



HAL
open science

Caractérisation physico-chimique in situ des matières colorantes à base d'oxydes de fer et de manganèse des parois des grottes ornées, ex. Font-de-Gaume (France)

Antoine Trosseau

► To cite this version:

Antoine Trosseau. Caractérisation physico-chimique in situ des matières colorantes à base d'oxydes de fer et de manganèse des parois des grottes ornées, ex. Font-de-Gaume (France). Chimie théorique et/ou physique. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLC014 . tel-04026840

HAL Id: tel-04026840

<https://pastel.hal.science/tel-04026840>

Submitted on 13 Mar 2023

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.

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Caractérisation physico-chimique *in-situ* des matières colorantes à base d'oxydes de fer et de manganèse des parois des grottes ornées, ex. Font-de-Gaume (France)

Soutenue par

Antoine TROSSEAU

Le 9 décembre 2021

Ecole doctorale n° 388

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Spécialité

Chimie Physique

Composition du jury :

Ludovic BELLOT-GURLET Professeur, Sorbonne Université	<i>Président</i>
Lucile BECK Directrice de recherche, CEA	<i>Rapporteure</i>
Céline REMAZEILLES Maître de conférences, La Rochelle Université	<i>Rapporteure</i>
Patrick PAILLET Maître de conférences, MNHN	<i>Examineur</i>
Yvan COQUINOT Ingénieur de recherche, C2RMF	<i>Examineur</i>
Ina REICHE Directrice de recherche, CNRS-C2RMF	<i>Directrice de thèse</i>

RÉSUMÉ

L'analyse des matériaux constitutifs des peintures utilisées en art pariétal dans les grottes préhistoriques représente un défi de taille, tant par les verrous à lever que par l'apport scientifique que l'on peut en tirer. En effet, caractériser ces matières permet non seulement de connaître les matériaux employés, mais aussi de discuter des relations des différentes entités graphiques entre elles sur la base de leur composition pour mieux comprendre l'organisation des sites préhistoriques. Avec des données suffisamment précises, il est même possible de discuter les techniques et savoir-faire employés ou encore les relations de ces matériaux avec du mobilier coloré ou des sources géologiques. Toutefois, la qualité des données recueillies est très dépendante des techniques et méthodes mises en œuvre. En particulier, depuis plusieurs décennies les politiques de conservation des patrimoines préhistoriques tendent à prescrire le recours aux prélèvements, qui sont les seules permettant de réaliser des analyses poussées à l'heure actuelle. De ce fait, de nouvelles stratégies d'analyses non-invasives ont été mises en place. Or celles-ci posent de nombreuses contraintes expliquant le besoin de poursuivre leur développement.

C'est l'objet de ce travail de thèse, dans lequel une recherche de nouveaux protocoles d'analyse des peintures pariétales par spectrométrie de fluorescence X portable (pXRF) et de traitement de données a été conduite, et appliquée à un cas pratique : la grotte ornée de Font-de-Gaume, située en Dordogne. Le défi provient du fait que les méthodes existantes pour caractériser des couches de matériaux ne sont pas adaptées aux systèmes non idéaux que constituent les peintures rupestres. En effet, les mêmes éléments sont souvent présents à la fois dans la matière colorante et dans la paroi. Comme celle-ci est chimiquement inhomogène et géométriquement irrégulière, et que la matière colorante n'a pas d'épaisseur fixe à l'échelle de la zone analysée, chaque spectre de pXRF aura une composante de son signal issue de la paroi qui sera différente pour chaque point d'analyse, et une composante du signal issue de la matière colorante. Ces deux signaux sont inconnus, de même que leur proportion. Cela explique qu'on ne puisse pas isoler le signal de la matière colorante.

De ce fait, des protocoles déjà existants ont été mis en œuvre dans un premier temps, appliqués à des données récoltées préalablement à la thèse. Les résultats obtenus montrent la complexité de la paroi, donnent des tendances générales sur les matières colorantes employées et parviennent déjà à en distinguer plusieurs. Par la suite, ces protocoles ont été optimisés puis appliqués à de nouvelles données acquises sur site lors de campagnes d'analyse intégrant une stratégie multi-instrumentale permettant d'obtenir des informations complémentaires. Cette démarche a permis de relier entre eux plusieurs tracés noirs des figurations animales de la grotte de Font-de-Gaume, les rouges étant exclus de ces protocoles. En particulier, trois types d'oxydes de manganèse différents semblent avoir été employés, ce qui est ensuite discuté selon l'aspect des figures. Enfin, un nouveau protocole de traitement des données a été mis au point et évalué empiriquement. Il s'appuie sur un traitement permettant d'augmenter artificiellement la part du signal lié à la matière colorante pour l'extrapoler et l'isoler. Il ouvre ainsi la possibilité de traiter une grande partie des matières colorantes rencontrées sur site (rouges, noirs, jaunes), ainsi que la possibilité de comparer leur composition à des objets colorés ou des matières premières. L'un des principaux obstacles à des analyses en pXRF des parois ornées semble donc être levé.

MOTS CLÉS

Spectrométrie de Fluorescence X, Microanalyses *in-situ*, Oxydes de manganèse, Oxydes de fer, Méthodes de quantification, Non-invasif.

ABSTRACT

The analysis of the materials used in parietal art in prehistoric caves represents a major challenge, both in terms of the obstacles to be overcome and the scientific contribution that can be made. Indeed, characterizing these materials allows not only to know the materials used, but also to discuss the relationships of the different graphic entities between them on the basis of their composition to better understand the organization of prehistoric sites. With sufficiently precise data, it is even possible to discuss the techniques and skills used or the relationships of these materials with colored furniture or geological sources. However, the quality of the data collected is very dependent on the techniques and methods used. In particular, for several decades now, policies for the conservation of prehistoric heritage have tended to prescribe the use of samples, which are the only way to carry out advanced analyses at the present time. As a result, new non-invasive analysis strategies have been implemented. However, these pose numerous constraints which explain the need to continue their development.

This is the purpose of this thesis, in which a research of new protocols for the analysis of cave paintings by portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) and data processing was conducted, and applied to a practical case: the Font-de-Gaume cave, located in Dordogne. The challenge comes from the fact that existing methods to characterize material layers are not adapted to the non-ideal systems that constitute cave paintings. Indeed, the same elements are often present both in the coloring material and in the wall. As the wall is chemically inhomogeneous and geometrically irregular, and as the coloring material does not have a fixed thickness at the scale of the analyzed area, each pXRF spectrum will have a component of its signal coming from the wall which will be different for each analysis point, and a component of the signal coming from the coloring material. These two signals are unknown, as well as their proportion. This explains why it is not possible to isolate the signal from the coloring matter.

Therefore, existing protocols have been implemented in a first step, applied to data collected before the thesis. The results obtained show the complexity of the wall, give general trends on the coloring matters used and already manage to distinguish several of them. Subsequently, these protocols were optimized and then applied to new data acquired on site during analysis campaigns integrating a multi-instrument strategy to obtain additional information. This approach has made it possible to link together several black traces of animal figurations in the Font-de-Gaume cave, the red ones being excluded from these protocols. In particular, three different types of manganese oxides seem to have been used, which is then discussed according to the appearance of the figures. Finally, a new data processing protocol was developed and empirically evaluated. It is based on a treatment allowing to artificially increase the part of the signal linked to the coloring matter to extrapolate and isolate it. It opens the possibility of processing a large part of the coloring materials encountered on site (reds, blacks, yellows), as well as the possibility of comparing their composition to colored objects or raw materials. One of the main obstacles of pXRF analysis of decorated walls seems to have been removed.

KEYWORDS

X-ray fluorescence spectrometry, *In-situ* microanalysis, Manganese oxides, Iron oxides, Quantification methods, Non invasive.

Table des matières

RÉSUMÉ.....	2
Remerciements	8
Chapitre 1 : Introduction	11
Chapitre 2 : Objets d'étude	15
I. Définition du vocabulaire employé.....	15
II. L'« Art » pariétal	18
a) Caractéristiques générales	18
b) Etude de l'art pariétal.....	19
III. Matières colorantes.....	21
IV. Font de Gaume.....	25
a) Géologie du site.....	25
b) Contexte historique.....	27
c) Contexte archéologique	29
d) Art pariétal.....	30
e) Conservation du site.....	34
f) Bilan.....	36
Chapitre 3 : Les analyses physicochimiques appliquées à l'art pariétal	37
I. Problématiques traitées par l'archéométrie	37
II. Historique des recherches archéométriques liées aux matières colorantes des grottes ornées.....	39
a) Datation.....	39
b) Premières analyses physicochimiques	39
c) Détermination de recettes : la méthode DRX/MEB-EDS/PIXE	40
d) Questions de provenances et traitement des données élémentaires.....	43
e) Investigation des transformations thermiques de matières colorantes.....	45
f) Ouverture sur de nouvelles techniques	46
g) Le passage au non-invasif.....	48
h) Approche « <i>in-situ</i> »	49
i) Les études intégrées.....	51
j) La recherche sur les matières colorantes et l'art rupestre à l'étranger.....	53
k) Les études de conservation.....	53
l) Bilan des cavernes analysées en Europe occidentale	54
Chapitre 4 : Questions de recherche.....	58
I. Historique des recherches archéométriques à Font-de-Gaume	58
II. Difficulté des analyses <i>in-situ</i>.....	60

III. Problématiques abordées durant la thèse	63
Chapitre 5 : Méthodes et matériel	65
I. Démarche globale	65
II. Spectrométrie de fluorescence X	66
a) Généralités	66
b) Principe et théorie	67
c) Instrumentation	72
d) Spectromètres utilisés lors du doctorat	73
e) Conditions d'analyses	74
f) Traitement des données	75
III. Modélisation informatique	79
a) Programme de calcul d'absorption	79
b) Simulations Monte-Carlo	79
c) Modélisation de courbes mathématiques	81
IV. Protocole expérimental - Eprouvettes	82
a) Fabrication des éprouvettes	82
b) Matériaux	85
c) Analyse des éprouvettes	86
V. Données <i>in-situ</i> à Font-de-Gaume	87
a) Présentation des missions	87
b) Instruments et conditions expérimentales employés	89
c) Mise en œuvre, contraintes pratiques et informations obtenues	91
Chapitre 6 : Protocoles de traitement de données issues des tracés noirs	92
I. Protocole Rapport élémentaire	92
a) Présentation du protocole	92
b) Application du protocole aux éprouvettes	92
II. Protocole Standard Interne	94
a) Présentation du protocole	94
b) Application du protocole aux éprouvettes	96
Chapitre 7 : Le protocole dit de « préconcentration » pour traiter les données des peintures rouges	97
I. Présentation générale	97
a) Objectif	97
b) Hypothèses de travail	97
II. Démarche adoptée pour mettre au point ce protocole	98
a) Physique des rayons X et obtention des intensités	98
b) Contraintes réelles du système	99

