presents iron variability that could also alter the signal collected from the rock paintings analyses.

Spectra collected permitted to identify minor elements on few paintings, such as pigment 1 in Figure VII.10.C and Figure VII.10.D. This representation presents the highest content of Fe on Fackelträger panel. This painting corresponds to the thickest pictorial layer we encountered in the region, explaining the possibility to support the correlation between titanium and manganese with the pictorial layer. It distinguishes itself from the other paintings of Fackelträger due to its relatively high titanium content.

As illustrated in Figure VII.10, pictorial layers of other red paintings, much thinner, present various iron content and the identification of associated minor elements is hard due to the variability of the substrate and the small thickness of the pictorial layer (Figure VII.10.E and Figure VII.10.F). However, with a closer examination of some minor elements, it is possible to go further and distinguish the different pigments. Hence, pigment 1 presents higher concentration of titanium than pigment 3, but similar Fe content, the substrate exhibiting low Ti content (Figure VII.10.B). For Pigment 2, the estimation of the raw material composition is hard to distinguish from the contribution of the substrate, since it presents similar level of Ti than the substrate and only light higher signal of Fe.

Only one other site presented similar thickness than in Fackelträger : Rain Cloud, where, despite the thickness of the pictorial layers, it was not possible to identify minor elements associated to the pictorial layers. The red paintings of Rain Cloud only presented various content of Fe, imputable to the amount or the nature of pigments analyzed. Differentiating these two possibilities would only be possible thanks to further investigations.

General discussion

As demonstrated for the red paintings of Leopard Cave, we generally could not distinguish the iron oxides between them. This is due to the complexity of rock paintings systems, including various unknown layers preventing us from detecting characteristic elements associated to various iron oxides used to perform the red rock paintings. Therefore, their analyses face numerous issues due either to their nature or the equipment limits. Having this in mind is of tremendous importance not to over interpret the results.

Technical and methodological limitations

Together with the intrinsic heterogeneity of the granitic bedrock and its alterations, the presence in the substrate of elements characteristic of pictorial layer such as Fe considerably

complexifies the identification of the pigments thanks to the *in situ* pXRF analyses. As illustrated with the analyses of the various paintings investigated at Leopard Cave, our results pointed out the large influence of the variability of the substrate. As in the case of Ti in the spectra collected from the substrate and pigments of the red paintings analyzed at Fackelträger, this substrate variability limits us to bear any consideration about traces elements characteristic of the pictorial layer. In our study, the analyzed pigments are characterized by elements that are commonly found within alterations (Ca and S) such as it is the case for the white paintings at Ghost Cave, or even wholesome granite (Si, Al, K and Fe), as illustrated with the red paintings of Fackelträger. Indeed, for the red paintings, we analyzed iron oxide pigments lying over a granitic substrate containing unneglectable iron content, as the substrate of Fackelträger highlights it. It was subsequently hard to distinguish from the pXRF spectra the contribution imputable to the sole pictorial layer and the one of the substrate, as shown with pigment 2 at Fackelträger. Such limits are intrinsic to the material analyzed and technological and methodological development might allow overpassing them.

However, the nature of the material analyzed led to some methodological restraints, demanding further treatments of the data collected on the field. A procedure to deal with multi-layered system is to subtract the spectra from the substrate to the ones of the upper layers, leaving the sole contribution of these last parts of the artefacts studied. The physical properties of the substrate, alterations and paint layers prevented us from doing so. Indeed, as mentioned by [Gay et al. \(2015\)](#), the grain size of the various compounds also influences the pXRF analyses, leading to changes in their intensity. As on the field it is almost impossible to ensure the exact same geometric analyses conditions from one analysis to another, it is not possible to subtract a spectrum to another to identify the contribution of two distinct layers containing similar chemical elements.

In Erongo case, higher limitations were encountered due to the substrate heterogeneity, which prevented in many cases to conduct any sourcing considerations. With a more homogeneous substrate such as limestone, limits due to the substrate are not as high ([Chalmin et al., 2017b](#) ; [Gay et al., 2015](#)). In those contexts, [Gay et al. \(2016\)](#) used the modelization of multi-layered system to quantify the elemental composition of the pictorial layers in order to distinguish later the pigments. In our case, the variability of the substrate composition makes such treatments impossible, as the composition of the pictorial layers are also unknown.

We thought that the ELIO pXRF equipment we used provided data of higher interest than what we could have collected with most handheld portable XRF. As mentioned by [Koenig et al. \(2014\)](#), most pXRF rock art studies involve equipment producing a primary X-ray beam larger than the surface area of many paintings. Spot size usually turns around 0.5 to 1 cm in diameter. It leads to a major contribution of the substrate in the measured spectra, reducing the one of the pictorial layer. It is highly problematic in the case of heterogeneous substrate. To overcome the high heterogeneity of our substrate, the use of a small beam spot size (as the

1.2 mm in diameter of the ELIO pXRF equipment) is of tremendous importance. It allowed us to target specific area, reducing the effect of the low amount of pictorial material still preserved on the paintings. Since the pictorial layers are not homogeneous, a bigger spot would lead to a higher contribution of the substrate to the detected fluorescence, further reducing the signal of the paint layer.

However, a small spot size raises the issue of the representativeness of the analyses, especially on a granitic heterogeneous support. At the studied sites, the thickness of the pictorial layers is thin. Exception made for the purple unidentified figure of Fackelträger, it is possible to observe the nature of the grain underlying all paintings. It provided us the opportunity to avoid the analysis of pictorial layers covering bedrock iron-rich inclusions, by considerably reducing the complexity of interferences between the substrate and the pictorial layer.

Rock art taphonomy

Our pXRF results highlighted the large presence of alterations over and above the paintings of the Erongo, as exemplified with the important contribution of rich Ca-S minerals in most analyses. Ca-S was here identified as an alterations indicator, as it can be seen with the analyses of the red giraffe and altered springbok at Leopard Cave. It also provided some data about the nature of alterations endangering rock art representations laying over a granitic substrate, which at our knowledge is poorly understood and investigated. It confirmed that these deposits, gypsum at Ghost Cave and calcium carbonates or oxalates at Elephant Wall, Leopard Cave and Rain Cloud, are similar to the ones found on limestone in similar arid and semi-arid areas such as in Australia (Chalmin *et al.*, 2017a,b ; Roberts *et al.*, 2015 ; Watchman *et al.*, 1990a) and in South Africa (Bonneau *et al.*, 2017, 2012).

The fact that incident pXRF experiment analyzes both the paint and the substrate complexifies the situation. Alterations and weathering not only decrease the amount of pigment, they also led to the infiltration and deposit of accretions not physically separable from the pigment layers (Bu *et al.*, 2013). Calcite (CaCO_3), calcium oxalates (CaC_2O_4) and calcium sulfates (CaS_2O_4) are common alterations toggled with or covering rock art representations. These infiltrations harden the identification of the minor and traces element characteristic of the pigment source. Indeed, they modify the composition of the paint layer and increase its secondary X-rays absorbance, reducing the detection limit of these elements of interest.

As this pioneer study allowed identifying various alterations, further studies will focus on their link with various biodeteriogens such as animal urea. As alterations crusts covering the paintings are thin, investigations are currently being carried out to test the possibility to date the alterations possibly containing oxalates such as those identified at Elephant Wall, Leopard Cave and Rain Cloud. Lot has to be done to understand better the formation of these alterations deposits over the granite or pictorial layers. Future research will also assess the possibility to provide a chronological context to the rock art of the region. It is also envisio-

ned that this study will be extended other rock painting sites in Erongo such as the Brandberg or Spitzkoppe in order to establish the diversities of pigments used in the production of rock paintings in Namibia.

Nature of the pigments

The identification of iron oxide in all the paintings analyzed supports the investigation of the provenience of the raw materials used to perform the paintings as carried out in other rock art contexts (Bedford *et al.*, 2018 ; Huntley *et al.*, 2013 ; Wallis *et al.*, 2016).

Although it was not possible to identify chemical elements markers of the provenience pigments used to perform the paintings, our analyses lead to some considerations about the diversity and technical or cultural choices of the pigments used to perform the rock paintings.

Firstly, our results clearly reject the use of manganese oxide to perform the black paintings. In European cave art, these were used at several sites to perform black paintings such as in Lascaux (Chalmin *et al.*, 2006). Our results sustain the use of carbonaceous black, as evidenced at other sites of southern Africa (Bonneau, 2016 ; Bonneau *et al.*, 2017, 2012 ; Prinsloo *et al.*, 2008 ; Tournié *et al.*, 2011). Although in our study it was not possible to determine the exact nature of the carbonaceous black pigment used (geologic or organic), comparison with other sites of southern African supports the use of organic charcoal (Bonneau, 2016 ; Bonneau *et al.*, 2017, 2012 ; Prinsloo *et al.*, 2008 ; Tournié *et al.*, 2011).

Despite the presence of several manganese ore formations 80 km east to the Erongo Mountains (Schreiber *et al.*, 2000), no manganese based black pigments could be detected in the studied paintings, possibly indicating a trend in the procurement strategy of past populations. This trend could be imputed to past populations technical-cultural choices such as exemplified in studies about the use of ochre. Reasons for these preferences or considerations could involve technical properties such cohesion of the material, easiness to reduce in powder of these materials (Salomon *et al.*, 2014), cultural believes (Rudner, 1982 ; Salomon *et al.*, 2012) or geographical constraints making the material easy or not to collect (Salomon *et al.*, 2014, 2012).

In the case of the Erongo, the distance is short when compared to the potential sources mentioned by local people for the red pigments, who evoke sources located at around 150 kilometers of Erongo Mountains. The absence of use of manganese oxides to perform black paintings within the six sites we have studied (Rain Cloud, Black Man Shelter, Elephant Wall, Ghost Cave, Cycle of Life Shelter and Black Gnu Wall) could support a very specific technical choice or other considerations connected to cultural or geographical thinking. Indeed, it might be imputable to a limited range of materials employed to perform rock art. Among these materials, carbonaceous black such as charcoal could have been preferred to manganese oxides to perform the black paintings or manganese oxides could not even have been

considered as a potential material to perform the paintings.

Concerning the white pigments, analyses performed on the paintings found at Cycle of Life Shelter allowed identifying calcium carbonate or oxalate. Both could be found nearby the site in the form of alteration for the white pigment used at Ghost Cave identified as gypsum. Similarly, calcrete deposit in seasonal riverbeds, calcite of ostrich eggshell or calcium carbonate and oxalate alterations of local rocks can be found at the vicinity of Elephant Wall. Therefore, possible sources of white pigments are found next to each site with paintings. Further considerations could only be emitted if it is possible to say if white paintings were only performed at these sites or if they were also performed at other sites but faded due to the sensibility of white pigments to weathering events.

As for the red pigments, we distinguished at Fackelträger the use of three distinct red pigments of possibly sundry origins thanks to their different contents in Fe, Mn and Ti. The possibility to do so on this site opens up some opportunities of analyses for sites with thick pictorial layers. Furthermore, as distinct materials were identified it tends to point out that the paintings were not all performed at the same time of realization, therefore, supporting the existence of various realization phases with distinct material choice and strategies of usages. These realization phases could have corresponded either to distinct occupational phases or not.

Few rock art sites provide leaked pigments later covered with sediments, therefore providing some constraints of minimal age for the realization of paintings at the rock art site. In this way, the present work is of uttermost importance as it confirmed the existence of leaked red pigment later recovered by sediments at the site of Leopard Cave. Undergoing analyses are carried out to provide a minimal age to the leaked pigments of Leopard Cave and therefore contribute to the chronology of rock paintings of the Erongo Mountains. We hope that future study of the archaeological material discovered during the excavation of Fackelträger (Wendt, 1972) and Leopard Cave (Pleurdeau *et al.*, 2012) and paintings micro-samples will provide further insights about colored materials and pigments choices and procurement strategies of past population in Erongo Mountains.

Conclusion

The *in situ* pXRF analyses pioneered the analyses of pigments used in Namibian rock art and provided key information about the pigments used in the northwestern part of the Erongo and about the alteration covering some of the paintings. It led to the identification of two different kinds of black and white pigments, and of iron oxide for red paintings. It also brought key insights about the alterations covering the granitic bedrock thanks to the identification of typical deposits of semi-arid and arid climatic conditions : gypsum and calcium rich mineral (carbonate and/or oxalates).

Despite the limitations of *in situ* nondestructive analyses, preventing the impossibility to identify chemical elements markers of the provenience of the materials, it also pointed out

the existence of several distinct phases of realizations with the use of distinct materials for white and red paintings. The possible existence of several of realizations will be investigated in further research thanks to the analyses of the paintings and the archaeological colored materials found in archaeological layers of Leopard Cave.

Together with the detection of red pigment on a wall in archaeological layers at the site of Leopard Cave, the identification of carbonaceous pigments and of possible calcium oxalate alterations trigs unique perspectives to provide a chronological context to the rock paintings of the Erongo.

This study demonstrates the possibility to identify the nature of the pigments on a heterogeneous granitic substrate thanks to pXRF experiments. It opens large perspectives in the study of Namibian rock analyses at a large scale, allowing a useful pre-screening to investigate regional use of pigments to perform rock paintings.

Acknowledgements

The authors are very grateful to Ms. and Mr. Rüst and their family for their kind permission to access and analyze the rock art sites located on their farm. Authors also thank the manager of the Ai-Aiba lodge for allowing the *in situ* analyses of Rain Cloud paintings.

Authors wish to express their sincere gratitude to the National Heritage Council of Namibia for allowing these analyses according to the permit 11/2015 renewed and extended with the renewal permit 04/2017 given to Dr. D. Pleurdeau.

Authors also thank the National Museum of Namibia and the French embassy in Namibia for their support to conduct the present study.

The French Ministry of Foreign Affairs supported this work through the funding of the MANAM project. The authors also thank the LaBex BCDiv (Biological and Cultural Diversity) for the subsidy granted to the project “Dynamique des peuples en Namibie à l’Holocène - NAMIBIE (Windhoek, Erongo)” at the origin of the present investigation.

Authors also thank Sorbonnes Universités for financial support through the Chaire Polyre funding the PhD project of G. Maurant, and the APaNam project funded by Observatoire des Patrimoines de Sorbonne Universités (OPUS).

VII. B Analyses complémentaires de micro-prélèvements réalisés sur les peintures de Leopard Cave

Comme précisé dans l’article présenté ci-dessus, le caractère non invasif des analyses *in situ* par pXRF fait émerger de nombreuses limites : géométrie des surfaces analysées, composition hétérogène des matériaux étudiés, etc [Gay et al. \(2015, 2016\)](#) ; [Koenig et al. \(2014\)](#). Ayant identifié sur le site de Leopard Cave des zones d’accumulation de pigment sur des peintures rupestres fortement altérées, nous avons réalisé des micro-prélèvements des pig-

ments de ces peintures rupestres et des dépôts d'altération leur sont associés. Le but de ces analyses sur micro-prélèvements de pigments des peintures rupestres de Leopard Cave était alors de compléter l'identification de ces pigments, d'estimer leur potentiel diversité et d'apprécier la possible corrélation de ceux-ci avec les matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques. Pour les altérations, la problématique était double : comprendre leur nature du point de vue de la conservation des peintures rupestres mais également d'identifier si ces altérations pouvaient être datables pour permettre de procurer un cadre chronologique à la période de réalisation des peintures rupestres du site de Leopard Cave.

À Leopard Cave, les micro-prélèvements de couches d'altérations et des pigments des peintures rupestres ont permis d'apporter des informations complémentaires aux analyses *in situ* par fluorescence de rayons X. Parmi ces échantillons, seuls ceux présentant des couches d'altérations en contact avec le substrat (c'est-à-dire l'ensemble des échantillons d'altération et un des échantillons de pigment de peinture rupestre) sont des échantillons microstratigraphiques. L'existence d'une couche d'altération assure la cohérence et le maintien de l'échantillon. Ceci n'est pas toujours le cas, notamment à Leopard Cave pour les traces rouges retrouvées sur la paroi à des niveaux enfouis préalablement aux fouilles archéologiques. Il nous a tout de même paru important de réaliser un micro-prélèvement sur ces traces pour confirmer l'origine anthropique des oxydes de fer les composant et détectés à l'aide des analyses pXRF.

VII. B. 1 Les altérations

a) Les accrétions minérales

Les peintures de Leopard Cave reposent sur un substrat granitique, présenté succinctement dans le chapitre VI. Il en est de même de l'ensemble des dépôts d'altération étudiés dans ce travail.

À Leopard Cave, ces dépôts sont localisés sur les parois et au plafond de l'abri. Sur les parois, ils forment des bandes de teinte blanche à noire. Sur le plafond, ces dépôts consistent en des accrétions de teinte noire.

Nous avons analysé des prélèvements provenant des franges, noires, brunes et blanches de ces bandes verticales (Figure VII.11.A). Les accrétions minérales y forment des bourgeons plus ou moins développés recouverts d'une fine pellicule blanche (Figure VII.11.B). Les analyses des différentes zones étant similaires, nous ne présentons que les analyses du micro-prélèvement 2014-N-09-LC issu d'une frange blanche de la bande d'altération polychromatique verticale de Leopard Cave (Figure VII.11) .

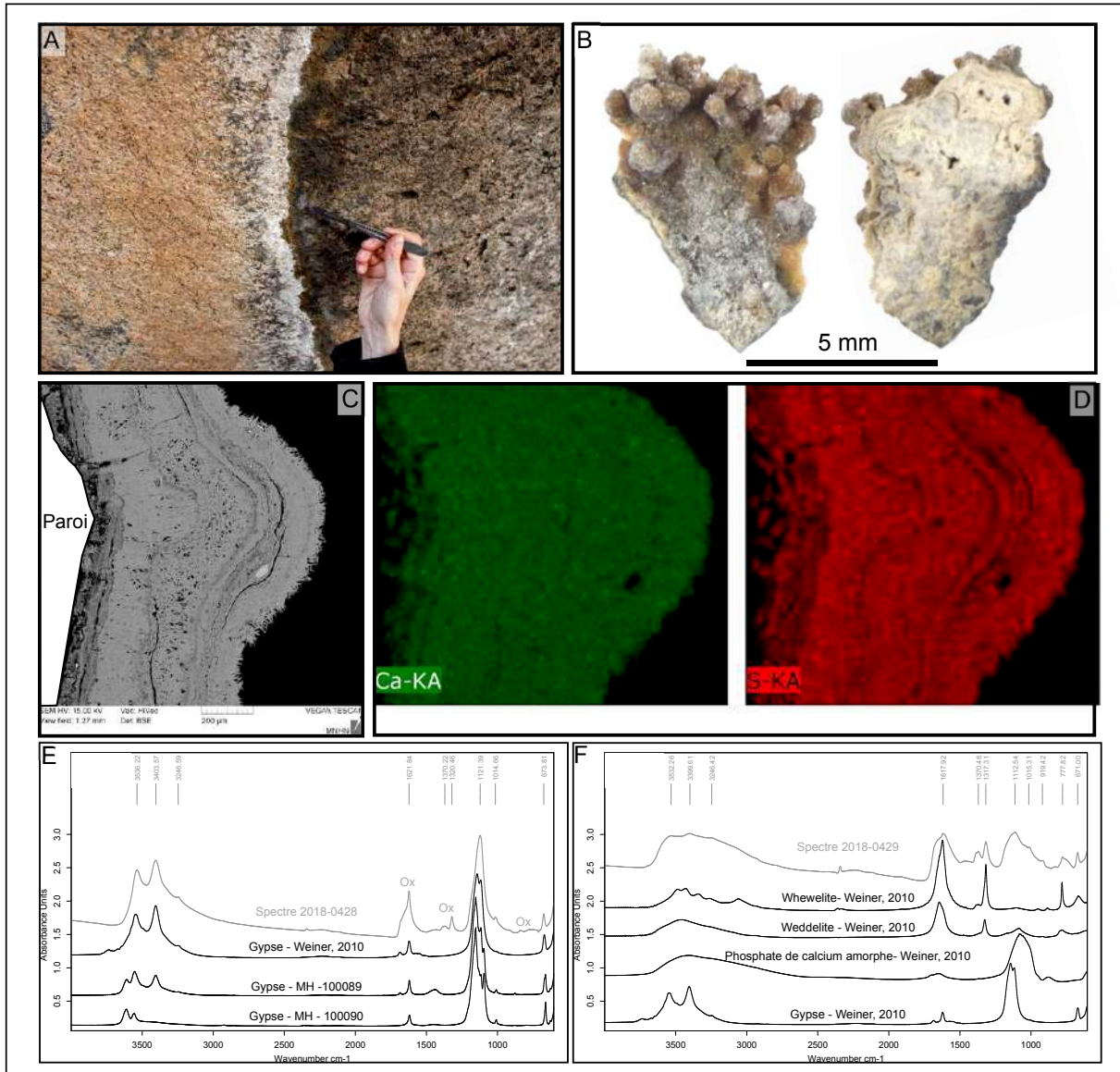


FIGURE VII.11 – Analyses de micro-prélèvement issu 2014-N-09-LC d’une frange blanche de la bande d’altération verticale de Leopard Cave; A : Localisation du prélèvement 2014-N-09-LC dans la bande d’altération; B : Clihé du micro-prélèvement 2014-N-09-LC; C : Image MEB en électrons rétro-diffusés du micro-prélèvement 2014-N-09-LC; D : Images chimiques du micro-prélèvement 2014-N-09-LC; E et F : Analyses infrarouge du micro-prélèvement 2014-N-09-LC (spectres 2018-0428 et 2018-0429) et spectres de référence de la weddelite, whewellite, et d’une phase amorphe de phosphate de calcium (Weiner, 2010; Plateforme de spectroscopie infrarouge du MNHN).

Les observations et analyses MEB-EDS du micro-prélèvement 2014-N-09-LC ont mis en évidence un dépôt d’altération multi-couches principalement composé de calcium (Figures VII.11.C et D). Les différentes couches de ce dépôt d’altération présentent des teneurs en soufre variables, des lits à fortes teneurs succédant à des lits à plus faibles teneurs d’après les cartes chimiques. Au sein de cette succession de couches, sont piégés de rares grains de quartz et de phyllosilicates.

Au cours des analyses infrarouges réalisées à l'aide du microscope Hypérion 2000 en ATR du micro-prélèvement 2014-N-09-LC, nous avons identifié deux grands types de spectres : le premier correspondant au spectre 2018-0428 et le second au spectre 2018-0429. Le spectre 2018-0428 se caractérise par la présence de raies intenses à 674, 1015, 1121, 3247, 3404 et 3536 cm^{-1} caractéristiques des sulfates de calcium comme le gypse et des raies de plus faible intensité à 1320, 1370 et 1621 cm^{-1} que nous imputons à des oxalates de calcium, pouvant correspondre à de la weddelite ou de la whewellite (Figure VII.11.E - [Weiner, 2010](#); Plateforme de spectroscopie infrarouge du MNHN). Le spectre 2018-0429 est caractérisé par des raies à 1317, 1370 et 1617 cm^{-1} que nous imputons également à des oxalates de calcium, des raies à 671, 1015, 1112 cm^{-1} caractéristiques des sulfates de calcium, mais également une raie large autour de 1015 cm^{-1} pouvant provenir de phosphates de calcium plus ou moins bien cristallisés (Figure VII.11.F - [Weiner, 2010](#)).

Ces bandes d'altérations sont donc caractérisées par des successions de lits de sulfates et d'oxalates de calcium et de quelques phosphates de calcium au sein desquels nous pouvons retrouver des micro-grains de quartz. L'ensemble de ces résultats rappelle ceux des analyses réalisées par [Green et al. \(2017b\)](#) sur des dépôts d'altération en apparence similaire d'Australie. Nous retrouvons à Leopard Cave les mêmes phases minérales principales que ces derniers auteurs, dans un contexte climatique comparable.

b) Les dépôts organiques

Nous avons également prélevé des agglomérats noirs au sein de dépôts continus d'aspect brillant, déposés par des insectes au-dessus de la zone de fouille. Les analyses infrarouges, réalisées à l'aide du microscope Hypérion 2000 en ATR de l'échantillon 2015-N-10-LC, ont mis en évidence l'existence de nombreuses raies que nous n'avons pas toutes attribuées à des phases minérales ou organiques données. Les raies autour de 2800 cm^{-1} et de 2900 cm^{-1} correspondent à des alcanes pouvant provenir de nombreux composés organiques, comme par exemple de la cire d'abeille. L'ensemble des autres raies pourrait correspondre à des mélanges de composés organiques tels que de l'acide humique ou de l'acide urique (Figure VII.12). Ces contaminants modernes des parois font partie intégrante de la taphonomie de ces dernières avec les ajouts de matière qu'elles peuvent connaître.

VII. B. 2 Pigments utilisés pour les peintures de Leopard Cave

Nous présentons, ici, les résultats des analyses infrarouges et MEB-EDS réalisées sur deux micro-échantillons de pigments prélevés sur les peintures de Leopard Cave. Il s'agit d'une part d'un échantillon micro-stratigraphique prélevé sur une figure altérée et d'autre part de grains de pigment prélevés sur les traces rouges retrouvées sur la paroi à des niveaux précédemment enfouis avant leur dégagement lors des fouilles.

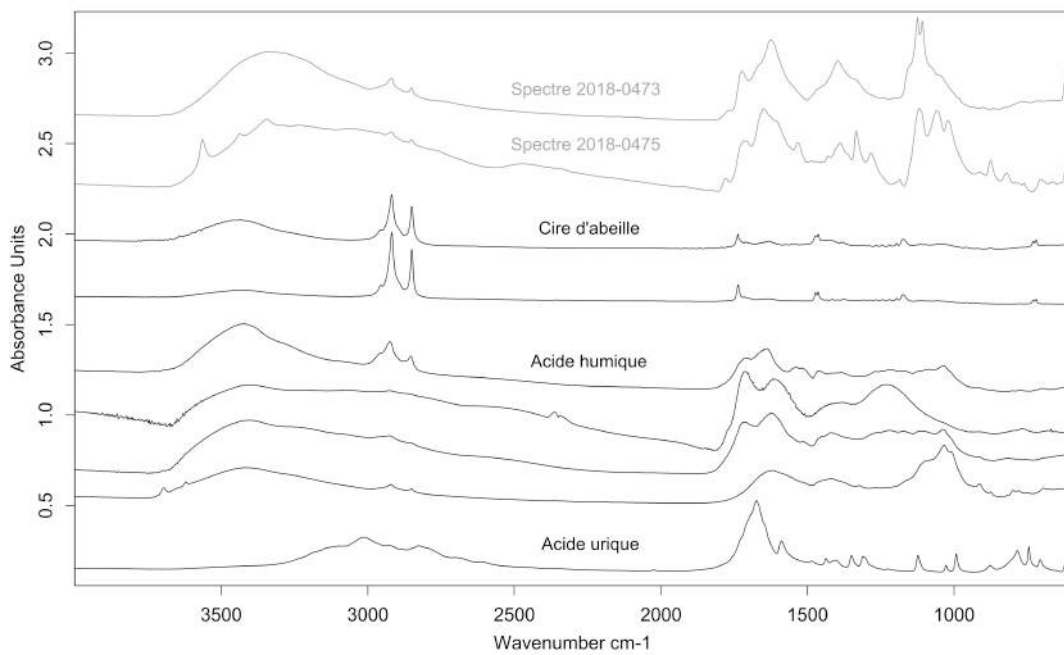


FIGURE VII.12 – Analyses infrarouge ATR du prélèvement 2015-N-10-LC de dépôt organique sur la paroi de Leopard Cave imputable à des insectes et des spectres de référence de cires d'abeille, d'acides humiques et d'acides uriques (Weiner, 2010).

a) Pigment prélevé sur une peinture recouverte par des dépôts d'altération

La figure de l'arrière train du springbok rouge identifié sur la paroi de Leopard Cave est très largement recouverte par les bandes de dépôts d'altération que nous avons mentionnées précédemment (Figure VII.13). La présence sous la couche picturale de cette couche d'altération plus fragile que le support sous-jacent, nous a offert l'exceptionnelle possibilité de réaliser un prélèvement micro-stratigraphique contrairement aux autres échantillons pour lesquelles la couche picturale reposait directement sur le support. Ceci nous a permis de différencier la composition des différentes couches et d'étudier la chronologie relative entre celles-ci (Chalmin *et al.*, 2017a,b ; Chalmin et Huntley, 2017 ; Gheco *et al.*, 2019). Pour simplifier l'étude, l'échantillon 2016-N-07-LC a été prélevé sur une zone non recouverte de dépôts d'altération (Figure VII.13.A).

Cet échantillon se décompose en trois couches. La couche la plus « interne », c'est à dire celle qui était en contact avec le substrat granitique est une couche d'épaisseur comprise entre 5 et 10 μm et principalement composée de calcium, de soufre et de phosphore (Figure VII.13.C). Cette couche est recouverte par une couche d'environ 50 μm d'épaisseur riche en silicium, présentant une faible porosité et sans morphologie bien définie, il pourrait donc s'agir d'un revêtement de silice (Watchman *et al.*, 1990b). Enfin, la dernière couche, la plus externe, correspond à la couche picturale. Elle présente une épaisseur variant de 5 à 15 μm et son observation au MEB a permis de voir qu'elle était composée de nombreuses particules de fer sub-anguleuses de taille pluri-micrométrique mélangées avec des grains de phyllosilicates riches en aluminium (Figure VII.13).

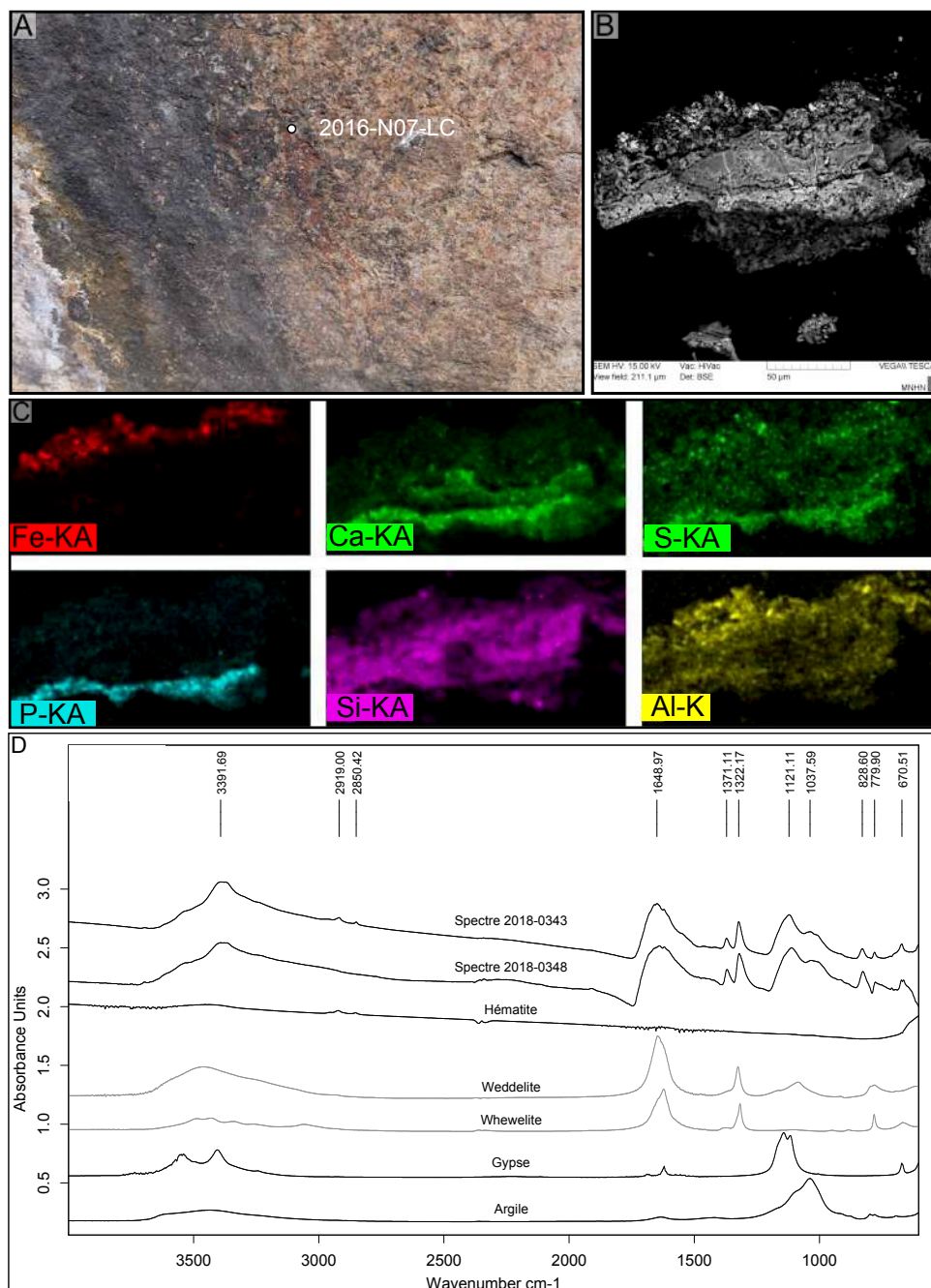


FIGURE VII.13 – Analyses du prélèvement micro-stratigraphique 2016-N-07-LC de peinture rouge recouverte par la bande d'altération verticale à Leopard Cave ; A : Localisation du prélèvement dans la bande d'altération (cercle blanc) ; B : Image MEB en électron rétro-diffusés du micro-prélèvement ; C : Images chimiques du micro-prélèvement ; D : Analyses infrarouge de micro-prélèvement issue d'une frange noire de bande d'altération verticale à Leopard Cave et spectres de référence d'hématite, de weddelite, de whewellite, et d'argile (Weiner, 2010).

En spectroscopie infrarouge ATR, nous avons détecté des raies intenses à 670, 1121 et 3391 cm^{-1} , que nous attribuons à des sulfates de calcium, des raies à 779, 829, 1322, 1371 et 1649 cm^{-1} pouvant correspondre à des oxalates de calcium et des raies faibles à 2850 et 2919 cm^{-1} pouvant correspondre aux raies de l'hématite (Figure VII.13.D). La détection des raies carac-

téristiques de l'hématite est faible car les conditions de nos analyses, notamment la gamme de nos analyses entre 4000 et 600 cm^{-1} , ne sont pas propices à une bonne détection de cette phase minérale, les bandes actives en infrarouge se situant entre 400 et 600 cm^{-1} (Prinsloo *et al.*, 2013 ; Weiner, 2010). Nous n'avons pas détecté de phase cristalline de silice en infrarouge, cela semble donc cohérent avec une possible phase amorphe de type revêtement de silice.

Ce mélange de grains d'oxydes de fer et de phyllosilicates peut tout aussi bien correspondre à un mélange anthropique qu'à la composition « naturelle » de roches ferrugineuses employées pour réaliser les peintures rupestres de Leopard Cave. Afin d'essayer de trancher entre ces deux hypothèses, il aurait été intéressant de comparer la signature des grains d'oxydes de fer retrouvés dans la couche picturale avec celle des blocs d'oxydes de fer retrouvés en aplomb de la paroi.

Cependant, nous nous sommes alors confrontés aux limites des analyses MEB-EDXS, qui ne permettent pas de réaliser des quantifications suffisamment fiables pour proposer des identifications précises des minéraux présents dans les couches picturales. Aller plus loin dans l'identification de ces dernières nécessiterait des analyses micro-Raman ou des analyses réalisées à l'aide d'une micro-sonde. Il nous est donc impossible de déterminer pour l'instant la nature exacte des matières colorantes employées pour réaliser ces peintures et ainsi d'établir un lien potentiel entre les peintures et les matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques.

Il est toutefois à noter que la réalisation d'échantillon micro-stratigraphique des pigments des peintures rupestres de Namibie est rare. En effet, le substrat granitique étant trop dur pour être prélevé, il est nécessaire d'avoir une couche d'altération suffisamment importante sous la couche picturale pour en assurer la cohérence et le maintien pendant la réalisation du prélèvement. Cette contrainte limite grandement les études des couches picturales des peintures rupestres de la région, et plus généralement sur ce type de substrat.

b) Les pigments prélevés sur la paroi précédemment enfouie

Nous avons observé et analysé au MEB-EDS plusieurs grains de l'échantillon 2016-N-10-LC prélevé sur les traces rouges présentes sur la paroi mise au jour au cours des fouilles archéologiques de Leopard Cave (Figure VII.14). Nous n'avons pas réalisé d'analyse infrarouges sur ces prélèvements, ces dernières n'ayant, ici, que peu d'intérêt pour confirmer l'origine anthropique de ces oxydes de fer.

Les grains que nous avons observés correspondent à des agrégats de grains anguleux, non triés et dispersés dans une matrice hétérogène correspondant à un mélange de sulfates de calcium, de quartz et de phyllosilicates riches en aluminium et potassium. La morphologie des grains d'oxydes de fer ne correspond pas à celles des oxydes de fer que l'on retrouve au sein du granite, d'aspect plus arrondi. De plus, nous n'avons retrouvé d'oxydes de fer ni au sein des dépôts d'altération que nous avons étudié sur le site de Leopard Cave, ni dans le

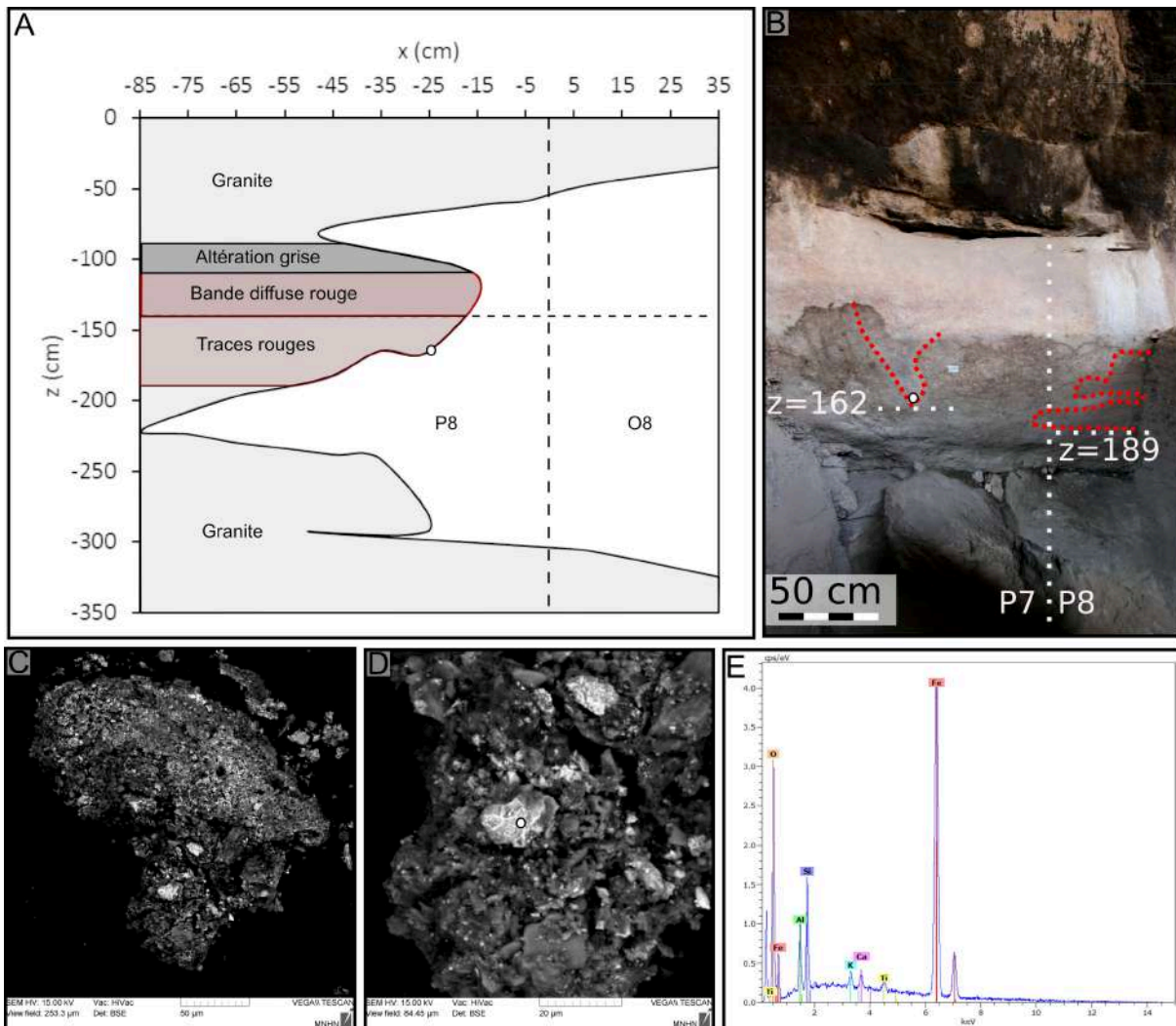


FIGURE VII.14 – Analyses du micro-prélèvement 2016-N-10-LC des pigments de peinture retrouvés sur la paroi est et précédemment enfouis; A et B : Localisation du micro-prélèvement 2016-N-10-LC sur la paroi est de Leopard Cave; C et D : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un grain du micro-prélèvement 2016-N-10-LC et localisation de l'analyse EDX E (cercle blanc).

sédiment du site. La présence de ces grains d'oxydes de fer semble donc bien être d'origine anthropique et correspondraient à des vestiges de peintures rupestres altérées puis lessivées. Ces traces ayant été recouvertes par des sédiments datés autour de 2200 ± 200 Cal BP, elles offrent un jalon chronologique important pour préciser l'âge de la phase de réalisation de certaines peintures de Leopard Cave, puisque attestant de la présence d'une partie des peintures avant cette date.

De même que pour la couche picturale du springbok, il serait intéressant de pouvoir comparer la signature chimique des grains d'oxydes de fer des matières colorantes utilisées pour cette peinture avec celles des grains d'oxydes de fer retrouvés dans les blocs de matières colorantes recueillis dans les niveaux archéologiques de Leopard Cave.

c) Synthèse des analyses des micro-prélèvements

Chaîne évolutive des parois de Leopard Cave L'ensemble des analyses et des observations réalisées sur les parois de Leopard Cave et sur les dépôts d'altération qui les recouvrent nous ont permis de documenter la chaîne évolutive des parois, comme nous l'avons défini au chapitre II pour les matières colorantes à l'instar des travaux de [Fernandes \(2012\)](#) sur les matières siliceuses.

Les blocs de granite, retrouvés dans les niveaux archéologiques, témoignent d'une phase d'altération et d'effondrement du granite. Cette phase, intervenue à une période encore inconnue, a défini la morphologie des surfaces de la paroi et du plafond de l'abri telles que nous les connaissons aujourd'hui. Puis ces parois ont connu diverses altérations dont nous retrouvons les traces encore aujourd'hui sous la forme de fines couches de dépôts d'altération minérales ou organiques. La présence de peintures sur ces dépôts, nous pousse à considérer l'ensemble de cette phase d'altération comme une phase d'évolution génétique de l'objet géologique « paroi » (Figure VII.15).

Ensuite, la chaîne évolutive des parois se confond avec le cycle de vie des objets archéologiques que sont les peintures rupestres. Les dépôts d'altération formaient alors de fines couches servant de substrat à la réalisation des peintures rupestres.

Suite à la formation de l'abri et aux évolutions des parois avant leur exploitation par les populations humaines et la réalisation de diverses peintures sur l'ensemble de la paroi est, plusieurs phases de réalisation des peintures ont alors pu se dérouler. Nous n'avons pour l'heure pas identifié de superpositions de couches picturales sur le site de Leopard Cave. Il ne nous est donc pas possible de proposer une chronologie relative pour la réalisation des différentes peintures. De plus, cette absence de superposition de couche picturale nous empêche de déterminer si les peintures ont été sujettes ou non à des ré-emplois ([Gheco et al., 2019](#)).

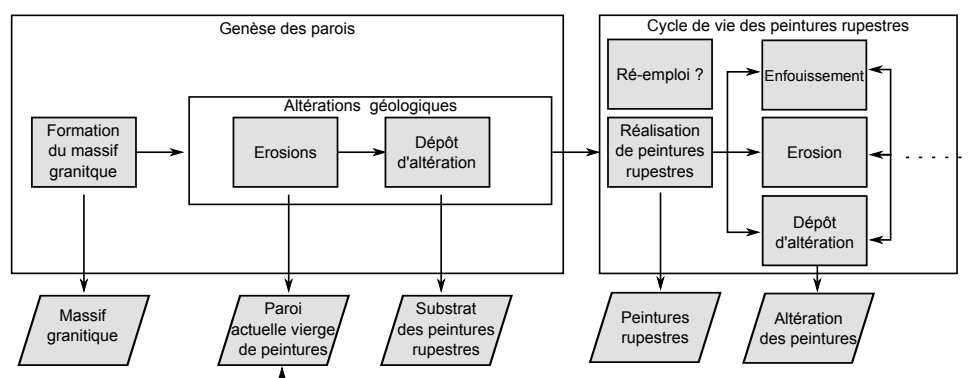


FIGURE VII.15 – Étapes de la chaîne évolutive de la paroi et du cycle de vie des peintures de Leopard Cave. Les flèches pleines indiquent les évolutions identifiées sur le site, la flèche en tirets, l'étape partiellement mise en évidence.

Les peintures ont ensuite subi différentes phases d'altérations avec notamment le dévelop-

pement de dépôts de matière formant des bande d'altération que nos analyses ont montré riches en oxalates de calcium et en sulfates de calcium, comme nous l'avons identifié pour le springbok (Figure VII.13). Ces altérations n'ont pas été uniformes sur l'ensemble de la paroi et certaines peintures ont été également fortement lessivées. Les pigments lessivés ont donc ruisselé sur la paroi, laissant ainsi de vastes bandes rouges diffuses. Au fil du temps et des occupations humaines, l'abri s'est rempli de sédiments qui ont alors recouverts les parois et une partie de ces bandes rouges (Figure VII.15). En parallèle de l'ensemble de ces évolutions, de nombreux agents altérageux ont entraîné le dépôt de matière organique sur la paroi est. Bien qu'à ce jour nous n'ayons identifié que les dépôts organiques d'insectes, il est fort probable que les damans, Afrothériens d'Afrique australe ressemblant à des marmottes, par leur urine, ou les plantes, dont les racines ont pu fracturer le granite, aient très largement contribué à l'altération des parois et à leur évolution et au cycle de vie des peintures rupestres du site.

Chronologie des peintures de Leopard Cave Au sein de cette chaîne évolutive des parois, l'une des étapes a pu être datée : c'est celle de l'enfouissement des traces rouges retrouvées sur la paroi et recouvertes sous des sédiments datés autour de 2200 ± 200 Cal BP. Cet âge, qui assure l'existence de la tradition rupestre sur le site de Leopard Cave avant cette date, est cohérent avec les chronologies avancées jusque-là pour l'art rupestre namibien. En effet, d'après la chronologie de Richter (1991), la majorité des peintures rupestres de la région ont été réalisées avant 3000 BP, date établie grâce à la desquamation des peintures sur le site de Shool Girl dans la vallée du Tsisab dans le Brandberg (Erongo, Namibie - Breunig, 2003).

Au vu des nombreuses matières colorantes retrouvées dans des niveaux archéologiques datés entre 3700 et 2000 BP sur le site de Leopard Cave, il est tentant de considérer que cette période corresponde à la phase de réalisation des peintures sur le site. Néanmoins, il est possible les peintures aient été réalisées au cours d'une autre période. Établir un lien entre les matières colorantes et les pigments de l'art rupestre sur le site de Leopard Cave à l'aide de leurs signatures chimiques permettrait de renforcer cette hypothèse et ainsi fournir un lien entre les peintures et les remplissages archéologiques dans le massif de l'Erongo.

Limites des analyses et lien entre pigment et bloc de matière colorante Bien que nos analyses des micro-prélèvements aient permis de comprendre la nature des couches picturales et de reconstituer l'évolution des parois de Leopard Cave, elles ont présentées leurs limites en ce qui concerne le lien entre pigments utilisés pour les peintures et blocs de matières colorantes retrouvées dans les niveaux archéologiques. En effet, les analyses MEB-EDXS ne suffisent alors pas, en raison des seuils de détection trop hauts et des résolutions spatiales trop faibles pour obtenir des signatures chimiques propres aux grains d'oxydes de fer. Plusieurs pistes sont cependant envisageables : l'analyse grain par grain par micro-sonde malgré des seuils de détection relativement hauts, ou des analyses micro-destructives telles que les ana-

lyses par ablation laser couplée à la spectrométrie de masse, qui présentent une bonne résolution spatiale et des niveaux de détection bas.

VII. C Synthèse des analyses des pigments des peintures

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats des analyses menées sur le corpus des peintures rupestres de Leopard Cave. Nos analyses non invasives nous ont permis d'identifier la nature des couches picturales, malgré les limites rencontrées, liées à la présence de dépôts d'altération et à l'hétérogénéité du substrat : il s'agit pour les peintures rouges d'oxydes de fer. Elles nous ont par la suite permis de définir les zones à échantillonner pour compléter nos connaissances des peintures rupestres du site de Leopard Cave et de leurs altérations.

Les micro-prélèvements nous ont permis de confirmer la nature anthropique de traces rouges retrouvées sur la paroi à des niveaux précédemment enfouis et datés d'environ 2200 Cal BP, posant ainsi un jalon dans la chronologie des peintures rupestres de l'Erongo et attestant de la présence de peintures de Leopard Cave avant cette date.

En outre, les analyses de micro-prélèvements nous ont permis de caractériser les différentes altérations et la chronologie relative de l'évolution des parois du site de Leopard Cave. Toutefois, elles ne nous ont pas permis de corréler les pigments utilisés pour les peintures avec les blocs de matières colorantes recueillis dans les niveaux archéologiques de par les limites des méthodes analytiques employées.

Synthesis

This chapter presents all the results of the analyses carried out on the Leopard Cave corpus of rock paintings. Our non-invasive analyzes allowed us to identify the nature of the pictorial layers, despite the limits encountered, related to the presence of alteration deposits and the heterogeneity of the substrate : this is the case for red iron oxide paintings. They then allowed us to define the zones to be sampled to complete our knowledge of the cave paintings of the site of Leopard Cave and their alterations.

The micro-samples allowed us to confirm the anthropogenic nature of the red traces found on the wall at previously buried levels of about 2200 Cal BP, thus setting a milestone in the chronology of Erongo rock art and attesting to the presence of paintings on the site of Leopard Cave before this date.

Furthermore, the micro-sampling analyzes enabled us to characterize the different alterations and the relative chronology of the evolution of the walls at Leopard Cave. However, they did not allow us to correlate the pigments used for the paintings with the colouring materials collected in the archaeological levels by the limits of the analytical methods used.

VII. D Perspectives méthodologiques : LA-ICP-MS, une méthode d'analyse élémentaire adaptée à l'analyse des pigments de l'art rupestre ?

Dans cette partie, nous exposerons les résultats de nos premiers essais d'analyses par ablation laser couplée à la spectrométrie de masse (LA-ICP-MS). Il s'agit d'une étude préliminaire visant à tester la faisabilité de ces analyses LA-ICP-MS sur les divers échantillons de notre corpus. L'analyse par spectrométrie de masse en ablation laser (LA-ICP-MS) présente de nombreux avantages par rapports aux analyses par spectrométrie de masse en solution :

- la résolution spatiale permet d'attribuer un élément marqueur de provenance à une phase minérale spécifique ;
- l'ablation laser permet une analyse micro-invasive adaptée à l'analyse des matériaux archéologiques et géologiques facilitant la comparaison des signatures chimiques ;
- le nombre important d'éléments majeurs et traces analysés simultanément, dans notre cas 16 à 19 éléments ;
- l'équipement s'est démocratisé au cours des dernières années ;
- les échantillons ne requièrent que peu de préparation.

Nous avons ainsi analysé dans ce travail 77 échantillons au cours d'une semaine d'analyse. Ces analyses avaient deux objectifs :

- Tester la possibilité d'analyser des blocs d'oxydes de fer pratiquement purs, les analyses par LA-ICP-MS existantes dans la littérature ne portant que sur des matières colorantes dont les teneurs en oxyde de fer n'excèdent pas les 50 % (Bu *et al.*, 2013 ; Eiselt *et al.*, 2019 ; Green et Watling, 2007 ; Resano *et al.*, 2007 ; Russ *et al.*, 2012 ; Scadding *et al.*, 2015 ; Zipkin *et al.*, 2017) ;
- Permettre l'analyse des résidus de matières colorantes présents directement sur les perles sans avoir à préparer les échantillons pour des coupes ou sections comme cela est habituellement réalisé (Green et Watling, 2007 ; Resano *et al.*, 2007 ; Russ *et al.*, 2012).

Ces analyses nous ont permis d'identifier les verrous analytiques existants pour ces deux approches et de fournir de premiers résultats prometteurs.

L'ensemble des données collectées n'ayant pu être traitées, nous présenterons ici la procédure de quantification que nous avons utilisée et les résultats de son utilisation sur quatre blocs géologiques (G2017-120, G2017-175, G2017-236, G2017-312) et deux perles portant des résidus de matières colorantes à leur surface.

VII. D. 1 Conditions des analyses et traitement des données

Le signal collecté lors des analyses par LA-ICP-MS représente l'intensité d'un élément, en coups par seconde ($cps.s^{-1}$). Ce signal, sous forme de spectre, se décompose en cinq stades

continus (Figure VII.16). Pour chaque élément quantifié, nous obtenons un spectre différent qu'il est nécessaire de décomposer selon ces cinq stades. Chacun de ces stades correspond à un multiple de la période d'analyse T , période qui correspond au temps d'acquisition nécessaire à l'ICP-MS pour compter tous les éléments chimiques au moins une fois. Chaque élément a un temps de comptage propre, quelques ms, qui dépend de sa concentration et de son pouvoir d'ionisation.

Le stade (1), pendant lequel le laser ne fonctionne pas, permet de collecter le signal de fond

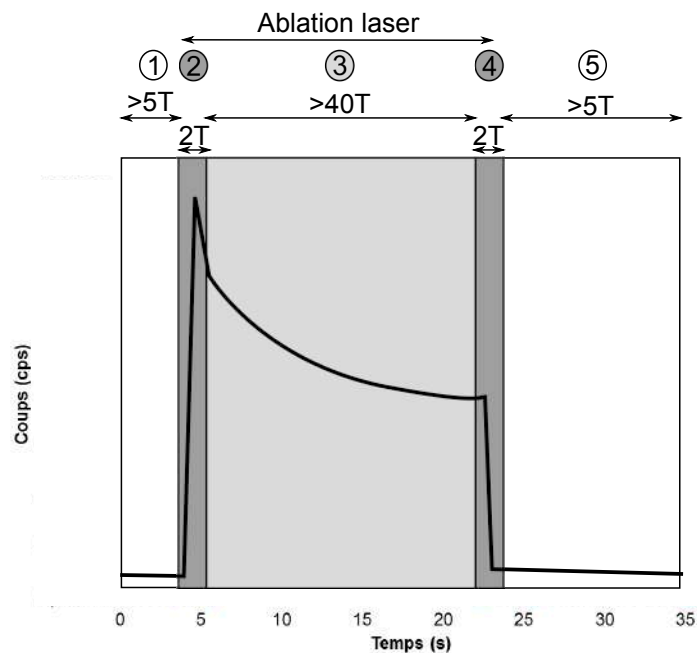


FIGURE VII.16 – Cycle de mesure pour les analyses LA-ICP-MS. Stades 1 et 5 : mesure du bruit de fond, laser éteint; Stades 2 et 5 : stades d'arrivée progressive de l'ablatât dans l'ICP-MS, plus allumage et extinction du laser; Stade 3 : stade de mesure du matériel ablaté, laser tire.

pour tous les éléments quantifiés. Afin d'avoir une intégration fiable, il est nécessaire de réaliser au minimum cinq périodes d'analyse T . Le stade (2) est un stade de transition au cours duquel le laser tire et ablate l'échantillon. La matière ablatée arrive progressivement (quelques s) dans le plasma du spectromètre de masse via le gaz vecteur (He). Le stade (3) correspond à une zone de stabilité du signal et donc à une phase de quantification de tous les éléments composant l'échantillon ablaté. Pour une bonne statistique de comptage, ce stade doit correspondre à environ 40 périodes d'analyse T pour chaque élément. Durant ce stade, l'intensité du signal décroît dû à l'augmentation de la profondeur du puits sous l'effet du laser et donc de l'angle solide ne permettant pas l'extraction optimum de la matière. Le stade (4) est un nouveau stade de transition pendant lequel le laser ne tire plus et le signal revient au niveau de bruit de fond. Enfin le stade (5) correspond de nouveau au bruit de fond du signal mesuré par le spectromètre de masse, pendant au moins cinq périodes.

Étant donné que la quantité de matière à analyser disponible est fixe, sous l'effet du laser à puissance et fréquence constantes, plus nous quantifions d'éléments, plus le temps d'acqui-

sition (T) est long. Comme nous souhaitons conserver une bonne statistique de comptage, c'est à dire 40 périodes (T) de la phase (3), le temps de comptage de chaque élément est donc plus court, et donc la précision et la fiabilité des mesures sont plus faible. Il est donc intéressant d'optimiser les analyses en les restreignant aux isotopes les plus discriminants dans la provenance des matières colorantes considérées. Afin de permettre de quantifier de manière fiable chaque élément d'intérêt, nous avons réalisé deux batchs d'analyses : une batch *terres rares* et une batch *métaux de transition*. Pour le *batch* d'analyse *terres rares*, permettant de quantifier 19 isotopes, la période d'analyse T est de 0,46 s. Pour le *batch* d'analyse *métaux de transition*, permettant de quantifier 16 isotopes, la période d'analyse T est de 0,24 s.

a) Impact des analyses

Souhaitant déployer cette méthode sur des vestiges archéologiques, nous avons observé l'impact physique des analyses par ablation laser sur les échantillons. Comme attendu, les analyses aboutissent à la formation de cratères circulaires de 50 μm de diamètre, soit un peu plus grand que la taille du spot du rayon laser, 40 μm (Figure VII.17). Ces cratères ont des profondeurs comprises entre 20 et 50 μm . Ainsi, le ratio profondeur/diamètre de ces cratères ne dépasse pas 1, assurant ainsi la représentativité du profil micro-stratigraphique réalisé (Mank et Mason, 1999). Ces impacts ne sont pas visibles à l'œil nu sur les pièces non préparées, mais sont aisément identifiables à la loupe binoculaire pour les blocs de matières colorantes et les couches pigmentaires épaisses ($> 10 \mu m$), assurant ainsi en partie la conservation des données collectées au cours de ces analyses. Dans le cas des blocs préparés en résine et plois, les impacts sont visibles à l'œil nu car des phases irisées entourent les cratères d'ablation (Figure VII.17). Il semble que ces dernières soient imputables à des impuretés présentes en surface des blocs qui réagissent avec la chaleur de l'ablation laser (B. Caron communication personnelle).

Dans le cas de couches picturales fines ($< 3 \mu m$) non imprégnées dans une résine, cas de certains résidus présents sur des perles analysées, et bien que nous ayons réalisé les ablations laser à puissance minimale, nous avons constaté le détachement des couches picturales de leur substrat. L'analyse ne peut alors être exploitée, les couches picturales étant endommagées. Pour les couches fines ($< 3 \mu m$) imprégnées dans une résine, nous ne rencontrons pas ce problème et les analyses laissent des impacts comparables au cas des couches épaisses et des blocs de matières colorantes.

Si l'on considère un impact laser de 50 μm de diamètre et 50 μm de profondeur (60 impulsions laser), sur un bloc d'oxyde de fer de densité 5, le volume de matière ablaté correspond à environ 2 ng¹ de matière. Nous avons analysé trois zones par échantillon pour chacune des deux batchs d'analyses, *terres rares* et *métaux de transition*. Ainsi, au maximum 18 ng de matière ont été ablatés sur un seul et même échantillon, en comparaison des 50 mg prélevés

1. volume ablaté * masse volumique = $50 * 50^2 * \pi * 5 / 10^6 = 2 \text{ ng}$

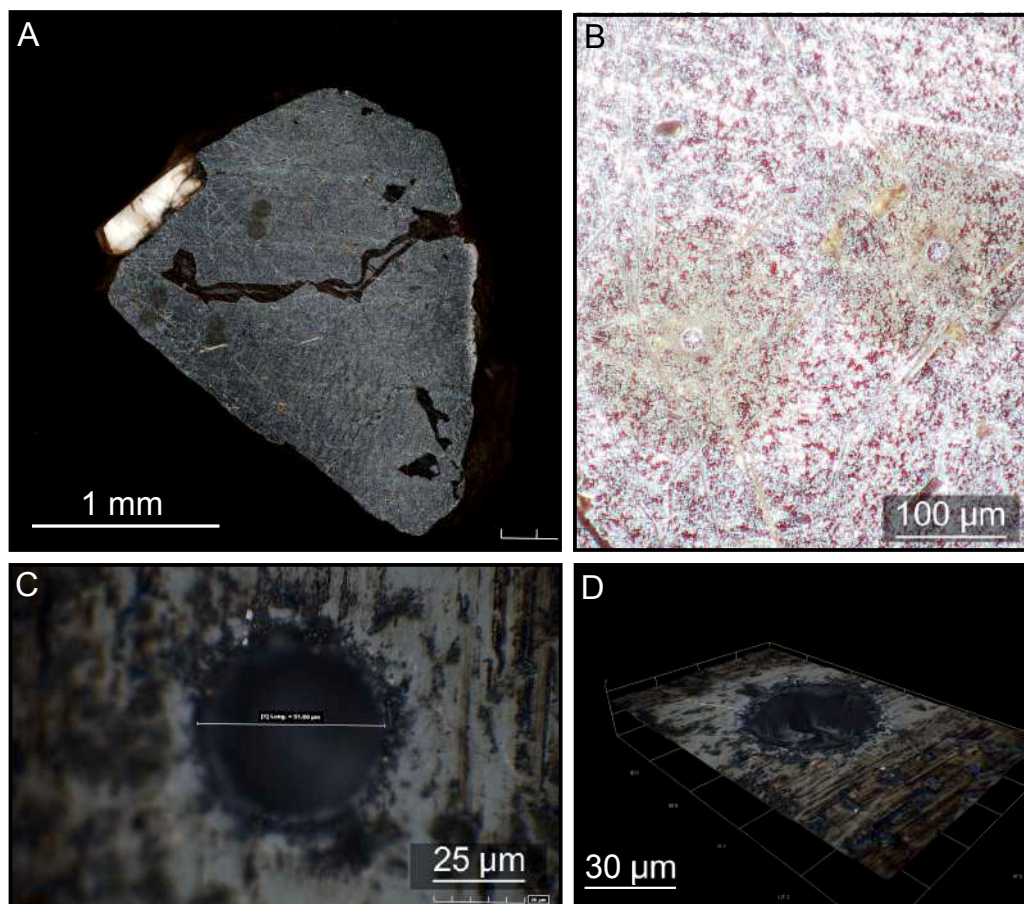


FIGURE VII.17 – Impacts des analyses LA-ICPMS. A : Observation à la loupe binoculaire de l'échantillon G2017-270 après analyse; B : Impacts et plages d'irisation entourant les impacts pour les blocs géologiques; C : Diamètre du cratère; D : Profil du cratère. Photos M. Lebon.

pour obtenir une analyse en ICP-MS en solution. L'ablation laser nous permet donc de réaliser des micro-prélèvements de masse bien inférieure à ceux réalisés pour les autres analyses invasives. Ces micro-prélèvements non visibles à l'œil nu en l'absence de résine, sont plus précis et moins soumis aux contaminations potentielles dues aux différents outils employés pour les réaliser durant la préparation des échantillons lors des analyses en solution.

b) Traitement des données

La spectrométrie de masse par ablation laser permet de réaliser rapidement de nombreuses mesures (144 ablations, c'est-à-dire 6 analyses sur 24 échantillons en une journée). Toutefois, le temps de traitement des spectres est lui beaucoup plus long, puisqu'il est nécessaire de délimiter les phases correspondant au signal à quantifier, de contrôler les dérives éventuelles grâce aux standards internes et internationaux (A_{Th}O, BIR-1G, BCR-2G, BHVO-2G et HAM), d'obtenir les limites de détections, de contrôler les pollutions éventuelles par les mesures de blancs et de quantifier les concentrations élémentaires à partir de l'intensité du signal. L'ensemble de ces procédures peut être réalisé sur des logiciels dédiés (Bu *et al.*, 2013 ; Russ *et al.*, 2012). Sur la plateforme ALIPP6, l'ensemble de ces phases de traitement

est réalisé à l'aide de macro sur Excel (B. Caron, B. Villemant, travail en cours).

Ainsi, sur l'ensemble des 535 ablations sur 89 échantillons que nous avons réalisées, seules 262 ablations sur 43 échantillons, ont pu être traitées.

Sélection du signal à quantifier Au sein des spectres obtenus lors des analyses par LA-ICPMS, les stades (1) et (5) correspondent à la mesure des bruits de fonds du laser et de l'ICP-MS permettant de calculer les signaux blancs pour chaque élément. Les stades (2) et (4) de transition doivent être écartés. Le stade (3) correspond à la somme du signal de l'échantillon et des bruits fonds. En soustrayant au signal du stade (3) les signaux des bruits de fonds, nous obtenons le signal permettant de quantifier au mieux les concentrations élémentaires au sein de l'échantillon. Ce stade de l'analyse fournit un profil d'évolution des teneurs en fonction du temps, correspondant aux changements de teneur élémentaire en fonction de la profondeur du prélèvement (Mason et Mank, 2001). Dans le cas d'un échantillon homogène, comme un standard, pour lequel le signal du stade (3) s'apparente au signal théorique, le stade (3) est relativement simple à délimiter.

Pour des échantillons hétérogènes tels que les matières colorantes, délimiter cette zone s'avère plus complexe. Il est alors nécessaire de connaître quel type d'échantillon est analysé et à quoi correspondent les différentes phases observées dans le signal.

Les blocs de matières colorantes Les blocs de matières colorantes sont des matières hétérogènes pouvant comporter plusieurs phases distinctes ou des inclusions. Les profils des différents éléments permettent alors d'identifier les associations d'éléments particuliers et de repérer les différentes phases et les inclusions.

D'autres auteurs ont fait le choix de restreindre le signal aux seules périodes d'analyse d'une même phase homogène dépourvue d'inclusions et de leurs effets pépites, imputables aux inclusions présentes dans la matrice (Zipkin *et al.*, 2015). Pour assurer une cohérence avec les analyses ICP-MS en solution, pour lesquelles matrices et inclusions sont analysées, nous avons fait le choix de prendre en compte les disparités des échantillons, due à l'hétérogénéité de leur matrice et à la présence d'inclusions, comme représentatives de la matière analysée. À ce titre, nous n'avons donc pas soustrait le signal des inclusions du signal de l'ablatât (phase 3).

Les systèmes multi-couches à couches épaisses Les résidus de matières colorantes formant des couches épaisses ($> 50 \mu\text{m}$) peuvent être assimilés aux blocs des matières colorantes. En effet, lors des analyses par LA-ICP-MS, l'ablation laser est limitée à la couche de résidus et cette dernière est comparable à une matière hétérogène pouvant comporter plusieurs phases distinctes ou des inclusions.

Ainsi, l'analyse des résidus en couche épaisse de la perle OES-LC-305 illustre ainsi les profils élémentaires obtenus sur une zone analysée pour les noyaux Fe^{57} , Ca^{44} , Zr^{90} et Hf^{178} (Figure VII.18). Les profils du Fe^{57} et du Ca^{44} décroissent faiblement tout au long du stade (3)

pendant lequel l'ablation laser est réalisée sur la couche épaisse de résidus de matières colorantes. Ceci correspond au signal d'une seule et même phase de matrice relativement homogène en fer et calcium. Leurs profils du Zr^{90} et du Hf^{178} présentent un aspect tout à fait différent. Leur profils affichent deux pics d'intensité au même moment, vers 5 s et 18 s. Cela est caractéristique de la présence d'inclusions riches en ces deux éléments, tels que les zircons.

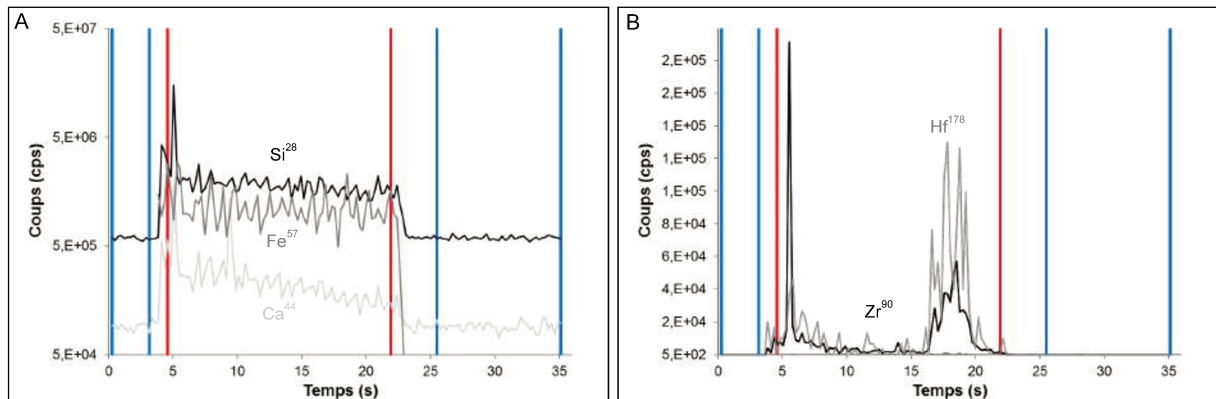


FIGURE VII.18 – Évolution du signal élémentaire obtenu en LA-ICP-MS en fonction du temps dans le cas d'une couche épaisse. A : Cas d'une couche épaisse de résidus de matières colorantes sur la perle OES-LC-305, éléments Fe^{57} , Ca^{44} et Si^{28} ; B : Signal pour la même couche épaisse présentant une inclusion de zircon riche en hafnium.

n.b. : Les limites bleues délimitent les phases d'intégration du signal correspondant au bruit de fond stades 1 et 5, les rouges les stades d'intégration du signal lors de l'ablation de matière, stade 3.

Pour les résidus de matières colorantes en couche épaisse, nous avons donc intégré l'ensemble des données du stade (3). Ceci est toutefois discutable, les inclusions peuvent provenir soit des matières employées pour les réaliser soit des phases d'altération ultérieures qui ont pénétré la matière picturale (Chalmin *et al.*, 2017a). Discuter de l'origine de ces inclusions nécessiterait de pouvoir apprécier leur relation avec les résidus de matières colorantes. Cela n'est pas envisageable dans la configuration analytique employée, sans préparation des échantillons qui privilégie l'aspect micro-destructif de la technique. La réalisation d'une coupe de l'échantillon imprégnée dans de la résine permettrait de mieux localiser les couches picturales et d'évaluer leur homogénéité.

Les systèmes multi-couches à couches minces Pour les systèmes multi-couches à couches minces ($< 20 \mu m$), nous n'avons pas toujours pu analyser les couches picturales. Le signal des éléments majeurs permet alors d'observer l'analyse des différentes couches. Ainsi, dans le cas de la perle OES-LC-278 nous pouvons constater des profils des teneurs en Fe^{57} et Si^{28} en constante diminution, alors que le profil des teneurs en Ca^{44} augmente tout au long de la durée de l'ablation laser (Figure VII.19). Ceci correspond à l'analyse de deux phases, les résidus puis le substrat sur lequel ils reposent.

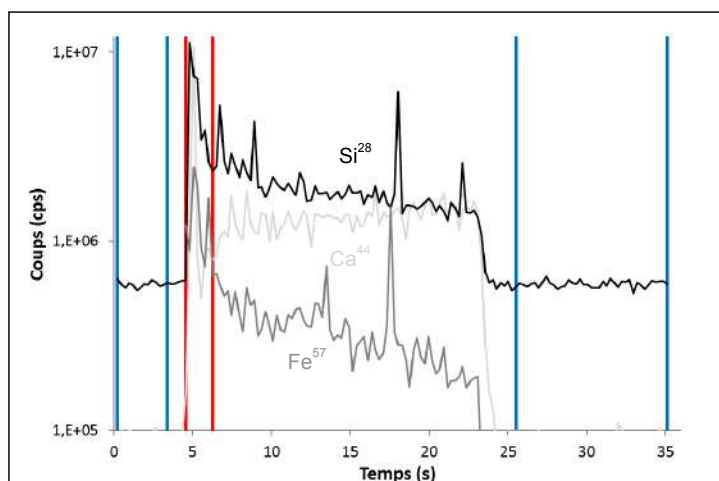


FIGURE VII.19 – Évolution du signal élémentaire obtenu en LA-ICP-MS en fonction du temps dans le cas d'une couche mince de résidus de matières colorantes sur la perle OES-LC-278. Les limites bleues délimitent les phases d'intégration du bruit de fond, les rouges du signal lors de l'ablation de matière.

Dans cette situation, la question de l'intégration du signal s'avère plus complexe que pour les blocs de matières colorantes et les systèmes multi-couches à couches épaisses. Les couches étant minces, il est ardu d'obtenir une analyse de la seule couche de résidus. Aussi, dans le cas de la perle OES-LC-278, nous constatons que le signal du Fe^{57} présente un pic autour de 5 s au début de l'ablation laser, et, après ce pic, l'analyse se concentre sur le substrat comme en témoigne le profil des teneurs en Ca^{44} . Différencier le stade de transition, correspondant au début de l'ablation laser, et le signal imputable à la seule couche de résidus n'apparaît pas envisageable dans les conditions d'analyse. Il nous a paru ici plus prudent de laisser de côté les perles présentant des résidus en couches minces.

c) Procédure de quantification

Une fois le repérage spectral effectué, il est possible d'extraire l'intégration du signal pour les trois stades d'intérêt, les stades (1), (3) et (5). L'intégration du signal propre à l'ablation permet de quantifier les éléments comme décrit par [Longerich *et al.* \(1996\)](#). Cette procédure permet de quantifier des échantillons sans avoir recours à des standards présentant une matrice identique aux échantillons analysés et de prendre en compte les variations dans les temps et puissance d'ablation. Succinctement, elle consiste à employer un isotope de concentration connue à l'aide d'autres méthodes analytiques, employé comme référence interne permettant de prendre en compte les variations dans les quantités de matière ablatées. Les intensités des autres isotopes mesurées sont normalisées par ce standard interne, puis les données sont quantifiées à l'aide d'un standard externe dont les teneurs dans les différents éléments sont connues.

Matrice des échantillons et standards externes La procédure de quantification par LA-ICP-MS nécessite l'emploi d'un standard externe pour lequel les teneurs élémentaires sont connues. AThO, BIR-1G, BCR-2G, BHVO-2G, HAM et NIST612 sont les standards internationaux et internes de la plateforme ALIPP6. Ces derniers ne sont pas adaptés pour l'analyse de blocs de matières colorantes composés à plus de 80 % d'oxydes de fer, donc pauvres en silicium (moins de 5%). En effet, les matériaux de référence employés présentent des teneurs en oxydes de fer inférieures à 20% et des teneurs en silicium importantes (au moins 20 %). Pour contourner ce problème, nous avons utilisé l'ensemble des matériaux de référence et un de nos échantillons homogènes (G2017-236), dont nous avons mesuré les concentrations élémentaires par ICP-OES, ICP-MS en solution, pour établir des courbes de calibration pour tout type de matrice. Cette procédure de quantification permet d'éviter les quantifications aberrantes dues à l'extrapolation des teneurs élémentaires de nos échantillons suite à une calibration à l'aide de standards non appropriés à nos échantillons.

Si nous considérons seulement les standards que nous avons à notre disposition et que nous comparons les extrapolations linéaires et polynomiales des quantifications élémentaires du silicium, nous constatons que les deux régressions présentent des comportements de plus en plus divergents au fur et à mesure que les teneurs des échantillons s'écartent des teneurs pour lesquelles la calibration a été réalisée (Figure VII.20).