c)	Utilisation d'une autre fonction pour décrire l'évolution des intensités	100
III.	Enoncé du protocole	101
a)	Acquisition	102
b)	Etape de pré-concentration.....	102
c)	Dépouillement	103
d)	Modélisation des courbes <i>Bullet Nose</i>	103
e)	Vue d'ensemble du protocole.....	104
IV.	Quelques propriétés de la Préconcentration	106
a)	Démonstration : la préconcentration conserve les proportions des intensités élémentaires 106	
b)	Une réflexion sur l'échelle	107
V.	Validation expérimentale	109
a)	Obtention de spectres expérimentaux	109
b)	Systèmes analysés	109
c)	Démarche	110
VI.	Résultats	111
a)	Expériences simulées.....	111
b)	Expériences en laboratoire	112
VII.	Discussion	114
VIII.	Bilan	116
a)	Conditions d'application	116
b)	Résultats possibles.....	116
c)	Perspectives.....	116
Chapitre 8 : Résultats et discussion des données in-situ de Font-de-Gaume		118
I.	Traitement des données inédites acquises avant ma thèse	118
a)	Etude de la paroi	119
b)	Etude de la matière colorante noire	129
c)	Bilan	140
II.	Tracés noirs de Font-de-Gaume aux oxydes de manganèse	142
a)	Données traitées	142
b)	Homogénéité de la matière colorante utilisée pour chaque figure	145
c)	Différents groupes.....	145
d)	Comparaison minéralogique par spectroscopie Raman	146
III.	Tracés noirs de Font-de-Gaume sans signal de manganèse	147
a)	Constatations expérimentales.....	147
b)	Explication	148

c)	Liste des tracés sans signal de manganèse	149
d)	Bilan	150
IV.	Les peintures rouges de Font-de-Gaume	151
a)	Utilisation du protocole de préconcentration.....	151
b)	Propositions de modification du protocole.....	154
V.	Bilan des résultats	155
a)	Bilan des groupes	155
b)	Répartition des groupes	156
c)	Lien avec d'autres sites de la région	157
Chapitre 9 :	Conclusion et perspectives	160
I.	Conclusion	160
II.	Perspectives techniques	161
a)	Protocole de préconcentration	161
b)	Utilisation de XRF en mode confocal.....	162
III.	Perspectives archéologiques	163
a)	Poursuite des analyses physicochimiques.....	163
b)	Analyse de mobilier	164
Bibliographie	166
Table des figures.....		188
Table des tableaux.....		191
Annexes		193
I.	Description des figures de Font-de-Gaume	193
II.	Programme informatique	209
III.	Spectres XRF des matières colorantes brutes utilisées pour les éprouvettes	220
IV.	Observation MEB des éprouvettes Ep5_ATV	221
V.	Liste des analyses par XRF à Font-de-Gaume	223
VI.	Résultats de quantification, données 2013-2017	224
VII.	Intensités fitées, données 2017-2021	228
VIII.	Intensités simulés pour le protocole préconcentration	233

Remerciements

En premier, j'aimerais remercier très chaleureusement mes deux encadrants, Ina Reiche et Yvan Coquinot, sans qui ce travail de thèse n'aurait pu avoir lieu. Merci d'abord à Ina pour sa patience, son soutien et son suivi régulier. Je ne serais pas arrivé là sans son optimisme communicatif, ses conseils et son investissement en faveur de ma réussite. Merci aussi de m'avoir ouvert les portes de colloques, du synchrotron, et pour toutes les autres opportunités de fréquenter plusieurs milieux scientifiques qu'elle a pu m'offrir. Merci à Yvan pour ses avis critiques, pour ses discussions sur le sujet de thèse et les sciences du patrimoine en général, et pour avoir porté une grande partie du travail expérimental sur les éprouvettes. Enfin, merci à eux deux pour leur confiance et leur passion pour ce sujet.

Il convient également de louer la bonne humeur de notre comparse de missions en grottes, Anne Maigret, photographe au C2RMF, qui si elle ne m'a pas encadré, avait toujours un avis constructif et bienveillant sur le projet. C'est elle aussi qui a effectué, traité et mis à disposition l'excellent travail d'imagerie et de photographie de Font-de-Gaume, que j'ai largement réutilisé. Je lui exprime donc toute ma gratitude.

Ma reconnaissance va également à Gilles Wallez et Didier Gourier, responsables de l'équipe de recherche PCMTH dans laquelle j'étais intégré, pour leur disponibilité, leur soutien, en particulier pour plusieurs missions en Dordogne, et leurs conseils expérimentés.

De même, je remercie Isabelle Pallot-Frossard, directrice du C2RMF jusqu'à très récemment, pour m'avoir accueilli au sein du centre qui était mon lieu de travail, ainsi que Michel Menu, directeur de la branche Recherche du C2RMF et François Mirambet qui le remplace actuellement, pour avoir fait en sorte que je dispose de tous les moyens nécessaires pour bien travailler, y compris la possibilité de partir plusieurs fois en mission en Dordogne. Merci à Michel pour son investissement en faveur de ce sujet de thèse.

Au sein du C2RMF, j'aimerais exprimer ma plus grande gratitude aux chercheurs et ingénieurs qui m'ont formé aux techniques d'analyses employées lors de cette thèse. En particulier, un grand merci à Éric Laval qui a su avec beaucoup de pédagogie m'apprendre à utiliser la pXRF et le MEB du C2RMF, en plus de les mettre à ma disposition. Pour l'exploitation des données de la pXRF, c'est Thomas Calligaro que je remercie, pour ses explications et les ressources qu'il m'a procuré. Enfin, merci à Christelle Doublet pour les formations au MEB-EDS et à la loupe binoculaire. Je les remercie tous les trois pour leur bienveillance.

Hors du C2RMF, merci à Katharina Müller et Marine Gay pour les données et les fichiers qu'elles m'ont fourni. De même, merci à Emilie Chalmin pour la mise à disposition des matériaux collectés lors de sa thèse et de leur indexation soignée.

Je remercie vivement Matthias Alfeld et Martin Radtke, pour avoir eu la gentillesse d'évaluer mon travail, soit avant une publication, soit au cours de la phase de recherche. Leurs idées et leurs avis pertinents m'ont permis d'avancer dans mes recherches et de prendre confiance en mes résultats.

Je voudrais également remercier Laurent Pichon du C2RMF pour m'avoir montré le logiciel Fityk, mais aussi et surtout pour sa bonne humeur et son humour, essentiels pour bien travailler.

Merci aux membres de PCMTH avec qui j'ai pu parler sciences et recherche, en particulier Odile Majerus et Laurent Binet avec qui j'ai pu avoir des conversations intéressantes. A Chimie ParisTech, je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Fanny d'Orlyé qui m'a permis d'enseigner en TP de Chimie Physique et Analytique dans d'excellentes conditions, ainsi qu'à sa collègue Laura Trapiella qui était enseignante sur les mêmes TP que moi pour ses conseils pédagogiques et l'assurance qu'elle a pu me donner. Merci à elles pour les connaissances que j'ai pu acquérir, les bons moments passés et d'avoir conforté mon goût pour l'enseignement.

Les différentes missions que j'ai effectuées n'auraient pu avoir lieu sans les gestionnaires financiers de PCMTH, Ikrame Benkaddour et du C2RMF, Malys Ao et Fernando Suarez-San Pablo.

Au cours de ces missions j'ai pu me rendre à la grotte de Font-de-Gaume dont le personnel a été très accueillant. En particulier, je remercie les deux administrateurs de la grotte, Jean-Jacques Cleyet-Merle et Marc Martinez pour avoir rendu ces missions possibles et avoir facilité au maximum notre travail. Je remercie également chaleureusement les guides qui nous ont accompagnés tout au long de nos missions, Brigitte, Jean-Pierre, Mathieu, Stéphanie et les autres, pour leur gentillesse et l'expertise propre à ceux qui fréquentent le plus l'art pariétal de Font-de-Gaume qu'ils ont bien voulu nous faire partager.

Dans la même région, j'ai eu la chance de pouvoir participer à une opération de fouille organisée par Alexandre Lefèvre ainsi que Elena et Patrick Paillet. Je voudrais donc leur exprimer ma gratitude de m'avoir permis de découvrir l'archéologie dans sa forme première et si passionnante. Merci à eux ainsi qu'à notre belle équipe de fouille pour ces deux semaines fameuses.

J'ai aussi eu la possibilité de participer à des analyses au Synchrotron Soleil, au sein de la ligne PUMA et du laboratoire IPANEMA. Merci à son directeur Victor Etgens de m'avoir accueilli, et au technicien de la ligne Sebastian Schoeder pour m'avoir permis de manipuler cet instrument exceptionnel. Je les remercie ainsi que Laurent Tranchant de m'avoir introduit à ces techniques et aux méthodes de

traitement des données qui y sont associées. Je voudrais spécialement exprimer ma gratitude à Laurent, avec qui j'ai pu avoir des discussions très fructueuses et motivantes pour l'avancée de mes travaux et sur le monde de la recherche en général.

Au C2RMF, je voudrais remercier les collègues doctorants, apprentis, stagiaires ou contractuels avec qui j'ai partagé une pièce de travail mais surtout de bons moments lors de mon passage au sein du centre, et qui souvent m'ont apporté soutien, conseils et motivation. Un très grand merci donc à Sibylle, Fabien, Raphaël, Hitomi, Anaïs, Yoko, Pablo, Brian, Rémi, Florian, Maxime, Lucile, Elie, Léa et Lucie. Je pense également à tous les autres membres des différents services du C2RMF que j'ai pu côtoyer, qui m'ont intégré dans leur communauté, et qui ont fait de mon passage au C2RMF une très bonne expérience. Merci donc aux membres des groupes Aglaé, Photo, Objet, Organique, Laser et du pôle Restauration, ainsi que ceux que j'oublie pour ces années en votre compagnie. Je regretterais particulièrement les jeudis passés avec les membres de la ludothèque.

Pour finir, il est important de souligner le soutien que m'a accordé l'ensemble de mes proches, à commencer par ma famille. Et donc merci à ma mère Anne et mon père Christophe, ainsi qu'à mes frères et sœur, Théo, Oscar, Louise et Manoli. Ensuite, merci à Justine de m'avoir accompagné et soutenu pendant ces années difficiles. Mes amis ne sont pas en reste sur le sujet, j'ai pu égayer ma vie à Paris en compagnie d'Alexandre ou Sevane, ainsi qu'avec Louis et Florian qui sont souvent venus et qui m'ont accompagné tout le long de cette expérience. Merci à tous mes autres amis, et particulièrement à ceux qui m'ont soutenu sur la toute fin où j'en ai bien eu besoin : Paul, Manon, Amandine, Leo, Ninog, Maiwenn, Timothée, Dewi, Sullivan, Antoine et Nemo. Enfin, un merci spécial pour Samson, qui m'a accompagné dans l'aventure de la thèse en faisant aussi la sienne à Paris, et dont les discussions m'ont souvent permis d'y voir plus clair dans ma vie de thésard.

Chapitre 1 : Introduction

La préhistoire est une période extrêmement longue, et si simple que puisse nous paraître la vie des êtres humains de ce temps, c'est aussi l'une des périodes dont nos connaissances sont les plus lacunaires, et cela en raison des maigres traces qu'elle a laissées et qui ont subsisté jusqu'à notre époque. Son antériorité en fait pourtant un objet d'études captivant, car les évolutions technologiques, culturelles, sociales qui prirent place durant les milliers d'années qui la composent ont conditionné le devenir de toute l'histoire humaine qui a suivi. Parmi les vestiges qui nous sont parvenus, les plus spectaculaires sont probablement les grottes ornées (Figure 1), et l'art rupestre de manière générale. Son étude contribue ainsi à mieux comprendre les modes de vie et les sociétés de nos ancêtres. Dans cette optique, les préhistoriens travaillent depuis longtemps avec d'autres scientifiques sur ces questions de recherche. C'est ainsi que des approches interdisciplinaires incluant des connaissances et des méthodes issues de la géologie, de la biologie, de la chimie et de la physique ont permis de répondre à de nombreuses questions concernant l'environnement des sites archéologiques, la datation et la nature matérielle des parois décorées (Mooney, Geiss, et Smith 2003; Lévêque et Mathé 2015; Pitarch Martí et d'Errico 2018). Cependant, l'art pariétal est resté mystérieux, bien qu'il ait fait l'objet de nombreuses interprétations. Sa réalisation et sa conservation ont été discutées depuis sa reconnaissance en tant qu'authentiques créations préhistoriques.