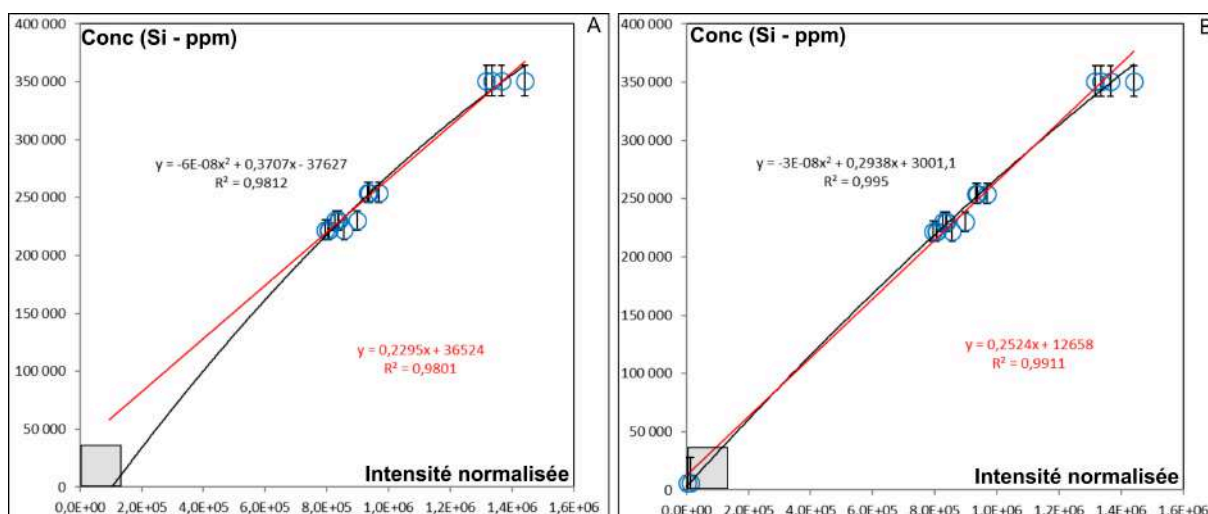


FIGURE VII.20 – Effet de l'extrapolation sur la quantification élémentaire. A : Courbe de calibration du silicium pour les seuls matériaux de référence, riches en silicium; B : Courbe de calibration du silicium pour les matériaux de référence et l'échantillon G2017-236, échantillon homogène de notre corpus géologique.

Pour les futures analyses LA-ICP-MS, il serait souhaitable de préparer les standards l'IFG, Fer-I et Fer-III, qui présentent des teneurs en fer plus proches de nos échantillons que les standards employés, soit avec une pastilleuse soit par fusion alcaline.

Laser et standard interne Les analyses LA-ICP-MS existantes des matières colorantes et des matières picturales utilisent toutes cette méthode en prenant l'isotope Ca^{44} comme standard interne pour l'ensemble des échantillons de peinture et certaines matières colorantes présentant des teneurs en oxydes de fer inférieures à 30 % et l'isotope Fe^{57} pour les matières colorantes présentant des teneurs en oxydes de fer comprises entre 30 % et 50% (Bu *et al.*, 2013 ; Eiselt *et al.*, 2019 ; Green et Watling, 2007 ; Resano *et al.*, 2007 ; Russ *et al.*, 2012 ; Scadding *et al.*, 2015). Dans ces études, le standard externe est le verre NIST 612. Nous avons essayé d'appliquer cette méthode à nos échantillons.

Nous avons constaté qu'il existait des variations dans les intensités des différents éléments pour un standard sur les matériaux de référence. (Figure VII.21.A). En normalisant ce standard par rapport à l'isotope Fe^{57} ces variations sont moins marquées (Figure VII.21.B). Cela est imputable aux variations de puissance, aux temps entre les différentes mesures, à une dérive de l'ICP-MS. Il s'est donc avéré nécessaire de normaliser les intensités par un standard interne.

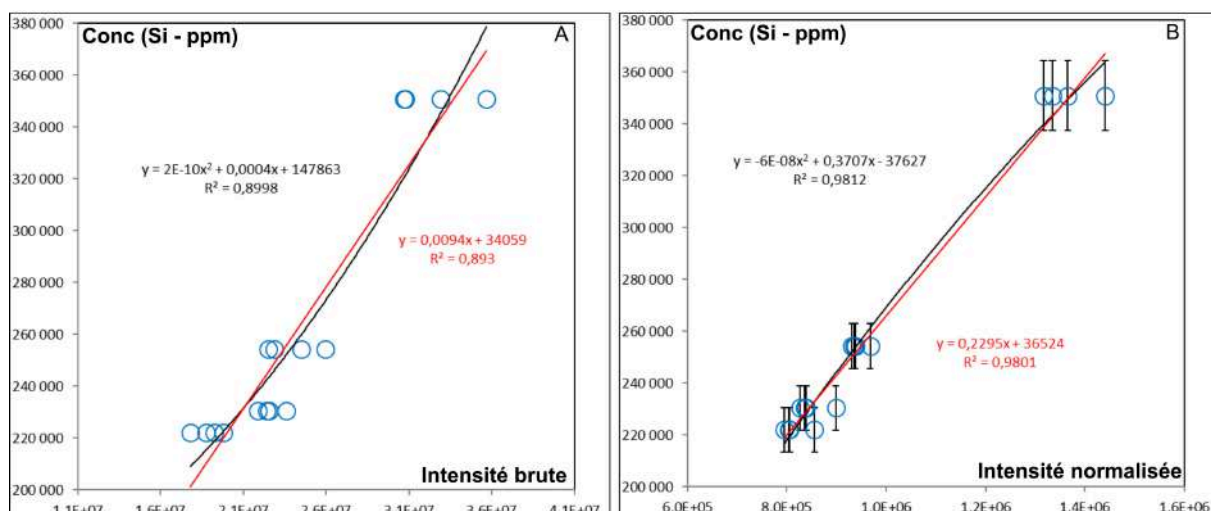


FIGURE VII.21 – Effet de la normalisation par un standard interne. A : Courbe de calibration du silicium sans normalisation par rapport à Fe^{57} , présentant des variations importantes; B : Courbe de calibration du silicium avec normalisation par rapport à Fe^{57} .

Blocs de matières colorantes Dans le cas des blocs de matières colorantes de type oxyde de fer, l'isotope Ca^{44} est présent à de trop faibles teneurs pour être utilisé comme standard interne. Il nous faut donc utiliser le Fe^{57} , isotope du fer le plus facilement quantifiable en ICP-MS de par l'absence d'interférence isobarique. Nous n'avons pas quantifié d'autres isotopes du fer et vérifié sa bonne quantification en prenant en compte les effets de variation du laser. Ainsi, il apparaît nécessaire de quantifier un autre isotope du fer, malgré les interférences en mode no gaz, pour quantifier cet élément tout en prenant en compte les effets de variation du laser.

Résidus de matières colorantes Dans le cas des analyses LA-ICP-MS des résidus, nous pouvons réaliser la normalisation à l'aide des deux isotopes considérés habituellement, le Ca⁴⁴ et le Fe⁵⁷. Toutefois, l'épaisseur des couches est très variable sur un échantillon, non préparé. Les teneurs des isotopes Ca⁴⁴ et le Fe⁵⁷ servant de standards internes varient fortement au sein d'un échantillon. Ceci aboutit à des quantifications élémentaires erronées, peu reproductibles et parfois aberrantes (> 100 %).

Pour pallier ce problème, il apparaît nécessaire de mesurer les teneurs des éléments employés comme standard interne par micro-sonde électronique (EPMA), comme cela est réalisé classiquement en sur la plateforme ALIPP6 (B. Caron, communication personnelle). Ce protocole implique la préparation des échantillons sous forme de bloc poli. En l'état, il ne nous semble donc pas envisageable d'obtenir des données quantitatives fiables sur les analyses réalisées sur les résidus de matières colorantes sur les perles de Leopard Cave.

VII. D. 2 Comparaison avec les données des analyses en solution

Employant cette procédure de quantification, nous avons comparé les données quantitatives obtenues par LA-ICP-MS et celles obtenues par ICP-MS en solution pour les trois échantillons géologiques que nous n'avons pas employé pour ajuster les courbes de calibration (Tableau VII.5).

Tableau VII.5 – Comparaison des données élémentaires obtenues par LA-ICP-MS et des données élémentaires obtenues par ICP-MS en solution liquide, erreurs 100 fois inférieures aux teneurs mesurées pour l'ensemble des éléments.

Teneur		Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MnO(%)	TiO ₂ (%)	V (ppm)	Y (ppm)	Hf (ppm)
G2017-175	LA-ICP-MS	1,1 ± 0,2	2,8 ± 0,8	1,6 ± 0,3	0,12 ± 0,02	59 ± 11	17 ± 5	LDD
A05E02	ICP-MS	1,8	4,1	0,5	0,28	600	30	9
G2017-312	LA-ICP-MS	0,9 ± 0,2	4 ± 1	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	160 ± 60	760 ± 590	LDD
A06E11	ICP-MS	0,6	18,9	0,2	0,03	110	1778	0,2
G2017-120	LA-ICP-MS	1,3 ± 0,6	5,9 ± 1,1	0,06 ± 0,03	LDD	5 ± 1	LDD	LDD
E02E04	ICP-MS	0,7	3,6	0,22	0,02	46	16	0,5

Les teneurs des éléments mineurs en poids d'oxyde sont du même ordre de grandeur pour les analyses par LA-ICP-MS et par ICP-MS en solution pour les trois blocs géologiques analysés (G2017-120, G2017-175, G2017-312). Les teneurs mesurées en SiO₂, MnO, TiO₂ par ICP-MS en solution tombent hors des intervalles des mesures réalisées par LA-ICP-MS (Tableau VII.5). Ce constat est plus flagrant encore pour les éléments traces que sont le vanadium et l'yttrium dont les teneurs peuvent fortement varier du fait de leur présence sous forme d'inclusion. Cela pose la question de la représentativité des analyses LA-ICP-MS. Bien que nous ayons réalisés trois mesures en deux batchs sur chaque échantillon, les quantités de matières analysées sont bien plus faibles en LA-ICP-MS (moins de 20 ng) qu'en ICP-MS en solution (50 mg). Dans le futur, il sera donc nécessaire de s'intéresser à la représentativité des analyses LA-ICP-MS.

Par ailleurs, plusieurs éléments, dont l'hafnium (G2017-120, G2017-175, G2017-312) et parfois l'yttrium (G2017-120), sont présents à des teneurs trop faibles pour être détectés dans les conditions d'analyse par ablation laser (Tableau VII.5). Pour pouvoir quantifier ces éléments, il est nécessaire d'allonger le temps de comptage pour ces éléments. Ceci allongera le temps d'analyse T et donc le temps d'ablation laser et de mesure. Il serait également intéressant de s'intéresser à la réalisation de profils ou de cartographies comme cela est fait en PIXE (Lebon *et al.*, 2018).

VII. D. 3 Perspectives et discussion

Nos analyses préliminaires par ablation laser couplée à la spectrométrie de masse ne nous ont pas permis de réaliser une étude approfondie sur des matières colorantes et des résidus de matières colorantes de Leopard Cave. Toutefois, elles ont permis de confirmer les avantages indéniables de cette méthode :

- l'analyse multi-couches : la possibilité de réaliser des profils de teneur élémentaires représente un avantage indéniable non négligeable pour les matières colorantes. Cette résolution spatiale ne se retrouve pas dans les autres méthodes analytiques employées à l'heure actuelle pour l'étude de ces matériaux;
- le caractère micro-invasif : l'emploi du laser 193 nm ArF excimer a confirmé le caractère micro-invasif des analyses, chacune des mesures réalisées portant sur des quantités de matières inférieures à 10 ng. Les cratères résultant de ces analyses demeurent peu visibles en l'absence de résine et confirment ainsi la possibilité d'analyser des échantillons archéologiques de petite taille (< 2 cm, taille maximale pour les introduire dans la chambre d'analyse).

Ces constats sont prometteurs quant à la possibilité d'employer cette méthode pour l'analyse des matières colorantes dans des études de provenance, rejoignant ainsi les conclusions de la littérature existante (Bu *et al.*, 2013 ; Eiselt *et al.*, 2019 ; Green et Watling, 2007 ; Resano *et al.*, 2007 ; Russ *et al.*, 2012 ; Scadding *et al.*, 2015).

Par ailleurs, nos analyses ont mis en lumière de nombreux verrous analytiques au niveau de l'analyse de matériel riche en fer et de résidus de matière colorante pour permettre des mesures de manière non invasive.

Dans le cas de nos matières colorantes, une des limites semble associée à la nécessité d'analyser des matériaux de référence de matrice comparable à celle de nos échantillons. Il serait donc nécessaire d'y remédier par la préparation de pastille des standards IFG, Fer-I et Fer-III. Il est à noter que les études existantes n'ont pas été confrontées à ce problème puisqu'elles portent sur des matières colorantes présentant des teneurs en fer ne dépassant pas les 40%, relativement proches des teneurs des standards employés et donc à extrapolation réduite (Bu *et al.*, 2013 ; Eiselt *et al.*, 2019 ; Russ *et al.*, 2012 ; Scadding *et al.*, 2015). Pour des matières colorantes comparables à celles étudiées dans ces études, l'emploi des trois standards permettrait de se libérer des biais analytiques induits par l'extrapolation réalisée à partir

de la matrice des standards et des échantillons analysés. En outre, nos matières colorantes riches en oxydes de fer (autour de 90 %) ne présentent que peu d'éléments pouvant être utilisés comme élément de référence pour s'affranchir des variations de puissance et de temps d'ablation et donc de matière analysée. L'emploi de l'isotope Fe^{57} permet d'y remédier partiellement. Il est alors essentiel de mesurer d'autres isotopes du fer pour s'assurer de la bonne quantification de cet élément lors des analyses LA-ICP-MS. Pour les matières colorantes de plus faibles teneurs en fer et pour les matières picturales, l'emploi d'autres isotopes est alors envisageable (Bu *et al.*, 2013 ; Eiselt *et al.*, 2019 ; Russ *et al.*, 2012 ; Scadding *et al.*, 2015). Déterminer quel élément employer comme référence doit être considéré dès la mise en place de l'analyse pour permettre d'optimiser le temps d'analyse et la fiabilité des quantifications des différents éléments.

L'optimisation des conditions d'analyse nécessite de bien connaître les matières analysées pour retenir les analyses aux seuls éléments d'intérêt et ainsi fournir des analyses fiables hors des limites de détection (Bu *et al.*, 2013 ; Russ *et al.*, 2012). Pour cela, les études préliminaires sont essentielles. Malgré tout, les analyses MEB-EDS ou la XRF parfois employées dans les études existantes sur les matières colorantes ne suffisent pas (Bu *et al.*, 2013 ; Russ *et al.*, 2012). Il nous paraît important d'envisager l'utilisation de la micro-sonde électronique comme cela a pu être réalisé dans l'étude menée par Eiselt *et al.* (2019). Avec cette méthode d'analyse et afin d'employer les teneurs mesurées pour calibrer la quantification LA-ICP-MS, il semble nécessaire de recourir à une méthode invasive dans laquelle il est possible de récupérer facilement où sont effectuées les analyses/micro-prélèvements. Il nous semble plus convenable de limiter les analyses aux prélèvements micro-stratigraphiques ou à l'analyse de blocs de matières colorantes comme réalisés dans les études précédentes (Bu *et al.*, 2013 ; Green et Watling, 2007 ; Resano *et al.*, 2007 ; Russ *et al.*, 2012 ; Scadding *et al.*, 2015).

Enfin, les analyses LA-ICP-MS ne sont réalisées que sur de faibles quantités de matière, bien plus faibles que les analyses par ICP-MS en solution. Dès lors, la question de la représentativité de ces analyses se pose. Dans les études menées sur les matières colorantes seules cinq mesures sont réalisées au maximum, mais aucune étude ne porte sur la représentativité des analyses LA-ICP-MS pour ces matières (Eiselt *et al.*, 2019 ; Resano *et al.*, 2007 ; Russ *et al.*, 2012). Pour une même matière, il convient de se demander le nombre d'analyses nécessaires pour assurer la cohérence de l'analyse du bloc sans préparation avec celle de la poudre pastillée provenant de la même matière, comme cela a pu être fait pour la PIXE (Beck *et al.*, 2011 ; Lebon *et al.*, 2018).

VII. D. 4 Synthèse des analyses LA-ICP-MS

Ce chapitre présente les résultats des analyses préliminaires menées par LA-ICP-MS sur des matières colorantes de Namibie. Ces derniers confirment les avantages que présente cette méthode pour l'analyse des matières colorantes, des matières picturales et des résidus associés tout au long de leur chaîne de transformations.

Toutefois, nos résultats soulignent également l'existence de verrous analytiques avant de pouvoir appliquer cette méthode de manière micro-invasive à l'ensemble de nos échantillons, y compris les blocs d'oxydes de fer et les résidus de matières colorantes.

L'identification de ces verrous nous a poussés à définir quelques perspectives pour les futures analyses menées par LA-ICP-MS, notamment en lien avec la représentativité de ces analyses pour des matériaux aussi hétérogènes que ceux considérés dans notre travail. Il nous incite également à faire usage de technique analytique plus précise que celles couramment employées en archéologie pour calibrer la quantification par LA-ICP-MS.

Synthesis

This chapter presents the results of preliminary analyses carried out by LA-ICP-MS on colouring materials from Namibia. They confirm the advantages of this method for the analysis of colouring materials, pictorial materials and associated residues along their transformation chain.

However, our results also highlight the existence of analytical locks before we can apply this method micro-invasively to all of our samples, including iron oxide blocks and the residues associated with them.

The identification of these locks prompted us to define some perspectives for future analyzes conducted by LA-ICP-MS. Among them, the question of their representativeness for materials as heterogeneous as those considered in our work is crucial. It also encourages us to make use of more precise analytical techniques than those commonly used in archaeology to calibrate quantification by LA-ICP-MS.

Chapitre VIII

Conclusions et perspectives



FIGURE VIII.1 – Relevé infographié du panneau des abeilles (*Beeswarm panel*) sur la ferme d'Omandumba-Ouest.

Le site de Leopard Cave présente à la fois des peintures rupestres, une collection d'outils de transformations de matières colorantes et des éléments de parures avec des résidus colorés. À ce titre, il est un gisement remarquable pour étudier les matières colorantes qui y ont été exploitées, ainsi que l'ensemble des étapes de leur cycle de vie, depuis leur collecte jusqu'à leur découverte au cours des fouilles des niveaux archéologiques. L'originalité des matières colorantes, très riches en oxydes de fer, et la diversité des vestiges retrouvés sur le site, ont nécessité le développement de différentes approches méthodologiques et analytiques pour leur caractérisation physico-chimique.

À la lumière des résultats obtenus, il convient de replacer l'ensemble des développements méthodologiques effectués sur les matières colorantes, d'en présenter les intérêts pour la communauté archéométrique mais également d'en discuter les limites. Cela nous a conduit à discuter des apports limites et perspectives de l'étude archéologique menée sur le site de Leopard Cave en replaçant les données et résultats, à l'échelle du site, de la région de l'Erongo et enfin de l'Afrique australe.

VIII. A Vers une méthodologie commune

Au niveau méthodologique, le travail réalisé au cours de cette thèse s'intègre dans la continuité des travaux entamés par Hélène Salomon et Emilie Chalmin au sein de leur projet Pigmentoθήque dont l'un des axes principaux consiste en l'élaboration d'une approche commune à l'ensemble de la communauté archéométrique pour l'analyse des matières colorantes. Cette méthodologie comprend non seulement les différentes méthodes analytiques, et les standards utilisés, mais également l'établissement de pratiques communes pour l'implémentation de collections et bases de données de référence. Notre travail ayant été fortement alimenté par les échanges menés au sujet de cette méthodologie, nous présenterons, ici, les apports de notre travail issu de ces réflexions d'un point de vue analytique.

VIII. A. 1 La pXRF : outils de pré-sélection des échantillons

Au cours de notre travail, nous avons mis en place une méthode d'analyse pXRF semi-quantitative. Cette méthode permet d'acquérir rapidement et sans préparation des données élémentaires utiles pour la sélection des échantillons et la réalisation d'un premier tri au sein du corpus étudié. Dans les études sur les matières colorantes, l'échantillonnage d'un tel corpus repose principalement sur des observations macroscopiques (Castets, 2017 ; Dayet, 2012 ; Pradeau, 2015 ; Salomon, 2009). Toutefois, ces observations sont longues et présentent des biais dus à l'absence de fracture fraîche sur les échantillons qui compliquent les observations. Pour les missions nécessitant l'exportation de matériel, comme celles menées en Namibie, il est intéressant de compléter ces observations avec des données élémentaires, qui permettent alors d'acquérir des informations sur l'ensemble d'un même bloc et ainsi d'apprécier l'hétérogénéité d'un échantillon et, du corpus dans lequel il s'inscrit. Une approche

de ce type est actuellement réalisée sur des déchets sidérurgiques au Cambodge (Vega *et al.*, 2020; Leroy *et al.*, en cours). Il est ainsi possible de réduire le nombre de prélèvements réalisés sur les échantillons archéologiques tout en limitant le nombre de pièces exportées pour leur étude en laboratoire.

Nous avons ainsi pu mettre en place une méthodologie de pXRF semi-quantitative dont nous avons pu comparer les données quantitatives avec les données élémentaires de méthodes de laboratoire. Au delà de la validation d'une telle approche semi-quantitative, cette comparaison entre les données pXRF, PIXE et ICP obtenues confirme la possible exploitation des données semi-quantitatives pXRF pour réaliser une pré-sélection sur le corpus initial de matières colorantes. Néanmoins, comme déjà souligné (chapitre IV), notre méthodologie semi-quantitative présente de nombreuses limites, et il apparaît nécessaire d'adapter notre procédure pour en diminuer les temps de traitements. Pour cela, deux pistes s'offrent à nous :

- estimer la composition des matrices à partir des aires calculées par PyMCA;
- étudier de l'effet de la normalisation à 100% des données élémentaires.

Ces deux axes d'optimisation font l'objet d'un projet développé par la plateforme de Caractérisation des Archéomatériaux et des Archives Sédimentaires du Musée de l'Homme devant conduire à une procédure d'automatisation du traitement des spectres pXRF. Il serait intéressant d'ajouter, pour chaque spectre mesuré, le calcul des limites de détection et des limites de quantification sur le même modèle que le logiciel TRAUPIX, permettant un traitement automatique des spectres mesurés lors des analyses PIXE (Pichon *et al.*, 2010).

VIII. A. 2 La méthode de comparaison de nos données élémentaires

Lors des diverses études menées sur des matières colorantes préhistoriques et sur des déchets sidérurgiques, il a été constaté que des biais limitaient la comparaison des données acquises par les différentes méthodes analytiques (Salomon *et al.*, 2016; Leroy, communication personnelle). Ces biais semblent liés à la calibration des équipements d'analyse et à la variation des configurations analytiques. Ce constat et les travaux menés pour pallier les limites qu'il implique, principalement de comparaison des données d'un équipement à un autre, mais également d'une séance d'analyse à une autre sur un même équipement, nous a permis de mettre au point une méthodologie de comparaison de nos données élémentaires obtenues par diverses méthodes analytiques.

Dans notre approche, la standardisation des données, étapes usuellement employées dans les traitements des données pour les analyses statistiques multivariées (Aitchison, 1982; Baxter *et al.*, 2005; Beardah *et al.*, 2003), nous a permis de comparer les jeux de données élémentaires obtenues par PIXE, par ICP et même par pXRF. Cette méthodologie nous a permis de construire un modèle à l'aide des données élémentaires mesurées sur les échantillons géologiques par ICP-MS, une technique invasive, et de projeter sur ce modèle des données élémentaires sur d'échantillons archéologiques acquises par une technique non invasive, la PIXE. Cette possibilité de conjuguer les deux approches est à ce jour inédite. Afin de confir-

mer le potentiel prometteur de cette standardisation, il est nécessaire de la tester sur d'autres ensembles de matières colorantes, voire même d'autres matériaux. Il s'agit donc dans un futur proche d'évaluer la pertinence et la robustesse de la méthodologie que nous avons mis en place dans ce travail.

VIII. A. 3 De la LIBS et du Mössbauer

Au cours de notre travail doctoral, nous avons pu démontrer la possibilité de réaliser des études de provenance de matières colorantes de Namibie grâce à des analyses par ICP-MS en solution sur de petites quantités de matière (50 mg d'échantillon). Ce résultat important nous a permis de poursuivre le développement méthodologique vers des analyses micro-invasives par LA-ICP-MS. Les premiers résultats obtenus ont confirmé les avantages de cette dernière : une méthode résolue spatialement permettant ainsi de différencier le signal des mesures imputables aux résidus de celui imputable au substrat et au caractère micro-invasif de l'analyse, qui ne nécessite que 2 ng de matière pour obtenir une mesure. Ce caractère micro-invasif est important puisqu'avec cette analyse, il est envisageable de réaliser 100 analyses sur un même échantillon et ainsi d'augmenter sensiblement la représentativité des résultats sans pour autant détruire plus de matière que les analyses réalisées par ICP-MS en solution. Ceci ouvre de nombreuses perspectives pour l'emploi de cette méthode pour l'étude de provenance des matières colorantes et des pigments d'art rupestre.

Nos premières analyses ont également permis d'identifier certains verrous analytiques limitant l'application de cette méthode à notre corpus d'étude. Ces limites sont principalement liées à l'absence de standard externe exploitable pour l'analyse par LA-ICP-MS. Il s'agit donc d'un verrou faible qui peut facilement être levé. L'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse n'est pas la seule méthode dont l'intérêt croît à l'heure actuelle au sein de la communauté archéométrique, les études à l'aide de la spectroscopie d'émission optique induite par plasma (LIBS) et de la spectrométrie Mössbauer croissent également. Il est donc nécessaire de discuter de ces deux autres méthodes, qui comme nous le verrons doivent encore faire leur preuve et n'ont à ce jour par permis l'étude de provenance de matières colorantes contrairement à la LA-ICP-MS.

La LIBS, technique reposant sur l'ablation de la matière analysée et l'analyse de la lumière émise par le plasma ainsi formé, est une méthode micro-invasive pouvant être déployée sur le terrain (Cremers et Radziemski, 2013 ; Melessanaki *et al.*, 2002 ; Spizzichino et Fantoni, 2014). Tout comme les analyses LA-ICP-MS, elle permet de réaliser des analyses rapides, sans préparation des échantillons avec une grande précision et une très bonne résolution spatiale. Elle constitue donc une méthode d'analyse d'intérêt majeur pour l'analyse des pigments et des matières colorantes (Brybaert *et al.*, 2006 ; Burgio *et al.*, 2001). La possibilité de la déployer sur le terrain lui confère également un atout non négligeable pour les analyses portant sur le matériel archéologique. Toutefois, tout comme les analyses LA-ICP-MS, les analyses LIBS souffrent de limites inhérentes à l'emploi d'un laser. Ainsi, la matière abla-

tée sur un même échantillon homogène varie d'un tir à un autre et nécessite donc l'emploi de référence interne à l'échantillon analysé (Cremers et Radziemski, 2013 ; Hark et Harmon, 2014). De plus, bien que plus précises que la pXRF, les données obtenues par LIBS sont d'une moins grande sensibilité que celles acquises par LA-ICP-MS (limites de détection jusqu'à 1000 fois plus importantes) - (Hark et Harmon, 2014). Malgré ces limites, elle permet de fournir des données satisfaisantes pour analyser les signatures chimiques. Les coûts nécessaires pour la déployer étant moins importants que ceux nécessaires pour déployer les analyses par LA-ICP-MS, elle semble donc prometteuse pour l'analyse de matériaux présentant des marqueurs géochimiques forts. Les matières colorantes de notre corpus présentant des marqueurs géochimiques relativement faibles, il serait intéressant de tester l'efficacité de la LIBS pour discriminer les différentes zones orogènes d'origines de nos matières premières colorantes.

Parallèlement, comme évoqué au chapitre II, la spectrométrie Mössbauer du Fe^{57} (rare isotope analysable par cette technique et naturellement abondant) s'est également développée. Cette méthode non invasive a été déployée pour l'analyse des oxydes de fer des couches picturales de peintures rupestres brésiliennes (Cavalcante *et al.*, 2018 ; dos Santos *et al.*, 2018). Les analyses ont permis de confirmer l'identification de la phase minérale, mais également à l'aide des structures hyperfines des oxydes de fer de mettre en évidence des différences notables entre les oxydes de fer des différentes couches picturales étudiées. Cette technique demeure toutefois fortement liée à l'hétérogénéité des échantillons analysés et demeure relativement complexe à utiliser et nécessite une meilleure compréhension des défauts de structure des oxydes de fer. Elle s'avère donc prometteuse mais doit être plus approfondie.

VIII. A. 4 Conservation et échantillonnage : un but commun de préservation du patrimoine

Dans le cadre de l'étude des peintures rupestres, et plus généralement des études portant sur l'art pariétal, il est courant d'opposer conservation des œuvres et campagne d'échantillonnage visant à analyser les altérations et les pigments des peintures. Toutefois, les recherches menées sur les micro-prélèvements fournissent de précieuses informations permettant de contextualiser les peintures étudiées, par nature exposées à de nombreux agents altérageux, et dont les informations se dégradent avec le temps. Le prélèvement permet alors de préserver une partie des informations sur les pigments de l'art rupestre analysé. C'est en cela qu'il est nécessaire d'appréhender le micro-prélèvement parcimonieux comme un moyen de préserver le patrimoine, comme le mentionne d'ailleurs le Getty Institute (Agnew *et al.*, 2015, p.38), et non uniquement comme un acte de destruction.

Pour pallier ces risques de dégradation patrimoniales, il convient donc de répondre à une problématique précise et dans la mesure du possible de réaliser des analyses non destructives, telles que la pXRF, avant de réaliser les micro-prélèvements. Ces pratiques sont désor-

mais courantes dans les études sur l'art rupestre. Toutefois, certaines pratiques tendent à limiter les analyses aux seules méthodes non invasives. Comme nous avons tenté de le montrer dans notre travail doctoral, ces approches rencontrent de très nombreuses limites. En combinant les deux aspects et en basant les *locci* de réalisation de micro-prélèvements sur les résultats des analyses non-invasives, le prélèvement ne doit plus être considéré comme une simple destruction mais comme une méthode de conservation des données relatives aux couches picturales échantillonnées, utiles à la conservation du patrimoine (Agnew *et al.*, 2015).

VIII. B Chaîne évolutive des matières colorantes retrouvées à Leopard Cave

Identifier les différentes étapes de la chaîne évolutive des matières colorantes retrouvées sur le site de Leopard Cave depuis leur collecte jusqu'à leur découverte au cours des fouilles archéologiques, décrivant aussi bien les chaînes opératoires que les évolutions naturelles avant et après leur enfouissement, est un des objectifs de ce travail.

VIII. B. 1 Choix techno-culturels, collecte et stratégie d'approvisionnement

La grande diversité des matières colorantes retrouvées au sein des mêmes couches archéologiques (Figure VI.30) interroge quant à la co-existence des différentes classes de matières colorantes. La nature des matières colorantes ne semble pas avoir joué de rôles dans leur collecte, pouvant ainsi supporter un choix technique relativement pauvre en apparence. L'ensemble des matières colorantes a pu servir à divers usages sans qu'un lien entre la nature des matières colorantes et les choix techniques tels que la facilité à être réduite en poudre (Salomon *et al.*, 2014) soit apparents.

La découverte de blocs dépourvus de stigmates anthropiques mais présentant une surface émoussée (N = 59, LC-047 et LC-301 Figure VI.4 et LC-110 Figure VI.5) supporte l'idée d'une collecte basée sur un ramassage de nodules non cohérents entre eux ou avec l'encaissant. Corrélé avec la grande diversité des matières colorantes retrouvées sur le site de Leopard Cave et avec la provenance principalement sub-locale des oxydes de fer, un ramassage opportuniste semble possible, comme cela a été évoqué par certains auteurs (Couraud, 1988). De par leur caractère non-vital à la survie du groupe, les matières étaient alors collectées au cours des différentes expéditions à d'autres fins par la communauté.

La présence de quelques roches ferrugineuses dont l'analyse chimique suggère une origine plus lointaine, comme la zone Kaoko (KZ) et la zone sud Kaoko proche du Brandberg (SKZ-Brandberg) posent néanmoins question. Il est en effet peu probable que des groupes privilégiant un approvisionnement opportuniste en matières colorantes se soient déplacés sur plus de 200 kilomètres pour acquérir des matières premières qu'ils avaient à disposition à

leur proximité. Certaines matières colorantes revêtent donc probablement un caractère « précieux » au point de les emporter lors de déplacements sur des distances relativement importantes en prévision de leur utilisation ultérieure.

Cela vient en outre questionner l'existence de possibles interactions entre les différentes provinces d'art rupestre du nord-ouest de Namibie. Pour pouvoir appréhender cette question, il est nécessaire d'améliorer nos connaissances sur les sources potentielles de matières colorantes et de renouveler les prospections au sein même du massif de l'Erongo. Cela permettra notamment de s'assurer que les attributions que nous proposons ne sont pas le fruit de biais au sein de la collection de référence. Notre choix de réaliser des prospections sur l'ensemble du Damaraland, au détriment du cœur du massif de l'Erongo, nous a limités dans les recherches de provenance des matières colorantes. Cela nous a tout de même permis de valider notre méthodologie d'analyses des matières colorantes et de comparaison des données élémentaires entre les méthodes analytiques. De plus, ont été ainsi mis en lumière de possibles échanges de matières premières entre les massifs d'art rupestre du nord-ouest de la Namibie. Il serait intéressant de comparer nos résultats sur la provenance des matières premières colorantes avec celles portant sur les industries lithiques dont les assemblages sont principalement constitués de quartz et basalte, en apparence d'origine locale, mais également de quelques rares pièces de *chert* d'aspect jaspé et provenant très probablement de sources plus lointaines.

Il serait également intéressant d'élargir les recherches de provenance des matières colorantes à celles retrouvées dans les autres sites archéologiques ornés du nord-ouest de l'Erongo que sont Fackelträger, Rain Cloud et les sites d'Etemba (Richter, 1991). L'étude des assemblages de ces différents sites permettrait d'améliorer nos connaissances sur le contexte d'exploitation des matières colorantes dans cette région du nord-ouest de la Namibie.

VIII. B. 2 Transformations anthropiques des matières colorantes

L'exploitation intensive de ces matières premières sur le site de Leopard Cave est mis en évidence par l'abondance des matières colorantes retrouvées à Leopard Cave (N=388), le caractère fragmentaire de ce corpus (Figures VI.1 et VI.2), les stigmates de fractures et d'usures identifiés sur certains fragments (Figure VI.14), la présence de meules et de pilons présentant des stigmates de transformation de matières colorantes. L'existence d'une chaîne de transformation de ces matières premières dures et cohésives par concassage-broyage (Figure VI.14 - Salomon, 2009) est suggérée par la présence de nombreux fragments anguleux retrouvés dans les refus de tamis, de fragments d'oxydes de fer présentant des fractures, mais aussi la présence de meules et de pilons sur le site.

En outre, l'identification de blocs de matières colorantes plus tendres avec des facettes d'abrasion témoignent de l'existence d'une autre chaîne de transformation des matières colorantes portant sur l'abrasion de ces blocs (Figure VI.14 - Rifkin, 2012b ; Salomon, 2009).

Il nous paraît indispensable d'approfondir ce travail par la réalisation d'expérimentations

portant sur les stigmates de fragmentation des matières colorantes que sont les oxydes de fer que nous avons retrouvé sur le site de Leopard Cave. En effet, les quelques expérimentations existantes portent sur l'usure de matières colorantes plus tendres (Hodgskiss, 2010 ; Rifkin, 2012a). Les premiers tests que nous avons pu mener ont pointé la difficulté de reconnaître les stigmates de concassage-broyage sur les oxydes de fer et incitent à développer d'avantage les recherches sur les modes de transformation de ces matières premières.

À l'inverse, notre travail ne nous a pas permis d'identifier un possible traitement thermique des matières colorantes, le contexte archéologique ne permettant d'affirmer que les quelques blocs présentant de la maghémite résultaient d'une chauffe volontaire ou non, de par la présence d'un foyer à proximité de ces pièces archéologiques (Dayet, 2012 ; Salomon, 2009). Les tests que nous avons pu réaliser sur des blocs de matières colorantes géologiques de teinte jaune-brun ont permis d'obtenir des poudre de teintes rouges, comme déjà mis en évidence dans la littérature (Dayet, 2012 ; Pomiès, 1997 ; Pomiès *et al.*, 1999 ; Salomon *et al.*, 2012). Il nous semble intéressant de se demander si la chauffe dans un foyer d'une matière colorante présente des indices différentes qu'une chauffe indirecte hors du foyer. Les expériences menées par Wadley *et al.* (2009) sur cette question doivent pour nous être complétées.

VIII. B. 3 Usages des matières colorantes

L'ensemble du matériel archéologique retrouvé dans les niveaux archéologiques de Leopard Cave témoigne de possibles usages multiples des matières colorantes sur le site. Ces derniers correspondent aux trois grands usages mentionnés dans la littérature : esthétique, technique ou symbolique (Cristiani *et al.*, 2014 ; Dayet, 2012 ; Dayet *et al.*, 2017 ; d'Errico *et al.*, 2005 ; Pradeau, 2015 ; Salomon, 2009).

De par la dureté importante de l'hématite (6.5 sur l'échelle de Mohs), une poudre finement broyée de ce minéral permet d'effectuer des travaux de polissage sur des surfaces lisses pour des matériaux tels que l'os, les bois de renne ou des peaux sèches déjà tannées (Allard *et al.*, 1997 ; Philibert, 1994 ; Walter, 1995). Ainsi, la découverte à Leopard Cave de pendentifs portant des résidus de matières colorantes avec des micro-striations, orientées parallèlement les unes aux autres mais non visibles à l'œil nu (Figure VI.26), suggère l'emploi de ces matières premières pour un usage technique comme abrasif de polissage de la surface des artefacts en question.

À la lumière de nos analyses, nous pouvons supposer l'existence d'autres usages techniques des matières colorantes à Leopard Cave. En effet, la découverte de perles en coquille d'œuf d'autruche portant des résidus de matières colorantes probablement issus de dépôt involontaire par contact avec une peau teintée semble indiquer un potentiel usage pour le soin et l'ornement du corps comme c'est encore l'usage aujourd'hui au sein des populations Himba de Namibie (Rifkin, 2017). Dans de tels contextes culturels, usages technique et esthétique des matières colorantes se mêlent et illustrent la complexité des études sur l'emploi de ces matières premières.

En outre, les matières colorantes, de par leur pouvoir colorant fort permettent de marquer un objet, une paroi ou un corps, de lui conférer un sens particulier symbolique, comme l'entend (Godelier, 2015, p.60), c'est-à-dire un état autre que celui du corps auquel est apposé le signe en question. C'est pourquoi, les matières colorantes ont longtemps été considérées comme de simples indices d'activités dites « symboliques » ou rituelles. Sur le site de Leopard Cave, la découverte de résidus de matières colorantes sur des ornements en os indique des considérations esthétiques et symboliques des populations humaines ayant occupé le site (Figure VI.26). Ainsi, les stries réalisées sur le pendentif en os O-LC-02 sont parallèles entre elles et présentent toutes des teintes rouges. Il y a donc probablement eu intention de décorer l'artéfact, et donc considération esthétique en lien avec l'emploi des matières colorantes. Mais dans quel but? Cet artéfact servait-il de marqueur identitaire à un individu? Ou à un groupe d'individus (Dayet *et al.*, 2017 ; Marean *et al.*, 2007) ? Ou contenait-il en lui même un sens particulier et pour lequel les matières colorantes ont servi de marqueur indexique (Henshilwood, 2002 ; Henshilwood *et al.*, 2009 ; Kuhn et Stiner, 2007 ; Mackay et Welz, 2008) ? Il ne nous est pas possible de répondre à ces questionnements, où esthétisme et symbolisme se rejoignent dans l'emploi qu'il a pu être fait des matières colorantes à Leopard Cave.

Un autre emploi esthétique-symbolique des matières colorantes est d'importance : celui de pigment des peintures rupestres (Ponomareva et Taçon, 2018). Notre étude a permis de confirmer la présence de ces représentations graphiques sur le site de Leopard Cave il y a 2100 ans. Nous n'avons cependant pas pu y mettre en évidence de corrélation entre les pigments des peintures et les blocs de matières colorantes retrouvés dans les niveaux archéologiques du site. Comme nous l'avons vu, pour le site de Leopard Cave, cela nécessite de développer des approches analytiques micro-invasives telles que par LA-ICP-MS et devrait donc être étudié avec plus de détails à la suite de ces développements. Lors de ces études futures, il nous semble primordial d'élargir l'étude à plusieurs autres sites ornés de la région ayant délivré des matières colorantes au sein de niveaux archéologiques (Richter, 1991). Notre travail a ainsi permis d'initier les recherches sur la nature des couches picturales des peintures rupestres de l'Erongo et a ouvert de nombreuses perspectives quant à l'exploitation des matières colorantes au sein des sites ornés de la région.

Au cours de notre travail, nous ne nous sommes pas intéressés aux liants potentiels des peintures rupestres de Leopard Cave. Les peintures étant très altérées, il nous semble peu probable que les matières organiques soient préservées. En outre, nous avons observé sur les parois de Leopard Cave la présence de dépôts organiques imputables aux insectes, agents altérageurs de l'art rupestre bien connus (Darvill et Fernandes, 2014). Ces dépôts sont constitués de mélanges de composés organiques que nous n'avons pas encore réussi à identifier. La présence de ces dépôts organiques invite à une grande prudence quant à l'analyse des liants potentiels des pigments des peintures rupestres dans ce type de contexte d'art rupestre comme cela a pu être fait dans la littérature (Pepe *et al.*, 1991 ; Roldán *et al.*, 2018 ; Williamson, 2000). Ainsi, lors de l'identification de composés organiques, il est nécessaire de

s'assurer que ces composés se retrouvent bien au sein des couches picturales et non dans des dépôts ultérieurs pouvant les recouvrir de manière très locale. Les prélèvements de contrôle réalisés à proximité des peintures sont alors essentiels mais non suffisants pour garantir un usage anthropique de ces composés. Il nous semble primordial de développer les outils analytiques susceptibles de fournir des informations sur les matières organiques des couches picturales sur des échantillons issus d'expérimentation bien contrôlées prenant en compte les aspects taphonomiques auxquels sont soumis les peintures rupestres. Nos premiers essais menés par protéomique sur des peintures expérimentales sur bloc de granite ont permis de détecter la présence de protéines mais les protocoles d'analyse doivent être adaptés pour permettre d'identifier ces dernières. L'ensemble des approches omiques appliquées à l'art rupestre ne peut donc être considéré comme robuste et doit donc être étudié plus largement.

VIII. B. 4 Contexte chrono-culturel de l'exploitation des matières colorantes de Leopard Cave

Bien que les oxydes de fer soient moins nombreux en couche f qu'en couche g à Leopard Cave, le corpus étudié dans notre travail ne nous permet pas de conclure quant à un possible changement dans le temps de la nature des matières colorantes employées. Nous ne pouvons, ici, conclure qu'à l'existence de deux phases distinctes d'exploitation des matières colorantes à l'aplomb de la paroi ornée : une première datée entre 3700 et 3200 BP, couche g, correspond à la phase d'exploitation la plus intense de ces matières premières, et une seconde entre 2500 et 2100 BP, couche f (Figures VI.30 et VI.31).

Si nous intégrons ces âges dans la chronologie établie par [Richter \(2002\)](#), la première phase d'exploitation des matières colorantes à Leopard Cave (3700 et 3200 BP) se rattache au complexe culturel pré-céramique Wilton ou stade C2. Les assemblages archéologiques rattachés à cette culture, notamment ceux du site voisin de Fackelträger, sont caractérisés par une large pré-dominance des industries lithiques, la présence d'outils de broyage et de perles en coquille d'œuf d'autruche. Elles sont pour la plupart attribuée à des chasseurs-cueilleurs pouvant se déplacer sur de larges distances ([Richter, 1988, 1994, 1995, 2002](#)). D'après ces auteurs, la diversité du matériel se rattache à la diversité des environnements dans lesquels ils sont retrouvés. Ainsi, à l'est, les outils de broyage se font plus nombreux là où l'environnement est plus riche en graines et plantes à broyer, tandis que dans le désert les micro-pointes lithiques semblent dominer les assemblages permettant ainsi de supposer des activités principalement liées à la chasse... Le site de Leopard Cave se trouve dans le massif de l'Erongo, une région où se mêlent plusieurs écosystèmes : la savane sèche hors du massif et un environnement plus vert dans le massif ([Nankela, 2017](#)). Les activités peuvent donc y être plus nombreuses. De plus, la présence de nombreux points d'eau assure le ravitaillement pour des groupes de taille plus grande que dans le désert. L'occupation du site de Leopard Cave a

ainsi pu correspondre à des phases de regroupement de populations de chasseur-cueilleurs au sein du massif de l'Erongo. L'étude de l'assemblage lithique de Leopard Cave, rendu difficile par le contexte cendreuse du remplissage et des attaques thermiques que les artefacts ont pu subir, ainsi que l'analyse des assemblages d'autres sites permettrait de mieux appréhender les mobilités et phases d'occupations des populations de chasseurs-cueilleurs.

En ce qui concerne l'art rupestre, la contrainte chronologique de 2100 BP obtenue comme date minimum de réalisation de certaines peintures rupestres du site de Leopard Cave est en cohérence avec la chronologie établie par Richter (2002). Dans celle-ci, les phases de peinture rupestre se concentrent principalement autour de 3000 BP. En élargissant ce type d'étude à d'autres sites de la région, nous pourrions envisager de fournir un contexte régional de l'exploitation des matières colorantes et également fournir plus de données sur les contraintes chronologiques des peintures rupestres dans la région et affinant ainsi le modèle établi par Richter (2002).

VIII. C Taphonomie des matières colorantes

Nos études ont également mis en lumière plusieurs processus taphonomiques ayant impacté les matières colorantes, les résidus qui leur sont associés ou les couches picturales. Il convient de les diviser entre les processus taphonomiques intervenus au sein des couches archéologiques et ceux ayant eu lieu en surface de la paroi ornée de Leopard Cave.

VIII. C. 1 Processus taphonomiques au sein des couches archéologiques

Nos analyses au MEB-EDXS nous ont permis d'observer de nombreuses particules de métaux lourds sur les matières colorantes de Leopard Cave, comme par exemple particules d'or et grains de monazites. Le sédiment du site étant principalement composé d'arène granitique et de cendres, nos analyses menées sur un bloc détaché du granite ont permis d'attribuer ces particules retrouvées sur les pièces archéologiques comme le résultat de l'altération du granite. Ainsi, les résultats obtenus confirment l'importance de mener des analyses sur le sédiment et les possibles contaminations qu'il peut induire sur les pièces archéologiques étudiées. Il nous semble donc important de compléter notre approche par des analyses du sédiment de Leopard Cave. Ces approches intégrées sont cruciales pour pouvoir distinguer le signal de provenance des matières colorantes d'un signal taphonomique.

En outre, nous avons également observé des phases de barytine développées sur les surfaces des matières colorantes pourtant précédemment enfouies (Figure VI.17). Des études complémentaires portant sur plus de blocs de matières colorantes et une partie des sédiments de Leopard Cave permettraient de comprendre les conditions de formation de cette phase minéralogique. Bien que cela puisse paraître d'importance mineure, il nous semble important de confirmer que cette phase s'est formée pendant l'enfouissement des pièces et non après leur découverte lors des fouilles archéologiques. En effet, s'il s'avère que notre hypothèse est

fausse et que la barytine se soit formée récemment, cela poserait de nombreuses questions sur les conditions de conservation de ces pièces archéologiques, préservés à l'heure actuelle dans des mini-grips individuels.

Naturellement, les processus taphonomiques ne se limitent pas à l'ajout de matière pouvant induire des altérations affectant les signatures chimiques des matières colorantes, il faut également considérer les modifications intervenant à quantité de matière égale et pouvant modifier la structure des matériaux. À notre connaissance, bien que des travaux se soient intéressés aux stigmates d'usages des matières colorantes, personne ne s'est intéressé aux processus taphonomiques pouvant laisser des traces similaires tels que le piétinement et même le tamisage. Dans le cas de nos matières colorantes très dures, ce point est crucial puisque les indices des modes de transformation sont rares et difficiles à interpréter. Il nous semble donc important de nous inspirer des approches menées sur la taphonomie des os pour développer des études expérimentales sur l'influence des processus taphonomiques des matières colorantes.

Plus généralement, il nous semble que les processus taphonomiques pouvant se dérouler dans les contextes sédimentaires similaires à ceux de Leopard Cave sont encore très largement méconnus et leurs études doivent absolument être développées.

VIII. C. 2 Taphonomie des parois

Notre étude a également permis d'identifier certains dépôts d'altération pouvant recouvrir les peintures rupestres de Leopard Cave. Ainsi, nous avons mis en évidence la présence de couches de sulfates de calcium et d'oxalates de calcium, deux familles minérales communes des altérations de l'art rupestre (Chalmin *et al.*, 2017a,b ; Green *et al.*, 2017a,b ; Jones *et al.*, 2017).

L'identification d'oxalates de calcium au sein de ces phases d'altération présente un autre intérêt : leur présence pourrait permettre la datation de ces dépôts pouvant parfois recouvrir les peintures de Leopard Cave (Figure VII.13 - García-Diez *et al.*, 2013 ; Hoffmann *et al.*, 2016, 2017 ; McDonald *et al.*, 2014 ; Pike *et al.*, 2012 ; Sanchidrián *et al.*, 2017 ; Shao *et al.*, 2017). En les datant, il est alors possible de fournir des contraintes chronologiques robustes quant à la période de réalisation des peintures qu'elles recouvrent (Bednarik, 2002).

C'est donc pour dater ces dépôts, qu'une partie des échantillons d'altérations pour lesquelles nous avons identifié des oxalates a été confié au LMC14. Ces échantillons ont été préparés afin de séparer les oxalates des phases organiques et dater ensuite les deux phases, comme cela a déjà été fait par Jones *et al.* (2017). En analysant les phases récoltées à la suite des différents traitements, un protocole robuste d'extraction des oxalates propice à la datation de ces phases a été récemment proposé (Dumoulin *et al.*, 2019). Ce protocole est prometteur pour dater ce type de phases, ce qui permettrait de contraindre les périodes de réalisation des peintures mais également de fournir des données importantes quant à l'évolution de ces phases d'altération.

VIII. D Conclusion générale

Cette thèse consacrée à la caractérisation physico-chimique de matières colorantes du site de Leopard Cave s'inscrit dans les problématiques posées par les archéologues préhistoriens sur l'exploitation de ces matières premières. La définition des chaînes opératoires de transformation des matières colorantes en pigments et matières picturales sont au cœur de ces questionnements s'intéressant donc aux approvisionnements, modes de transformations et divers emplois de ces matières premières. Pour répondre à ces questions, nous les avons intégrées au sein d'une réflexion plus large sur les chaînes évolutives des matières premières afin de prendre en compte les diverses évolutions qu'elles peuvent connaître.

Une fois transcrites dans le champ de la caractérisation physico-chimique, ces problématiques nous ont amené à initier une base de données des matières premières colorantes de référence de diverses provenances au sein du nord-ouest de la Namibie. La collection de référence ainsi établie, dont nos études ont montré la possibilité de discriminer les zones de provenance, constitue un outil d'identification essentiel pour les questions d'approvisionnement et des transformations des matières colorantes.

En outre, les analyses que nous avons menées sur cette collection de référence nous ont permis de développer une méthodologie analytique adaptée à l'étude des oxydes de fer pratiquement purs en tant que matières colorantes en impliquant diverses méthodes analytiques. Nous avons ainsi pu comparer les données analytiques obtenues sur ces matières premières originales, peu retrouvées en contexte préhistorique, à l'aide de diverses techniques analytiques par l'emploi d'une procédure de standardisation des données. Nous avons ensuite appliqué cette méthodologie à l'analyse de divers échantillons archéologiques comprenant des fragments et des résidus de matières colorantes collectés au cours des fouilles archéologiques du site orné de Leopard Cave (Erongo, Namibie) ainsi que des pigments de l'art rupestre de ce même site. Nos analyses ont ainsi permis de mettre en évidence une grande diversité de nature des blocs de matières colorantes retrouvés provenant principalement de zones proches de l'Erongo. Toutefois, certains blocs semblent provenir de zones lointaines situées à plus de 200 kilomètres du site de Leopard Cave et posent la question de possibles échanges entre les massifs d'art rupestre du nord-ouest de la Namibie.

Au cours de notre travail, nous avons pu fournir un contexte archéologique ainsi que des contraintes chronologiques à l'exploitation des matières colorantes sur le site de Leopard Cave et à la réalisation des peintures sur ce même site. Toutefois, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence de corrélation entre les pigments de l'art rupestre de Leopard Cave et les blocs de matières colorantes retrouvés dans les niveaux archéologiques de ce même site. Nos analyses nous ont toutefois permis d'identifier les contraintes analytiques nous ayant

limité sur cette question.

Pour compléter notre recherche sur l'origine des matières colorantes et leur exploitation dans la région du nord-ouest du massif de l'Erongo, une nouvelle campagne de prospection des sources potentielles de matières colorantes centrée sur ce massif granitique serait souhaitable. Cette approche, complétée par une étude des assemblages des matières colorantes et des résidus qui leur sont associés sur d'autres sites archéologiques du nord-ouest de la Namibie permettrait d'établir un contexte régional de l'exploitation des matières colorantes et de déterminer s'il existe bien des liens entre le nord-ouest du massif de l'Erongo et les autres massifs d'art rupestre du nord-ouest de la Namibie, ces régions ayant connues des évolutions démographiques avec l'arrivée des populations pastorales puis des colons européens. Ainsi, le site de Leopard Cave, permet de documenter une activité intensive des matières colorantes avant l'arrivée des premiers éleveurs. Toutefois, des éleveurs semblent avoir occupé le site il y a environ 1000 ans, laissant des restes de moutons dans les couches supérieures du site (Le Meillour, communication personnelle). Pendant cette occupation, il ne semble pas avoir existé d'activités de transformation des matières colorantes sur le site de Leopard Cave. Le site semble donc avoir changé de fonction avec l'arrivée des nouvelles populations. Mais la présence en Afrique australe de peintures attribuées à des populations d'éleveurs, d'agro-pasteurs et de populations créolisées mène à s'interroger sur de possibles liens de ces cultures avec les représentations rupestres dans l'Erongo, noyau de résistance à la colonisation allemande pour les populations Herero. À terme, ces études permettraient de s'intéresser aux évolutions des pigments de l'art rupestre et des matières colorantes, de leur usage et des réseaux d'échanges dans lesquels elles sont impliquées au gré des évolutions et des pressions démographiques. Les changements territoriaux impliqués par l'arrivée de nouvelles populations en Afrique australe ont-elles influencés le choix des matières colorantes employées par les populations locales?

General conclusion

This thesis devoted to the physicochemical characterization of colouring materials of the Leopard Cave site is part of the problems posed by prehistorian archaeologists on the exploitation of these raw materials. The definition of the "chaînes opératoires" for the transformation of colouring materials into pigments and pictorial materials is at the heart of these questions, which are therefore concerned with the supplies, transformation methods and various uses of these raw materials. To answer these questions, we have integrated them within a broader reflection on the evolutionary chains of raw materials in order to take into account the various evolutions that they can know.

Once transcribed in the field of physicochemical characterization, these issues led us to initiate a database of reference colouring materials of various origins within northwestern Namibia. The reference collection thus established, of which our studies have shown the

possibility of discriminating the zones of origin, constitutes an essential identification tool for the questions of supply and transformation of colouring materials.

Besides, the analyses we conducted on this reference collection enabled us to develop an analytical methodology adapted to the study of virtually pure iron oxides as colouring materials by involving various analytical methods. We have thus been able to compare the analytical data obtained on these original raw materials, rarely found in prehistoric contexts, using various analytical techniques through the use of a data standardization procedure. We then applied this methodology to the analysis of various archaeological samples including fragments and residues of colouring materials collected during archaeological excavations of the Leopard Cave site (Erongo, Namibia) as well as pigments from the rock art of the same site. Our analyzes have therefore highlighted a wide variety of nature of the blocks of colouring materials found mainly from areas close to Erongo. However, some blocks seem to come from far away areas more than 200 kilometres from the site of Leopard Cave and raise the question of possible exchanges between rock art ranges in northwestern Namibia.

During our work, we were able to provide an archaeological context as well as chronological constraints to the exploitation of colouring materials and the realization of paintings at Leopard Cave. However, we have not been able to highlight the existence of a correlation between the rock art pigments of Leopard Cave and the colouring materials found in the archaeological levels of this same site. Our analyzes, however, allowed us to identify the analytical constraints that limited us on this question.

To complete our research on the origin of colouring materials and their exploitation in the northwestern region of the Erongo Massif, a new campaign to explore potential sources of colouring materials centred on this granite massif would be desirable. This approach, complemented by a study of the assemblages of colouring materials and residues associated with them on other archaeological sites in Damaraland, would establish a regional context for their exploitation and determine whether there are links between the northwestern Erongo Massif and the other rock massifs of northwestern Namibia, as these regions have experienced demographic changes with the arrival of pastoralist populations and European settlers. Thus, the site of Leopard Cave allows affirming an intensive activity of the colouring materials before the arrival of the first herders. However, pastoralists appear to have occupied the site about 1000 years ago, leaving remains of sheep in the upper layers of the site. This occupation left no sign of colouring materials transformation at Leopard Cave. The site seems to have changed function with the arrival of new populations. The presence in southern Africa of paintings attributed to populations of pastoralists, agro-pastoralists and creolized populations raises questions about possible links between these cultures and rock representations in the Erongo, a nucleus of resistance to German colonization for the Herero populations. In

the long term, these studies would make it possible to study changes in the pigments of rock art and colouring materials, their use and the exchange networks in which they are involved in response to changes and demographic pressures. Have the territorial changes implied by the arrival of new populations in southern Africa influenced the choice of colouring materials used by local populations?

Table des figures

I.1	Les grands ensembles rupestres de l’Afrique australe	2
I.2	Exemples de peintures et gravures rupestres attribuées à des cultures différentes	6
I.3	Les ensembles rupestres du nord-ouest de la Namibie	9
I.4	Localisation des sites des monts Erongo mentionnés dans le texte.	12
I.5	Chronologie des phases d’occupations des différents massifs	14
II.1	Structure des oxydes de fer principaux	27
II.2	Chaîne évolutive et de cycles de vie des matières colorantes	35
II.3	Géologie de la Namibie.	38
II.4	Évolution tectonique de la ceinture orogénique Damara en Namibie central	39
II.5	Synthèse des transformations thermiques des oxydes de fer	41
II.6	Diversité des gisements de matières colorantes ferrugineuses	43
II.7	Exemple de divergences intra et inter équipement de XRF portables	53
II.8	Témoins des transformation des matières colorantes	54
II.9	Transformations mécaniques des matières colorantes.	57
II.10	Vestiges retrouvés dans les couches archéologiques témoins d’art mobilier et rupestre	63
II.11	Synthèse de la chaîne évolutive des matières colorantes	69
III.1	Relevé infographié de la figure de la girafe effacée de Leopard Cave.	71
III.2	Emplacement géographique des sites ornés du nord-ouest de l’Erongo étudiés et illustrations des peintures rupestres	76
III.3	L’abri de Leopard Cave	77
III.4	Plan et profils transversal et longitudinal du site de Leopard Cave avec localisation des zones fouillées et des peintures rouges de l’abri, modifié d’après D. Pleurdeau.	77
III.5	Coupe de la séquence stratigraphique de l’intérieur de l’abri de Leopard Cave	79
III.6	Exemples de tessons de céramique retrouvés à Leopard Cave	81

III.7	Restes humains retrouvés à l'intérieur de l'abri	82
III.8	Exemples de macro-outils retrouvés à Leopard Cave.	83
III.9	Peinture de la paroi nord de Leopard Cave	83
III.10	Peintures de la paroi est au fond de l'abri de Leopard Cave	85
III.11	Peinture et traces de pigments sur la paroi Est à l'avant de l'abri	86
III.12	Localisation du Damaraland et distribution des complexes ignés du Crétacé au sein du Damaraland.	87
III.13	Prospection géologique par image satellite des zones de teinte rouge . . .	88
III.14	Prospection géologique par image satellite des zones de teinte noire. . . .	89
III.15	Répartition géographique des localités identifiées au cours de la prospection	90
III.16	Répartition géographique des localités namibiennes d'où provient le matériel étudié au cours de nos recherches	91
III.17	Exemples de deux obstacles majeurs rencontrés lors de la prospection géologique au niveau du massif du Brandberg	95
III.18	Diversité des matières colorantes et résidus étudiés dans notre travail et leur lien avec les grandes étapes des chaînes opératoires	98
III.19	Illustration des différentes teintes observées pour les blocs de matières colorantes de Namibie	101
III.20	Exemples de l'homogénéité des matrices des matières colorantes de Namibie.	101
III.21	Exemples des différentes macro-structures identifiées au cours de l'inventaire initial des matières colorantes de Namibie	102
III.22	Illustration de l'échelle employée pour qualifier la porosité des matières colorantes de Namibie	102
III.23	Illustration de l'échelle employée pour qualifier la granulométrie des matières colorantes de Namibie.	102
III.24	Principe général ayant mené à la mise en place de la stratégie analytique au cours de ce travail de thèse.	115
III.25	Synthèse de la stratégie analytique mise en place dans notre étude.	118
IV.1	Mesure du spectre d'émission du tube Rh de l'ELIO	123
IV.2	Configuration analytique de la pXRF	124
IV.3	Courbes de comparaison entre les teneurs calculées (pXRF) et les teneurs attendues pour les 23 standards	126
IV.4	Courbes de comparaison entre les teneurs calculées (pXRF) et les teneurs attendues pour les 23 standards	127
IV.5	Courbes de comparaison entre les teneurs calculées (pXRF) et les teneurs attendues pour les 23 standards	129

IV.6	Courbes de comparaison entre teneurs calculées (pXRF) et teneurs attendues pour les 21 matériaux de référence	134
IV.7	Évolution du facteur de correction en fonction de l'énergie caractéristique des raies K des éléments quantifiés par pXRF.	135
IV.8	Procédure analytique pour l'obtention de données quantitatives à partir des spectres pXRF	136
IV.9	Courbes de comparaison entre les teneurs mesurées par ICP-OES et les teneurs mesurées par ICP-MS.	141
IV.10	Comparaison des teneurs mesurées par PIXE, pXRF et ICP	143
IV.11	Influence des traitements des données sur le potentiel discriminant de analyse discriminante linéaire	146
IV.12	Analyse discriminante linéaire des logarithmes des teneurs élémentaires brutes- Plan (DS1,DS2)	147
IV.13	Analyse discriminante linéaire des logarithmes des teneurs élémentaires brutes	148
IV.14	Histogramme des variances des différents éléments quantifiés par les trois méthodes analytiques pour les trois zones orogènes.	149
IV.15	Analyse discriminante linéaire des logarithmes des teneurs élémentaires normées et centrées par analyse élémentaire	150
IV.16	Projection des individus des analyses discriminantes linéaires des logarithmes des teneurs élémentaires normées et centrées par analyse élémentaire	151
IV.17	Analyses discriminantes linéaires des logarithmes des teneurs élémentaires avant et après standardisation	152
V.1	Localisation des différentes zones orogènes de Namibie échantillonnées .	156
V.2	Pétrographie d'un échantillon massif à exsolutions et treillage (G2017-247)	158
V.3	Pétrographie d'un échantillon massif à exsolutions seules (G2017-258) . .	160
V.4	Pétrographie d'un échantillon massif à figure d'altération « <i>boxwork</i> » (G2017-236)	161
V.5	Pétrographie d'un échantillon massif « bourgeonnant » (G2017-348)	162
V.6	Pétrographie d'un échantillon massif macro-poreux (G2017-107).	163
V.7	Pétrographie d'un échantillon de grès lâche (G2017-307)	164
V.8	Pétrographie d'un échantillon de type grès altéritique (G2017-165).	165
V.9	Pétrographie d'un échantillon de type brèche (G2017-019)	166
V.10	Pétrographie type des marnes (G2016-001)	167
V.11	Diffractogrammes de poudres de quatre échantillons de minéralogies différentes	172

V.12	Identification d'inclusions de monazite.	173
V.13	Identification d'inclusions de barytine	174
V.14	Identification d'inclusions de spahrérite	175
V.15	Localisation des cinq zones considérées au cours des analyses XRF	177
V.16	Projection des résultats des analyses discriminantes linéaires des teneurs élémentaires mesurées par XRF pour les cinq zones orogènes (OML, KZ, nCZ, SKZ-Brandberg, NZ)	178
V.17	Classifications hiérarchiques des données projetées par ADL des données XRF	179
V.18	Discrimination des trois zones orogènes NZ, KZ et OML à l'aide des données pXRF.	180
V.19	Discrimination des six zones orogènes analysées par ICP à l'aide du jeu de variables A	182
V.20	Discrimination des six zones orogènes analysées par ICP à l'aide du jeu de variables B	184
V.21	Variabilités inter- et intra-zones des teneurs en poids d'oxyde (en %) des éléments majeurs	187
V.22	Variabilités inter et intra zones des teneurs élémentaires (en ppm) des éléments traces	188
V.23	Profil des terres rares normalisées aux chondrites pour les échantillons de la zone nCZ	190
V.24	Profil des terres rares pour les échantillons de la zone OML normalisées vis-à-vis des chondrites et comparaison des profils moyens de chaque site de la zone OML	191
V.25	Discrimination des trois zones orogènes analysées par PIXE.	195
V.26	Projection en analyse des composantes principales des individus sur le plan (PC1) et (PC2) des données PIXE.	197
VI.1	Distribution du nombre de fragments de matières colorantes de Leopard Cave en fonction de leur longueur maximale	203
VI.2	Distribution en masse de l'ensemble du corpus de matières colorantes de Leopard Cave étudiées	205
VI.3	Distribution des blocs et fragments de matières colorantes de Leopard Cave par grands groupes de teintes observées à leur surface.. . . .	206
VI.4	Aspect macroscopique de quelques fragments de matières colorantes de type oxydes de fer à faible aimantation de Leopard Cave	207
VI.5	Aspect macroscopique de quelques fragments de matières colorantes de type oxydes de fer à forte aimantation de Leopard Cave.	208

VI.6	Aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de type roches ferrugineuses rubanées de Leopard Cave	209
VI.7	Aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de type argilites de Leopard Cav	210
VI.8	Aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de type grès de Leopard Cave.	211
VI.9	Aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de type conglomérats terreux de Leopard Cave.	211
VI.10	Exemple d'aspect macroscopique des fragments de matières colorantes de Leopard Cave non affectés à un groupe.. . . .	212
VI.11	Proportions en nombre des différents groupes de matières colorantes de Leopard Cave.	213
VI.12	Proportions en masse des différents groupes de matières colorantes de Leopard Cave.	214
VI.13	Pourcentage volumique des différents groupes de matières colorantes de Leopard Cave.	214
VI.14	Stigmates des transformations mécaniques des matières colorantes de Leopard Cave.	216
VI.15	Diffractogrammes d'oxydes de fer à aimantation de Leopard Cave	218
VI.16	Observations du granite de Leopard Cave, granite du membre KgEGg	219
VI.17	Observations MEB d'efflorescences de barytine.	220
VI.18	Analyse en composantes principales des données semi-quantitatives XRF obtenues sur les oxydes de fer de Leopard Cave.	222
VI.19	Analyse en composantes principales des données élémentaires acquises en PIXE et ICP sur les échantillons géologiques et les sept blocs archéologiques analysés par les deux méthodes.	223
VI.20	Synthèse des provenances des matières colorantes de Leopard Cave	226
VI.21	Association <i>in situ</i> d'une meule, et d'un pilon à résidus rouges avec un fragment de matière colorante découverts à Leopard Cave en 2015.	227
VI.22	Illustrations des meules de Leopard Cave présentant des résidus rouges à leur surface et des stigmates d'aménagement de la meule T-LC-02	229
VI.23	Analyses des teneurs élémentaires mesurées par PIXE des résidus rouges de la meule T-LC-02.	230
VI.24	Analyses des teneurs élémentaires mesurées par PIXE des résidus rouges de la meule T-LC-03.	231
VI.25	Illustrations des pilons de Leopard Cave présentant des résidus rouges à leur surface et de leurs stigmates d'usages.. . . .	233

VI.26	Exemples des éléments de parures de Leopard Cave portant des traces de résidus rouges à leur surface : perles en coquille d'oeuf d'autruche et pendentifs en os.	235
VI.27	Clichés MEB en électrons rétro-diffusés de résidus retrouvés sur les perles de Leopard Cave.	236
VI.28	Analyses PIXE des résidus de matières colorantes retrouvés sur les perles de Leopard Cave.	238
VI.29	Clichés MEB en électrons rétro-diffusés de résidus retrouvés sur les pendentifs de Leopard Cave	239
VI.30	Distribution stratigraphique du matériel archéologique de Leopard Cave .	242
VI.31	Distribution spatiale des industries lithiques et des matières colorantes de Leopard Cave.	243
VI.32	Comparaison des ratios au fer en bismuth, tungstène et arsenic des vestiges archéologiques de Leopard Cave.	245
VII.1	Relevé infographié du panneau des éléphants d'Elephant Wall.	249
VII.2	Localisation des sites ornés étudiés par pXRF	257
VII.3	Spectromètre de fluorescence par rayons X employé pour les analyses pXRF.	258
VII.4	Les altérations des peintures rupestres	261
VII.5	Diagramme ternaire des analyses pXRF réalisées sur le granite.	264
VII.6	Analyses pXRF des peintures noires	267
VII.7	Analyse pXRF des peintures blanches	269
VII.8	Diagramme ternaire des analyses réalisées sur le granite, les altérations et peintures rouges	271
VII.9	Analyse des traces rouges retrouvées sur la paroi Est de Leopard Cave . . .	273
VII.10	Analyses pXRF des couches picturales de Fackelträger.	275
VII.11	Analyses du micro-prélèvement 2014-N-09-LC issu d'une frange blanche de la bande d'altération verticale à Leopard Cave.	283
VII.12	Analyses infrarouge ATR du prélèvement 2015-N-10-LC de dépôt organique sur la paroi de Leopard Cave imputable à des insectes.	285
VII.13	Analyses de prélèvement micro-stratigraphique de peinture rouge recouverte par la bande d'altération verticale à Leopard Cave.	286
VII.14	Analyses des pigments précédemment enfouis	288
VII.15	Étapes de la chaîne évolutive de la paroi et du cycle de vie des peintures .	289
VII.16	Cycle de mesure pour les analyses LA-ICP-MS	293
VII.17	Impacts des analyses LA-ICPMS	295
VII.18	Évolution du signal élémentaire obtenu en LA-ICP-MS en fonction du temps dans le cas d'une couche épaisse	297

VII.19	Évolution du signal élémentaire obtenu en LA-ICP-MS en fonction du temps dans le cas d'une couche mince	298
VII.20	Effet de l'extrapolation sur la quantification élémentaire	299
VII.21	Effet de la normalisation par un standard interne.	300
VIII.1	Relevé infographié du panneau des abeilles (<i>Beeswarm panel</i>) sur la ferme d'Omandumba-Ouest.	305
IX.1	Évolution du coefficient d'atténuation linéaire μ en fonction de l'énergie des rayons X pour quatre éléments différents, calculée d'après Chantler et al. (2005)	376
IX.2	Évolution de l'épaisseur d'atténuation en fonction de l'énergie des rayons X pour quatre éléments différents, calculée d'après Chantler et al. (2005) .	377
IX.3	Processus de fluorescence par rayons X.	378
IX.4	Spectre de fluorescence par rayons X	379
IX.5	Nomenclature des transitions électroniques impliquées dans la fluorescence X	380
IX.6	Fiche de prélèvement sur un gisement géologique, rempli pour tous les gisements prospectés aussi bien riches que vides de matières colorantes..	382
IX.7	Fiche échantillon remplie lors de tout prélèvement : matière colorante géologique ou micro-prélèvements sur site orné..	384
IX.8	Illustration des échantillons géologiques servant à définir les familles pétrographiques	385
IX.9	Photos prises lors de l'expérimentation réalisée sur la fragmentation de matière colorante massive à exsolutions seules, en collaboration avec M. Lebon et A. Nankela.	386
IX.10	Illustration de l'expérimentation de chauffe de blocs d'oxyde de fer	387

Liste des tableaux

I.1	Liste des sites ornés dont les assemblages contiennent des traces d'exploitation de matières colorantes dans l'Erongo avant 2007	16
II.1	Propriétés des cinq oxydes et oxyhydroxydes de fer	26
II.2	Liste de facteurs techniques pouvant influencer la collecte de matière première	47
II.3	Liste de facteurs culturels pouvant influencer la collecte de matière première.	48
III.1	Inventaire des figures sur les différents sites ornés étudiés du nord-ouest de l'Erongo	73
III.2	Liste descriptive des sites ornés étudiés du nord-ouest de l'Erongo	74
III.2	Description des couches composant la séquence stratigraphique de Leopard Cave..	79
III.3	Âges radiocarbones obtenus sur les échantillons de Leopard Cave.	80
III.4	Liste des localités incorporées à notre étude reliées aux différents massifs d'art rupestre et zones orogènes de Namibie occidentale	92
III.5	Synthèse des caractéristiques analytiques associées aux différentes catégories de matières colorantes étudiées	97
III.6	Liste des codes utilisés pour les numéros d'inventaire	99
III.7	Tableau des critères retenus pour décrire les matières premières lors des premières observations	103
IV.1	Liste des standards employés pour étalonner la pXRF	125
IV.2	Ensemble des limites de détection (LD), des limites de quantification (LQ) et gamme d'étalonnage déterminées à l'aides des courbes d'étalonnage de chaque élément.	131
IV.3	Standards et matériaux de référence employés pour calibrer la XRF	133
IV.4	Validation des coefficients de correction	136
IV.5	Évaluation de la justesse et de la fidélité des teneurs calculées en fonction de la méthode de normalisation	137
IV.6	Justesse et fidélité des mesures et de la quantification utilisée	138

IV.7	Ensemble des éléments quantifiés par les différentes analyses.	140
V.1	Critères macroscopiques employés pour définir les groupes de matières colorantes géologiques de notre corpus.	157
V.2	Comparaison des groupes et sous-familles pétrographiques de matières colorantes définis par des critères macroscopiques.	168
V.3	Synthèse par localité du nombre d'échantillons identifiés dans chaque famille et sous-famille définie lors des observations pétrographiques. . . .	169
V.4	Synthèse par localité du nombre d'échantillons analysés, des phases détectées et leur abondance relative mesurées par DRX sur poudre	171
V.5	Synthèse de la validation croisée sur les données de l'ADL et pourcentage de mauvaise attribution par zones et grandes régions géographiques. . . .	185
V.6	Liste des localités échantillonnées et incorporées à notre étude de la zone de l'alignement d'Omaruru avec indication du nombre de profils de terres rares identifiés	192
V.7	Synthèse de la validation croisée sur les données de l'ADL et pourcentage de mauvaise attribution par zones pour les données PIXE.	196
V.8	Score d'attribution des échantillons analysés par PIXE aux différentes zones orogènes analysées par ICP	198
VI.1	Indices employés pour diagnostiquer la présence de maghémite.	217
VI.2	Comparaison des scores de probabilité de provenance des échantillons archéologiques de Leopard Cave analysés par PIXE et ICP.	224
VI.3	Synthèse des hypothèses de provenance des blocs archéologiques de Leopard Cave étudiés.	225
VII.1	Liste des sites ornés étudiés par pXRF.	255
VII.2	Liste des analyses effectuées sur les analyses des peintures rupestres . . .	260
VII.3	Synthèse des analyses réalisées sur les couches picturales	266
VII.5	Comparaison des données élémentaires obtenues par LA-ICP-MS et des données élémentaires obtenues par ICP-MS en solution liquide, erreurs 100 fois inférieures aux teneurs mesurées pour l'ensemble des éléments. .	301
IX.1	Synthèse de l'expérimentation exploratoire de réduction en poudre de matières colorantes réalisées.	386

Bibliographie

- ACEVEDO, A. et FRANCO, N. V. (2012). Aplicación de DStretch-ImageJ a imágenes digitales del arte rupestre de Patagonia (Argentina). *Comechingonia Virtual*, 6(2):152–175.
- AGNEW, N., DEACON, J., HALL, N. K., LITTLE, T., SULLIVAN, S. et TAÇON, P. S. C. (2015). *Rock art : a cultural treasure at risk*. Getty Conservation Institute.
- AITCHISON, J. (1982). The statistical analysis of compositional data. *Journal of the Royal Statistical Society : Series B (Methodological)*, 44(2):139–160.
- ALLARD, M., DRIEUX, M., JARRY, M., POMIÈS, M. et RODIÈRE, J. (1997). Perles en bois de renne du niveau 18 des Peyrugues, Orniac (Lot) : hypothèse sur l'origine du Protomagdalénien. *Paléo*, 9:355 – 369.
- ANDRIEUX, C. (1963). *Rapport de la Commission d'Etudes scientifiques pour la Sauvegarde de la grotte préhistorique de Lascaux*, chapitre Climatologie souterraine de la grotte de Lascaux. Expériences réalisées sur les colorants minéraux avec des liants organiques et aqueux. Etude sommaire des parois des voûtes et du sol de Lascaux. Etude pétrographique sommaire de la roche de la grotte de Lascaux.
- APPOLONI, C., LOPES, F., MELQUIADES, F. et PARELLADA, C. (2009). In situ pigments study of rock art at Jaguariaiva 1 archaeological site (Parana, Brazil) by portable energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *FUMDHAMentos*, 9:55–562.
- ARIAS, P., LAVAL, E., MENU, M., SAINZ, G. et ONTANON, R. (2011). Les colorants dans l'art pariétal et mobilier paléolithique de La Garma (Cantabrie, Espagne). *L'Anthropologie*, 115(3-4):425–445.
- AROCENA, J., HALL, K. et MEIKLEJOHN, I. (2008). Minerals Provide Tints and Possible Binder/Extender in Pigments in San Rock Paintings (South Africa). *Geoarchaeology : an international journal*, 23(2):293–304.
- AUBERT, M., O'CONNOR, S., MCCULLOCH, M., MORTIMER, G., WATCHMAN, A. et RICHER-LAFLÈCHE, M. (2007). Uranium-series dating rock art in East Timor. *J. Archaeolog. Sci.*, 34(6):991–996.