Figure 1 : Bisons 21 et 26 du Cabinet des Bisons, Grotte de Font-de-Gaume, Dordogne, France. © C2RMF, Anne Maigret

Des analyses physico-chimiques des œuvres peintes sont donc appliquées aux représentations pariétales dans les grottes préhistoriques depuis trente ans (Jean Clottes 1996; de Balbín Behrmann et González 2009). L'analyse des matériaux constitutifs de ces dessins et peintures (oxydes de fer nanométriques pour les rouges et les jaunes, oxydes de manganèse (Mn) nanocristallins ou charbon de bois pour les noirs) révèle ainsi des caractéristiques qui renseignent sur les savoir-faire techniques (Menu et al. 1993; Marie-Pierre Pomiès 1997) et les pratiques culturelles des hommes préhistoriques (H. Salomon et al. 2012; Laure Dayet, d'Errico, et Garcia-Moreno 2014). L'analyse de ces matériaux donne également des informations sur les processus taphonomiques (Konik et al. 2014). Les connaissances acquises de cette manière sont précieuses, car elles apportent des informations originales et complémentaires aux travaux des préhistoriens, tels par exemple les relevés d'art, études de superpositions et études stylistiques. C'est dans ce contexte que se place le travail de recherche abordé dans cette thèse. L'objectif a été de développer et d'appliquer des méthodes nouvelles ou existantes pour caractériser de manière non invasive les couches de matières colorantes des représentations pariétales des grottes ornées. Ce sujet est focalisé sur une technique en particulier, la spectrométrie de fluorescence X (XRF) portable, et un site précis : la grotte de Font-de-Gaume.

Plusieurs points motivent la spécificité de cette démarche. En premier lieu, le critère de non-invasivité est lié à la fragilité de l'art rupestre, qui additionnée à sa rareté en font un patrimoine extrêmement précieux. A la grotte de Font-de-Gaume, cela est pris en compte depuis sa découverte, où des procédures de conservation strictes ont été appliquées, et a été reconnu en classant le site patrimoine mondial par l'UNESCO. Cependant, depuis le traumatisme de l'apparition soudaine de moisissures dans la grotte de Lascaux en 2000, les communautés de scientifiques et de conservateurs ont porté une attention particulière pour réduire au maximum l'influence humaine sur les grottes. Ainsi, les prélèvements ne sont autorisés que dans des cas très exceptionnels, notamment à des fins de datation au ¹⁴C. D'une manière générale, la prise de conscience de la fragilité de ces témoins de notre passé a rapidement conduit à passer d'études employant des méthodes destructives à l'analyse de micro-prélèvements puis enfin à des analyses réellement non invasives, réalisées *in-situ*. C'est pourquoi l'échantillonnage de peintures à des fins d'analyse a été extrêmement limité depuis lors. Sans la possibilité de travailler sur des échantillons, d'autres approches utilisant des instruments portables doivent être employées pour identifier les matières colorantes et évaluer l'état de conservation. Cependant, il convient de préciser que les technologies portables ne sont pas encore aussi efficaces que leurs homologues de laboratoire, c'est pourquoi il est crucial de faire porter les efforts de recherche à améliorer leurs performances, soit au niveau matériel, soit au niveau du traitement des données. Cette deuxième approche est celle développée dans le présent travail de recherche.

Le choix de la XRF s'appuie quant à lui sur le fait que cette technique est répandue en archéométrie, et donc facilement accessible à la communauté de chercheurs susceptibles d'étudier des grottes ornées. Les informations de composition élémentaire qu'elle fournit peut donner lieu à l'identification qualitative des éléments chimiques (Sanoit (de), Chambellan, et Plassard 2005), ou à la détermination de marqueurs géochimiques pour différencier autant que possible des matières colorantes, contribuant alors à répondre à des questions archéologiques sans altérer l'œuvre étudiée (Marine Gay et al. 2020). Plus généralement, les analyses élémentaires sont utilisées pour répondre à des questions telles que la différenciation de représentations pariétales de la même couleur (Lucile Beck et al. 2014), l'origine des matières premières (Eiselt et al. 2011), l'association entre elles de matières colorantes sous forme de tracés, de blocs bruts ou de traces sur du mobilier archéologique (Chanteraud et al. 2019). En revanche, malgré des avancées prometteuses dans ce domaine (M. Gay et al. 2016; Chanteraud et al. 2021), l'application de la XRF portable aux peintures rupestres présente des difficultés analytiques intrinsèques, essentiellement liées à la forte pénétration des rayons X (Calligaro et al. 2019), ce qui justifie la nécessité de développer les méthodes de traitement de données associées à cette technique. Le potentiel informatif de la p-XRF est dégradé par le contrôle très limité des conditions expérimentales, et par la combinaison du signal de la matière colorante à celui de la paroi dans le spectre XRF. Pour les couches picturales noires à base d'oxydes de Mn, il a été possible de développer un protocole analytique semi-quantitatif permettant de différencier les figures préhistoriques noires dans le cas de la grotte de Rouffignac et de Font-de-Gaume (Marine Gay et al. 2020; Reiche et al. 2020; Trosseau et al. 2021). Cependant, pour les couches picturales à base d'oxyde de fer (Fe), la littérature ne révèle aucune méthode applicable de manière systématique pour caractériser précisément la couche picturale *in-situ*. Comme de nombreuses représentations sont réalisées avec des roches ferrugineuses réduites en poudre, cela représente un véritable verrou scientifique pour la recherche préhistorique.

Enfin, le choix de Font-de-Gaume comme cas d'étude tient au fait que cette grotte ornée présente un intérêt à la fois méthodologique et archéologique fort. En effet, elle offre un large éventail de conditions d'analyses différentes. Ainsi toute la palette de couleurs rencontrées dans la région semble être représentée : le rouge, le noir, le jaune ainsi que des teintes intermédiaires. Différents degrés de conservation sont observés, mais les systèmes analysés sont toujours complexes, ce qui oblige à développer de robustes méthodes expérimentales et de traitement des données. Toutefois, la grotte est équipée en électricité et son sol est artificiellement aplani, ce qui limite les contraintes matérielles non pertinentes pour focaliser la difficulté sur les contraintes inhérentes à la technique. Enfin, l'étude au moyen d'outils physicochimiques des représentations préhistoriques de cette cavité n'a repris que très récemment (Reiche et al. 2020). Cela n'avait pas été le cas depuis sa découverte au début du

XXème siècle, bien que sa valeur archéologique soit indéniable, à travers le corpus extrêmement riche et diversifié. Son potentiel est donc très prometteur.

Les enjeux et le contexte précis de cette problématique seront détaillés dans la partie suivante, l'état de l'art. Puis, nous aborderons les méthodes et les données du matériel utilisé. Ensuite, les résultats seront détaillés en deux chapitres, l'un couvrant les méthodes de traitement des données mises en œuvres, et l'autre traitant de leur application aux données acquises *in-situ*. Enfin, une conclusion du travail de thèse est donnée ainsi que des perspectives de ce travail seront abordées.

Chapitre 2 : Objets d'étude



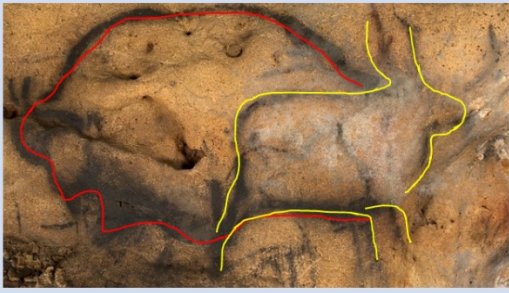
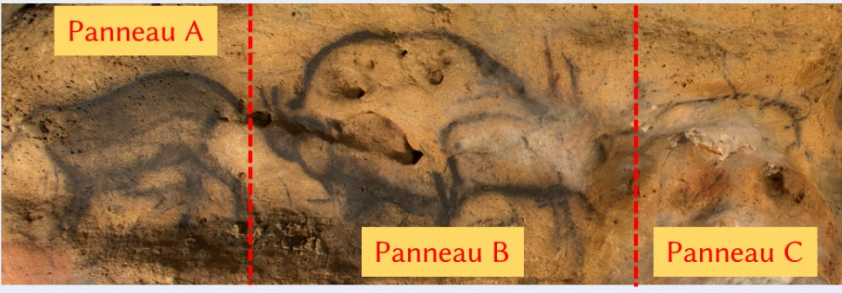
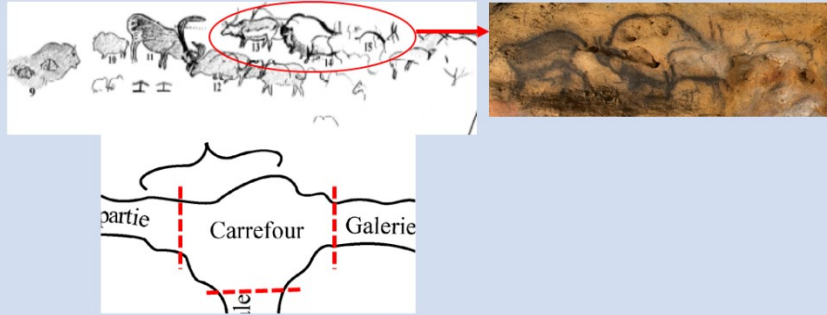
Dans cet état de l'art, nous commencerons par définir quelques termes utilisés tout au long de la thèse concernant les différentes zones ornées pour nommer correctement les représentations rupestres selon l'échelle considérée. Dans un second temps, nous rappellerons succinctement un certain nombre de caractéristiques de ce que l'on désigne art pariétal. Après cela, nous nous intéresserons aux matières colorantes utilisées pour peindre et dessiner au paléolithique supérieur puis nous décrirons le site étudié dans le cadre de cette thèse. Ensuite, nous nous intéresserons à l'apport de l'archéométrie dans les questionnements archéologiques posés dans le cadre de l'étude de l'art pariétal et en particulier à Font-de-Gaume, et nous détaillerons ensuite plus particulièrement les méthodes et techniques mises en œuvre jusqu'ici. Pour terminer, nous retournerons à Font-de-Gaume pour faire un tour d'horizon des études d'archéométrie déjà réalisées et nous détaillerons la problématique de cette thèse.

I. Définition du vocabulaire employé

En premier lieu, il convient de définir certains termes employés dans la suite de ce manuscrit. Ces termes ne sont pas forcément admis dans la communauté de chercheurs qui étudie les grottes ornées, mais ce sont ceux employés par notre équipe de recherche réalisant des analyses physicochimiques à Font-de-Gaume. Plus particulièrement, les termes associés à la description du décor des parois seront rappelés à la suite (Figure 2). Ainsi, un tracé, un trait, une ligne, une tâche ou encore un dégradé, une coloration, une incision sont le résultat des gestes formant la base d'une figure, d'une représentation ou entité graphique, également dénommée peinture, gravure ou dessin selon la technique. Cette entité correspond à une unité cohérente symbolisant une chose distincte d'une autre, par exemple un animal ou un signe abstrait. Cette distinction peut donc être effectuée sur la base des matériaux et techniques employées, mais se base également sur l'interprétation de celui qui le regarde. Cela pose moins de problème qu'on ne pourrait le croire lorsque les sujets sont des animaux, et qu'ils sont complètement représentés. En effet cet aspect est à rappeler car on observe toutefois de nombreuses superpositions ou juxtapositions de ces figures : sur le même espace se mêlent parfois plusieurs tracés formant toutefois des figures différentes. Dans ce cas, on nomme ces espaces « panneaux ». Leur définition les uns par rapport aux autres est une fois de plus arbitraire, mais au vu de leur nature conventionnelle il n'est pas nécessaire de s'y attarder. Plusieurs panneaux partageant des figures similaires dans leur thème, leur technique ou de manière moins évidente leur style, forment alors des ensembles ou des fresques. La dernière échelle de description est enfin celle des locus du site orné, en l'occurrence des différentes parois ou de manière plus vaste, zones de la grotte.

Concernant les matériaux utilisés pour réaliser ces tracés colorés, nous préférons le terme « matière colorante » à celui de « pigment » ou « peinture » pour désigner les matériaux employés pour dessiner ou peindre les parois, les peintures étant, selon leur définition la plus classique, constituées de pigments comme agent colorants adjoints d'un liant et possiblement de charges. Dans le cas des peintures préhistoriques, ce genre de détails est rarement connu, ainsi utiliser le mot « pigment » ou « peinture » pourrait présupposer une situation inexacte, c'est pourquoi nous préférons l'éviter. Par exemple, certains matériaux géologiques utilisés comme matière colorante n'ont pas besoin que l'on y ajoute un liant ou une charge lorsqu'ils sont appliqués par frottement directe sur la paroi.

Enfin, il faut se souvenir qu'on désigne par « art pariétal » les formes de représentations graphiques colorées et/ou gravées préhistoriques réalisées sur les parois des cavernes, tandis que l'art « rupestre » concerne ces mêmes formes réalisées sur la roche, peu importe le lieu, y compris en extérieur. Le terme « art » est à séparer de sa signification moderne, nous l'utiliserons ici comme synonyme de « représentation graphique ». De même, les termes « décors » et « ornementation » correspondent ici à la signification de « dispositif pariétal », c'est-à-dire à l'ensemble des figures tracées dans la grotte. Il faut en dépouiller leur signification esthétique qui est une interprétation de l'objectif recherché dans leur réalisation. Dans le même esprit, nous désignerons « style » une manière de représenter une figure, avec un ensemble de caractéristiques techniques et visuelles formelles que l'on attribuera à un savoir-faire, en revanche le « rendu » reprend la liste des caractéristiques définissant un style, mais ne suppose pas de savoir-faire ou démarche particulière pour ne désigner finalement qu'un aspect distinguable d'un autre.

Vocabulaire	Illustration	
Tracé, trait, ligne Dégradé, Coloration Incision		
Figure Représentation Entité graphique		
Panneau	Figure A* Figure B*	 <p><i>*Tracés interprétatifs, A. Trosseau</i></p>
Ensemble Fresque		
Paroi Zone		

Photos : ©Anne Maigret, C2RMF, Schéma : extrait du relevé topographique de Boldron, Daubisse, Vidal et Aujoulat, et de Breuil et al. (1910)

Figure 2 : Définition du vocabulaire employé par des exemples de la grotte de Font-de-Gaume

II. L'« Art » pariétal

a) Caractéristiques générales

L'art pariétal désigne les représentations graphiques réalisées sur des supports rocheux dans des cavités durant la préhistoire. Il peut s'agir de gravures incisées dans les parois ou de peintures ou dessins réalisés par l'application de matières colorantes sur les parois. Ces dernières forment ainsi des images que l'on identifie à des animaux contemporains à leurs auteurs, des symboles abstraits ou des formes humanoïdes. Elles constituent l'un des vestiges les plus saisissants du paléolithique supérieur.

Cette pratique est retrouvée dans toutes les régions du monde où les hominidés ont pu passer, de l'Afrique (A. H. Breuil 1948) en Indonésie (Callaway 2019) et en Europe (d'Errico et al. 2016). Au sein des nombreux sites répartis dans cette dernière, l'aire Franco-Cantabrique en concentre la majeure partie, dont la grotte de Font-de-Gaume. Au sein de cette espace, sont comptés plusieurs dizaines de sites ornés du paléolithique supérieur (Jean Clottes 2008). Le plus ancien et qui définit le début de cette pratique en Europe est la grotte Chauvet, dont le décor date de 35k BP (Quiles et al. 2016). L'art pariétal est donc attesté dans presque toutes les cultures du paléolithique récent, à savoir le châtelperronien, l'aurignacien, le gravettien, le solutréen et le magdalénien. En revanche le passage du paléolithique au néolithique voit l'« art des cavernes », tel qu'il se manifestait jusque-là, s'arrêter dans l'espace Franco-Cantabrique, ce qui est souvent décrit comme la conséquence d'un changement culturel lié aux nouvelles conditions climatiques plus clémentes caractérisant le passage du pléistocène à l'holocène.

Il faut en premier lieu remarquer que l'art pariétal se rapproche de l'art mobilier à plusieurs égards. D'une part, ils partagent certaines techniques d'ornementation : gravure, couleur. D'autre part, leur dimension artistique leur confère une part d'abstrait difficile à interpréter formellement. Enfin, de nombreux thèmes, notamment animaliers, sont partagés par ces deux formes. En revanche, l'art pariétal est intimement lié à son lieu d'exécution, ce qui a des implications dans son rendu, sa conservation, son attribution chrono-culturelle voire son symbolisme. De plus, ses dimensions souvent bien supérieures à celles de l'art mobilier ainsi que l'environnement difficile d'accès laissent penser que sa réalisation n'est pas anodine et qu'elle requiert même une certaine organisation (approvisionnement, transport des matériaux nécessaires). En 2009, de Balbín Behrmann *et al.* apportent des éléments laissant penser que l'art rupestre en extérieur faisaient également l'usage de coloration (de Balbín Behrmann et González 2009).

Les sujets représentés sont le plus souvent animaliers. On rencontre donc des chevaux, bisons, aurochs, mammouths, bouquetins, cerfs, biches, rennes. Sont plus rarement rencontrés des ours, félins, rhinocéros, mégacéros et des poissons. A cela s'ajoute quelques anthropomorphes et animaux

« imaginaires » ne correspondant à aucune faune attestée. En outre, de nombreux symboles énigmatiques sont également représentés, ainsi que des mains négatives.

Les techniques employées en art pariétal comptent la gravure, qui selon l'outil (silex, bois ou os, doigt), l'opération et la nature de la roche donne des résultats très différents allant de la fine incision à des rainures profondes, et du grattage ou raclage de grandes surfaces au bas-relief. D'autre part, la peinture peut être utilisée en dessin, en teinte plate, en dégradé, ou en pochoir. Les différentes teintes rouges, jaunes, noires, brunes, violettes ou blanches, donnent la possibilité de réaliser des figures monochromes, bi- ou polychromes. Pour arriver à ces résultats, les artistes du Paléolithique ont pu employer des pinceaux, des crayons (blocs de matière colorante), le tampon, le doigt, le couteau, le soufflé à la bouche ou à la sarbacane (Clottes, Menu, et Walter 1990; Jean Clottes 1995). Une vaste variété de rendus peut être obtenus en combinant toutes ces techniques.

b) Etude de l'art pariétal

En 1889, la caverne d'Altamira en Espagne fut la première grotte ornée découverte par des préhistoriens. Pour autant, la finesse de ses représentations ainsi que son caractère unique ont laissé sceptiques une majeure partie d'entre eux quant à son authenticité (Harlé 1881). D'autres grottes découvertes à la fin du XIXe siècle alimentent ensuite la controverse (Rivière 1897). C'est seulement avec l'accumulation de plusieurs découvertes spectaculaires, à savoir les grottes de Font-de-Gaume et des Combarelles en 1901, que le débat finit par se clore, avec la publication par l'un de ses plus farouches détracteurs d'une reconnaissance de l'authenticité de l'art pariétal (Cartailhac 1902). Toutefois, de nombreux sites attendaient encore d'être découverts, c'est ainsi que tout au long du XXe siècle se sont égrenées les inventions de nouvelles cavités ornées dans l'espace Franco-Cantabrique.

Conjointement à ces découvertes, une partie des préhistoriens se sont spécialisés dans l'étude de ces formes d'art/de vestiges archéologiques. En particulier, l'inventaire des représentations graphiques dans les grottes ornées est le point de départ de ces travaux. Vient ensuite la description du rendu et le relevé archéologique, adjoint aujourd'hui de techniques photographiques. De la description du rendu peuvent ensuite découler des études technologiques et l'établissement d'une chronologie et datation (Pettitt et Pike 2007). A l'échelle d'un site, il est difficile d'aller plus loin, il faut ensuite comparer les caractéristiques d'un corpus important de sites pour établir des théories plus générales.

En particulier, le symbolisme de l'art pariétal a été discuté depuis sa reconnaissance et plusieurs interprétations ont été proposées (Groenen 2013). Si l'on omet les théories de l'art pour l'art qui tentaient de calquer un concept moderne aux sociétés préhistoriques, les premières théories explicatives sérieuses de l'art pariétal ont débuté avec la « magie de la chasse » (Clottes 2003). Dans cette théorie, les représentations d'animaux blessés ou incomplets étaient réalisées comme on

formule un vœu pour influencer favorablement l'issue de la chasse. Dans le même esprit, la « magie de la fécondité » cherchait à provoquer la multiplication des espèces utiles et la « magie de la destruction » la disparition des prédateurs. Par la suite, plusieurs incohérences ainsi que l'influence jugée trop importante des comparaisons ethnographiques dans ces explications ont encouragé une nouvelle génération de préhistoriens à s'en détacher pour considérer uniquement les relations des entités graphiques par rapport à leur répartition dans la grotte, amenant pour la première fois une approche statistique à cette problématique qui sera perpétuée par la suite. Il s'agit du mouvement structuraliste, dont la synthèse de référence est la « Préhistoire de l'Art Occidental » de André Leroi-Gourhan (Leroi-Gourhan 1965). Il y développe une signification sexuelle des représentations animales et des signes en fonction de leur apparition par paires et de leur forme. Ces approches avaient néanmoins leurs propres lacunes, d'autant plus qu'elles ne fournissaient pas d'interprétations sur le but de ces représentations. Ainsi une dernière explication, religieuse, a été mise en avant, le « Chamanisme » (Jean Clottes 2003). Cette hypothèse se base de nouveau sur des comparaisons avec les cultures de chasseurs-cueilleurs qui subsistent encore, et qui partagent ce type de croyances en de nombreux points du globe. Dans cette interprétation, les cavernes seraient des sanctuaires favorisant les hallucinations, pour permettre aux chamanes d'entrer en contact avec des forces surnaturelles, l'art jouant le rôle d'icônes de ces « esprits ». Evidemment, cette approche a également ses détracteurs.

Aujourd'hui, les biais de l'interprétation de l'art des cavernes sont bien connus, et toutes ces interprétations sont considérées comme des possibilités ouvertes avec ses lacunes, mais l'absence de témoignages plus concrets ne permet pas d'en favoriser une.