- AUBERT, M., SETIAWAN, P., OKTAVIANA, A., BRUMM, A., SULISTYARTO, P., SAPTOMO, E., ISTIAWAN, B., MARIFAT, T., WAHYUONO, V., and J.-X. ZHAO, F. A., HUNTLEY, J., TAÇON, P. S. C., HOWARD, D. et BRAND, H. (2018). Palaeolithic cave art in Borneo. *Nature*, 554:254–257.
- AUDOUIN-ROUZEAU, F. et PLISSON, H. (1982). Les ocres et leurs témoins au Paléolithique en France : enquête et expériences sur leur validité archéologique. *Cahiers du Centre de Recherches Préhistoriques*, 8:33–80.
- AVERY, G., CRUZ-URIBE, K., GOLDBERG, P., GRINE, F. E., KLEIN, R. G., LENARDI, M. J., MAREAN, C. W., RINK, W. J., SCHWARCZ, H. P., THACKERAY, A. I. *et al.* (1997). The 1992–1993 excavations at the Die Kelders Middle and Later Stone Age cave site, South Africa. *Journal of field archaeology*, 24(3):263–291.
- BADENHORST, F. (1986). n Voorlopige petrografiese studie van die granitiese gesteentes van Gebied 2115B in die noordelike Sentrale Sone van die Damara-orogeen. *Communications of the Geological Survey of SWA/Namibia*, 2:13–26.
- BAFFIER, D., GIRARD, M., MENU, M. et VIGNAUD, C. (1999). La couleur à la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne). *Anthropology*, 103:1–21.
- BARHAM, L. S. (2002). Systematic Pigment Use in the Middle Pleistocene of South-Central Africa. *Current Anthropology*, 43(1):181–190.
- BAXTER, M., BEARDAH, C. et WESTWOOD, S. (2000). Sample size and related issues in the analysis of lead isotope data. *J. Archaeolog. Sci.*, 27:973–980.
- BAXTER, M., BEARDAH, C. et WRIGHT, R. (1997). Some Archaeological Applications of Kernel Density Estimates. *J. Archaeolog. Sci.*, 24(4):347–354.
- BAXTER, M., COOL, H. et JACKSON, C. (2006). Comparing glass compositional analyses. *Archaeometry*, 48(3):399–414.
- BAXTER, M. J. (2001). Statistical Modelling of Artefact Compositional Data. *Archaeometry*, 43(1):131–147.
- BAXTER, M. J. (2008). Mathematics, statistics and archaeometry : the past 50 years or so. *Archaeometry*, 50(6):968–982.
- BAXTER, M. J., BEARDAH, C. C., COOL, H. E. M. et JACKSON, C. M. (2005). Compositional Data Analysis of Some Alkaline Glasses. *Math. Geol.*, 37(2):183–196.
- BAXTER, M. J. et JACKSON, C. M. (2001). Variable selection in artefact compositional studies. *Archaeometry*, 43(2):253–268.

- BEARDAH, C., BAXTER, M., COOL, H. et JACKSON, C. (2003). Compositional data analysis of archaeological glass : problems and possible solutions. pages 279–300.
- BEAUMONT, P. et BOSHIER, A. (1974). Report on test excavations in a prehistoric pigment mine near Postmasburg, Northern Cape. *S. Afr. Archaeol. Bull.*, 29:41–59.
- BEAUMONT, P., THACKERAY, F. et THACKERAY, A. (1981). An ochre mine near Potmasburg. *S. Afr. Archaeol. Soc. Newsl.*, 4(1):1–2.
- BECK, L., LEBON, M., LAHLIL, S., GRÉGOIRE, S., ODIN, G., ROUSSELIÈRE, H., CASTAING, J., DURAN, A., VIGNAUD, C., REICHE, I., LAMBERT, E., SALOMON, H., GENTY, D., CHIOTTI, L., NESPOULET, R., LASSARD, F. et MENU, M. (2014a). Analyse non destructive des pigments préhistoriques : de la grotte au laboratoire. *In Actes du colloque « Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique and MADAPCA - Paris, 16-18 novembre.*
- BECK, L., LEBON, M., PICHON, L., MENU, M., CHIOTTI, L., NESPOULET, R. et PAILLET, P. (2011). PIXE characterisation of prehistoric pigments from Abri Pataud (Dordogne, France). *X-Ray Spectrometry*, 40(3):219–223.
- BECK, L., ROUSSELIÈRE, H., CASTAING, J., DURAN, A., LEBON, M., LAHLIL, S. et PLASSARD, F. (2012a). Analyse in situ des dessins préhistoriques and de la grotte de Rouffignac par fluorescence X et diffraction X portable. *ArcheoSciences*, 36:139–151.
- BECK, L., ROUSSELIÈRE, H., CASTAING, J., DURAN, A., LEBON, M., MOIGNARD, B. et PLASSARD, F. (2014b). 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., SALOMON, H., LAHLIL, S., LEBON, M., ODIN, G., COQUINOT, Y. et PICHON, L. (2012b). Non-destructive provenance differentiation of prehistoric pigments by external PIXE. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 273:173–177.
- BEDFORD, C., ROBINSON, D., STURT, F. et BERNARD, J. (2014). Making paintings in south central California : a qualitative methodology for differentiating between in situ red rock art pigments using portable XRF. *SCA proceedings*, 28:286–296.
- BEDFORD, C., ROBINSON, D. W. et GANDY, D. (2018). Emigdiano Blues : The California Indigenous Pigment Palette and an In Situ Analysis of an Exotic Colour. *Open Archaeology*, 4(1):152–172.
- BEDNARIK, R. (2002). The Dating of Rock Art : a Critique. *J. Archaeolog. Sci.*, 29:1213–1233.
- BEUKES, N. (1973). Precambrian Iron-Formations of Southern Africa. *Econ. Geol.*, 68:960–1004.

- BEUKES, N., GUTZMER, J. et MUKHOPADHYAY, J. (2003). The geology and genesis of high-grade hematite iron ore deposits. *Applied Earth Science*, 112(1):18–25.
- BEYRIES, S. et WALTER, P. (1996). Raclours et colorants à Combe-Grenal. Le problème de la retouche Quina. *Quaternaria Nova*, 6:167–185.
- BILLARD, C., SAVARY, X., BOSQUET, D., JADIN, I., HAMON, C., Éric GOEMAERE, DREESEN, R., DUPRET, L. et QUERR, G. (2016). Différenciation des hématites oolithiques à partir d'observations macroscopiques non destructives : essais de comparaison des matériaux ordoviciens normands et dévoniens belges. *Anthropologica et Praehistorica*, 125/2014:193–202.
- BLEEK, W. (1875). *A brief account of Buschman Folk-lore and other texts*. Saul Salomon and co.
- BLEEK, W. et LLOYD, L. (1911). *Specimens of Bushman Folklore*. George Allen, London.
- BLÜMEL, W., EMMERMANN, R. et HUSER, K. (1979). Der Erongo—Geowissenschaftliche Beschreibung und deutung eines sudwestafrikanischen vulkankomplexes. *Verlag SWA Wissenschaft Gesell, Windhoek, Namibia*.
- BLOT, A. (2002a). Méthodologie de la prospection minière en milieu latéritique et diversification des ressources - Programme 1998-2002. Cours.
- BLOT, A. (2002b). Signification des ferruginisations des formations néoprotozoïques du nord-burkina faso (afrique de l'ouest). *Comptes Rendus Geoscience*, 334(12):909–915.
- BLOT, A. (2004). Caractérisation des chapeaux de fer en milieu latéritique cuirassé. *Comptes Rendus Geoscience*, 336(16):1473–1480.
- BLOT, A., LEPRUN, J.-C. et PION, J.-C. (1976). Originalité de l'altération et du cuirassement des dykes basiques dans le massif de granite de saraya (sénégal oriental). *Bull. Soc. Geol. Fr*, 7:45–49.
- BONJEAN, D., VANBRABANT, Y., ABRAMS, G., PIRSON, S., BURLET, C., MODICA, K. D., OTTE, M., AUWERA, J. V., GOLITKO, M., MCMILLAN, R. et GOEMAERE, E. (2015). A new Cambrian black pigment used during the late Middle Palaeolithic discovered at Scladina Cave (Andenne, Belgium). *Journal of Archaeological Science*, 55:253–265.
- BONNEAU, A. (2016). *Geochemical characterization and direct dating of rock art using radiocarbon and optically stimulated luminescence : the case study of southern Africa and the canadian shield*. Thèse de doctorat, Université du Québec.
- BONNEAU, A., BROCK, F., HIGHAM, T., PEARCE, D. et POLLARD, A. (2011). An improved pre-treatment protocol for radiocarbon dating black pigments in San rock art. *Radiocarbon*, 53(3):419–428.

- BONNEAU, A., PEARCE, D. et HIGHAM, T. (2014). Establishing a chronology of San rock art using paint characterization and radiocarbon dating. *In L'Art Rupestre d'Afrique*, pages 245–251.
- BONNEAU, A., PEARCE, D., MITCHELL, P., STAFF, R., ARTHUR, C., MALLEN, L., BROCK, F. et HIGHAM, T. (2017). The earliest directly dated rock paintings from southern Africa : new AMS radiocarbon dates. *Antiquity*, 91(356):322–333.
- BONNEAU, A., PEARCE, D. et POLLARD, A. (2012). A multi-technique characterization and provenance study of the pigments used in San rock art, South Africa. *J. Archaeolog. Sci.*, 39(2):287–294.
- BORDES, F. (1952). Sur l'usage probable de la peinture corporelle dans certaines tribus moustériennes. *Bulletin de la Société préhistorique française*, pages 169–171.
- BOUSMAN, C. B. (2005). Coping with risk : Later stone age technological strategies at Blydefontein Rock Shelter, South Africa. *Journal of Anthropological Archaeology*, 24(3):193–226.
- BOUZOUGGAR, A., BARTON, N., VANHAEREN, M., D'ERRICO, F., COLLCUTT, S., HIGHAM, T., HODGE, E., PARFITT, S., RHODES, E., SCHWENNINGER, J., STRINGER, C., TURNER, E., W., S., Moutmir, A. et STAMBOULI, A. (2007). 82,000-year-old shell beads from North Africa and implications for the origins of modern human behavior. *PNAS*, 104(24):9964–9969.
- BRENNER, D., KLEINERT, F., IMIELA, J. et WESTKÄMPER, E. (2017). Life cycle management of cutting tools : Comprehensive acquisition and aggregation of tool life data. *Procedia CIRP*, 61:311–316.
- BREUIL, A. H. (1952). *Quatre cents siècles d'Art Pariétal*. Max Fourmi.
- BREUIL, A. H. (1955). *The white lady of the Brandberg*. Trianon Press, Paris.
- BREUIL, A. H. (1975). *The Sphinx and White Ghost shelters and other Spitzkopje sites*. Trianon Press, Paris.
- BREUIL, A. H., BOYLE, M., SCHERZ, E. et RG, S. (1960). *Anibib & Omandumba and other Erongo sites*. Calouste Gulbenkian Foundation.
- BREUNIG, P. (1985). Archaeological research in the upper Brandberg/Namibia. *Nyame Akuma*, 27:26–27.
- BREUNIG, P. (2003). *Der Brandberg. Untersuchungen zur Besiedlungsgeschichte eines Hochgebirges in Namibia*.
- BROGLIO, A. et DALMERI, G. (2005). *Pitture paleolitiche nelle Prealpi vente : grotta di Fumane e Riparo Dalmeri*. Comune di Verona.

- BRONK RAMSEY, C. (2009). Bayesian analysis of radiocarbon dates. *Radiocarbon*, 51(1):337–360.
- BRYBAERT, A., MELESSANAKI, K. et ANGLOS, D. (2006). Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Archaeological Science*, 33(8):1095–1104.
- BU, K., CIZDZIEL, J. V. et RUSS, J. (2013). The Source of Iron-Oxide Pigments Used in Pecos River Style Rock Paints. *Archaeometry*, 55(6):1088–1100.
- BURGER, R. L., LANE, K. et COOKE, C. (2016). Ecuadorian cinnabar and the pre-Hispanic trade in vermilion pigment : viable hypothesis or red herring? *Lat. Am. Antiq.*, 27:22–35.
- BURGIO, L., MELESSANAKI, K., DOULGERIDIS, M., CLARK, R. et ANGLOS, D. (2001). Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 56(6):905–913.
- CAMPBELL, J. (1815). *Travels in South Africa*. Black and Parry, London.
- CAMPBELL, J. L., HOPMAN, T. L., MAXWELL, J. A. et NEJEDLY, Z. (2000). The Guelph PIXE software package III : alternative proton database. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 170(1-2):193–204.
- CARTAILHAC, É. et BREUIL, H. (1903). Les peintures préhistoriques de la grotte d'Altamira à Santillana (Espagne). *Comptes-rendus des séances de l'année - Académie des inscriptions et belles-lettres*, 47(3):256–264.
- CASTETS, G. (2017). *Apports de l'analyse des matières colorantes et colorées dans l'étude intégrée d'un site orné. Application au site de Nawarla Gabarnmang (Terre d'Arnhem, Territoire du Nord – Australie)*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes.
- CAVALCANTE, L. C. D., FABRIS, J. D. et LAGE, M. C. S. M. (2018). Archaeometric analysis of prehistoric rupestrian paintings from the Toca do Estevo III site, Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 18:798 – 803.
- CHADEFAUX, C., VIGNAUD, C., MENU, M. et REICHE, I. (2008). Multianalytical study of pleistocene reindeer antler, discovery of antler traces in Lascaux pigments by TEM. *Archaeometry*, 50(3):516–534.
- CHALLIS, S. (2012). Creolisation on the nineteenth-century frontiers of southern Africa : a case study of the AmaTola 'Bushmen' in the Maloti-Drakensberg. *Journal of Southern African Studies*, 38(2):265–280.

- CHALLIS, S. (2016). Re-tribe and resist : the ethnogenesis of a creolised raiding band in response to colonisation. *Tribing and untribing the archive : Identity and the material record in southern KwaZulu-Natal in the late independent and colonial periods*, pages 282–299.
- CHALMIN, É. (2003). *Caractérisations des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur*. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée.
- CHALMIN, É., CASTETS, G., DELANNOY, J.-J., DAVID, B., BARKER, B., LAMB, L., SOUFI, F., PAIRIS, S., CERSOY, S., MARTINETTO, P., GENESTE, J.-M., HOERLÉ, S., RICHARDS, T. et GUNN, R. (2017a). Geochemical analysis of the painted panels at the “ Genyornis ” rock art site, Arnhem Land, Australia. *Quat. Int.*, 430:60–80.
- CHALMIN, É., FARGES, F., VIGNAUD, C., SUSINI, J., MENU, M. et BROWN, G. (2007). Discovery of Unusual and Minerals in Paleolithic and Black and Pigments from Lascaux and (France) and Ekain and (Spain). 882(1):220–222.
- CHALMIN, É., HOERLÉ, S. et REICHE, I. (2017b). Taphonomy on the Surface of the Rock Wall. In DAVID, B. et MCNIVEN, I. J., éditeurs : *The Oxford Handbook of the Archaeology and Anthropology of Rock Art*. Oxford University Press.
- CHALMIN, É. et HUNTLEY, J. (2017). Characterizing Rock Art Pigments. In DAVID, B. et MCNIVEN, I. J., éditeurs : *The Oxford Handbook of the Archaeology and Anthropology of Rock Art*. Oxford University Press.
- CHALMIN, É., MENU, M. et ALTUNA, J. (2002). Les matières picturales de la grotte d'Ekain (Pays Basque). *Munibe Antropologia-Arkeologia*, 54:35–51.
- CHALMIN, É., MENU, M., POMIÈS, M.-P., VIGNAUD, C., AUJOULAT, N. et GENESTE, J.-M. (2004a). Les blasons de Lascaux. *L'Anthropologie*, 108(5):571–592.
- CHALMIN, É., MENU, M. et VIGNAUD, C. (2003). Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic and painters. *Meas. Sci. Technol.*, 14:1500–1507.
- CHALMIN, E., VIGNAUD, C. et MENU, M. (2004b). Palaeolithic painting matter : natural or heat-treated pigment? *Appl. Phys. A*, 79(2):187–191.
- CHALMIN, É., VIGNAUD, C., SALOMON, H., FARGES, F., SUSINI, J. et MENU, M. (2006). Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure. *Appl. Phys. A*, 83(2):213–218.
- CHANTERAUD, C., CHALMIN, E., HOERLÉ, S., SALOMON, H. et MONNEY, J. (2018). Relation entre les matières colorantes issues des fouilles et des parois ornées. Méthodologie et première perspective comparative à la Grotte aux Points (Aiguèze, Gard, France). *KARSTOLOGIA*, (67).

- CHANTLER, C., OLSEN, K., DRAGOSET, R., CHANG, J., KISHORE, A., KOTOCHIGOVA, S. et ZUCKER, D. (2005). X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables (version 2.1).
- CHARALAMBOUS, A., KASSIANIDOU, V. et PAPASAVVAS, G. (2014). A compositional study of Cypriot bronzes dating to the Early Iron Age using portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF). *J. Archaeolog. Sci.*, 46:205–216.
- CHARLOT, F. et JONNARD, P. (2012). *Les interactions électron-matière*. EDP sciences.
- CHUKANOV, N. V. et CHERVONNYI, A. D. (2016). *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer International Publishing.
- CLARK, J. D. et WALTON, J. (1962). A Late Stone Age Site in the Erongo Mountains South West Africa. *In Proceedings of the Prehistoric Society*, volume 28, pages 1–16. Cambridge University Press.
- CLARKE, J. (1976). Two Aboriginal Rock Art Pigments from Western Australia : Their Properties, Use and Durability. *Studies in Conservation*, 21(3):134–142.
- CLOT, A., MENU, M. et WALTER, P. (1995). Manière de peindre les mains à Gargas. *L'Anthropologie*, 99:221–235.
- CLOTTES, J., MENU, M. et WALTER, P. (1990a). La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégeoises. *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 87:170–192.
- CLOTTES, J., MENU, M. et WALTER, P. (1990b). New light on the Niaux paintings. *Rock Art Research*, 7:21–26.
- CNUTS, D. et ROTS, V. (2017). Taphonomie et analyse des résidus sur les pièces lithiques. *TaphonomieS*, pages 187–194.
- COCCATO, A., JEHLICKA, J., MOENS, L. et VANDENABEELE, P. (2015). Raman spectroscopy for the investigation of carbon-based black pigments. *J. Raman Spectrosc.*, 46(10):1003–1015.
- CONARD, N., BREUNIG, P., GONSKA, H. et MARINETTI, G. (1988). The Feasibility of Dating Rock Paintings from Brandberg, Namibia, with ^{14}C . *J. Archaeolog. Sci.*, 15:463–466.
- COOKE, C. K. (1965). Evidence of Human Migrations from the Rock art of Southern Rhodesia. *Africa*, 35(03):263–285.
- CORNELL, R. et SCHWERTMANN, U. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH.
- CORNELL, R. et SCHWERTMANN, U. (2004). *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions , Occurrences and Uses*. Wiley-VCH.
- COULSON, D. et CAMPBELL, A. (2001). African rock art : paintings and engravings on stone.

- COURAUD, C. (1976). Etude des techniques de peintures et gravures préhistoriques. Mémoire de D.E.A., Ecole des Hautes Etudes en Sciences sociales.
- COURAUD, C. (1983). Pour une étude méthodologique des colorants préhistoriques. *Bulletin de la Société préhistorique française*, 80(4):104–110.
- COURAUD, C. (1988). Pigments utilisés en préhistoire. Provenance, préparation, mode d'utilisation. *L'anthropologie*, 82(1):17–28.
- COURTY, G. (1902). Examen chimique de deux matières colorantes trouvés dans les stations préhistoriques du Périgord. *Bulletin de la société préhistorique française*, 3:840.
- CRAIG, N., SPEAKMAN, R. J., POPELKA-FILCOFF, R. S., GLASCOCK, M. D., ROBERTSON, J. D., SHACKLEY, M. S. et ALDENDERFER, M. S. (2007). Comparison of XRF and PXRF for analysis of archaeological obsidian from southern Perú. *J. Archaeolog. Sci.*, 34(12):2012–2024.
- CREMERS, D. et RADZIEMSKI, L. (2013). *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Wiley, 2nd édition.
- CRESWELL, R. (1983). Transferts de techniques et chaînes opératoires. *Techniques et culture*, 2:143–163.
- CRIDDLE, A., KELLER, P., STANLEY, C. et INNES, J. (1990). Damaraitite, a new lead oxychloride mineral from the Kombat mine, Namibia (South West Africa). *Mineralogical Magazine*, 54(377):593–598.
- CRISTIANI, E., ŽIVALJEVIĆ, I. et BORIĆ, D. (2014). Residue analysis and ornament suspension techniques in prehistory : cyprinid pharyngeal teeth beads from Late Mesolithic burials at Vlasac (Serbia). *Journal of Archaeological Science*, 46:292 – 310.
- CUENCA-SOLANA, D., GUTIÉRREZ-ZUGASTI, I., RUIZ-REDONDO, A., GONZÁLEZ-MORALES, M., SETIÉN, J., RUIZ-MARTÍNEZ, E., PALACIO-PÉREZ, E., de las HERAS-MARTÍN, C., PRADA-FREIXEDO, A. et LASHERAS-CORRUCHAGA, J. (2016). Paintings Altamira Cave? Shell tools for ochre-processing in the Upper Palaeolithic in northern Iberia. *Journal of Archaeological Science*, 74:135–151.
- DARCHUK, L., TSYBRII, Z., WOROBIEC, A., VÁZQUEZ, C., PALACIOS, O., STEFANIAK, E., RONDONO, G. G., SIZOV, F. et GRIEKEN, R. V. (2010). Argentinean prehistoric pigments' study by combined SEM/EDX and molecular spectroscopy. *Spectrochim. Acta, Part A*, 75(5):1398–1402.
- DART, R. (1934). The discovery of a Stone Age manganese mine at Chowa, Northern Rhodesia. *Trans. R. Soc. S. Afr.*, 22:55–70.

- DART, R. et BEAUMONT, P. (1969). Evidence of iron ore mining in southern Africa in the Middle Stone Age. *Curr. Anthropology*, 10(1):127–128.
- DARVILL, T. et FERNANDES, A. P. B. (2014). Open-air rock-art preservation and conservation : A current state of affairs. In *Open-air Rock-art Conservation and Management*, pages 21–36. Routledge.
- DAVID, B., CLAYTON, E. et WATCHMAN, A. (1993). Initial results of PIXE analysis on northern Australian ochres. *Australian Archaeology*, 36(1):50–57.
- DAVID, B., GENESTE, J.-M., WHEAR, R. L., DELANNOY, J.-J., KATHERINE, M., GUNN, R., CLARKSON, C., PLISSON, H., LEE, P., PETCHEY, F. *et al.* (2011). Nawarla gabarnmang, a 45,180±910 cal BP site in jawoyn country, southwest arnhem land plateau. *Australian Archaeology*, 73(1):73–77.
- DAYET, L. (2012). *Matériaux, transformations et fonctions de l'ocre au Middle Stone Age*. Thèse de doctorat, Université Michel de Montaigne Bordeaux 3.
- DAYET, L., BOURDONNEC, F.-X. L., DANIEL, F., PORRAZ, G. et TEXIER, P.-J. (2015). Ochre Provenance and Procurement Strategies During The Middle Stone Age at Diepkloof Rock Shelter, South Africa. *Archaeometry*, 58(5):807–829.
- DAYET, L., ERASMUS, R., VAL, A., FEYFANT, L. et PORRAZ, G. (2017). Beads, pigments and early Holocene ornamental traditions at Bushman Rock Shelter, South Africa. *J. Archaeolog. Sci. : Rep.*, 13:635–651.
- de BALBÍN BEHRMANN, R. et GONZALEZ, J. J. A. (2009). Les colorants de l'art paléolithique dans les grottes et en plein air. *L'Anthropologie*, 113:559–601.
- de SANOIT, J., CHAMBELLAN, D. et PLASSARD, F. (2005). Caractérisation in situ du pigment noir de quelques oeuvres pariétales de la Grotte de Rouffignac à l'aide d'un système portable d'analyse par fluorescence X (XRF). *ArcheoSciences*, 29:61–68.
- DEACON, H. J. et DEACON, J. (1999). *Human beginnings in South Africa : uncovering the secrets of the Stone Age*. New Africa Books.
- DEBRAND-PASSARD, S. (1984). *Synthèse géologique du Sud-Est de la France*, volume 125. Editions du Bureau de recherches géologiques et minières, Service géologique .
- DEINO, A. et MCBRETTY, S. (2002). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the Kapthurin Formation, Baringo, Kenya. *Journal of Human Evolution*, 42:185–210.
- DELLA CASA, P. (2005). Lithic resources in the early prehistory of the alps. *Archaeometry*, 47(2):221–234.

- DELVIGNE, J. E. et MARTIN, R. F. (1998). Atlas of micromorphology of mineral alteration and weathering.
- DELVIGNE, V. (2016). *Géoressources et expressions technoculturelles dans le sud du Massif central au Paléolithique supérieur : des déterminismes et des choix*. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat dirigée par Raynal, Jean-Paul et Langlais, Mathieu Préhistoire Bordeaux 2016.
- DEMANGE, M. A. (2012). *Mineralogy for Petrologists : Optics, Chemistry and Occurrences of Rock-Forming Minerals*. CRC Press.
- DENAYER, J. (2016). Iron ores of southern Belgium : much more than hematite. *C. BILLARD et al*, pages 7–8.
- DENBOW, J. (1990). Congo to Kalahari : data and hypotheses about the political economy of the western stream of the Early Iron Age. *African Archaeological Review*, 8(1):139–175.
- DENNINGER, E. (1971). The use of paper chromatography to determine the age of albuminous binders and its application to rock paintings. *South African Journal of Science*, 2:80–84.
- D'ERRICO, F. (2008). Le rouge et le noir : implications of early pigment use in Africa, the Near East and Europe for the origin of cultural modernity. *Goodwin Series*, 10:168–174.
- D'ERRICO, F., HENSILWOOD, C., VANHAEREN, M. et van NIEKERK, K. (2005). Nassarius kraussianus shell beads from Blombos Cave : evidence for symbolic behaviour in the Middle Stone Age. *Journal of Human Evolution*, 48(1):3–24.
- D'ERRICO, F., MORENO, R. G. et RIFKIN, R. F. (2012). Technological, elemental and colorimetric analysis of an engraved ochre fragment from the Middle Stone Age levels of Klasies River Cave 1, South Africa. *J. Archaeolog. Sci.*, 39(4):942–952.
- D'ERRICO, F., SALOMON, H., VIGNAUD, C. et STRINGER, C. (2010). Pigments from the Middle Palaeolithic levels of Es-Skhul (Mount Carmel, Israel). *J. Archaeolog. Sci.*, 37(12):3099–3110.
- DILL, H., BERNER, Z., KAUFHOLT, S., WEBER, B. et METZ, U. (2013). Facies-related baryte mineralization bearing Cu–Zn sulfides in Miocene estuarine deposits of the upper Rhein Graben (Wetterau, Central Germany). *Sedimentary Geology*, 296:55 – 71.
- DISSER, A. (2015). *Production et circulation du fer en Lorraine (VIe s. av J.-C. - XVe s. ap. J.-C.)*. Thèse de doctorat, Archéologie et Préhistoire, Université de Belfort-Montbéliard.
- DISSER, A., DILLMANN, P., BOURGAIN, C., L'HÉRITIER, M., VEGA, E., BAUVAIS, S. et LEROY, M. (2014). Iron reinforcements in Beauvais and Metz Cathedrals : from bloomery or finery?

- The use of logistic regression for differentiating smelting processes. *J. Archaeolog. Sci.*, 42:315–333.
- dos SANTOS, L. M., de OLIVEIRA, F. M., FILHO, B. B. E., de MOURA FONTES, L., LAGE, M. C. S. M., da SILVA, H. K. S. B., CAVALCANTE, L. C. D. et FABRIS, J. D. (2018). Chemical and mineralogical characteristics of the pigments of archaeological rupestrian paintings from the Salão dos Índios site, in Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 18:792 – 797.
- DOWNING, K. N. et COWARD, M. (1981). The Okahandja Lineament and its significance for Damaran tectonics in Namibia. *Geologische Rundschau*, 70(3):972–1000.
- DOWSON, T. (1994). Reading art, writing history : rock art and social changes in southern Africa. *World archaeology*, 25(3):332–345.
- DUMOULIN, J., MAURAN, G., CAFFY, I., DELQUÉ-KOLIČ, E., MOREAU, C., BECK, L. et LEBON, M. (2019). Développement d'une méthode d'extraction et de datation des oxalates au LMC14. Premiers résultats sur les sites ornés de Namibie.
- DUNN, P. (1991). Rare minerals of the Kombat mine, Namibia. *Mineralogical Record*, 22(6): 421–424.
- DUPPONT, D. et STEEN, D. (2004). Colorimétrie. Eléments théoriques. Techniques de l'ingénieur.
- DUSSUBIEUX, L. et WALDER, H. (2015). Identifying American native and European smelted coppers with pXRF : a case study of artifacts from the Upper Great Lakes region. *J. Archaeolog. Sci.*, 59:169–178.
- EASTWOOD, E. B. et SMITH, B. W. (2005). Fingerprints of the khoekhoen : geometric and handprinted rock art in the central limpopo basin, southern africa. *Goodwin Series*, pages 63–76.
- EISELT, B. S., DUDGEON, J., DARLING, J. A., PAUCAR, E. N., GLASCOCK, M. D. et WOODSON, M. K. (2019). In-situ Sourcing of Hematite Paints on the Surface of Hohokam Red-on-Buff Ceramics Using Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and Instrumental Neutron Activation Analysis. *Archaeometry*, 61(2):423–441.
- EISELT, B. S., POPELKA-FILCOFF, R. S., DARLING, J. A. et GLASCOCK, M. D. (2011). Hematite sources and archaeological ochres from Hohokam and O'odham sites in central Arizona : an experiment in type identification and characterization. *J. Archaeolog. Sci.*, 38(11):3019–3028.

- EMMITT, J. J., MCALISTER, A. J., PHILLIPPS, R. S. et HOLDAWAY, S. J. (2018). Sourcing without sources : Measuring ceramic variability with pXRF. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 17:422–432.
- EREMIN, N. N., MARCHENKO, E. I., PETROV, V. G., MITROFANOV, A. A. et ULANOVA, A. S. (2019). Solid solutions of monazites and xenotimes of lanthanides and plutonium : Atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties. *Computational Materials Science*, 157:43 – 50.
- ERLANDSON, J. M., ROBERTSON, J. D. et DESCANTES, C. (1999). Geochemical Analysis and of Eight and Red Ochres and from Western and North America. *American Antiquity*, 3:517–526.
- ETTLER, V., JOHAN, Z., KŘÍBEK, B., ŠEBEK, O. et MIHALJEVIČ, M. (2009). Mineralogy and environmental stability of slags from the tsumeb smelter, namibia. *Applied Geochemistry*, 24(1):1 – 15.
- FEINBERG, M. (2012). Validation des méthodes d'analyse quantitatives. *Techniques de l'ingénieur Qualité au laboratoire*, base documentaire : TIB497DUO.(ref. article : p224). fre.
- FERNANDES, P. (2012). *Itinéraires et transformations du silex : une pétroarchéologie refondée, application au Paléolithique moyen*. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat dirigée par Raynal, Jean-Paul Préhistoire Bordeaux 1 2012.
- FERNANDES, P., LE BOURDONNEC, F.-X., RAYNAL, J.-P., POUPEAU, G., PIBOULE, M. et MONCEL, M.-H. (2007). Origins of prehistoric flints : The neocortex memory revealed by scanning electron microscopy. *Comptes Rendus Palevol*, 6(8):557–568.
- FERNANDES, P., RAYNAL, J.-P. et MONCEL, M.-H. (2008). Middle palaeolithic raw material gathering territories and human mobility in the southern massif central, france : first results from a petro-archaeological study on flint. *Journal of Archaeological Science*, 35(8):2357–2370.
- FERRETTI, M., POLESE, C. et GARCÍA, C. R. (2013). X-ray fluorescence investigation of gilded and enamelled silver : The case study of four medieval processional crosses from central Italy. *Spectrochim. Acta, Part B*, 83-84:21–27.
- FIGUEIREDO, R. C., LOBATO, L. M., ROSIÈRE, C. A., HAGEMANN, S. *et al.* (2013). Petrographic and geochemical studies at giant serra norte iron ore deposits in the carajás mineral province, pará state, brazil. *Revista Geonomos*, 19(2).
- FIORAVANTI, L. (1582). *Della Fisica*. Heredi di Melchior Sessa, Venezia.

- FONTANA, D., ALBERGHINA, M. F., BARRACO, R., BASILE, S., TRANCHINA, L., BRAI, M., GUELI, A. et TROJA, S. O. (2014). Historical pigments characterisation by quantitative X-ray fluorescence. *Journal of Cultural Heritage*, 15(3):266–274.
- FORD, B., LEOD, I. M. et HAYDOCK, P. (1994). Rock art pigments from Kimberley region of Western Australia : identification of the minerals and conversion mechanisms. *Studies in Conservation*, 39(1):57–69.
- FORSSMAN, T. et GUTTERIDGE, L. (2012). *Bushman rock art : An interpretive guide*. 30 Degrees South Publishers.
- FOSTER, D. et GOSCOMBE, B. (2013). Continental growth and recycling in convergent orogens with large turbidite fans on oceanic crust. *Geosciences*, 3(3):354–388.
- FOUCAULT, A. et RAOULT, J.-F. (1995). Dictionnaire de géologie.
- FRAHM, E. et DOONAN, R. C. (2013). The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology. *Journal of Archaeological Science*, 40(2):1425–1434.
- FREUNDLICH, J., SCHWABEDISSEN, H. et WENDT, W. (1980). Köln radiocarbon measurement II. *Radiocarbon*, 22(1):68–81.
- FROBENIUS, L. (1928). *Atlantis : Dichtkunst der Kassaiden*, volume 12. E. Diederichs.
- FRYER, B. (1977). Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidations rates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41:361–367.
- GARATE, D., LAVAL, E. et MENU, M. (2004). Étude de la matière colorante d'Arenaza (Galdames, Pays Basque, Espagne). *L'Anthropologie*, 108:251–289.
- GARCÍA-DIEZ, M., HOFFMANN, D., ZILHÃO, J., de las HERAS, C., LASHERAS, J., MONTES, R. et PIKE, A. (2013). Uranium series dating reveals a long sequence of rock art at Altamira Cave (Santillana del Mar, Cantabria). *J. Archaeolog. Sci.*, 40(11):4098–4106.
- GAY, M., ALFELD, M., MENU, M., LAVAL, E., ARIAS, P., ONTAÑÓN, R. et 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. *J. Anal. At. Spectrom.*, 30(3):767–776.
- GAY, M., MULLER, K., PLASSARD, F., CLEYET-MERLE, J.-J., ARIAS, P., ONTAÑÓN, R. et REICHE, I. (2016). Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence – Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge. *J. Archaeolog. Sci. : Rep.*, 10:878–886.