Au sein d'une grotte ornée, la désignation de groupes d'entités graphiques partageant des similitudes est le premier maillon de nombreuses études. De Breuil à Leroi-Gourhan, l'analyse de l'art pariétal se base sur cette démarche. Elle est mise en œuvre par la discussion des caractéristiques intrinsèques de ces associations de figures, telles que le rendu, les matériaux et les techniques employées, les thèmes abordés et leur fréquence, les locus rencontrés, la quantité et la « fidélité » des représentations, qui constituent finalement des « styles », pouvant refléter une organisation volontaire ou non du dispositif pariétal. La définition de ces derniers varie selon les auteurs et le but de leur recherche. En premier lieu, sans essayer d'interpréter ces styles, ils peuvent servir de base à la définition de différentes phases d'ornementation à l'échelle d'un site, donnée qu'il est parfois laborieux d'établir. Pour autant elle est précieuse car elle apporte une lumière certaine sur la chronologie du décor, ce qui est central pour les sites où seule cette approche est disponible, notamment pour le cas de Font-de-Gaume (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910). Leroi-Gourhan basait également ses styles sur l'idée d'une évolution temporelle à l'échelle des cultures préhistoriques, mais on préfère aujourd'hui le simple

rapprochement de plusieurs sites ornés (Otte et Remacle 2000). Certains auteurs tentent d'aller plus loin en reliant styles et conceptualité (Guy 1998). De même, Vialou a cherché à interpréter le décor des grottes ornées avec le concept de « construction symbolique », en alliant l'analyse des thèmes avec celle de leur support et de l'organisation du décor dans la grotte (Pigeaud, Berrouet, et Bougard 2018). Des styles peuvent aussi être définis en fonction de la ressemblance des animaux figurés avec leur modèle réel (P. Paillet 1993; Penvern 2004).

Ainsi, durant de très nombreuses années, l'étude de l'art pariétal s'est limitée à discuter les représentations pariétales en fonction de caractéristiques abstraites tels que les thèmes, la position des figures, leur fréquence, leur style. Petit à petit, elle s'est également tournée vers des aspects plus matériels (Clottes, Menu, et Walter 1990; Clottes, Menu, et Walter 1990). Les études modernes se concentrent beaucoup sur l'acquisition de nouvelles informations liées au contexte archéologique (Clottes 1996), dans des études pas forcément centrées sur l'art pariétal. Cela est illustré par la mise en œuvre de démarches intégrées et multidisciplinaires (Medina-Alcaide et al. 2018; Jaubert et al. 2018).

III. Matières colorantes

Les matières colorantes constituent bien entendu la matière première des entités graphiques peintes ou dessinées au sein des grottes ornées. Toutefois on les y retrouve également sous forme de blocs bruts, ou de blocs avec traces d'utilisation, dont la taille peut aller de quelques millimètres à une dizaine de centimètres. On en trouve enfin des traces sur des objets issus de fouilles, et dans la stratigraphie sous forme de poudre dispersée dans les sédiments.

Les teintes rencontrées sont d'abord les « ocres » : rouges, violet, bruns, oranges ou jaunes. Notons que le terme « ocre » n'a pas la même signification selon que l'on parle de couleur ou de matériau. Dans le second cas, il s'agit de plusieurs variétés de roches riches en oxydes et/ou oxy-hydroxydes de Fe (Tableau 1) pouvant effectivement servir de matière colorante rouge, violette, oranges ou jaunes, mais d'autres existent. Elias *et al.* ont étudié le lien entre ces couleurs et la composition de ces matériaux (Elias et al. 2006). Les peintures pariétales sont aussi réalisées avec des teintes noires, ou très rarement, blanches comme à Gargas (Groenen 2011).

Le blanc est souvent provoqué par la présence de calcite (CaCO_3). Les rouges et les jaunes correspondent en fait à des roches qui sont le fruit de mélanges naturels d'oxy (hydroxy)des de Fe avec d'autres minéraux telles que le quartz, la calcite, des minéraux argileux, des micas, feldspaths, oxydes de titane (Ti). En particulier, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) va tirer la couleur vers les teintes rouges, tandis que la goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) fait prendre des teintes jaunes et que d'autres phases au Fe, telles que la lepidocrocite ($\gamma\text{-FeO(OH)}$), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite (Fe_3O_4) et diverses ferrihydrites

donnent plutôt du brun plus ou moins sombre. Les proportions et la granulométrie de toutes ces phases dans une roche lui donneront finalement sa teinte parmi toutes les nuances possibles allant du rouge, au brun, orange, violet ou jaune. A titre d'exemples, ces oxy-hydroxydes de Fe peuvent être retrouvés quasiment purs, mêlés à un ciment calcique ou siliceux, on les désignera alors comme des altérites, et elles sont également présentes dans les bauxites qui sont des roches contenant du quartz et de l'alumine.

Quant aux matières colorantes noire, il en existe deux types, à savoir les noirs de carbone et les oxydes de Mn. Le carbone dont sont essentiellement constitués les noirs de carbone ne présente pas d'organisation des atomes dans l'espace, il est amorphe. Ils peuvent être obtenus en brûlant du bois, ce qui donne du charbon, ou de l'os, qui donne du noir d'os. Dans ce dernier cas le noir de carbone est issu du collagène de l'os, mais on retrouve également de l'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), une phase minérale issue de la déshydratation de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) contenue dans les matières osseuses. Les oxydes de Mn sont représentés par de nombreuses variétés minérales, cristallographiques, toutes noires : la pyrolusite (MnO_2), la todorokite ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}) (\text{Mn}, \text{Mg}^{2+})_6\text{O}_{12}, x\text{H}_2\text{O}$), la manganite (MnOOH), la cryptomelane ($(\text{K})_{1-2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}, x\text{H}_2\text{O}$), la romanechite ($\text{Ba}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}, x\text{H}_2\text{O}$) et la hollandite ($\text{Ba}_{1-2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}, x\text{H}_2\text{O}$) pour citer les plus courantes. Dans les roches riches en oxydes de Mn, il est possible de trouver une seule de ces phases comme plusieurs associées. Les espèces minérales d'oxydes de Mn les plus souvent associées dans une même roche sont la pyrolusite et la romanéchite ou la pyrolusite et le cryptomélane, car ils se forment dans les mêmes contexte pétrologiques.

Il est important de préciser que ces phases minéralogiques sont présentes dans différents types de roches, tout comme les oxydes et oxy-hydroxydes de Fe, et que si elles peuvent composer la grande majorité voire la totalité de ces roches, elles peuvent contenir d'autres minéraux associés (silicates, aluminosilicates, carbonates ou oxydes de Fe).

Tableau 1 : Caractéristiques minéralogiques des phases minérales retrouvées en contexte préhistoriques

Phase	Formule	Densité	Système cristallin	Paramètres de maille				
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	
Oxydes de fer	Hématite	α -Fe ₂ O ₃	5,26	Trigonal	5,356		13,749	55,18
	Goethite	α -FeO(OH)	4,26	Orthorhombique	9,956	3,021	4,608	
	Lépidocrocite	γ -FeO(OH)	4,09	Orthorhombique	3,07	12,53	3,88	
	Maghémite	γ -Fe ₂ O ₃	4,87	Cubique	8,396			
	Magnétite	Fe ₃ O ₄	5,18	Cubique	8,347			
Oxydes de manganèse	Pyrolusite	β -MnO ₂	5,06	Quadratique	4,39	2,87		
	Todorokite	(Ca, Na, K) (Mn, Mg ²⁺) ₆ O ₁₂ , xH ₂ O	3,49 – 3,82	Monoclinique	9,75	2,84	9,59	90
	Manganite	γ -MnOOH	4,33	Monoclinique	8,98	5,28	5,71	90
	Bixbyite	Mn ₂ O ₃ ou (Fe, Mn) ₂ O ₃	4,95	Cubique	9,31			
	Hausmannite	Mn ₃ O ₄	4,84	Quadratique	5,76	9,46		
	Cryptomelane	(K) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ ,xH ₂ O	4,35	Quadratique	9,956	2,870	9,706	90,95
	Romanechite	Ba ₂ Mn ₅ O ₁₀ , xH ₂ O	6,45	Monoclinique	13,92	2,84	9,67	92,39
	Hollandite	Ba ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ , xH ₂ O	4,95	Monoclinique	10,02	2,87	9,72	91,03

Les roches ferrugineuses de teintes rouge, rouge-violacé, jaune ou brune semblent avoir été utilisées pour les représentations pariétales et d'autres applications tout au long du paléolithique supérieur, ce qui est aussi le cas des noirs bien qu'ils aient connu une plus forte utilisation au moustérien (Hélène Salomon 2009). L'emploi quasi-exclusif d'oxydes de manganèse est par ailleurs une particularité régionale de la Dordogne. Ces matières colorantes étaient récupérées dans la nature, parfois près de sites où ils étaient utilisés, parfois à une échelle extrarégionale, et pour les noirs de carbone il pouvait s'agir de bois ou d'os brûlés donc sans marqueurs de provenance mais en revanche, datables par Carbone-14. Pour les matières minérales, plusieurs indices laissent à penser que les sources pouvaient se trouver à grande distance de leur lieu d'utilisation (Chalmin, Farges, et al. 2007). Cela peut être le fait d'un choix délibéré ou d'une acquisition opportuniste. Toutefois, des caractéristiques précises semblent souvent avoir été privilégiées pour l'emploi des matières colorantes, avec par exemple une préférence pour les roches à faible granulométrie et pauvres en quartz, plus faciles à réduire en poudre (Salomon et al. 2014).

Pour autant, si différentes roches peuvent être exploitées dans l'objectif de réaliser des peintures (Menu et Walter 1992), plusieurs études ont conclu qu'elles pouvaient être préparées suivant des recettes (Ballet et al. 1979; Clottes, Menu, et Walter 1990, 90). Il faut toutefois prendre les interprétations et les conclusions de ces études avec une grande prudence et réserve car aucune étude

des roches utilisées comme matières colorantes n'avait été réalisée à cette époque et des études récentes (Salomon 2009; Chanteraud 2020) ont montré que les roches ferrugineuses sont très variées en composition et peuvent contenir en plus des oxydes de Fe, des minéraux argileux, des micas, du quartz, des feldspaths, de la calcite et bien d'autres phases minérales. Il existe ainsi plusieurs centaines de roches riches en oxydes de Fe et/ou oxyhydroxydes de Fe qui ont été ou ont pu être utilisés par les hommes du paléolithique comme matière colorantes. Chacune de ces roches est presque unique, avec une composition minéralogique, chimique élémentaire et une texture propre. Bien sûr, certaines se ressemblent ; sont très proches. Mais il ne peut être exclu totalement aujourd'hui l'addition de charges (Menu 2009, 200) ou de liants aux matières colorantes naturelles utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques, ces qualités d'application et de tenu. Il a également été proposé qu'elles puissent avoir été employées pour économiser la quantité de matières colorantes à utiliser. De même, des liants ont été identifiés (Pepe et al. 1991), et même des transformations par chauffage (Marie-Pierre Pomiès 1997; M. P. Pomiès, Morin, et Vignaud 1998).

Le pouvoir colorant de l'hématite, comme certains oxydes de Mn (pyrolusite, romanéchite, todorokite ou manganite, à petits cristaux), est exceptionnel. Ainsi, pour ces oxydes de Mn, un mélange à 50% avec de la calcite est suffisant pour obtenir une coloration équivalente à celle de l'oxyde pur (Hélène Salomon 2009), tandis que pour l'hématite ce rapport descend à 30% (Marie-Pierre Pomiès 1997). Les matières colorantes sont ainsi employées pour réaliser des peintures ou des dessins dans les grottes, mais pas uniquement(Hélène Salomon 2009). On retrouve en effet des blocs de matières colorante depuis bien plus longtemps que les premiers abris ou grottes ornées (Watts 2010, 20). En particulier, les matières colorantes ont déjà été retrouvées en contexte funéraire, et on lui soupçonne également une utilisation comme peinture corporelle ou même pour du tatouage. De manière plus pratique, les propriétés abrasives de l'hématite ont pu avoir été mises à contribution pour polir des objets ou des peaux, tandis que le pouvoir siccatif autant des oxydes de Mn que de Fe peuvent avoir été employées pour réaliser des adhésifs (Wadley 2005) ou traiter des peaux.

IV. Font de Gaume

Font-de-Gaume (Figure 3) est une grotte richement ornée creusée dans un massif karstique calcaire situé sur la commune des Eyzies-de-Tayac, dans le Périgord. Bordant le flanc de la vallée de la Beune, dont Les Eyzies marque la confluence avec la Vézère, Font-de-Gaume intègre ainsi la liste des nombreux sites paléolithiques qui jalonnent la vallée de la Vézère (Vidal 1967a, 67). Font-de-Gaume se trouve ainsi à moins de 5 km des grottes ornées des Combarelles (gravures), Bernifal (gravures et peintures), La Mouthe (gravures), ainsi que des abris sous roche de Cro-Magnon, Cap-blanc, La Madeleine, Pataud ou de Laugerie haute et basse pour ne citer que les sites les plus connus. Le versant qui lui fait face est quant à lui percé de la grotte des Eyzies, dans laquelle des matières colorantes brutes avaient pu être retrouvées (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910; San Juan 1990; Daniel 1972). Située à 10km, la grotte de Rouffignac contient elle aussi un impressionnant corpus de dessins au noir et de gravures, tandis qu'à 20km se tient Lascaux et ses peintures polychromes.



Figure 3 : Entrée de la grotte de Font-de-Gaume. © C2RMF, Anne Maigret

a) Géologie du site

De manière générale, l'art pariétal du paléolithique supérieur est réalisé dans des cavités au sein de formations sédimentaires calcaires, pouvant avoir été creusées à des âges différents. La roche de Font-de-Gaume est un calcaire gréseux datant du Coniacien (Brunet et Vidal 1981) qui est le troisième étage géologique du Crétacé supérieur. On le situe entre $90 \pm 0,4$ Ma et $86 \pm 0,6$ Ma, tandis que le creusement de la grotte se fait au quaternaire, sans pouvoir préciser quand exactement, et se termine au pléistocène moyen ou un peu avant (Martel 1903). Le mécanisme de creusement consiste en la fissuration du massif lié à une activité tectonique, ces fissures sont ensuite agrandies par l'infiltration

d'eau de pluie acidifiée par du CO₂ qui va progressivement dissoudre le calcaire (Rodet 1987). Creusé dans une diaclase sur 123m (Figure 4), le boyau principal est également percé de trois galeries secondaires : la galerie Vidal à 15 m de l'entrée, qui comporte une seconde ouverture vers l'extérieur, la galerie Prat à 21m et la galerie latérale à 48 m, plus longue que les deux dernières. A 65m de l'entrée, un resserrement nommé le Rubicon a prévenu le passage humain et animal dans le fond de la cavité. De ce fait, la majeure partie des entités graphiques subsistantes se trouvent au-delà du Rubicon. Les dimensions des boyaux varient de 2 à 3m de longueur et une hauteur située entre 3 et 8m. Le sol de la caverne ne présente quasiment pas de dénivelé. Il règne dans la caverne une très forte humidité, souvent proche de la saturation (Brunet et Vidal 1981).

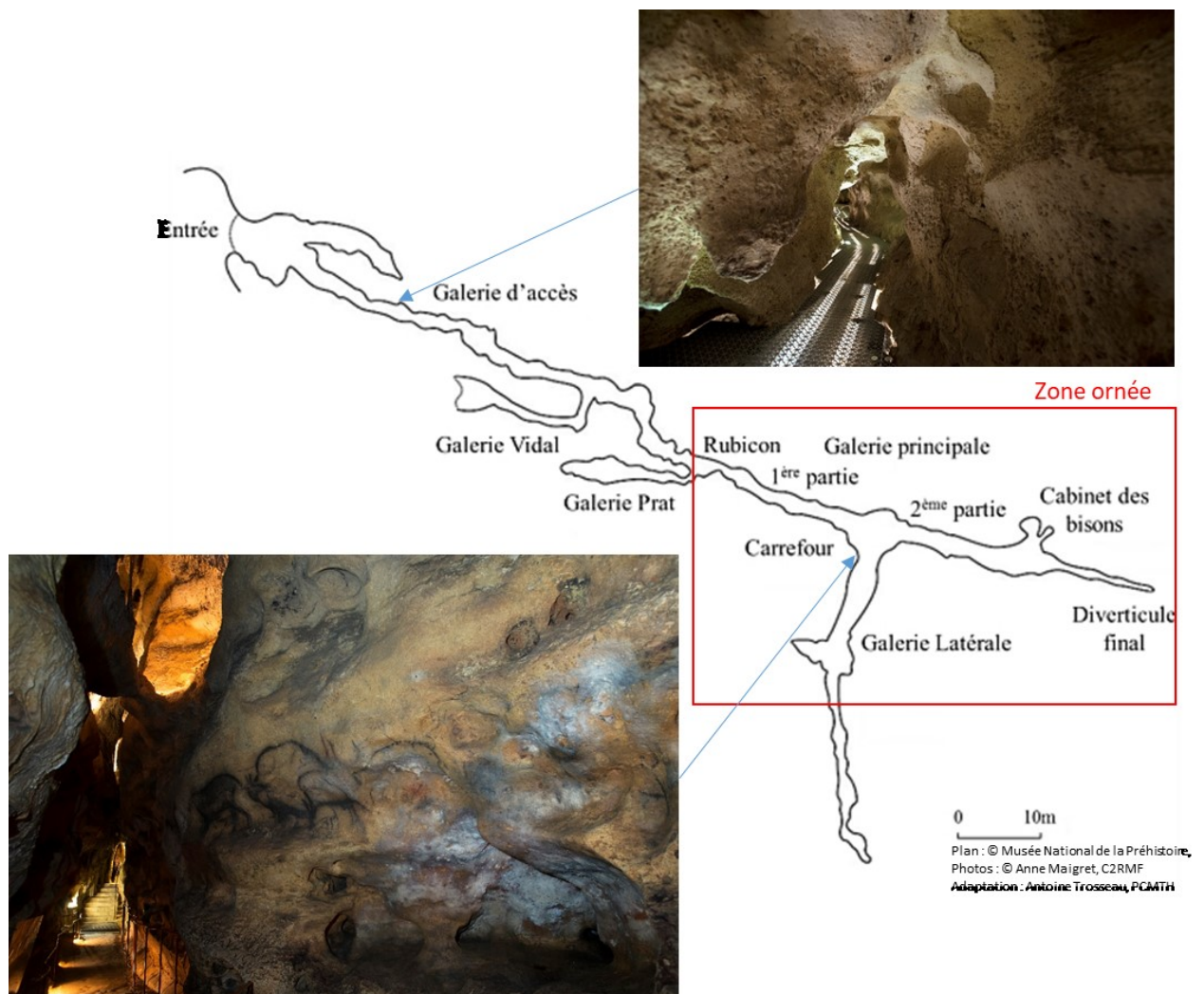


Figure 4 : Plan de la grotte de Font-de-Gaume, avec l'indication de la zone principale d'ornementation et des photos du boyau d'accès et de la zone ornée

b) Contexte historique

Avant qu'on y décèle des représentations pariétales, la grotte servait d'abri au bétail. Les propriétaires de la grotte et des terrains environnants, respectivement M. Delmarès et Mme Esclafer les ont cédés à l'Etat sur la demande des inventeurs de la grotte (Capitan et Breuil 1903). Le décor préhistorique de la grotte de Font-de-Gaume a été découvert en septembre 1901 par Denis Peyrony, instituteur du village des Eyzies, l'abbé Henri Breuil et le docteur Louis Capitan (Capitan et al. 1901). Ces derniers ont quelques jours plus tard annoncé cette découverte à l'Académie des Sciences par l'entremise d'Henri Moissan, chimiste nobélisé. Par la suite, les inventeurs de la grotte ont continué à étudier la caverne et à communiquer à son sujet (Moissan 1902; Capitan et Breuil 1903; Capitan, Breuil, et Peyrony 1905; Capitan et Breuil 1905; H. Breuil 1908). Ils ont ainsi inventorié et récolté du mobilier archéologique et des restes de faune, décelé la plupart des figures connues et effectué de nombreux relevés. De surcroît, ils se sont également intéressés à la géologie et à l'aspect de conservation du site. Enfin, ils se sont appliqués à discuter de leur découverte, tant sur l'organisation et le style des représentations pariétales, que du lien entre art mobilier et art pariétal, et ont pour finir proposé des pistes d'interprétations basées sur une démarche ethnographique. La synthèse de ces travaux est publiée en 1910 par Peyrony, Breuil et Capitan sous la forme d'une monographie extrêmement complète (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910), grâce au soutien financier du prince Albert I^{er} de Monaco.

Dès sa découverte, Font-de-Gaume est totalement ouverte au public (E. Paillet 2018), toutefois il faut attendre 1910 pour que sa fréquentation commence à être encadrée. Avant cela apparaissent de nouveaux graffitis, c'est pourquoi une porte et une grille sont installées afin de sceller l'entrée et protéger les peintures. La grotte est ensuite électrifiée et donc éclairée à partir de 1920, et le passage du Rubicon est aménagé. Conjointement à cela la grotte gagne en renommée, ce qui fait qu'un public de plus en plus large vient la visiter. On compte ainsi une fréquentation d'environ 1500 à 2000 visiteurs par jour à cette époque, ensuite limité à 650 personnes à partir de 1970, puis 340 dix ans plus tard, 200 en 1990 et 80 actuellement. L'aménagement continue avec l'abaissement du sol de la première partie de la galerie principale en 1951 puis de la seconde partie en 1968, et l'installation de système de surveillance et de régulation des conditions climatiques à la fin des années 60 et début 70 (Roussot 1984).

Du matériel archéologique a d'abord été collecté dans l'ensemble de la grotte par ses inventeurs (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910). Ces derniers ont également réalisé deux sondages, le premier à l'entrée et le second dans la galerie Prat. Dans les années 1958-1964, François Prat fouille la galerie du même nom, mais les résultats de cette fouille n'ont pas été publiés. En 1967, la seconde partie de la galerie latérale de la grotte est fouillée par Prat (Prat et Sonnevill-Bordes (de) 1969) avant l'aménagement d'un sol aplani et abaissé. Finalement, une révision du matériel archéologique a été

réalisée par Frédéric Plassard en 2005 (Plassard 2005), en particulier il fournit également une analyse exclusive du matériel non publié.