- GENESTE, J.-M. (1988). Systèmes d'approvisionnement en matières premières au Paléolithique moyen et au Paléolithique supérieur en Aquitaine. In *L'Homme de Néandertal, La Mutation, Actes du Colloque International de Liège '7 décembre 1986*, pages 61–70.
- GHECO, L., TASCAN, M., GASTALDI, M., ETCHEBERRY, E. A., PEREDA, S., MASTRANGELO, N., QUESADA, M. et MARTE, F. (2019). Hidden paintings, forgotten histories : a micro-stratigraphic approach to study coated rock art. *Archaeological and Anthropological Sciences*.
- GIALANELLA, S., BELLI, R., DALMERI, G., LONARDELLI, I., MATTARELLI, M., MONTAGNA, M. et TONIUTTI, L. (2011). Artificial or natural origin of hematite-based red pigments in archaeological contexts : the case of Riparo Dalmeri (Trento, Italy). *Archaeometry*, 53(5):950–962.
- GODELIER, M. (2015). *Imaginé, l'imaginaire et le symbolique*. Cnrs.
- GOODWIN, A. J. H. et LOWE, C. V. R. (1929). *The stone age cultures of South Africa*. AMS Press.
- GOREN, Y., MOMMSEN, H. et KLINGER, J. (2011). Non-destructive provenance study of cuneiform tablets using portable X-ray fluorescence (pXRF). *J. Archaeolog. Sci.*, 38(3):684–696.
- GOVINDARAJU, K. (1995). Working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards. *Geostandards Newsletter*, 19:1–32.
- GREEN, H., GLEADOW, A. et FINCH, D. (2017a). Characterization of mineral deposition systems associated with rock art in the Kimberley region of northwest Australia. *Data in Brief*, 14:813–835.
- GREEN, H., GLEADOW, A., FINCH, D., HERGT, J. et OUZMAN, S. (2017b). Mineral deposition systems at rock art sites, Kimberley, Northern Australia - Field observations. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 14:340–352.
- GREEN, R. L. et WATLING, R. J. (2007). Trace Element Fingerprinting of Australian Ocher Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) for the Provenance Establishment and Authentication of Indigenous Art. *J. Forensic Sci.*, 52(4): 851–859.
- GUINEAU, B., LORBLANCHET, M., GRATUZE, B., DULIN, L., ROGER, P., AKRICH, R. et MULLER, F. (2001). Manganese black pigments in prehistoric paintings : the case of the black frieze of pech merle (France). *Archaeometry*, 43(2):211–225.
- GUIRAL, D., ALBARET, J., BARAN, E., BERTRAND, F., DEBENAY, J., DIOUF, P., GUILLOU, J., LE LOEUFF, P., MONTOROI, P. et SOW, M. (1999). Les écosystèmes à mangrove. *Rivières du Sud. Sociétés et mangroves ouest-africaines*. Cormier-Salem MC, IRD Éditions, Paris, pages 65–130.

- GYSI, A. P., HARLOV, D. et MIRON, G. D. (2018). The solubility of monazite (CePO₄), SmPO₄, and GdPO₄ in aqueous solutions from. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 242:143 – 164.
- HADDON, I. et MCCARTHY, T. (2005). The Mesozoic–Cenozoic interior sag basins of Central Africa : the late-cretaceous–Cenozoic Kalahari and Okavango basins. *Journal of African Earth Sciences*, 43(1-3):316–333.
- HAHNDIEK, C. (2014). ... of Pigments and Paint : quantifying ochre and rock art in the Cedarberg (Western Cape, South Africa). Mémoire de master, Department of Archaeology, University of Cape Town.
- HALDAR, S. K. (2013). *Introduction to mineralogy and petrology*. Elsevier.
- HALL, K., MEIKLEJOHN, I. et AROCENA, J. (2007). The thermal responses of rock art pigments : Implications for rock art weathering in southern Africa. *Geomorphology*, 91(1-2):132–145.
- HAMM, G., MITCHELL, P., ARNOLD, L., QUESTIAUX, G. P. D., SPOONER, N., LEVCHENKO, V., FOLEY, E., WORTHY, T., STEPHENSON, B., COULTHARD, V., COULTHARD, C., WILTON, S. et JOHNSTON, D. (2016). Cultural innovation and megafauna interaction in the early settlement of arid Australia. *Nature*, 539:280–283.
- HAMON, C. (2004). *Broyage et abrasion au néolithique ancien : caractérisation technique et fonctionnelle des outillages en grès du Bassin parisien*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI.
- HAMON, C. (2008). Functional analysis of stone grinding and polishing tools from the earliest Neolithic Shell Beads from South Africa. *Science*, 35(6):1502–1520.
- HAMON, C., BILLARD, C., BOSQUET, D., CONSTANTIN, C. et I, J. (2016). Usages et transformation de l'hématite dans le Néolithique ancien d'Europe du Nord-Ouest. *Anthropologica et Praehistorica*, 125/2014:45–61.
- HARK, R. R. et HARMON, R. S. (2014). Geochemical fingerprinting using libs. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, pages 309–348. Springer.
- HARMAN, J. (2008). Digital enhancement of pictographs from baja california. *Trabajo presentado al Simposium Internacional de Arte Rupestre, Instituto Cubano de Antropología, Convento San Francisco de Asís, La Habana*.
- HEAL, K., DOBBIE, K., BOZIKA, E., MCHAFFIE, H., SIMPSON, A. et SMITH, K. (2005). Enhancing phosphorus removal in constructed wetlands with ochre from mine drainage treatment. *Water Science and Technology*, 51(9):275–282.

- HEGINBOTHAM, A., BEZUR, A., BOUCHARD, M., DAVIS, J. M., EREMIN, K., FRANTZ, J. H., GLINS-
MAN, L., HAYEK, L.-A. C., HOOK, D., KANTARELOU, V. *et al.* (2010). An evaluation of inter-
laboratory reproducibility for quantitative xrf of historic copper alloys. *In Metal 2010 : In-
ternational Conference on Metal Conservation, Interim Meeting of the International Coun-
cil of Museums Committee for Conservation Metal Working Group, October 11-15, 2010,
Charleston, South Carolina, USA.* Clemson University.
- HEGINBOTHAM, A. et SOLÉ, V. A. (2017). CHARMed PyMca, Part I : A Protocol for Improved
Inter-laboratory Reproducibility in the Quantitative ED-XRF Analysis of Copper Alloys. *Ar-
chaeometry*, 59(4):714–730.
- HEINE, K. et VÖLKE, J. (2010). *Soil clay minerals in Namibia and their significance for the
terrestrial and marine past global change research.* The Research Committee for African
Area Studies, Kyoto University.
- HENRY, G., STANISTREET, I. et MAIDEN, K. (1986). Preliminary results of a sedimentological
study of the chuos formation in the central zone of the damara orogen : evidence for mass
flow processes and glacial activity. *Communications of the Geological Survey of Namibia*,
2:75–92.
- HENSHILWOOD, C., D'ERRICO, F., van NIEKERK, K. L., DAYET, L., QUEFFELEC, A. et POLLAROLO,
L. (2018). An abstract drawing from the 73 000 year-old at Blombos Cave, South Africa.
Nature, 562:115–118.
- HENSHILWOOD, C. S. (2002). Emergence of Modern Human Behavior : Middle Stone Age
Engravings from South Africa. *Science*, 295(5558):1278–1280.
- HENSHILWOOD, C. S., D'ERRICO, F., van NIEKERK, K. L., COQUINOT, Y., JACOBS, Z., LAURIT-
ZEN, S.-E., MENU, M. et GARCIA-MORENO, R. (2011). A 100,000-Year-Old Ochre-Processing
Workshop at Blombos Cave, South Africa. *Science*, 334(6053):219–222.
- HENSHILWOOD, C. S., D'ERRICO, F. et WATTS, I. (2009). Engraved ochres from the Middle
Stone Age levels at Blombos Cave, South Africa. *J. Hum. Evol.*, 57(1):27–47.
- HERBERTS, K. (1961). *Les instruments de la création (outils et techniques des maîtres).* Paris,
Hachette.
- HERNANZ, A., CHANG, J., IRIARTE, M., GAVIRA-VALLEJO, J. M., BALBIN-BEHRMANN, R. D.,
BUENO-RAMIREZ, P. et MAROTO-VALIENTE, A. (2016). Raman microscopy of hand stencils
rock art from the Yabrai Mountain, Inner Mongolia Autonomous Region, China. *Applied
Physics A*, 7:1–8.
- HINCKE, M. T., NYS, Y., GAUTRON, J., MANN, K., RODRIGUEZ-NAVARRO, A. B. et MCKEE, M. D.
(2012). The eggshell : structure, composition and mineralization. *Front Biosci*, 17(1266):80.

- HODGSKISS, T. (2010). Identifying grinding, scoring and rubbing use-wear on experimental ochre pieces. *J. Archaeolog. Sci.*, 37(12):3344–3358.
- HOFFMANN, D., STANDISH, C., GARCIA-DIEZ, M., PETTITT, P., MILTON, J., ALCOLEA-GONZÁLEZ, J., CANTALEJO-DUARTE, P., COLLADO, H., de BALBÍN, R., LORBLANCHET, M., RAMOS-MUÑOZ, J., WENIGER, G.-C. et PIKE, A. W. G. (2018). U-Th dating of carbonate crusts reveals Neandertal origin of Iberian cave art. *Science*, 359:912–915.
- HOFFMANN, D. L., PIKE, A. W., GARCÍA-DIEZ, M., PETTITT, P. B. et ZILHÃO, J. (2016). Methods for U-series dating of CaCO₃ crusts associated with Palaeolithic cave art and application to Iberian sites. *Quat. Geochronol.*, 36:104–119.
- HOFFMANN, D. L., UTRILLA, P., BEA, M., PIKE, A. W., GARCÍA-DIEZ, M., ZILHÃO, J. et DOMINGO, R. (2017). U-series dating of Palaeolithic rock art at Fuente del Trucho (Aragón, Spain). *Quat. Int.*, 432:50–58.
- HOGG, A. G., HUA, Q., BLACKWELL, P. G., NIU, M., BUCK, C. E., GUILDERSON, T. P., HEATON, T. J., PALMER, J. G., REIMER, P. J., REIMER, R. W. *et al.* (2013). SHCal13 Southern Hemisphere calibration, 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 55(4):1889–1903.
- HOLZFÖRSTER, F., STOLLHOFEN, H. et STANISTREET, A. (2000). Lower Permian deposits of the Huab area, NW Namibia : a continental to marine transition. *Communications of the Geological Survey of Namibia*, 12:247–257.
- HOVERS, E., SHIMON, I., BAR-YOSEF, O. et VANDERMEERSCH, B. (2003). An Early case of color symbolism : ochre use in modern humans in Qafzeh Cave. *Current Anthropology*, 44:491–522.
- HUGHES, J. et SOLOMON, A. (2000). A preliminary study of ochres and pigmentaceous materials from and KwaZulu-Natal and South Africa : towards an understanding of San pigment and paint use. *Natal Mus. J. Humanities*, 12:15–31.
- HUNT, A. M. et SPEAKMAN, R. J. (2015). Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *J. Archaeolog. Sci.*, 53:626–638.
- HUNTLEY, J. (2012). Taphonomy or paint recipe : In situ portable x-ray fluorescence analysis of two anthropomorphic motifs from the Woronora Plateau, New South Wales. *Australian Archaeology*, 75:78–94.
- HUNTLEY, J. (2015). Looking Up and Looking Down and Pigment Chemistry and as a Chronological Marker in the Sydney Basin Rock Art Assemblage, Australia. *Rock Art Research*, 32(2):131–145.

- HUNTLEY, J., AUBERT, M., ROSS, J., BRAND, H. E. A. et MORWOOD, M. J. (2013). One Colour, (at Least) Two Minerals : A Study of Mulberry Rock Art Pigment and a Mulberry Pigment 'Quarry' from the Kimberley, Northern Australia. *Archaeometry*, 57(1):77–99.
- HUNTLEY, J. et GALAMBAN, C. (2016). *Palaeoart and Materiality : The Scientific Study of Rock Art*, chapitre The Materiality and The Scientific and Study of Rock and Art : Contributions from non-Invasive X-ray Techniques, pages 41–57. Archaeopress Archaeology.
- HUNTLEY, J., GEORGE, S., SUTTON, M.-J. et TACYRCHARCYRSDSCON, P. (2018). Second-hand? Insights into the age and 'authenticity' of colonial period rock art on the Sunshine Coast, Queensland, Australia. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 17:163–172.
- HUNTLEY, J., WATCHMAN, A. et DIBDEN, J. (2011). Characteristics of a pigment art sequence : Worona Plateau, New South Wales. *Rock Art Research*, 28(1):1–13.
- HUNTLEY, J., WESTAWAY, K. E., GORE, D. B., AUBERT, M., ROSS, J. et MORWOOD, M. J. (2016). Non-Destructive or Noninvasive? The Potential Effect of X-Ray Fluorescence Spectrometers on Luminescence Age Estimates of Archaeological Samples. *Geoarchaeology*, 31(6): 592–602.
- IRIARTE, E., FOYO, A., SANCHEZ, M., TOMILLO, C. et SETIEN, J. (2009). The origin and geochemical characterization of red ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo caves, Northern Spain. *Archaeometry*, 51(2):231–251.
- JACOBSON, L. (1977). A pottery cache from the Bethanie District, South West Africa. *Cimbebasia*, 2:28–33.
- JACOBSON, L., PINEDA, C., MORRIS, D., PEISACH, M. et PILLAY, A. (1994). A preliminary report on the PIXE analysis of ostrich eggshell and its potential for provenance studies in southern Africa. In DEMIRCI, S., ÖZER, A. et SUMMERS, G., éditeurs : *Archaeometry 94 : The proceedings of the 29th International Symposium on Archaeometry, Ankara 9-14 May 1994*, pages 273–278. Tubitak.
- JERARDINO, A. et SWANEPOEL, N. (40). Painted slabs from Steenbokfontein Cave : The oldest known parietal art in Southern Africa. *Current Anthropology*, 4:542–548.
- JERARDINO, A. et YATES, R. (1996). Preliminary results from excavations at steenbokfontein cave : implications for past and future research. *The South African Archaeological Bulletin*, pages 7–16.
- JERCHER, M., PRING, A., JONES, P. et MD, R. (1998). Rietvelds X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis of Australian aboriginal ochres. *Archaeometry*, 40(2):383–401.

- JEZEQUEL, P., WILLE, G., BENY, C., DELORME, F., JEAN-PROST, V., COTTIER, R., BRETON, J., DURE, F. et DESPRIEE, J. (2011). Characterization and origin of black and red Magdalenian pigments from Grottes de la Garenne (Vallée moyenne de la Creuse-France) : a mineralogical and geochemical approach of the study of prehistorical paintings. *J. Archaeolog. Sci.*, 38(6):1165–1172.
- JOHANSSON, S. A. (1989). PIXE : A novel technique for elemental analysis. *Endeavour*, 13(2): 48–53.
- JOHNSON, T. (1957). An experiment with cave-painting media (clanwilliam area, cape province). *The South African Archaeological Bulletin*, pages 98–101.
- JONES, P. (1984). Red Ochre Expeditions : An Ethnographic and Historical Analysis of Aboriginal Trade in the Lake Eyre Basin. Part I. *Journal of the Anthropological Society of South Australia*, 22(7):3–10.
- JONES, T., LEVCHENKO, V. A., KING, P. L., TROITZSCH, U., WESLEY, D., WILLIAMS, A. A. et NAYINGULL, A. (2017). Radiocarbon age constraints for a Pleistocene–Holocene transition rock art style : The Northern Running Figures of the East Alligator River region, western Arnhem Land, Australia. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 11:80–89.
- KAPPLER, A., PASQUERO, C., KONHAUSER, K. O. et NEWMAN, D. K. (2005). Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria. *Geology*, 33(11):865–868.
- KESSY, E. T. (2013). The transition from the later stone age to iron age in Kondoa, Central Tanzania. *African Archaeological Review*, 30(3):225–252.
- KIEHN, A., BROOK, G., GLASCOK, M., DAKE, J., ROBBINS, L., CAMPBELL, A. et MURPHY, M. (2007). Fingerprinting Specular Hematite from Mines in Botswana, Southern Africa. *In ACS Symposium Series*, pages 460–479. American Chemical Society.
- KINAHAN, J. (1990). Four thousand years at the Spitzkoppe : changes in settlement and land use on the edge of the Namib Desert. *Cimbebasia*, 12:1–14.
- KINAHAN, J. (2000). Dâures, the burning mountain - issues of research and conservation in the Brandberg of Namibia. *Cimbebasia*, 9:1–16.
- KINAHAN, J. (2010). The rock art of /Ui-//aes (Twyfelfontein). *Adoranten*, pages 39–51.
- KLARIC, L. (2017). «La réussite d'une production repose sur l'attention prêtée aux détails» : l'exemple des débitages lamellaires par méthode du Raysse (Gravettien moyen, France). *Journal of Lithic Studies*, 4(2):387–421.

- KOENIG, C. W., CASTAÑEDA, A. M., BOYD, C. E., ROWE, M. W. et STEELMAN, K. L. (2014). Portable X-Ray Fluorescence Spectroscopy of Pictographs : A Case Study From the Lower Pecos Canyonlands, Texas. *Archaeometry*, 56:168–186.
- KOÛYSTLIN, E. C. (1967). *The geology of part of the Kunene basic complex, Kaokoveld, South West Africa*. Thèse de doctorat, University of Cape Town.
- KUHN, S. et STINER, M. S. M. (2007). *Rethinking the human revolution : new behavioural and biological perspectives on the origin and dispersal of modern humans*, chapitre Body Ornamentation as Information Technology : Towards an Understanding of the Significance of Early Beads, pages 45–54. McDonald Institute for Archaeological Research.
- KURSZLAUKIS, S., FRANZ, L. et LORENZ, V. (1998). On the volcanology of the gibeon kimberlite field, namibia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 84(3-4):257–272.
- LAHLIL, S., LEBON, M., BECK, L., ROUSSELIÈRE, H., VIGNAUD, C., REICHE, I., MENU, M., PAILLET, P. et 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(11):1637–1643.
- LAPAUZE, O. (2016). Diversité des matières colorantes utilisées sur le site de Leopard Cave (Erongo, Namibie). Mémoire de master, Muséum National d'Histoire Naturel.
- LAVOISIER, A. L. (1864). *Oeuvres de Lavoisier : Traité élémentaire de chimie, opuscules physiques et chimiques*, volume 1. Ministre de L'instruction Publique et des Cultes.
- LE QUELLEC, J.-L. (2004). *Arts rupestres et mythologies en Afrique*. Flammarion.
- LE QUELLEC, J.-L. (2010). *La dame blanche et l'Atlantide : enquête sur un mythe archéologique*. Errance.
- LE QUELLEC, J.-L., HARMAN, J., DEFASNE, C. et DUQUESNOY, F. (2013). Dstretch® et l'amélioration des images numériques : applications à l'archéologie des images rupestres. *Les Cahiers de l'AARS*, 16:177–198.
- LEBON, M., BECK, L., GRÉGOIRE, S., CHIOTTI, L., NESPOULET, R., MENU, M. et PAILLET, P. (2014). Prehistoric pigment characterisation of the Abri Pataud rock-shelter (Dordogne, France). *Open Journal of Archaeometry*, 2(1).
- LEBON, M., PICHON, L. et BECK, L. (2018). Enhanced identification of trace element fingerprint of prehistoric pigments by PIXE mapping. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 417:91–95.
- LENSSEN-ERZ, T. (1996). Perceptions du cadre écologique et ses expressions métaphoriques dans l'art rupestre du Brandberg (Namibie). *L'Anthropologie*, 100(2/3):457–472.

- LENSSEN-ERZ, T. (1997). Metaphors of intactness of environment in namibian rock paintings. In FAULSTICH, P, éditeur : *Rock art as visual ecology, IRAC "Proceedings, American Rock Art Research Association, Tuscon, AZ*, volume 1, pages 44–54.
- LENSSEN-ERZ, T. (2007). *Atlas of Cultural and Environmental Change in Arid Africa*, chapitre Brandberg/Daureb, Namibia - painters of a prehistoric hunter-gatherer world, pages 72–73. Numéro 21 de *Africa Praehistorica*. Africa Praehistorica.
- LENSSEN-ERZ, T. et ERZ, M.-T. (2000). *Brandberg : der Bilderberg Namibias; Kunst und Geschichte einer Urlandschaft*. Thorbecke.
- LENSSEN-ERZ, T. et VOGELSANG, R. (2005). Populating No-Man's-Land : Rock Art in Northern Namibia. *Goodwin Series*, 9:54–69.
- LEROI-GOURHAN, A. (1964). *Le geste et la parole*, volume 1. Albin Michel.
- LEROI-GOURHAN, A. (1984). *Introduction à l'art pariétal paléolithique*. Jaca Book.
- LEROI-GOURHAN, A. (1994). *Dictionnaire de la Préhistoire*. Presses universitaires de France.
- LEROY, S. (2011). *Circulation au moyen âge des matériaux ferreux issus des Pyrénées ariégoises et de la Lombardie. Apport du couplage des analyses en éléments traces et multivariés*. Thèse de doctorat, Mécanique, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.
- LEROY, S., COHEN, S., VERNA, C., GRATUZE, B., TÉREYGEOL, F., FLUZIN, P., BERTRAND, L. et DILLMANN, P. (2012). The medieval iron market in Ariège (France). Multidisciplinary analytical approach and multivariate analyses. *J. Archaeolog. Sci.*, 39(4):1080–1093.
- LEWIS-WILLIAMS, J. D. (1972). The syntax and function of the Giant's Castle rock-paintings. *The South African Archaeological Bulletin*, 27(105/106):49–65.
- LEWIS-WILLIAMS, J. D. (1974). Re-thinking the South African rock art. *Origini*, 8:229–257.
- LEWIS-WILLIAMS, J. D. (1975). The Drakensberg rock paintings as an expression of religious thought. *Les religions de la préhistoire*, pages 413–26.
- LEWIS-WILLIAMS, J. D. (1980). Ethnography and iconography : aspects of southern San thought and art. *Man*, pages 467–482.
- LEWIS-WILLIAMS, J. D. (1981). *Believing and seeing : symbolic meanings in southern San rock paintings*. Academic Press London.
- LOENDORF, C. R. et LOENDORF, L. L. (2013). Analyzing Red Pictographs With Portable X-ray Fluorescence. *American Indian Rock Art*, 39:143–150.

- LOFRUMENTO, C., RICCI, M., BACHECHI, L., FEO, D. D. et CASTELLUCCI, E. M. (2011). The first spectroscopic analysis of Ethiopian prehistoric rock painting. *J. Raman Spectrosc.*, 43(6):809–816.
- LOMBARD, M. (2006). Direct evidence for the use of ochre in the hafting technology of Middle Stone Age tools from Sibudu Cave. *Southern African Humanities*, 18(1):57–67.
- LOMBARD, M. (2007). The gripping nature of ochre : The association of ochre with Howiesons Poort adhesives and Later Stone Age mastics from South Africa. *J. Hum. Evol.*, 53(4):406–419.
- LOMBARD, M. (2011). Quartz-tipped arrows older than 60 ka : further use-trace evidence from Sibudu, KwaZulu-Natal, South Africa. *J. Archaeolog. Sci.*, 38(8):1918–1930.
- LOMBARD, M. et PHILLIPSON, L. (2010). Indications of bow and stone-tipped arrow use 64 000 years ago in KwaZulu-Natal, South Africa. *Antiquity*, 84:635–648.
- LONGERICH, H. P., JACKSON, S. E. et GÜNTHER, D. (1996). Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 11(9):899–904.
- LONGUENESSE, M. et WATSON, S. (2000). *Le chant des bushmen/Xam : poèmes d'un monde disparu (Afrique du Sud)*. KARTHALA Editions.
- LOPEZ-MONTALVO, E., ROLDAN, C., BADAL, E., MURCIA MASCAROS, S. et VILLAYERDE, V. (2017). Identification of plant cells in black pigments of prehistoric Spanish Levantine rock art by means of a multi-analytical approach. A new method for social identity materialization using chaîne opératoire. *PLoS One*, 12(2):1–27.
- LÓPEZ-MONTALVO, E., VILLAYERDE, V., ROLDÁN, C., MURCIA, S. et BADAL, E. (2014). An approximation to the study of black pigments in Cova Remigia (Castellón, Spain). Technical and cultural assessments of the use of carbon-based black pigments in Spanish Levantine Rock Art. *J. Archaeolog. Sci.*, 52:535–545.
- LORBLANCHET, M. et LABEAU, M. (2010). *Art pariétal grottes ornées du Quercy*, chapitre La grotte de Pech-Merle - L'analyse des pigments, pages 124–133. Wiley-Blackwell.
- MACDONALD, B. L., FOX, W., DUBREUIL, L., BEDDARD, J. et PIDRUCZNY, A. (2018). Iron oxide geochemistry in the Great Lakes Region (North America) : Implications for ochre provenance studies. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 19:476–490.
- MACDONALD, B. L., HANCOCK, R., CANNON, A. et PIDRUCZNY, A. (2011). Geochemical characterization of ochre from central coastal British Columbia, Canada. *J. Archaeolog. Sci.*, 38(12):3620–3630.

- MACKAY, A. et WELZ, A. (2008). Engraved ochre from a Middle Stone Age context at Klein Kliphuis in the Western Cape of South Africa. *J. Archaeolog. Sci.*, 35(6):1521–1532.
- MANHIRE, A. H., PARKINGTON, J. E. et MAZEL, A. D. (1986). Cattle, sheep and horses : a review of domestic animals in the rock art of southern Africa. *Goodwin Series*, pages 22–30.
- MANK, A. J. et MASON, P. R. (1999). A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(8):1143–1153.
- MANTLER, M. (1986). X-ray fluorescence analysis of multiple-layer films. *Analytica chimica acta*, 188:25–35.
- MAREAN, C. W., BAR-MATTHEWS, M., BERNATCHEZ, J., FISHER, E., GOLDBERG, P., HERRIES, A. I. R., JACOBS, Z., JERARDINO, A., KARKANAS, P., MINICHILLO, T., NILSSEN, P. J., THOMPSON, E., WATTS, I. et WILLIAMS, H. M. (2007). Early human use of marine resources and pigment in South Africa during the Middle Pleistocene. *Nature*, 449(7164):905–908.
- MARLOW, A. G. (1981). *Remobilization and primary uranium genesis in the Damaran Orogenic belt*. Thèse de doctorat, University of Leeds.
- MARTIN, H. et MASON, R. (1954). The Test Trench in the Phillips Cave, Ameib, Erongo Mountains, South West Africa. *The South African Archaeological Bulletin*, 9(36):148–151.
- MARTIN, H., PORADA, H. et WALLISER, O. (1985). Mixtite deposits of the damara sequence, namibia, problems of interpretation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 51(1-4):159–196.
- MASON, P. R. et MANK, A. J. (2001). Depth-resolved analysis in multi-layered glass and metal materials using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(12):1381–1388.
- MASSON, A. (1986). Les ocres et la pétroarchéologie. l'aspect taphonomique. *ArchéoSciences, revue d'Archéométrie*, 10(1):87–93.
- MATHIS, F., BODU, P., DUBREUIL, O. et SALOMON, H. (2014). PIXE identification of the provenance of ferruginous rocks used by Neanderthals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 331:275–279.
- MAURAN, G. (2016). *Rock paintings and microorganisms : a new insight on Escoural Cave*. Mémoire de D.E.A., Universidade de Evora.
- MAURAN, G., LEBON, M., DÉTROIT, F., CARON, B., NANKELA, A., PLEURDEAU, D. et BAHAIN, J.-J. (2019). First in situ pXRF analyses of rock paintings in Erongo, Namibia : results, current limits, and prospects. *Archaeological and Anthropological Sciences*, pages 1–23.

- MAZEL, A. et WATCHMAN, A. (1997). Accelerator radiocarbon dating of Natal Drakensberg paintings : Results and implications. *Antiquity*, 71:445–449.
- MAZEL, A. et WATCHMAN, A. (2003). Dating rock paintings in the uKhahlamba-Drakensberg and the Biggarsberg, KwaZulu-Natal, South Africa. *Southern African Humanities*, 15:59–73.
- MAZEL, A. D. (1986a). Mbabane Shelter and eSinhlonhlweni Shelter : the last two thousand years of hunter-gatherer settlement in the central Thukela Basin, Natal, South Africa. *Annals of the Natal Museum*, 27(2):389–453.
- MAZEL, A. D. (1986b). Mgede shelter : A mid-and late Holocene observation in the western Biggarsberg, Thukela Basin, Natal, South Africa. *Annals of the Natal Museum*, 27(2):357–387.
- MAZEL, A. D. (1988a). Nkupe Shelter : report on excavations in the eastern Biggarsbeg, Thukela Basin, Natal, South Africa. *Annals of the Natal Museum*, 29(2):321–377.
- MAZEL, A. D. (1988b). Sikhanyisweni Shelter : report on excavations in hte Thukela Basin, Natal, South Africa. *Annals of the Natal Museum*, 29(2):379–406.
- MAZEL, V., RICHARDIN, P., TOUBOUL, D., BRUNELLE, A., RICHARD, C., LAVAL, E., WALTER, P. et LAPRÉVOTE, O. (2010). Animal urine as painting materials in African rock art revealed by cluster ToF-SIMS mass spectrometry imaging. *J. Mass Spectrom.*, 45(8):944–950.
- MCBREATHY, S. et BROOKS, A. (2000). The revolution that wasn't : a new interpretation of the origin of modern human behavior. *J. Hum. Evol.*, 39:453–563.
- MCDONALD, J., STEELMAN, K. L., VETH, P., MACKEY, J., LOEWEN, J., THURBER, C. R. et GUILDERSON, T. (2014). Results from the first intensive dating program for pigment art in the Australian arid zone : insights into recent social complexity. *J. Archaeolog. Sci.*, 46:195–204.
- MCENROE, S., ROBINSON, P. et PANISH, P. (2000). Chemical and petrographic characterization of ilmenite and magnetite in oxide-rich cumulates of the Sokndal Region, Rogaland, Norway. *Bull. Nor. Geol. Unders.*, 436:49–56.
- MEHTA, J. M., MCCALL, G., MARKS, T. et ENLOE, J. (2017). Geochemical source evaluation of archaeological chert from the Carson mounds site in northwestern Mississippi using portable X-ray fluorescence (pXRF). *Journal of Archaeological Science : Reports*, 11:381–389.
- MELESSANAKI, K., MATEO, M., FERRENCE, S., BETANCOURT, P. et ANGLOS, D. (2002). The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Appl. Surf. Sci.*, 197-198:156–163.

- MENU, M. (2009). L'analyse de l'art préhistorique. *L'Anthropologie*, 113(3-4):547–558.
- MENU, M. et WALTER, P. (1992). Prehistoric cave painting PIXE analysis for the identification of paint pots. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 64:547–552.
- MENU, M., WALTER, P., VIGEARS, D. et CLOTTES, J. (1993). Façons de peindre au Magdalénien. *Bulletin de la Société préhistorique française*, 90(6):426–432.
- MILLER, R. M. et BECKER, T. (2008a). *The Geology of Namibia : Archaean to Mesoproterozoic*, volume 1. Ministry of Mines and Energy Geological Survey of Namibia.
- MILLER, R. M. et BECKER, T. (2008b). *The Geology of Namibia : Neoproterozoic to lower palaeozoic*, volume 2. Ministry of Mines and Energy Geological Survey of Namibia.
- MILLER, R. M. et BECKER, T. (2008c). *The Geology of Namibia : Palaeozoic to Cenozoic*, volume 3. Ministry of Mines and Energy Geological Survey of Namibia.
- MILLER, R. M. et BURGER, A. (1983). U-Pb zircon age of the early Damaran Naauwpoort Formation. *In Evolution of the Damara Orogen of South West Africa/Namibia*.
- MILNER, S., DUNCAN, A., EWART, A. et MARSH, J. (1994). Promotion of the Etendeka Formation to Group status : A new integrated stratigraphy. *Communications of the Geological Survey of Namibia*, 9:5–11.
- MILNES, A., BOURMAN, R. et FITZPATRICK, R. W. (1987). Petrology and mineralogy of 'laterites' in southern and eastern Australia and southern Africa. *Chem. Geol.*, 60:237–250.
- MIOC, U., COLOMBAN, P., SAGON, G., STOJANOVIC, M. et ROSIC, A. (2004). Ochre decor and cinnabar residues in neolithic pottery from Vinca, Serbia. *J. Raman Spectroscopy*, 35:843–846.
- MITCHELL, W. J. T. et MITCHELL, W. J. T. (2002). *Landscape and power*. University of Chicago Press.
- MOISSAN, H. (1902). Sur les matières colorantes des figures de la grotte de Font-de-Gaume. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, pages 1539–1540.
- MOISSAN, H. (1903). Sur une matière colorante des figures de la grotte de La Vache. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, pages 144–146.
- MOMMA, K. et IZUMI, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44:1272–1276.
- MONTALTO, N. A., SHORTLAND, A. et ROGERS, K. (2012). The provenancing of ochres from the Neolithic Temple Period in Malta. *J. Archaeolog. Sci.*, 39(4):1094–1102.

- MOONEY, S., GEISS, C. et SMITH, M. (2003). The use of mineral magnetic parameters to characterize archaeological ochres. *J. Archaeolog. Sci.*, 30(5):511–523.
- MORRIS, R. (1980). A textural and mineralogical study of the relationship of iron ore to banded iron-formation in the Hamersley iron province of western Australia. *Econ. Geol.*, 75:184–209.
- MPHUTHI, D. (2016). Physico-chemical characterisation of a one hundred thousand year old ochre processing toolkit from Blombos Cave and South Africa. Mémoire de master, Faculty of Science, University of the Witwatersrand.
- MVIMI, M. (2019). *"Reconstruction of environments and plant use in Holocene southern Africa : Study of macrobotanical remains from Late Stone Age sites of Toteng (Botswana), Leopard Cave and Geduld (Namibia)."* Thèse de doctorat. Thèse de doctorat de Préhistoire MNHN.
- MZYK, Z., BARANOWSKA, I. et MZYK, J. (2002). Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples. *X-Ray Spectrometry : An International Journal*, 31(1):39–46.
- NAHON, D., JANOT, C., KARPOFF, A., PAQUET, H. et TARDY, Y. (1977). Mineralogy, petrography and structures of iron crusts (ferricretes) developed on sandstones in the western part of Senegal. *Geoderma*, 19(4):263–277.
- NANKELA, A. (2015). Rock art research in Namibia : a synopsis. *ARKEOS*, 37:1419–1435.
- NANKELA, A. (2017). *Rock art and landscape : An empirical analysis in the content, context and distribution of the rock art sites in Omandumba East and West, Erongo Region Namibia.* Thèse de doctorat, Universidade de Tras-os Montes e Alto Douro.
- NASSAU, K. (1983). *The physics and chemistry of colors, The fifteen causes of Color.* Wiley Interscience, 2nd édition.
- NEWMAN, B. et LOENDORF, L. (2005). Portable X-Ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments. *Plains Anthropologist*, 50(195):277–283.
- NUEVO, M. J., SÁNCHEZ, A. M., OLIVEIRA, C. et OLIVEIRA, J. (2011). In situ energy dispersive X-ray fluorescence analysis of rock art pigments from the 'Abrigo dos Gaivões' and 'Igreja dos Mouros' caves (Portugal). *X-Ray Spectrom.*, 41(1):1–5.
- OBERTHÜR, T., SAAGER, R. et TOMSCHI, H. P. (1990). Geological, mineralogical and geochemical aspects of Archean Banded Iron-Formation-hosted gold deposits : Some examples from Southern Africa. *Miner. Deposita*, 25(S1):S125–S135.
- OLIMAH, J., SHAW, L. et HODSON, M. (2015). Does ochre have the potential to be a remedial treatment for as-contaminated soils? *Environmental Pollution*, 206:150 – 158.

- OLIVARES, M., CASTRO, K., CORCHÓN, M., GÁRATE, D., MURELAGA, X., SARMIENTO, A. et 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). *J. Archaeolog. Sci.*, 40(2):1354–1360.
- ONORATINI, G. (1985). Diversité minérale et origines des matériaux colorants utilisés dès le Paléolithique supérieur en Provence. *Bulletin du musée d'Histoire naturelle de Marseille*, 45:7–114.
- ORTON, J., MACKAY, A. *et al.* (2008). New excavations at Klein Kliphuis rock shelter, Cederberg Mountains, Western Cape, South Africa : the late Holocene deposits. *South African Archaeological Bulletin*, 63(187):69.
- OSPITALI, F., SMITH, D. C. et LORBLANCHET, M. (2006). Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France. *J. Raman Spectrosc.*, 37(10):1063–1071.
- OUZMAN, S. *et al.* (2005). The magical arts of a raider nation : central South Africa's Korana rock art. *South African Archaeological Society Goodwin Series*, 9:101.
- PAGER, H., KUPER, R., BREUNIG, P. et LENSSEN-ERZ, T. (1989). *The rock paintings of the Upper Brandberg*. Heinrich-Institut, Köln.
- PAIN, C. et OLLIER, C. (1992). Ferricrete in Cape York Peninsula, North Queensland. *BMR J. Austr. Geol. Geophys.*, 13:207–212.
- PARKINGTON, J. et POGGENPOEL, C. (1971). Excavations at de Hangen, 1968. *The South African Archaeological Bulletin*, 26(101/102):3–36.
- PEARCE, D. et BONNEAU, A. (2018). Trouble on the dating scene. *Nature Ecology & Evolution*, 2:925–926.
- PEISACH, M., PINEDA, C. et JACOBSON, L. (1991). Nuclear analytical study of rock paintings. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 151(1):221–227.
- PEPE, C., CLOTTES, J., MENU, M. et WALTER, P. (1991). Le liant des peintures paléolithiques ariégeoises. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 312(II):929–934.
- PERRAUDEAU, M. (2004). Lumière et couleur. Techniques de l'ingénieur.
- PEYRONI, D. (1921). Une pierre colorée d'époque moustérienne. *In Association Française pour l'Avancement des Sciences, Comptes-Rendus. Congrès de Strasbourg (1920), 44e session*, pages 494–495.