En ce qui concerne l'art pariétal, une nouvelle fois une grande partie du travail d'inventaire et de relevé a été réalisé par les inventeurs de la grotte (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910). Toutefois, de nombreux scientifiques ont par la suite contribué à mettre en exergue de nouvelles entités graphiques, tels que des peintures et gravures par Paulette et G Daubisse (Roussot 1984), des gravures anthropomorphiques par André Leroi-Gourhan (Leroi-Gourhan 1964), et par Claude Barrière (Barrière 1969), des traces de peintures sont inventoriées dans la galerie d'accès par Alain Roussot, Norbert Aujoulat, et P. Daubisse (Roussot, Aujoulat, et Daubisse 1983, 83). Aujoulat procédera à une investigation plus poussée de cet espace quelques temps après (Aujoulat et al. 1994). En complément du simple inventaire, des travaux d'interprétation ont également été mis en œuvre, avec ceux de Breuil, Peyrony et Capitan dans un premier temps (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910), puis le passage de Leroi-Gourhan qui inclus Font-de-Gaume dans ses travaux de synthèse sur l'art pariétal de nombreuses grottes de la région (Leroi-Gourhan 1958b; 1958a; 1958c; 1965). Par la suite, deux responsables du site feront la synthèse de leurs observations : Max Sarradet (Sarradet 1968), et Jean-Jacques Cleyet-Merle (Cleyet-Merle 2014). En parallèle, plusieurs thèses ont cherché à étudier des sujets en particulier et ont intégré Font-de-Gaume à leur corpus, comme celle de Patrick Paillet sur les bisons (P. Paillet 1993, 93), celle d'Eric Robert sur les signes (Robert 2006) ou celle d'Isabelle Penvern sur les mammouths (Penvern 2004). Celle de Plassard s'attachera à mener une analyse globale de l'art à Font-de-Gaume (Plassard 2005).

A l'heure actuelle, la grotte est administrée par le Centre des Monuments Nationaux, organe du Ministère de la Culture. Elle est toujours ouverte au public pour des visites d'une demi-heure des zones les plus accessibles. Les objets et restes de faune mis au jour lors des fouilles de la grotte sont quant à eux conservés au Musée National de la Préhistoire au village même des Eyzies, mais également au Musée National de l'Archéologie à Saint-Germain-en-Laye (Plassard 2005). Il serait également possible que du matériel archéologique ait été récolté par des habitants de la région avant la sécurisation de la grotte, et conservé aujourd'hui dans des collections privées (J.P. Vanzo, comm pers.). De nouvelles campagnes d'études de la grotte ont vu le jour récemment, avec notamment des études de conservation menées par le Centre National de la Préhistoire dans le cadre du programme MADAPCA en 2014 (Konik et al. 2014), un programme de campagnes d'analyse physico-chimique menés par Ina Reiche depuis 2013 et d'une opération archéologique programmée gérée par Ina Reiche depuis 2020 (Reiche et al. 2020) dont fait partie cette thèse, et la reprise depuis 2019 de l'étude des entités graphiques non publiées, dirigée par Patrick Paillet (comm. personnelle).

c) Contexte archéologique

Si l'on part de nos jours pour remonter le temps à Font-de-Gaume, on s'aperçoit que cette cavité a été très souvent fréquentée. Une fréquentation moderne est attestée par des graffitis, tandis que des restes de poterie suggère un passage attribuable à plusieurs époques du Moyen âge à la fin de l'antiquité (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910). Précédemment à cela, des traces d'occupations sont datées du Néolithique (bijou serti de bronze et tessons de céramiques) et plus précisément à l'âge du Bronze (Roussot-Larroque 1969) (pointe de flèche en os, épingle en bronze).

On attribue généralement une majeure partie des représentations pariétales de Font-de-Gaume au Magdalénien, pourtant, le matériel exhumé dans l'ensemble des fouilles ne présente que peu de pièces que l'on pourrait éventuellement attribuer à cette culture, et même pour celles-ci, c'est sans certitudes (Roussot 1984). En revanche, un silex en « feuille de laurier » typique du solutréen a été collecté par Breuil (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910), mais peu d'autres vestiges de cette culture ont été trouvés. La présence dans la stratigraphie des zones fouillées de nombreux silex mais aussi d'artefacts en bois de renne (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910; Prat et Sonnevile-Bordes (de) 1969) semble indiquer une occupation par des Châtelperroniens et des Aurignaciens. Pour finir, les premiers occupants de la grotte se trouvent être des ours, comme en attestent des traces de griffures et des restes fauniques (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910; Prat et Sonnevile-Bordes (de) 1969). En outre, ces derniers ont probablement été exploités par les préhistoriques (Armand, Plassard, et Prat 2004). On a par ailleurs retrouvé des dents humaines à Font-de-Gaume, mais il n'a pas été possible de déterminer leur appartenance à une espèce humaine en particulier (Henry-Gambier, Houët, et Tillier 1990).

Le résultat des prospections de Breuil a aussi fourni des pièces de matières colorantes (deux crayons et un bloc, tous d'ocre rouge), mises en perspective avec d'autres artefacts (blocs de matière colorante, crayons, outils colorés : broyeur, lampe, silex) retrouvés dans les environs et particulièrement dans la grotte Richard, dite des Eyzies, qui semblait en contenir une grande quantité : « *D'autres personnes en ont aussi ramassés, et ce n'est pas exagéré de penser que la grotte en contenait au moins une dizaine de kilos.* » (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910). Les fouilles de Prat ont quant à elles mis au jour une petite lampe et un nouveau crayon d'ocre (Plassard 2005). Peu d'art mobilier a été exhumé, le plus intéressant étant un os gravé d'une tête de cheval. En revanche, de nombreux silex présentent des traces d'usure, et Breuil autant que Prat et Plassard semblent rapprocher ces marques à l'utilisation comme outil de gravure (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910; Prat et Sonnevile-Bordes (de) 1969; Plassard 2005). Malheureusement, le matériel archéologique n'a pu être relié aux entités graphiques (Plassard 2005).

d) Art pariétal

La partie ornée est majoritairement concentrée après le Rubicon (Figure 5), bien que des traces de peintures et des gravures aient pu être décelées dans la galerie d'accès. Une description des figures est donnée dans l'Annexe I. Les sujets représentés sont nombreux et très divers (Tableau 2), allant de représentations animales à des représentations plus abstraites. On dénombre toutefois une prépondérance de bisons, tant par leur nombre que par l'importance systématique de leur représentation, c'est pourquoi Font-de-Gaume est parfois désignée comme la « caverne aux bisons ». Viennent ensuite un grand nombre de chevaux répartis dans toute la grotte, équivalent au nombre de mammoths qui sont au contraire concentrés surtout dans le début de la galerie principale et sur les parois gauches et qui sont le plus souvent gravés et passent donc inaperçus. La caverne compte enfin quelques rennes et autres cervidés ou capridés remarquables. On compte enfin quelques curiosités, telles que deux auroch femelles, deux rhinocéros, un ours, un loup, un lion ainsi qu'au moins une figure anthropomorphe. La caverne est également désignée comme « le site des tectiformes » par Vialou (D. Vialou et Vilhena Vialou 2014), en effet on en dénombre 23 répartis dans l'ensemble de la caverne mais quasiment que sur la paroi gauche. Les tectiformes de ce type ne sont rencontrés que dans trois autres grottes du Périgord, ils sont formés d'un triangle traversé par une ligne, figurant une habitation ou des pièges en première approximation, mais que Leroi-Gourhan attribue plutôt à des symboles sexuels (Leroi-Gourhan 1958b; 1958a). Pour finir, quatre mains négatives ont été inventoriées à Font-de-Gaume.

Tableau 2 : Décompte des sujets représentés à Font-de-Gaume, d'après Plassard [Plassard2005]

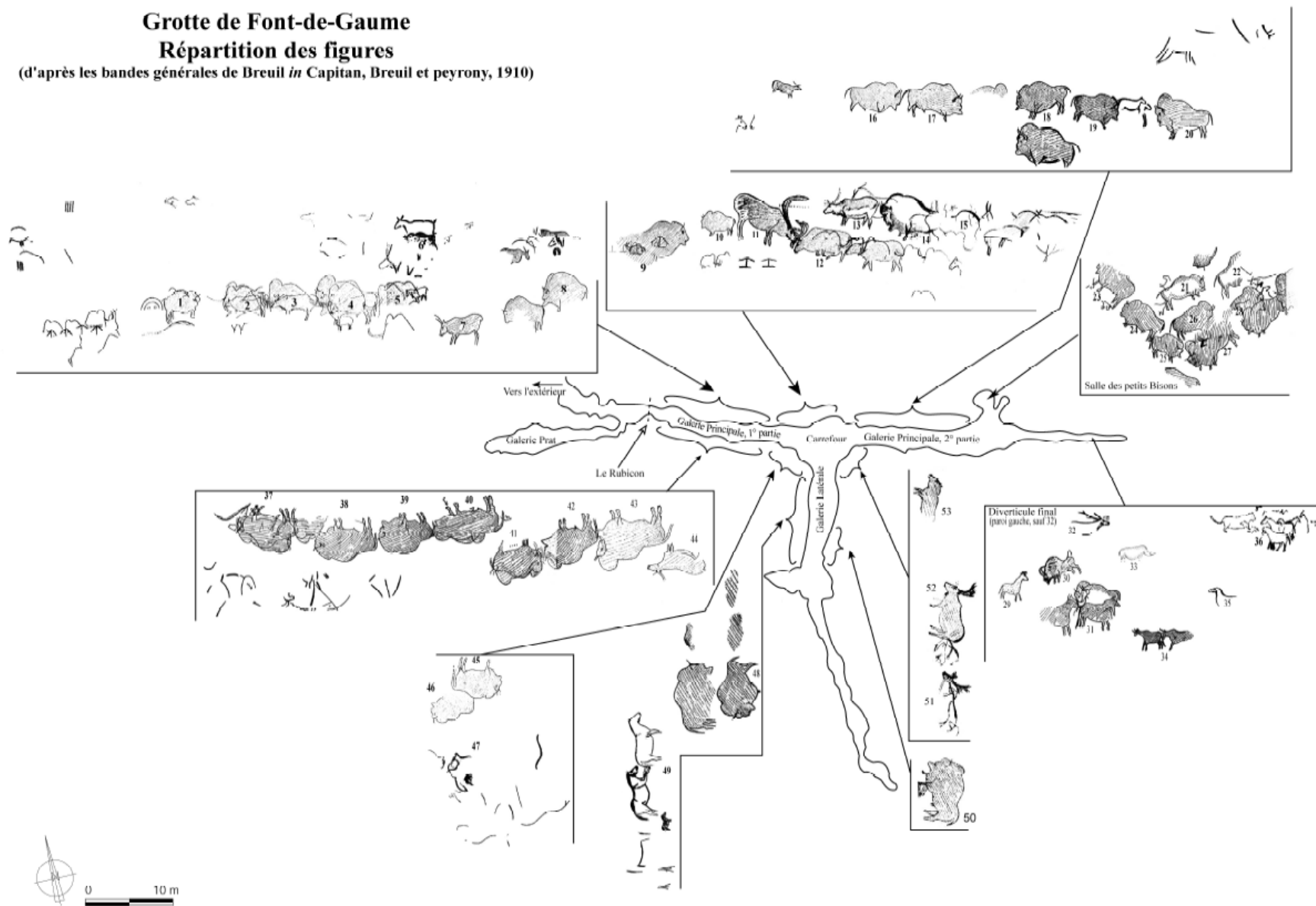
Sujet	Nombre	Sujet	Nombre
Bison	82	Rhinocéros	2
Cheval	45 ou 46	Félin	1 ou 2
Tectiforme	39	Ours	1
Renne ou cervidé	23	Loup	1
Bovidé	8	Humain	1
Capridé	5		
Main négative	4	<i>Signes divers, traces</i>	<i>Nombreux</i>
TOTAL		232	

L'art pariétal de Font-de-Gaume est également remarquable par la diversité des techniques employées (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910; Roussot 1984; Cleyet-Merle 2014). Un grand nombre de gravures sont observées, certaines assez fines et multipliant les traits, d'autres aux incisions très profondes et épaisses et enfin certaines s'apparentent plutôt à du raclage. De la peinture et du dessin constituent

le reste du corpus. L'une de ses caractéristiques remarquables est la présence de nombreuses figures bichromes, ainsi qu'au moins un taureau polychrome. Les teintes employées sont le rouge, le jaune, le brun et le noir. Une autre caractéristique flagrante est l'utilisation conjointe de gravure et de pigmentation. Beaucoup de représentations sont gravées sur leurs contours ou sur certaines parties de leur anatomie (les yeux par exemple) ce qui souligne le trait, et d'autres ont des parties uniquement gravées. De la même manière, d'autres figures mettent à profit le modelé naturel de la paroi pour souligner ou même figurer un contour ou une proéminence morphologique et donner du relief aux animaux. La perspective joue quant à elle un rôle important pour quelques rares figures, qui ne sont parfois lisibles que sous un certain angle (c'est particulièrement le cas des figures gravées). Concernant les techniques pigmentaires elles-mêmes, leur variété est appréciable. On retrouve ainsi des tracés simples, de la peinture remplissant des animaux entiers, des effets de dégradés sur ces traits ou peintures provoquant un modelé utilisé idéalement pour figurer des pelages. Pour finir, on peut noter l'utilisation de la peinture en pointillés ou en soufflé pour les mains négatives.