- PHILIBERT, S. (1994). L'ocre et le traitement des peaux : révision d'une conception traditionnelle par l'analyse fonctionnelle des grattoirs ocrés de la Balma Magineda (Andorre). *L'Anthropologie*, 98(2-3):447–453.
- PICHON, L., BECK, L., WALTER, P., MOIGNARD, B. et GUILLOU, T. (2010). A new mapping acquisition and processing system for simultaneous pixe-rbs analysis with external beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):2028–2033.
- PIKE, A. W. G., HOFFMANN, D. L., GARCIA-DIEZ, M., PETTITT, P. B., ALCOLEA, J., BALBIN, R. D., GONZALEZ-SAINZ, C., de las HERAS, C., LASHERAS, J. A., MONTES, R. et ZILHAO, J. (2012). U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain. *Science*, 336(6087):1409–1413.
- PIRAJNO, F. (1990). Geology and geochemistry and mineralisation of the Erongo Volcanic Complex Namibia. *South african Journal of Geology*, 93(3):485–504.
- PIRAJNO, F. (2000). *Ore Deposits and Mantle Plumes*. Springer.
- PIRAJNO, F. (2004). Hotspots and mantle plumes : global intraplate tectonics, magmatism and ore deposits. *Mineralogy and Petrology*, 82(3-4):183–216.
- PIRAJNO, F. (2009). *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. Springer.
- PLAGNES, V., CAUSSE, C., FONTUGNE, M., VALLADAS, H., CHAZINE, J.-M. et FAGE, L.-H. (2003). Cross dating (Th/U-14C) of calcite covering prehistoric paintings in Borneo. *Quat. Res.*, 60(02):172–179.
- PLEURDEAU, D. et AL. (2018). Rapports d'activités de la campagne 2018 (Plan Quadriennal 2018-2021).
- PLEURDEAU, D., IMALWA, E., DÉTROIT, F., LESUR, J., VELDMAN, A., BAHAIN, J.-J. et MARAIS, E. (2012). "Of Sheep and Men" : Earliest Direct Evidence of Caprine Domestication in Southern Africa at Leopard Cave (Erongo, Namibia). *PLoS ONE*, 7(7):e40340.
- PLEURDEAU, D., M., L., DÉTROIT, F. et AL. (2016). MANAM-Mission Archéologique en Namibie - Dynamique des Peuplements en Namibie à l'Holocène - Rapports d'activités de la campagne 2016. page 90.
- POMIÈS, M. (1997). *Pigments rouges préhistoriques : goethite chauffée ou hématite nanocristalline naturelle?* Thèse de doctorat, Université Paris VI.
- POMIÈS, M., MENU, M. et VIGNAUD, C. (1999). TEM Observations of Goethite Dehydration : Application to Archaeological Samples. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19:1605–1614.

- PONOMAREVA, I. A. et TAÇON, P. S. (2018). The Angara Rock Art Style and the Emergence of Ethno-Cultural Identity. *Oxford Journal of Archaeology*.
- POPELKA-FILCOFF, R. (2006). *Applications of elemental analysis for the archaeometric studies : analytical and statistical methods for understanding geochemical trends in ceramics, ochre and obsidian*. Thèse de doctorat, Université du Missouri-Colombia.
- POPELKA-FILCOFF, R. S., MIKSA, E. J., ROBERTSON, J. D., GLASCOCK, M. D. et WALLACE, H. (2008). Elemental analysis and characterization of ochre sources from Southern Arizona. *J. Archaeolog. Sci.*, 35(3):752–762.
- POPELKA-FILCOFF, R. S., ROBERTSON, J. D., GLASCOCK, M. D. et DESCANTES, C. (2007). Trace element characterization of ochre from geological sources. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 272(1):17–27.
- POUCHOU, J.-L. (2012a). *Les méthodes de quantification en microanalyse X*. EDP sciences.
- POUCHOU, J.-L. (2012b). *Simulation de trajectoires électroniques par méthode de Monte-Carlo : stratégies possibles et applications au MEB et à la microanalyse X*. EDP sciences.
- PRADEAU, J.-V. (2015). *Les matières colorantes au sein des systèmes techniques et symboliques au Néolithique (VIe et Ve millénaires BCE) dans l'arc liguro-provençal*. Thèse de doctorat, Sociologie, Université Nice Sophia Antipolis.
- PRIETO, G., WRIGHT, V., BURGER, R. L., COOKE, C. A., ZEBALLOS-VELASQUEZ, E. L., WATANAVE, A., SUCHOMEL, M. R. et SUESCUN, L. (2016). The source, processing and use of red pigment based on hematite and cinnabar at Gramalote, an early Initial Period (1500–1200 cal. B.C.) maritime community, north coast of Peru. *J. Archaeolog. Sci. : Rep.*, 5:45–60.
- PRINSLOO, L. C., BARNARD, W., MEIKLEJOHN, I. et HALL, K. (2008). The first Raman spectroscopic study of San rock art in the Ukhahlamba Drakensberg Park, South Africa. *J. Raman Spectrosc.*, 39(5):646–654.
- PRINSLOO, L. C., TOURNIÉ, A., COLOMBAN, P., PARIS, C. et BASSETT, S. T. (2013). In search of the optimum Raman/IR signatures of potential ingredients used in San/Bushman rock art paint. *J. Archaeolog. Sci.*, 40(7):2981–2990.
- PRUDÊNCIO, M., VALENTE, T., MARQUES, R., BRAGA, M. S. et PAMPLONA, J. (2017). Rare earth elements, iron and manganese in ochre-precipitates and wetland soils of a passive treatment system for acid mine drainage. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17:932–935.
- QUARTA, G., GIORGIA, A., INGRAVALLO, E., TIBERI, I. et CALCAGNILE, L. (2018). Radiocarbon dates and XRF analyses from two prehistoric contexts in the Badisco area (Otranto –Le). *Measurement*, 125:279–283.

- RAVINDRAN, T. R., ARORA, A. K., SINGH, M. et OTA, S. B. (2012). On-and off-site Raman study of rock-shelter paintings at world-heritage site of Bhimbetka. *J. Raman Spectrosc.*, 44(1): 108–113.
- RESANO, M., GARCÍA-RUIZ, E., ALLOZA, R., MARZO, M. P., VANDENABEELE, P. et VANHAECKE, F. (2007). Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the characterization of pigments in prehistoric rock art. *Analytical Chemistry*, 79(23):8947–8955.
- RICHTER, J. (1988). Studien zur Urgeschichte Namibias. Kurzfassung. *Archäologische Informationen*, 11(2):215–217.
- RICHTER, J. (1991). *Studien zur Urgeschichte Namibias : holozäne Stratigraphien im Umkreis des Brandberges*, volume 3. Heinrich-Barth-Institut.
- RICHTER, J. (1994). *Überlebensstrategien in Afrika*, chapitre „Zu wenig Chalzedon“ - Kritischer Rohstoffmangel bei prähistorischen Wildbeutern in Namibia, pages 179–186. Universität zu Köln.
- RICHTER, J. (1995). Prähistorische Felskunst und Besiedlung in Zentralnamibia. *Archäologische Informationen*, 18(1):19–30.
- RICHTER, J. (2002). The Giraffe People : Namibia's Prehistoric Artists. In *Tides of the Desert - Gezeiten der Wüste*, pages 532–534. Festschrift R. Kuper.
- RICHTER, J. et VOGELANG, R. (2008). chapitre Rock Art in North-Western Central Namibia - its Age and Cultural Background, pages 37–46.
- RIFKIN, R. F. (2011). Assessing the efficacy of red ochre as a prehistoric hide tanning ingredient. *Journal of African Archaeology*, 9(2):131–158.
- RIFKIN, R. F. (2012a). Processing ochre in the Middle Stone Age : Testing the inference of prehistoric behaviours from actualistically derived experimental data. *Journal of Anthropological Archaeology*, 31(2):174–195.
- RIFKIN, R. F. (2012b). *The symbolic and functional exploitation of ochre during the south african Middle Stone Age*. Thèse de doctorat, Faculty of Science, University of the Witwatersrand.
- RIFKIN, R. F. (2015a). Ethnographic and experimental perspectives on the efficacy of ochre as an insect repellent. Poster 9th Experimental Archaeology Conference, UCD, Dublin, Ireland, 2015.
- RIFKIN, R. F. (2015b). Ethnographic and experimental perspectives on the efficacy of ochre as a mosquito repellent. *The South African Archaeological Bulletin*, 70(201):64–75.

- RIFKIN, R. F. (2017). Gaining ethnoarchaeological insight into prehistoric southern African pigment mining practices. *Journal of Anthropological Archaeology*, 48:114–133.
- RIFKIN, R. F., DAYET, L., QUEFFELEC, A., SUMMERS, B., LATEGAN, M. et D'ERRICO, F. (2015a). Evaluating the Photoprotective Effects of Ochre on Human Skin by In Vivo SPF Assessment : Implications for Human Evolution, Adaptation and Dispersal. *PLOS ONE*, 10(9): e0136090.
- RIFKIN, R. F., D'ERRICO, F., DAYET-BOULLIOT, L. et SUMMERS, B. (2015b). Assessing the photoprotective effects of red ochre : on human skin by in vitro laboratory experiments. *S. Afr. J. Sci.*, 111(3/4).
- RIFKIN, R. F., PRINSLOO, L. C., DAYET, L., HAALAND, M. M., HENSHILWOOD, C. S., DIZ, E. L., MOYO, S., VOGELANG, R. et KAMBOMBO, F. (2016). Characterising pigments on 30000-year-old portable art from Apollo 11 Cave, Karas Region, southern Namibia. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 5:336 – 347.
- ROBBINS, L., MURPHY, M., CAMPBELL, A. et BROOK, G. (1998). Intensive Mining of Specular Hematite in the Kalahari Ca. A.D. 800–1000. *Current Anthropology*, 39(1):144–149.
- ROBERTS, A., CAMPBELL, I., PRING, A., BELL, G., WATCHMAN, A., POPELKA-FILCOFF, R., LE NEHAN, C., GIBSON, C., FRANKLIN, N. et INC., M. A. C. A. (2015). A multidisciplinary investigation of a rock coating at Ngaut Ngaut (Devon Downs), South Australia. *Australian archaeology*, 80:32–39.
- ROBBERSON, D., DAVIDOFF, J., DAVIES, I. et SHAPIRO, L. (2005). Color categories : Evidence for the cultural relativity hypothesis. *Cognitive Psychology*, 50(4):378–411.
- ROESENER, H. et SCHREUDER, C. (1992). Iron. Open File Report MRS36, Mineral Resource Series.
- ROLDÁN, C., MURCIA-MASCARÓS, S., FERRERO, J., VILLAVERDE, V., LÓPEZ, E., DOMINGO, I., MARTÍNEZ, R. et GUILLEM, P. M. (2010). Application of field portable EDXRF spectrometry to analysis of pigments of Levantine rock art. *X-Ray Spectrom.*, 39(3):243–250.
- ROLDÁN, C., MURCIA-MASCARÓS, S., LÓPEZ-MONTALVO, E., VILANOVA, C. et PORCAR, M. (2018). Proteomic and metagenomic insights into prehistoric Spanish Levantine Rock Art. *Scientific Reports*, 8(1).
- ROLDÁN, C., VILLAVERDE, V., RÓDENAS, I., NOVELLI, F. et MURCIA, S. (2013). Preliminary analysis of Palaeolithic black pigments in plaquettes from the Parpalló cave (Gandía, Spain) carried out by means of non-destructive techniques. *J. Archaeolog. Sci.*, 40(1):744–754.

- ROSIÈRE, C. et RIOS, F. (2004). The origin of Hematite in high-grade iron ores based on infrared microscopy and fluid inclusion studies : the example of the Conceçao mine, Quadrilatero Ferrifero, Brazil. *Econ. Geol.*, 99:611–624.
- ROSSO, D. E., D'ERRICO, F. et QUEFFELEC, A. (2017). Patterns of change and continuity in ochre use during the late Middle Stone Age of the Horn of Africa : The Porc-Epic Cave record. *Plos ONE*, 12(5):e0177298.
- RUDNER, I. (1982). *Khoisan pigments and paints and their relationship to rock paintings*. South African Museum.
- RUDNER, I. (1983). Paints of the Khoisan Rock Artists. *Goodwin Series*, 4:14–20.
- RUDNER, I. et RUDNER, J. (1959). Who were the artists? archaeological notes from south west africa. *The South African Archaeological Bulletin*, 14(55):106–108.
- RUSS, J., BU, K., HAMRICK, J. et CIZDZIEL, J. V. (2012). Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Analysis of Lower Pecos Rock Paints and Possible Pigment Sources. *In ACS Symposium Series*, pages 91–121. American Chemical Society.
- RUSS, J., KALUARACHCHI, W. D., DRUMMOND, L. et EDWARDS, H. G. M. (1999). The Nature of a Whewellite-Rich Rock Crust Associated with Pictographs in Southwestern Texas. *Stud. Conserv.*, 44(2):91.
- RUSS, J., LOYD, D. et BOUTTON, T. (2000). A paleoclimate reconstruction for southwestern Texas and using oxalate and residue from lichen as a paleoclimate proxy. *Quat. Int.*, 67:29–36.
- RUSS, J., PALMA, R., LOYD, D., BOUTTON, T. et COY, M. (1996). Origin of the Whewellite-Rich Rock Crust in the Lower Pecos Region of Southwest Texas and Its and Significance to Paleoclimate Reconstructions. *Quat. Res.*, 46:27–36.
- SALAMA, W., AREF, M. E. et GAUPP, R. (2015). Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136:1816 – 1826.
- SALOMON, H. (2009). *Les matières colorantes au début du Paléolithique supérieur : sources, transformations et fonctions*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1.
- SALOMON, H., COQUINOT, Y., BECK, L., VIGNAUD, C., LEBON, M., ODIN, G., MATHIS, F. et JULIEN, M. (2014). Stratégies spécialisées d'acquisition de pigments rouges durant le Châtelperronien de la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure (Yonne, France). *In PAILLET, P., éditeur : Les arts de la Préhistoire : micro-analyses mises en contexte et conservation*, pages 125–133.

- SALOMON, H., GOEMAERE, E., BILLARD, C., DREESSEN, R., BOSQUET, D., HAMON, C. et JADIN, I. (2016). Analyse Critique du protocole de caractérisation des hématites oolithiques mis en place dans le cadre du projet collectif de recherche sur L'origine des hématites oolithiques exploitées durant la Préhistoire récente entre l'Eifel (DE) et la Normandie (FR). *Anthropologica et Praehistorica*, 125/2014:225–246.
- SALOMON, H. et VIGNAUD, C. (2010). Chauffage de minéraux au Paléolithique pour en changer la couleur. Apport de la microscopie électronique en transmission. *Colloque Matériaux*.
- SALOMON, H., VIGNAUD, C., COQUINOT, Y., BECK, L., STRINGER, C., STRIVAY, D. et D'ERRICO, F. (2012). Selection and heating of colouring material in the Mousterian level of Es-Skhul (c. 100 000 years BP, Mount Carmel, Israel). *Archaeometry*, 54(4):698–722.
- SALOMON, H., VIGNAUD, C., LAHLIL, S. et MENGUY, N. (2015). Solutrean and Magdalenian ferruginous rocks heat : treatment : accidental and/or deliberate action? *Journal of Archaeological Science*, 55:100–112.
- SANCHIDRIÁN, J. L., VALLADAS, H., MEDINA-ALCAIDE, M. Á., PONS-BRANCHU, E. et QUILES, A. (2017). New perspectives for 14 C dating of parietal markings using CaCO₃ thin layers : An example in Nerja cave (Spain). *J. Archaeolog. Sci. : Rep.*, 12:74–80.
- SANDELOWSKY, B. et VIERECK, A. (1969). Supplementary report on the archaeological expedition of 1962 to the Erongo Mountains of South West Africa. *Cimbebasia*, 1(1):1–43.
- SAWYER, E. W. (1981). Damaran structural and metamorphic geology of an area southeast of Walvis Bay, South West Africa/Namibia.
- SCADDING, R., WINTON, V. et BROWN, V. (2015). An LA-ICP-MS trace element classification of ochres in the Weld Range environ, Mid West region, Western Australia. *J. Archaeolog. Sci.*, 54:300–312.
- SCHERZ, E. (2015). FO :136. Kuduberg. FOL 299D. Snakes. <https://arachne.dainst.org/entity/5069748>.
- SCHERZ, E. R. (1970a). *Felsbilder in Südwest-Afrika*, volume 3. Böhlau.
- SCHERZ, E. R. (1970b). *Felsbilder in Südwest-Afrika : Die Gravierungen in Südwest-Afrika ohne des Nordwesten des Landes*. Böhlau.
- SCHMIDT, I. (2011). A Middle Stone Age assemblage with discoid lithic technology from Etemba 14, Erongo mountains, northern Namibia. *Journal of African Archaeology*, 9(1).

- SCHMITT, A., EMMERMANN, R., TRUMBULL, R., BÜHN, B. et HENJES-KUNST, F. (2000). Petrogenesis and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of the Brandberg Complex, Namibia : evidence for a major mantle contribution in metaluminous and peralkaline granites. *Journal of Petrology*, 41(8):1207–1239.
- SCHREIBER, U., AJAGBE, S., HOLZFÖRSTER, F. et WANKE, A. (2000). The Geology of Sheet 2114 : Omaruru. Explanation of Sheet 2114 Scale 1 : 250 000.
- SCHREIBER, U. et BECKER, T. (2008). The Geology of Area 2014 Fransfontein. Explanation of Sheet 2114 Scale 1 : 250 000.
- SCHREIBER, U. et BECKER, T. (2011). The Geology of Sheet 2014 : Fransfontein. Explanation of Sheet 2014 Scale 1 : 250 000.
- SCHRIRE, C. et DEACON, J. (1989). The indigenous artefacts from oudepost i, a colonial outpost of the voc at saldanha bay, cape. *The South African Archaeological Bulletin*, pages 105–113.
- SCOTT, D., SCHEERER, S. et REEVES, D. (2002). Technical Examination of Some Rock Art Pigments and Encrustations from the Chumash Indian Site of San Emigdio. *Studies in Conservation*, 47(3):184–194.
- SÉGALEN, P. (1964). *Le fer dans les sols*, volume 154. Orstom.
- SÉGALEN, P. (1971). *La détermination du fer libre dans les sols à sesquioxydes*. ORSTOM.
- SEPÚLVEDA, M., GALLARDO, F., BALLESTER, B., CABELLO, G. et VIDAL, E. (2019). El Condor mine : Prehispanic production and consumption of hematite pigments in the Atacama Desert, northern Chile. *Journal of Anthropological Archaeology*, 53:325–341.
- SEPULVEDA, M., GUTIERREZ, S., CARCAMO, J., OYANEDER, A., VALENZUELA, D., MONTI, I. et SANTORO, C. (2015). In situ X-ray fluorescence analysis of rock art paintings along the coast and valleys of the Atacama desert, northern Chile. *J. Chil. Chem. Soc.*
- SHACKLEY, M., éditeur (2010). *X-Ray Fluorescence Spectrometry in Geoarchaeology*. Springer-Verlag GmbH.
- SHAO, Q.-F., PONS-BRANCHU, E., ZHU, Q.-P., WANG, W., VALLADAS, H. et FONTUGNE, M. (2017). High precision U/Th dating of the rock paintings at Mt. Huashan, Guangxi, southern China. *Quaternary Research*, 88(01):1–13.
- SHORT, M. (1931). *Microscopic determination of the ore minerals*. Geological Survey.
- SI AMMOUR, S. (2016). Approche technologique des perles en tests d'oeuf d'autruches de l'abri de Leopard Cave (Damaraland, Namibie). Mémoire de master 2, Université de Paris 1, Panthéon-Sorbonne.

- SIEGFRIED, P. (1990). *Aspects of the geology of the mountain ore body, Rosh Pinah mine, Namibia*. Thèse de doctorat, University of Cape Town.
- SILBERBAUER, G. (1965). *Report to the Government of Bechuanaland on the Bushman Survey*. Bechuanaland Government Press, Gaborone.
- SILVA, A., MAURAN, G., ROSADO, T., MIRAIO, J., CANDEIAS, A., CARPETUDO, C. et CALDEIRA, A. (2017). A arte rupestre da gruta do escoural – novos dados analíticos sobre a pintura paleolítica. In *Arqueologia em Portugal / 2017 – Estado da Questão*. Greca – Artes Graficas, pages 1003–1019.
- SILVA, C. E., SILVA, L. P., EDWARDS, H. G. M. et de OLIVEIRA, L. F. C. (2006). Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal. Bioanal.Chem.*, 386(7-8):2183–2191.
- SIMPSON, E., CLIFFORD, T. et GASS, I. (1970). The anorthosite of southern angola : A review of present data. *African magmatism and tectonics : Edinburgh, Oliver and Boyd*.
- SMITH, A. J. et BEUKES, N. J. (2016). Palaeoproterozoic banded iron formation hosted high-grade hematite iron ore deposits of the transvaal supergroup, south africa. *Episodes*, 39(2): 269–284.
- SMITH, B., OUZMAN, S., CHIPPINDALE, C., DOWSON, T., MITCHELL, P., MORRIS, D., WALLIS, R., WILMSEN, E., SMITH, B. et OUZMAN, S. (2004). Taking stock : identifying Khoekhoen herder rock art in southern Africa. *Current Anthropology*, 45(4):499–526.
- SMITH, D. A. M. (1965). The geology of the area around the Khan and Swakop Rivers in South West Africa. 2 v.
- SOLÉ, V., PAPILLON, E., COTTE, M., WALTER, P. et SUSINI, J. (2007). A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochim. Acta, Part B*, 62(1):63–68.
- SPADES, S. et RUSS, J. (2005). GC-MS analysis of lipids in prehistoric rock paints and associated oxalate coatings from the Lower Pecos region, Texas. *Archaeometry*, 47(1):115–126.
- SPIZZICHINO, V. et FANTONI, R. (2014). Laser Induced Breakdown Spectroscopy in archeometry : A review of its application and future perspectives. *Spectrochim. Acta, Part B*, 99:201–209.
- STAFFORD, M. D., FRISON, G. C., STANFORD, D. et ZEIMANS, G. (2003). Digging for the color of life : Paleoindian red ochre mining at the powars ii site, platte county, wyoming, u.s.a. *Geoarchaeology*, 18(1):71–90.

- STEYN, R. (2014). Portable X-ray Fluorescence and Nuclear Microscopy Techniques Applied to the Characterisation of Southern African Rock Art Paintings. Mémoire de D.E.A., Stellenbosch University.
- STOW, G. (1905). *The Native Races of South Africa*. Swan Sonnenschein & Co.
- SUN, S.-S. et McDONOUGH, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts : implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1):313–345.
- TAÏBOUNI, N., AMOKRANE, A. et CALLIGARO, T. (2018). Comparative analysis of pottery by x-ray fluorescence in Algeria. *In AIP Conference Proceedings*, volume 1994, page 070003. AIP Publishing.
- TASCON, M., MASTRANGELO, N., GHECO, L., GASTALDI, M., QUASADA, M. et MARTE, F. (2016). Micro-spectroscopic analysis of pigments and carbonization layers on prehispanic rock art at the Oyola's caves, Argentina, using a stratigraphic approach. *Microchemical Journal*, 129:297–304.
- TERTIAN, R. et CLAISSE, F. (1982). *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*. Heyden.
- THACKERAY, A., THACKERAY, J. et BEAUMONT, P. (1975). Excavations at the Blinkklikop Specularite Mine near Postmasburg, Northern Cape. *S. Afr. Archaeol. Bull.*, 38(137):17–25.
- THIRY, M., SIMON-COINÇON, R., QUESNEL, F. et WYNS, R. (2005). Altération bauxitique associée aux argiles à chailles sur la bordure sud-est du bassin de paris. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 176(2):199–214.
- TOGBE, K. A. (1991). *Les chapeaux de fer du Togo. Étude pétrographique, minéralogique et géochimique*. Thèse de doctorat, Poitiers.
- TOURNIÉ, A., PRINSLOO, L. C., PARIS, C., COLOMBAN, P. et SMITH, B. (2011). The first in situ Raman spectroscopic study of San rock art in South Africa : procedures and preliminary results. *J. Raman Spectrosc.*, 42(3):399–406.
- TRIAT, J.-M. (1982). *Paléaltérations dans le Crétacé supérieur de Provence rhodanienne*, volume 68. Persée-Portail des revues scientifiques en SHS.
- TRIAT, J.-M. (2010). *Les Ogres*. CNRS Editions, Paris.
- TSIKOS, H. et MOORE, J. (1997). Petrography and geochemistry of the Paleoproterozoic Hotalzel iron-formation, Kalahari manganese field, South Africa : Implications for Precambrian manganese metallogenesis. *Econ. Geol.*, 92:87–97.

- VAHUR, S., TEEARU, A. et LEITO, I. (2010). ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550–230cm⁻¹ for identification of inorganic pigments. *Spectrochim. Acta, Part A*, 75(3): 1061–1072.
- VALLADAS, H., PONS-BRANCHU, E., DUMOULIN, J. P., QUILES, A., SANCHIDRIÁN, J. L. et MEDINA-ALCAIDE, M. Á. (2017). U/Th and 14 C Crossdating of Parietal Calcite Deposits : Application to Nerja Cave (Andalusia, Spain) and Future Perspectives. *Radiocarbon*, 59(6):1955–1967.
- VALLADAS, H., TSINÉRAT-LABORDE, N., CACHIER, H., KALTNECKER, E., ARNOLD, M., OBERLIN, C. et EVIN, J. (2005). Bilan des datations carbone 14 effectuées sur des charbons de bois de la grotte Chauvet. *Bulletin de la Société préhistorique française*, 102(1):109–113.
- Van der MERWE, N., SEALY, J. et YATES, R. (1987). First accelerator carbon-14 date for pigment from a rock-painting. *South African Journal of Science*, 83(1):56–57.
- Van der WEERD, J., SMITH, G., FIRTH, S. et CLARK, R. (2004). Identification of black pigments on prehistoric Southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy. *J. Archaeolog. Sci.*, 31(10):1429–1437.
- VAN GRIEKEN, R. et MARKOWICZ, M. (2001). *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition, (Practical Spectroscopy)*. CRC Press.
- VAN NOTEN, F. (1977). Excavations at matupi cave. *Antiquity*, 51(201):35–40.
- VAN RIJSEN, W. (1990). Analysis of South Arican rock art pigments by X-ray fluoresnce spectroscopy (EDS). *The South African Archaeological Bulletin*, 45(151):58–59.
- VANHAEREN, M., D'ERRICO, E., STRINGER, C., JAMES, S., TODD, J. et MIENIS, H. (2006). Middle Paleolithic Shell Beads in Israel and Algeria. *Science*, 312:1785–1788.
- VASQUEZ, C., MAIER, M., PARERA, S. D., YACOBACCIO, H. et SOLA, P. (2008). Combining TXRF, FT-IR and GC-MS information for identification of inorganic and organic components in black pigments of rock art from Alero Hornillos 2 (Jujuy, Argentina). *Anal Bioanal Chem*, 391:1381–1387.
- VEGA, E., LEROY, S. et DILLMANN, P. (2020). L'analyse chimique des déchets sidérurgiques sur le terrain par pXRF : un jeu d'échelle sous contraintes.
- VELLIKY, E., PORR, M. et CONARD, J. (2018). Ochre and pigment use at Hohle Fels cave : Results of the first systematic review of ochre and ochre-related artefacts from the Upper Palaeolithic in Germany. *Plos ONE*, 13(12):e0209874.

- VELLIKY, E. et REIMER/YUMKS, R. (2013). Rock paintings of Squamish valley, British Columbia : geochemical analysis of pigments using portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF). *American Indian Rock Art*, 39:131–141.
- VERWOERD, W. (1967). *The carbonatites of South Africa and South West Africa*. Government Printer, South Africa.
- VIGNAUD, C., SALOMON, H., CHALMIN, É., GENESTE, J.-M. et 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, L. D. (2009). *Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du 'sfumato'*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- VILLA, P., POLLAROLO, L., DEGANI, I., BIROLOO, L., PASERO, M., BIAGIONI, C., DOUKA, K., VINCIGUERRA, R., LUCEJKO, J. et WADLEY, L. (2015). A Milk and Ochre Paint Mixture Used 49,000 Years Ago at Sibudu, South Africa. *Plos ONE*, 10(6):e0131273.
- VILLA, P., SORIANO, S., TSANOVA, T., DEGANI, I., HIGHAM, T. F., D'ERRICO, F., BACKWELL, L., LUCEJKO, J. J., COLOMBINI, M. P. et BEAUMONT, P. B. (2012). Border cave and the beginning of the later stone age in South Africa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(33):13208–13213.
- VINNICOMBE, P. (1972). Myth, motive, and selection in southern african rock art. *Africa*, 42(3):192–204.
- VINNICOMBE, P. (1976). *People of the Eland : Rock Paintings of the Drakensberg Bushmen as a Reflection of their Life and Thought*. University of Natal Press.
- VINS VALLVERDU, R., SARRIA BOSCOVITCH, E. et ESTEVEZ ESCALERA, J. (1979). Nouvelles peintures du massif de l'Erongo SWA (Namibie), Drotskie Rock, Anibib I. *Préhistoire Ariégeoise. Bulletin de la Société Préhistorique de l'Ariège Tarascon-sur-Ariège*, 34:91–113.
- VOGELSANG, R., RICHTER, J., JACOBS, Z., EICHHORN, B., LINSEELE, V. et ROBERTS, R. (2010). New excavations of Middle Stone Age deposits at Apollo 11 rockshelter, Namibia : stratigraphy, archaeology, chronology and past environments. *Journal of African Archaeology*, 8(2):185–218.
- von BEZING, L., BODE, R. et JAHN, S. (2008). Namibia minerals and localities. edition schloss freudenstein.
- VOUVÉ, J., BRUNEET, J. et VOUVÉ, F. (1992). De l'usage des minéraux de manganèse par les artistes de la grotte préhistorique de Lascaux. *Studies in Conservation*, 37(3):185–192.

- WADLEY, L. (1992). Rose cottage cave : the later stone age levels with european and iron age artefacts. *The South African Archaeological Bulletin*, pages 8–12.
- WADLEY, L. (2005). Putting ochre to the test : replication studies of adhesives that may have been used for hafting tools in the Middle Stone Age. *J. Hum. Evol.*, 49(5):587–601.
- WADLEY, L. (2009). Post-depositional heating may cause over-representation of red-coloured ochre in stone age sites. *South African Archaeological Bulletin*, 64(190):166–171.
- WADLEY, L. (2010). Cemented ash as a receptacle or work surface for ochre powder production at Sibudu, South Africa, 58,000 years ago. *J. Archaeolog. Sci.*, 37(10):2397–2406.
- WADLEY, L. et HARPER, P. (1989). Rose cottage cave revisited : Malan's middle stone age collection. *The South African Archaeological Bulletin*, pages 23–32.
- WADLEY, L., HODGSKISS, T. et GRANT, M. (2009). Implications for complex cognition from the hafting of tools with compound adhesives in the Middle Stone Age, South Africa. *PNAS*, 106(24):9590–9594.
- WADLEY, L., WILLIAMSON, B. et LOMBARD, M. (2003). Ochre in hafting on Middle Stone Age southern Africa : a practical role. *Antiquity*, 78:661–675.
- WALL, F., NIKU-PAAVOLA, V. N., STOREY, C., MULLER, A. et JEFFRIES, T. (2008). Xenotime-(Y) from carbonatite dykes at Lofdal, Namibia : unusually low LREE : HREE ratio in carbonatite, and the first dating of xenotime overgrowths on zircon. *The Canadian Mineralogist*, 46(4):861–877.
- WALLIS, L., HUNTLEY, J., MARSH, M., WATCHMAN, A., EWEN, A. et STRANO, A. (2016). pXRF analysis of a yellow ochre quarry and rock art motifs in the Central Pilbara. *Journal of the Anthropological Society of South Australia*, 40:134–155.
- WALTER, P. (1995). La peinture des femmes préhistoriques. In DELPORTE, H., éditeur : *La Dame de Brassempouy : ses ancêtres, ses contemporaines, ses héritières. Actes du colloque de Brassempouy, juillet 1994. Liège, ERAUL 74*, pages 231–238.
- WALTER, P. (2003). *Echanges et diffusion dans la Préhistoire méditerranéenne*, chapitre Caractérisation des traces rouges et noires sur les coquillages perforés de Qafzeh, page 122. Editions du Comité des travaux historiques et scientifiques.
- WARD, I., WATCHMAN, A., COLE, N. et MORWOOD, M. (2001). Identification of minerals in pigments from aboriginal rock art in the Laura and Kimberley regions, Australia. *Rock Art Research*, 18(1):15–23.
- WATCHMAN, A. et al. (1990a). *The weathering of Australian rock paintings*.

- WATCHMAN, A. *et al.* (1990b). What are silica skins and how are they important in rock art conservation? *Australian Aboriginal Studies*, (1):21.
- WATCHMAN, A. L. (1991). Age and composition of oxalate-rich crusts in the northern territory, australia. *Studies in Conservation*, 36(1):24–32.
- WATTS, I. (1999). *The Evolution of Culture*, chapitre The origin of symbolic culture, pages 113–146. Edinburgh University Press.
- WATTS, I. (2002). Ochre in the Middle Stone Age of Southern Africa : ritualised display or hide preservative? *The South African Archaeological Bulletin*, 57(175):1–14.
- WATTS, I. (2009). *The Cradle of Language*, chapitre Red Ochre, body painting, and language : Interpreting the Blombos Ochre, pages 62–92. Oxford University Press.
- WATTS, I. (2010). The pigments from Pinale Point Cave 13B, Western Cape, South Africa. *Journal of Human Evolution*, 59(3-4):392–4411.
- WEINER, S. (2010). *Microarchaeology : beyond the visible archaeological record*. Cambridge University Press.
- WENDT, W. (1972). Preliminary report on an archaeological research programme in South West Africa. *Cimbebasia*, 2(1):1–61.
- WENDT, W. (1976). 'Art mobilier' from the Apollo 11 Cave, South West Africa : Africa's oldest dated works of art. *South African Archaeological Bulletin*, 31:5–11.
- WESLEY, D. (2014). *Bayini, Macassans, Balanda, and Bininj : Defining the Indigenous past of Arnhem Land through Culture Contact*. Thèse de doctorat, Australian National University.
- WHITLEY, D. et DORN, R. (1984). Chemical and micromorphological analysis of rock art pigments from the Western Great Basin. *Journal of New World Archaeology*, 6(3):48–51.
- WILLCOX, A. (1978). An analysis of the function of rock art. *South African Journal of Science*, 74(2):59.
- WILLIAMSON, B. (2000). Direct Testing of Rock Painting Pigments for Traces of Haemoglobin at Rose Cottage Cave, South Africa. *Journal of Archaeological Science*, 27:755–762.
- WILSON, L. et POLLARD, A. (2008). *Handbook of Archaeological Sciences*, chapitre The Provenance Hypothesis, pages 507–517. London Wiley.
- WITBOOI, H. (2011). *Votre paix sera la mort de ma nation. Lettres de guerre d'Hendrik Witbooi, capitaine du grand Namaqualand*. Passager clandestin (Le).

- WORKMAN, J. et WEYER, L. (2012). *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. CRC Press.
- WRIGHT, K. (1992). A classification system for ground stone tools from the prehistoric levant. *Paléorient*, 18(2):53–81.
- ZEEGERS, H. et LEPRUN, J.-C. (1979). Evolution des concepts en altérologie tropicale et conséquences potentielles pour la prospection géochimique en Afrique occidentale soudano-sahélienne. *Bulletin du BRGM. Section 2*, (2-3):229–239.
- ZILHÃO, J., ANGELUCCI, D., BADAL-GARCÍA, E., D'ERRICO, F., DANIEL, F., DAYET, L., DOUKA, K., HIGHAM, T., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, J., MONTES-BERNÁRDEZ, R., MURCIA-MASCARÓS, S., PÉREZ-SIRVENT, C., ROLDÁN-GARCÍA, C., VANHAEREN, M., VILLAVARDE, V., WOOD, R. et ZAPATA, J. (2010). Symbolic use of marine shells and mineral pigments by Iberian Neandertals. *PNAS*, 107:1023–1028.
- ZIPKIN, A., HANCHAR, J., BROOKS, A. S., GRABOWSKI, M., THOMPSON, J. et GOMANICHINDEBVU, E. (2015). Ochre fingerprints : Distinguishing among Malawian mineral pigment sources with homogenized ochre chip la-icpms. *Archaeometry*, 57(2):297–317.
- ZIPKIN, A. M., AMBROSE, S. H., HANCHAR, J. M., PICCOLI, P. M., BROOKS, A. S. et ANTHONY, E. Y. (2017). Elemental fingerprinting of Kenya Rift Valley ochre deposits for provenance studies of rock art and archaeological pigments. *Quat. Int.*, 430:42–59.
- ZOPPI, A., SIGNORINI, G., LUCARELLI, F. et BACHECHI, L. (2002). Characterisation of painting materials from Eritrea and rock art sites and with non-destructive spectroscopic techniques. *Journal of Cultural Heritage*, 3:299–308.

Annexes

A. 1 Spectrométrie par fluorescence de rayons X : principes

Cette annexe présente les grands principes de la spectrométrie par fluorescence de rayons X. Ceux-ci doivent permettre d'appréhender aux mieux les limites imposées par les effets de matrice dans le cas des matrices ferrugineuses.

a) Interactions matière-rayons X

La spectrométrie de fluorescence par rayons X repose sur l'utilisation d'un faisceau de rayons X qui interagit avec la matière à analyser, ce qui suite au traitement du signal détecté après l'interaction de déduire la composition de l'échantillon envisagée. Ces rayons X sont des radiations électromagnétiques à courte longueur d'onde (haute énergie). Lorsqu'ils traversent de la matière, ils interagissent avec les atomes irradiés, selon trois grandes classes de phénomène :

- l'absorption, pouvant conduire par la suite à l'émission d'un électron et de fluorescence X secondaire
- la diffusion, résultant des interactions entre électrons faiblement liés et rayons X et séparable en diffusion élastique et diffusion inélastique
- la diffraction, principalement due aux interférences des rayonnements X primaires (ceux du faisceau initial) et des secondaires (ceux ayant interagis avec la matière)

Seules ces deux premiers phénomènes sont ici plus amplement détaillés. Pour plus de détails sur ces phénomènes, le lecteur est renvoyé à l'ouvrage de [Van Grieken et Markowicz \(2001\)](#).

Absorption photoélectrique L'absorption photoélectrique correspond à l'absorption totale d'un photon du faisceau de rayons X par la matière et l'émission d'un électron secondaire. Avec les effets de diffusion, qui seront détaillés par la suite, cet effet est à l'origine de l'atténuation du faisceau de rayons X au sein de la matière irradiée. Cette atténuation est régie par la loi de Beer-Lambert donnée par l'équation (IX.1).

$$T = \exp(-\mu \cdot x) \quad (\text{IX.1})$$

où T est le coefficient de transmission des rayons X, μ le coefficient d'atténuation linéaire avec $\mu \approx Z^3/E^3$ où Z est le numéro atomique de l'élément chimique irradié et E l'énergie du rayonnement X irradiant, et x la profondeur du matériau irradiée par le faisceau. μ évolue en fonction de l'énergie du rayonnement X et de la nature de l'atome excité par ce rayonnement. Bien que ce coefficient d'atténuation linéaire prenne en compte l'ensemble des interactions citées plus haut, c'est l'absorption photoélectrique qui dirige la plus grande partie de ce terme. L'effet d'atténuation des rayons X et l'équation (IX.1) sont importants pour la discussion des limites rencontrées par la méthode XRF. En effet, cet effet influe sur le rayonnement incident mais également sur le rayonnement de fluorescence puisque lui aussi

absorbé avant sa détection.

Dans le cas de l'absorption du rayonnement incident, ce phénomène est souvent mentionné sous le nom d'absorption primaire. De l'expression du coefficient d'atténuation μ , il apparaît que la pénétration des rayons X est plus importante pour les échantillons composés d'éléments légers tels que O (Z=8) et Si (Z=14) que ceux composés d'éléments plus lourds tels que Fe (Z=26). Ce coefficient évolue donc énormément selon la composition des cibles, comme illustré par la figure IX.1 pour des cibles de composition élémentaire. Cette évolution du

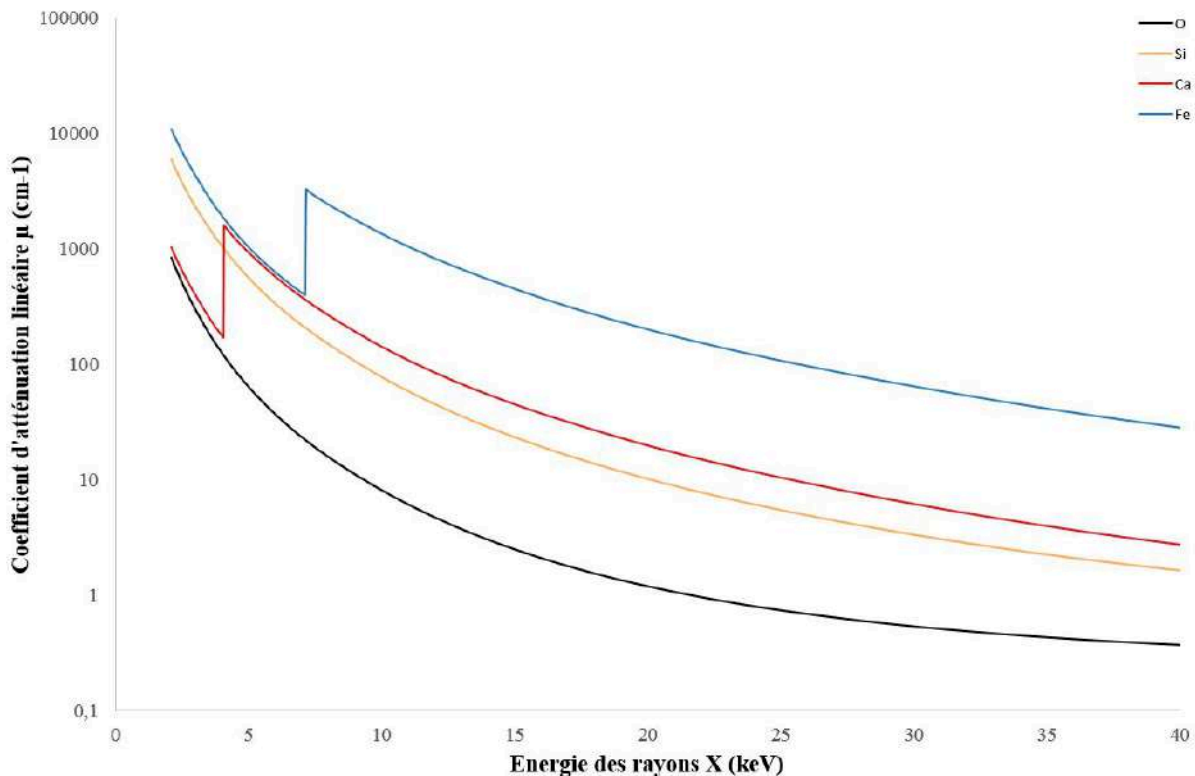


FIGURE IX.1 – Évolution du coefficient d'atténuation linéaire μ en fonction de l'énergie des rayons X pour quatre éléments différents, calculée d'après [Chantler *et al.* \(2005\)](#)

coefficient d'atténuation en fonction de l'énergie et du numéro atomique influe dans un premier temps sur les volumes de matières irradiés par le rayonnement incident. En effet, la profondeur de matière irradiée évolue de manière inverse à ce coefficient d'atténuation. Ainsi une matière composée d'éléments légers est irradiée sur une plus grande profondeur qu'une composée d'éléments à numéro atomique (Z) plus importants. Un rapide calcul des épaisseurs d'atténuation d_{att} , épaisseur à laquelle l'intensité des rayons X est considérée comme atténuée d'après l'équation IX.2, donne l'évolution de cette épaisseur en fonction de l'énergie des rayons X dans les cibles élémentaires précédemment considérées (Figure IX.2).

$$I_{att} = \frac{I_0}{e} \exp(-\mu \cdot d_{att}) \quad (\text{IX.2})$$

Une fois la fluorescence X émise par les atomes de l'échantillon irradié, les rayons X émis sont eux-même sujets à cette absorption. Chaque rayons X d'énergie caractéristique des élé-

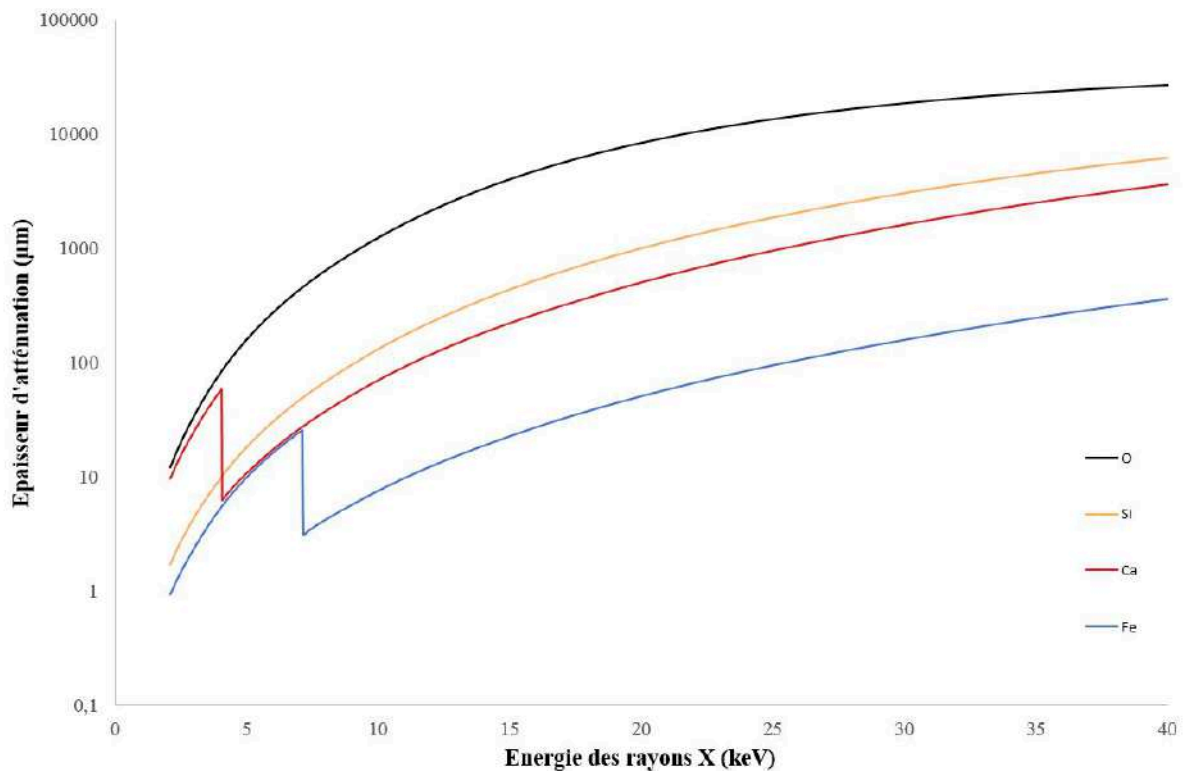


FIGURE IX.2 – Évolution de l'épaisseur d'atténuation en fonction de l'énergie des rayons X pour quatre éléments différents, calculée d'après [Chantler *et al.* \(2005\)](#)

ments présents dans le matériau ne peut être détecté sur les mêmes épaisseurs de l'échantillon. C'est cette absorption qui est la plus problématique dans les expériences de XRF et plus particulièrement dans les analyses *in situ* sur des matériaux multi-couches comme les peintures rupestres.

Fluorescence X L'absorption des rayons X par les atomes de la matière irradiée donne parfois lieu au phénomène de fluorescence recherché lors de l'analyse par spectrométrie de fluorescence par rayons X. Ce phénomène, illustré en figure IX.3, nécessite l'excitation d'un électron situé dans les couches électroniques internes de l'atome ciblé, le retour à l'état d'équilibre par transition d'un électron situé dans les couches électroniques externes du même atome selon un processus radiatif. L'énergie excédentaire permet alors l'émission d'un rayon X de même énergie. Le retour à l'équilibre de l'atome excité peut également se faire selon un processus non-radiatif, l'énergie excédentaire est alors transférée à un électron des couches externes qui est alors éjecté. Ce processus en compétition avec l'émission de fluorescence X est l'effet Auger.

Par ailleurs, les rayons X émis par les atomes du matériau irradié par le faisceau incident interagissent à leur tour avec les atomes du matériau. Ainsi la fluorescence primaire, fluorescence suite à l'interaction entre le faisceau incident et les atomes de la matière irradiée, peut donner lieu à une fluorescence secondaire qui à son tour peut donner lieu à une fluo-

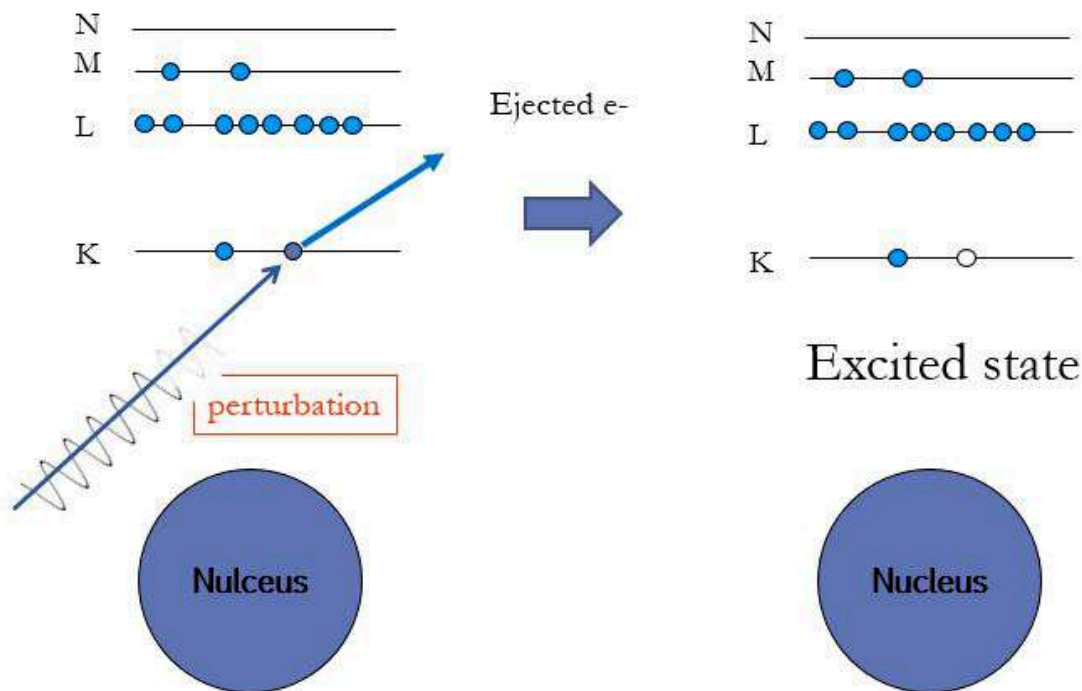


FIGURE IX.3 – Processus de fluorescence par rayons X

rescence tertiaire. Dans le cas des fluorescences secondaires et tertiaires, seules les couches électroniques dont le seuil critique d'excitation est de plus faible énergie à celle du rayon X primaire ou secondaire peuvent être excités et donc aboutir à une émission de fluorescence d'ordre supérieur. Ces phénomènes se faisant de plus en plus rares en terme de probabilité, la fluorescence primaire est celle dont la contribution au sein du signal détecté est la plus forte.

b) Spectres de fluorescence par rayons X

La fluorescence émise est par la suite détectée et l'analyse est transcrite sous forme de spectre de fluorescence par rayons X. Ce spectre contient de nombreuses informations et nécessitent d'être traité afin de pouvoir remonter à la composition du matériau analysé. Les paragraphes qui suivent présentent succinctement les différentes parties constitutives d'un spectre : le bruit de fond, les raies d'émission de rayons X, l'influence des phénomènes de diffusion, d'empilement et d'échappement sur les spectres de rayons X.

Bruit de fond et rayonnement de freinage Comme tout spectre, les spectres de fluorescence par rayons X ont un bruit de fond. Ce dernier correspond en très grosse majorité au phénomène appelé rayonnement de freinage, ou *Bremsstrahlung*. Il correspond à la décélération des électrons sur l'anode du tube émettant les rayons X incident. Les effets de diffusion de ce rayonnement non monochromatique aboutissent au bruit de fond visible sur le spectre. La diffusion augmentant avec la diminution du nombre atomique de l'élément dif-

fusant, le bruit de fond est plus important pour les éléments légers que pour les plus lourds. Ce bruit de fond variant approximativement en $\frac{1}{Z^2}$, pour une anode de Rh, il est impossible d'avoir une analyse fiable des éléments plus légers que Na ($Z=11$).

Raies Sur le spectre présenté en figure IX.4, des pics se détachent du bruit de fond. Ces pics sont appelés des raies de fluorescence X. La position de ces raies est liée au numéro atomique de l'élément excité et aux couches électroniques impliquées dans le transfert électronique à l'origine du rayon X. Ainsi pour les transitions électroniques impliquant la couche électronique la plus interne des atomes, transition de type K, les éléments les plus légers correspondent aux énergies les plus faibles.

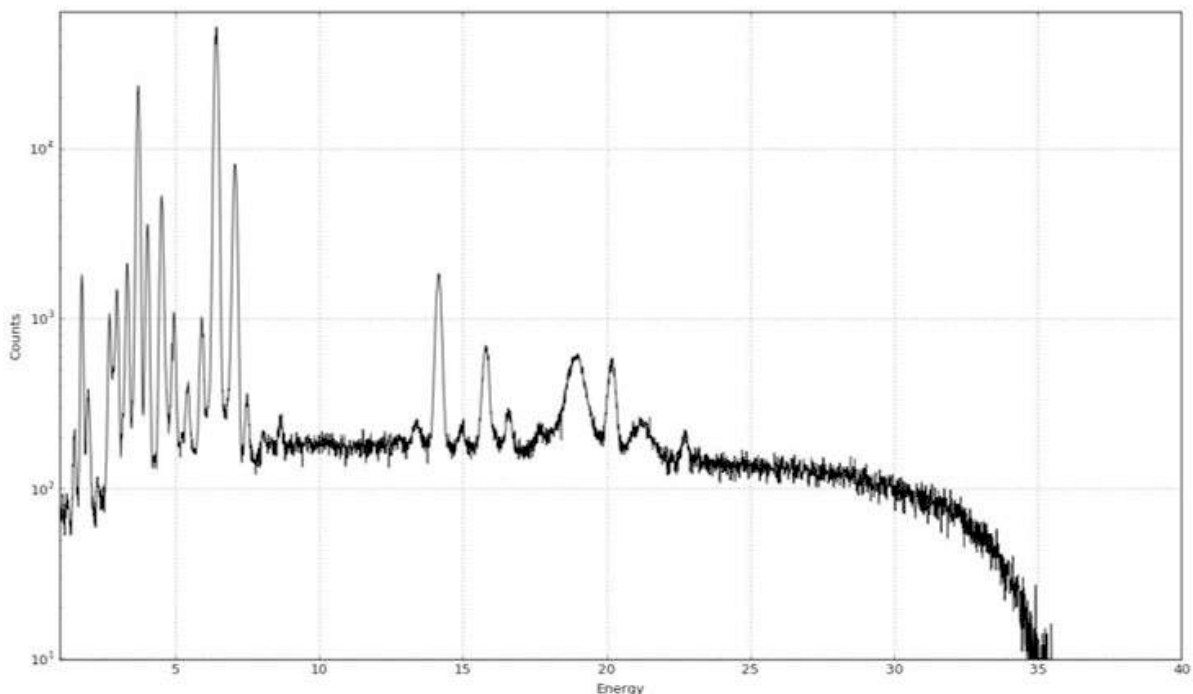


FIGURE IX.4 – Spectre de fluorescence par rayons X

Cependant un élément chimique peut donner lieu à l'émission de plusieurs raies caractéristiques de cet élément. En effet, pour assurer lors du processus radiatif aboutissant à l'émission d'un rayon X, la transition électronique peut faire intervenir diverses couches électroniques (Figure IX.3). Afin de distinguer les différentes raies, la convention Siegbahn est employée pour nommer ces raies. Ainsi chaque raie est désignée par une lettre romaine majuscule, désignant la couche électronique vers laquelle transite l'électron à l'origine du processus de transition, et une lettre minuscule grecque, désignant la couche de laquelle vient cet électron. Dans certaines expériences de spectrométrie à fluorescence X, un numéro est ajouté pour caractériser les niveaux à l'intérieur de la couche. Dans le présent travail, les raies ne sont désignées que par les lettres majuscule et minuscule. La figure IX.5 illustre

les ce système de notation en le reliant aux différentes transitions électroniques impliquées.

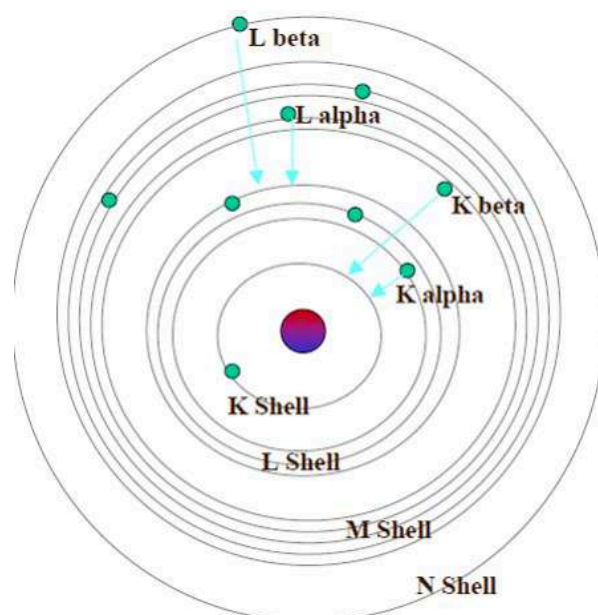


FIGURE IX.5 – Nomenclature des transitions électroniques impliquées dans la fluorescence X

Les raies de fluorescence X comportent une autre information importante pour la caractérisation des matières analysées par spectrométrie par fluorescence de rayons X. L'intensité des raies caractéristiques d'un élément chimique est reliée à la concentration massique de l'élément dans le volume de l'échantillon analysé (Mantler, 1986)). Pour plus de détails sur le lien entre l'intensité d'une raie et la concentration massique d'un élément dans l'échantillon, le lecteur est invité à se référer aux travaux de Tertian et Claisse (1982) ou de Mantler (1986). Entre les différentes raies caractéristiques d'un élément chimique, les rapports d'intensité sont fixes et répertoriés (ref). Ces rapports d'intensité sont importants à prendre en compte lors du dépouillement des spectres. En effet, certaines raies d'éléments distincts ne peuvent être résolues l'une de l'autre avec les équipements classiquement employés en archéométrie. Par exemple les raies Mn K_{β} à 6,49 keV et Fe K_{α} à 6,40 keV se confondent souvent. Le recours aux rapports des intensités entre les différentes raies permet alors d'assurer la présence de l'un ou l'autre des éléments. Ainsi dans le cas du spectre de la figure IX.4, les deux éléments sont présents, mais la raie Fe K_{β} à 7,06 keV a une intensité plus importante que la raie Mn K_{α} à 5,90 keV. Ainsi la raie à 6,40 keV correspond principalement à la raie Fe K_{α} à laquelle s'ajoute une contribution mineure de la raie Mn K_{β} à 6,49 keV.

Effets de diffusion Les spectres de fluorescence par rayons X présentent le plus souvent l'influence de deux effets de diffusion : la diffusion élastique, dite diffusion Rayleigh, et la diffusion inélastique, dite diffusion Compton. Les deux correspondent à des interactions des rayons X avec des électrons faiblement liés à des atomes du matériau.

Dans le cas de la diffusion Rayleigh, les photons rentrent en collision avec des électrons fai-

blement liés aux atomes du matériau irradié sans perdre d'énergie. Ainsi les photons sont déviés mais ne changent pas d'énergie. Sur le spectre de la figure IX.4, les deux raies caractéristiques du Rh à 22,216 keV et 22,724 keV sont issues de la diffusion Rayleigh des raies émises par la source des rayons X de l'équipement employé.

Dans le cas de la diffusion Compton, les photons perdent une partie de leur énergie lors de leur collision avec les électrons faiblement liés aux atomes du matériau. Sur le spectre de la figure IX.4, deux raies sont issues de la diffusion Compton des rayons X émis par la source Rh : les raies à 18 keV et 21 keV. L'intensité de cette diffusion est plus importante que les rayons incidents sont énergétiques et que les atomes cibles sont légers (Tertian et Claisse, 1982 ; Viguerie, 2009).

Effets d'empilement Afin de collecter un spectre de fluorescence par rayons X, il est nécessaire de détecter les photons des rayons X. Le détecteur employé pour cela présente des limites. Si deux photons de même énergie arrivent en même temps sur le détecteur, le détecteur ne pouvant les distinguer les comptabilise comme un seul et même photon d'énergie double. Ainsi si deux photons correspondant à la raie d'émission Fe K_α d'énergie 6,40 keV, arrivent au même moment et sur une même région du détecteur, ces deux photons sont détectés comme un photon d'énergie 12,80 keV.

Ce phénomène peut intervenir avec des photons d'énergie différente. Cependant, la probabilité que deux photons arrivent en même temps dans une même zone du détecteur est relativement faible, seuls les raies les plus intenses peuvent ainsi aboutir à l'apparition de pics d'empilement visibles sur les spectres de fluorescence X.

Effets d'échappement Outre le phénomène d'empilement, le détecteur est à l'origine d'un second effet visible sur les spectres : les pics d'échappement. Lors de la détection des photons des rayons X, ceux-ci peuvent donner lieu à l'émission de rayons X caractéristiques de l'élément chimique constituant le détecteur, le plus souvent Si. Ces derniers rayons X ne sont pas forcément détectés, le détecteur étant relativement transparent à son propre rayonnement K, comme cela est visible sur les coefficients d'atténuation présentés en figure IX.1 (Viguerie, 2009, p.180). Ces rayonnements n'étant pas détectés, on peut simplifier le phénomène en une perte d'énergie pour certains rayons X. Ainsi des photons d'énergie E sont détectés à une énergie $E - E_{Si} = E - 1.74 \text{ keV}$. Ainsi dans le cas du fer, cela se traduit par l'apparition de deux pics d'empilement : un à 4,66 keV correspondant à l'échappement de Fe K_α à 6,40 keV et un à 5,32 keV correspondant à l'échappement de Fe K_β à 7,06 keV. Ces deux pics sont visibles sur le spectre présenté en figure IX.4. Naturellement, les pics d'échappement sont de plus faible intensité que les raies à l'origine de cet échappement.

A. 2 Fiches descriptives des sites et échantillons

Fiche gisement géologique lors du prélèvement



MUSÉE DE
L'HOMME

MANAM

Mission Archéologique en NAMIBIE

Fiche site géologique

Date : _____ Rapporteur : _____

Identification et localisation

Nom : _____ Nom local : _____ ID : _____

Région : _____ Province : _____ Ferme : _____

Longitude : _____ Latitude : _____ Altitude : _____

Description

Dimensions du site : l= _____ m ; L= _____ m ; H= _____ m ; Nomb. De Ss Ech = _____

N° photos : _____

Description du site :

Commentaires

FIGURE IX.6 – Fiche de prélèvement sur un gisement géologique, rempli pour tous les gisements prospectés aussi bien riches que vides de matières colorantes.

Fiche site orné remplie lors des analyses ou prélèvements



Fiche site rupestre

Date : _____ Rapporteur : _____

Identification et localisation

Nom : _____ Nom local : _____ ID : _____

Région : _____ Province : _____ Ferme : _____

Longitude : _____ Latitude : _____ Altitude : _____

Description

Dimensions du site : l= _____ m ; L= _____ m ; H= _____ m

N° photos : _____

Description :

Type de site : Grotte Abri Rocher en plein air Autre(préciser) : _____

Nature du support : _____

Présence de matériel archéo en surface : Oui Non

Type : _____

Végétation autour du site : Inexistante Herbes Buissons Arbres

Recouvrement du site : Non si Oui : Végétation Terre Pierres Sable

Visibilité des représentations : Bonne Moyenne Mauvaise

Identification des figures

Référence figure	Localisation	Référence photos	Description

Facteurs d'altération :

Ecoulements d'eau (actifs inactifs) Végétation Dépôt Exposition à la lumière

Exposition au vent Animaux Activités anthropiques : _____

Orientation : _____

Présence de matériels archéologiques : Avérée Supposée Non

Fiche échantillon remplie pour tout prélèvement



MUSÉE DE
L'HOMME

MANAM

Mission Archéologique en NAMibie

Fiche échantillon

Date : _____ Rapporteur : _____

Identification et localisation du site

Nom : _____ Nom local : _____ ID : _____

Région : _____ Province : _____ Ferme : _____

Longitude : _____ Latitude : _____ Altitude : _____

Description de l'échantillon

Dimensions de l'échantillon : l= _____ cm ; L= _____ cm ; H= _____ cm Nomb. Ss. Ech = _____

Nature : Pigment (rupestre) Archéologique Géologique Ramassage

N° photos : _____

Description de l'échantillon:

Commentaires :

FIGURE IX.7 – Fiche échantillon remplie lors de tout prélèvement : matière colorante géologique ou micro-prélèvements sur site orné.

A. 3 Illustration macroscopique des familles pétrographiques

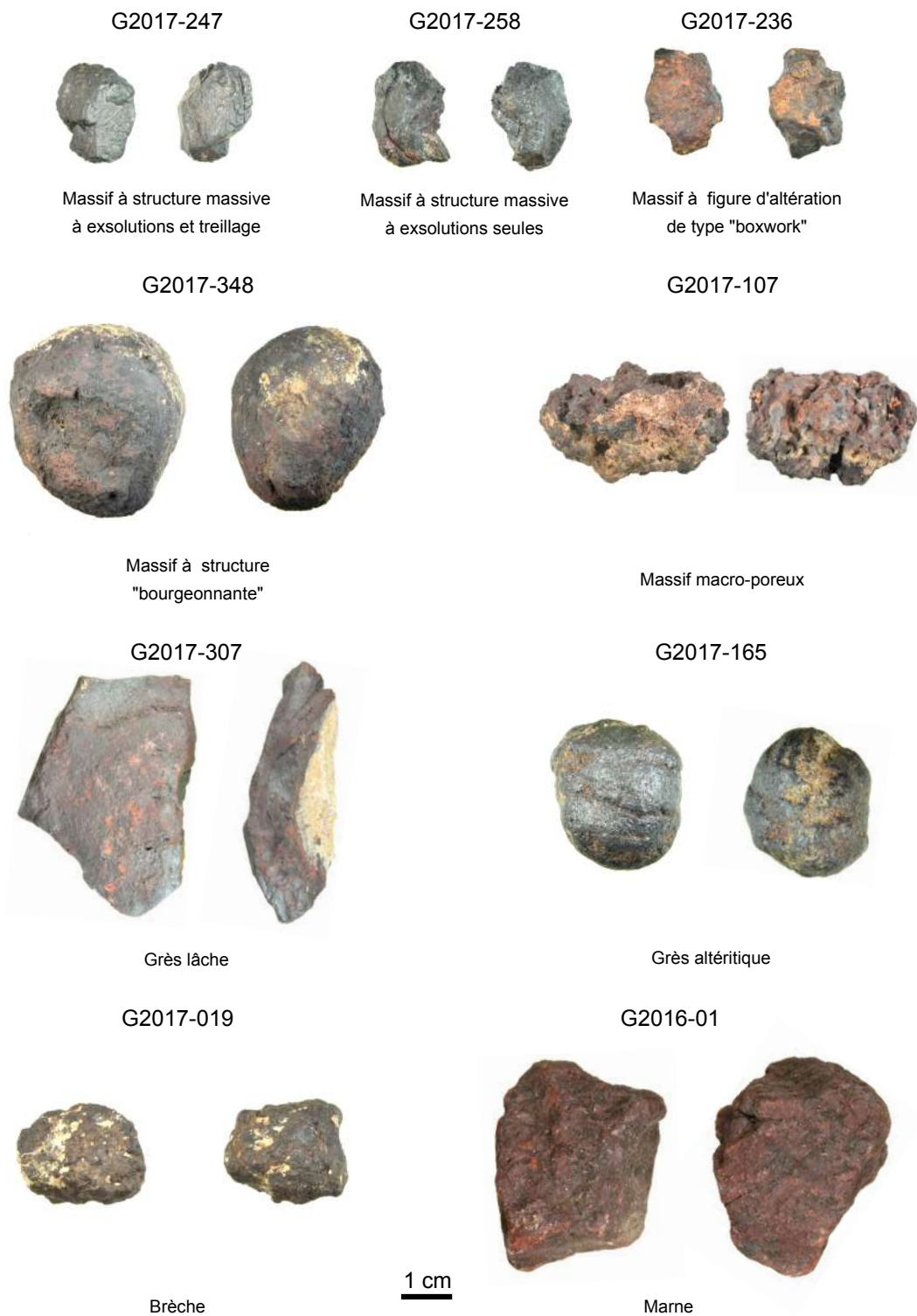


FIGURE IX.8 – Illustration des échantillons géologiques servant à définir les familles pétrographiques

A. 4 Expérimentations sur les modes de transformations

Sur le terrain, nous avons mené deux expérimentations exploratoires sur les modes de transformations des matières colorantes à très haute teneur en oxyde de fer : l'une sur leur réduction en poudre, l'autre sur leur chauffe. Le but de ces expériences étaient de tester le matériel et d'apprécier la cohérence des hypothèses émises sur les transformations des matières colorantes de Leopard Cave.

Réduction en poudre

Pour la réduction en poudre, nous avons essayé de réduire en poudre deux types de matières colorantes selon deux types de procédés :

- fragmentation par concassage-broyage à l'aide d'une meule et d'un pilon (Figure IX.9) ;
- abrasion par usure sur meule.

Le tableau IX.1 résume les quatre réductions en poudre que nous avons réalisées et les observations que nous avons fait lors de ces réductions en poudre.

Tableau IX.1 – Synthèse de l'expérimentation exploratoire de réduction en poudre de matières colorantes réalisées.

Matières colorantes	Mode de réduction en poudre	Nombre	Observations
Massif à exsolutions seules	Fragmentation	2	Facile et rapide Production de nombreux petits débris
Massif à exsolutions seules	Abrasion	1	Long et difficile Chauffe rapide du bloc induisant des brûlures sur les doigts
Massif macro-poreux	Fragmentation	2	Facile mais plus long que les massifs à exsolutions seules Production de nombreux petits débris
Massif macro-poreux	Abrasion	1	Moyen et long Chauffe rapide du bloc induisant des brûlures sur les doigts



FIGURE IX.9 – Photos prises lors de l'expérimentation réalisée sur la fragmentation de matière colorante massive à exsolutions seules, en collaboration avec M. Lebon et A. Nankela.

Chauffe

L'expérimentation sur la chauffe des matières colorantes riches en oxyde de fer s'est décomposée en deux étapes :

- la chauffe de bloc d'oxyde de fer pratiquement pur avant leur réduction en poudre ;
- la chauffe de poudre d'oxyde de fer jaune riche en goethite.

Ces expérimentations ont permis de confirmer la possibilité d'obtenir des pigments rouges après chauffe des oxydes de fer pratiquement pur (Figure IX.10). Par ailleurs, cette expérimentation a également permis de confirmer que les blocs d'oxydes de fer pratiquement purs ne se fracturent pas au cours de leur chauffe au cœur d'un foyer, soutenant ainsi l'hypothèse d'une fragmentation volontaire des blocs retrouvés sur le site de Leopard Cave.

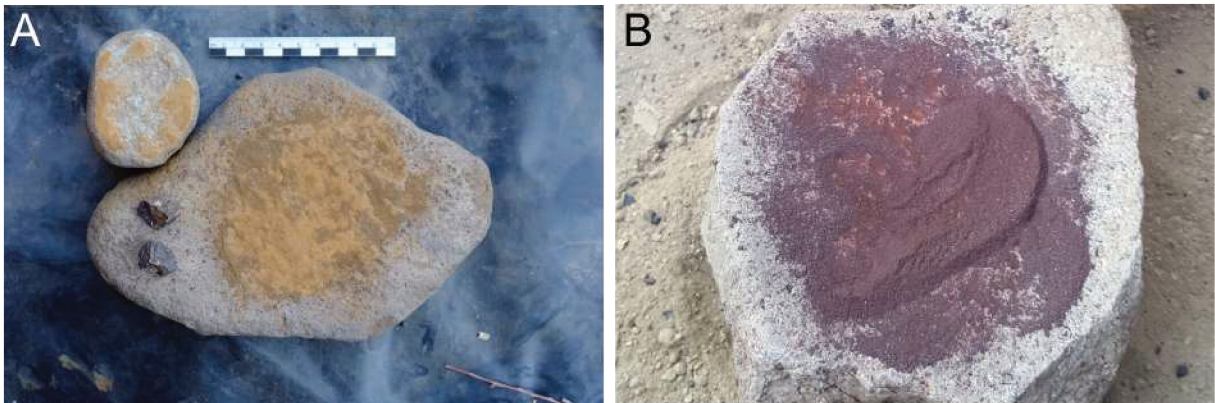


FIGURE IX.10 – Illustration de l'expérimentation de chauffe de blocs d'oxyde de fer; A : Poudre obtenue avant chauffe d'un bloc d'oxyde de fer; B : Poudre obtenue après chauffe du même bloc.

Apports méthodologiques à la caractérisation des matières colorantes : application à l'abri orné de Leopard Cave (Erongo, Namibie)

Les nombreuses peintures rupestres d'Afrique australe constituent des témoins importants des pratiques ancestrales des populations ayant pris part à leur réalisation. Bien que des études aient été menées sur cet art dans le nord-ouest de la Namibie, traditionnellement attribué aux chasseurs-cueilleurs, ses contextes chronologique et archéologique demeurent très largement inconnus. L'étude réalisée ici porte sur la définition d'un contexte archéologique de l'exploitation des matières colorantes sur le site orné de Leopard Cave (Erongo, Namibie), fouillé depuis 2007. Les analyses minéralogiques (DRX, FTIR), structurales (pétrographie, MEB-EDXS) et élémentaires (pXRF, PIXE, ICP-OES, ICP-MS-(LA)) ont été réalisées sur les matières colorantes et les résidus qui leur sont associés sur ce site. La comparaison de ces analyses avec celles menées sur une collection de référence a permis de définir une chaîne évolutive de ces matières premières. Cela a contribué aux réflexions sur le contexte de réalisation des peintures rupestres de l'Erongo.

Mots-clés : archéométrie, matières colorantes, chaîne évolutive, pigments, art rupestre, LSA, Erongo, Namibie.

Methodological contributions to the characterization of coloring materials : application to the ornate shelter of Leopard Cave (Erongo, Namibia)

The many rock paintings in southern Africa are essential witnesses to the ancestral practices of the people who took part in their creation. Although studies have been conducted on this art in northwestern Namibia, traditionally attributed to hunter-gatherers, its chronological and archaeological contexts remain mostly unknown. The study carried out here deals with the definition of an archaeological context of the exploitation of the colouring materials at the ornate site of Leopard Cave (Erongo, Namibia), excavated since 2007. The mineralogical analyses (DRX, FTIR), structural (petrography, MEB-EDXS) and elemental (pXRF, PIXE, ICP-OES, ICP-MS- (LA)) were performed on the colouring materials and residues associated with them at this site. The comparison of these analyzes with those carried out on a reference collection made it possible to define an evolutionary chain of these raw materials. It contributed to the reflections on the context of the realization of Erongo rock paintings.

Keywords : archaeometry, coloring agents, *chaîne évolutive*, pigments, rock art, LSA, Erongo, Namibia.