En l'absence d'identification jusqu'à présent de figures au charbon, l'estimation de l'âge du corpus d'entités graphiques de Font-de-Gaume ne peut s'effectuer par datation directe au radiocarbone. Notons toutefois que Plassard avait révélé, dans le corpus de fouilles de Prat, un bloc d'ocre avec traces d'usure incrusté de petits éclats noirs, possiblement des charbons (Plassard 2005). Plassard faisait ainsi remarquer la possibilité de dater les charbons au ^{14}C , que l'on aurait pu relier à la matière colorante utilisée sur la paroi. Aucune publication n'a malheureusement suivi ces observations pour infirmer ou confirmer la nature des éclats noirs. De plus, par manque d'association des parois ornées avec du matériel archéologique, cette voie de datation est également fermée. Ainsi, plusieurs datations indirectes ont été avancées, basées alors uniquement sur des considérations stylistiques et en comparaison avec d'autres grottes ornées dont la chronologie est mieux établie. Dans leur monographie, Breuil *et al.* attribuent l'art pariétal de Font-de-Gaume à une période s'étendant de l'Aurignacien pour les plus anciennes au Magdalénien (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910). Plus tard, Leroi-Gourhan resserre cette estimation (Leroi-Gourhan 1965) avec une datation des œuvres « du solutréen à la fin du magdalénien moyen, avec peut-être quelques additions du Magdalénien récent ». Selon Vialou, le décor de Font-de-Gaume daterait de 13k à 14k BP, à l'instar des Combarelles, de Bernifal et de Rouffignac (Denis Vialou 2003). Cleyet-Merle le situe quant à lui entre 14k et 15k BP (Cleyet-Merle 2014).

Grotte de Font-de-Gaume
Répartition des figures
 (d'après les bandes générales de Breuil *in* Capitan, Breuil et peyrony, 1910)



Relevé topographique de G. Boldron, G. Daubisse, P. Vidal, et N. Anjoulat (1969 et 1982)

Figure 5 : Plan de la zone ornée

Il existe en tous cas un consensus pour dire que plusieurs phases de représentations pariétales ont probablement eu lieu à Font-de-Gaume, si l'on en croit les travaux des auteurs cités précédemment.

Pour Breuil, qui se base sur les superpositions et la comparaison avec d'autres sites ornés (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910), les figures les plus anciennes sont les mains négatives qu'il place à part en raison d'une comparaison avec d'autres sites où la datation de ce type d'entité est réputée ancienne, notamment Gargas, et également parce que l'une d'entre elles est recouverte d'une figure en noir modelé. Ensuite, Breuil assemble les figures décrites comme des « Dessins linéaires primitifs rouges ou noirs ». Il s'agit de tracés parfois discontinus, qui dans leur aspect le plus complexe forment des crinières par juxtaposition, et sont parfois à la limite du déchiffrable. Ils sont comparés à d'autres tracés similaires sur les sites d'Altamira, El Castillo, Marsoulas ou aux Combarelles. Ce groupe homogène peut être rencontré dans la galerie Prat, le diverticule final, ainsi que dans la galerie principale (première partie) et latérale. Viennent ensuite les « Fresques noires modelées », réparties dans l'ensemble de la zone ornée, ce sont des dessins de grande taille dont les tracés épais sont réalisés au noir avec des effets de modelé. Breuil relève par ailleurs l'emploi de la gravure ou du relief naturel pour souligner les formes. Breuil classe par la suite des figures dans le groupe des « Figures noires en teintes plates ». Elles sont rencontrées principalement au fond de la grotte dans le diverticule final et le cabinet des bisons, ainsi que dans la galerie latérale. La technique décrite est des plus simple, il s'agit de peintures uniformes, avec rarement de la gravure sur les contours. Il propose alors de s'intéresser aux gravures qu'il attribue à la même phase ancienne. En effet, peu de points communs unissent ces entités graphiques, qui cumulent toutes les méthodes de gravures présentées précédemment. Ensuite, les « Fresques polychromes » sont réparties majoritairement en longues frises le long des deux parties de la galerie principale. Il classe de nouveau ce groupe en deux sous-groupes distincts. Il distingue ainsi les figures uniformes, à l'instar des précédentes, mais dont on peut voir s'exprimer un mélange pigmentaire dont la teinte varie à l'échelle de la figure. Les autres entités de ce groupe sont plus clairement polychromes. En effet, les sujets sont contourés d'une couleur (souvent au noir) et régulièrement gravés de manière fine, et remplis soit d'une couleur uniforme ou de plusieurs teintes. Pour finir, Breuil distingue un groupe constitué de mammoths raclés sur la paroi gauche de la première partie de la galerie principale. A part pour ce dernier groupe, les sujets sont représentés de manière plutôt homogène dans tous ces groupes. Par la suite, Breuil a précisé son classement (H. Breuil 1952) mais les groupes ont globalement conservés leurs caractéristiques.

Leroi-Gourhan a également étudié Font-de-Gaume, pour laquelle il a déterminé deux séries d'ornementation. L'une du style III, caractérisé par un certain niveau de détails malgré un aspect mettant parfois le corps de l'animal en exergue à l'inverse de ses pattes et de sa tête, comprend les figures du diverticule terminal et quelques-unes du cabinet des bisons. Les autres figures de la grotte

sont alors intégralement attribuées au style IV, correspondant à une réalisation magdalénienne intégrant un haut niveau de détails et un rendu réaliste, voire de la perspective.

e) Conservation du site

Depuis sa découverte, la conservation de l'art pariétal de Font-de-Gaume a été un élément intelligemment pris en compte. En effet, les notes personnelles de Breuil démontrent sa préoccupation pour cet aspect important (E. Paillet 2018). Cela se retrouve dans la monographie de 1910 où un chapitre est consacré à la conservation de la grotte (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910). Les auteurs attribuent ainsi l'absence de figures à l'entrée de la grotte à des facteurs de dégradation et non à un choix des préhistoriques. Ces processus sont liés au développement de végétaux, de mouvements d'air et de cycles de condensation/évaporation ou de gel/dégel en hiver. Au-delà du Rubicon, ces processus taphonomiques n'ont plus cours, expliquant ainsi une meilleure conservation des œuvres. Toutefois, les dégradations humaines ne s'arrêtent pas avec la profondeur de la grotte, c'est ainsi qu'on observe de nombreux graffitis datant de 1900-1910 (E. Paillet 2018), avant l'aménagement de la cavité.

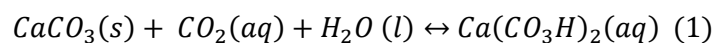
Avec la menace de disparition du décor de Lascaux par des algues dans les années 1960, la communauté des préhistoriens et des conservateurs s'est de nouveau saisie des problèmes qu'engendraient la fréquentation moderne des grottes ornées. Mandaté par Max Sarradet (à l'époque conservateur des monuments historiques d'Aquitaine), l'ingénieur Pierre Vidal du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques conduira avec son équipe un nettoyage systématique de la grotte de Font-de-Gaume en 1966 (Vidal 1967b), appuyé plus tard par Jacques Brunet de la même institution. En effet, Font-de-Gaume était également la cible d'une prolifération d'algues, et de nombreuses peintures étaient recouvertes de calcite. Vidal s'attachera à procéder de manière scientifique et prudente, pour assurer la sécurité des travaux. En particulier, il s'appuiera d'une part sur l'expérience fructueuse de Lascaux pour cibler les facteurs clé, et d'autre part développera des procédés efficaces en les testant sur des zones réduites avant de les appliquer à l'ensemble de la grotte.

Ses travaux ont dans un premier temps recherché à éliminer les voiles de calcites recouvrant les peintures. Après un premier test de traitement chimique non fructueux, à savoir la dissolution de calcite avec de l'acide formique qui fut malheureusement trop difficile à contrôler, Vidal employa trois types de traitements mécaniques selon le type de calcite recouvrant la peinture. Pour les couches récentes engendrées par le ruissellement, peu adhérentes, des petits chocs produits au moyen d'un marteau plastique ont permis l'enlèvement d'écailles quasiment sans perte de pigment. Pour la calcite peu épaisse de type Mondmilch (pulvérulente), un simple brossage était suffisant. Enfin, d'épaisses couches de calcite ont été retirées par un brossage énergique et humidifié. On peut constater la pertinence d'adapter l'intervention en fonction du type de calcite. Ceux-ci correspondent

probablement à différents régimes de formation, comme cela a été démontré pour le cas d'Arcy-sur-Cure (Reiche et al. 2006; E. Chalmin et al. 2008) : la calcite opaque vient d'un régime de formation rapide avec de petits cristaux possiblement d'origine biotique, tandis que de la calcite semi-transparente est le fruit d'un processus abiotique lent conduisant à la formation de gros cristaux.

Dans un second temps, Vidal a procédé au lavage des parois avec de l'eau issue du massif calcaire additionnée de formol (Vidal 1967b, 67). Cela a d'une part permis de retirer les poussières et l'argile accumulée par ruissellement au cours des âges, permettant ainsi une meilleure vision des figurations sous-jacentes et la suppression des conditions de développement des algues, et d'autre part de détruire toute présence biologique telle que des champignons repérés à proximité de l'entrée de la caverne. Les algues ont été éliminées via une solution plus concentrée mais seulement pulvérisée. Ces actions ont ainsi permis d'augmenter la visibilité de l'ensemble des zones traitées, et en particulier de la frise des bisons de la seconde partie de la galerie principale.

Pour finir, une réflexion de pérennisation a été engagée et des mesures ont été prises dans ce sens. En premier lieu sous contrôle archéologique, des barrières ont été installées, une partie du sol a été recouverte de castine (pierre calcaire) afin de protéger la stratigraphie et de faciliter le passage (Vidal 1967b, 67). L'abaissement du sol a été rendu possible après la fouille de Prat, éloignant ainsi les peintures du passage et limitant ainsi la possibilité de les dégrader accidentellement. Par la suite, des conditions d'éclairage plus douces ont été mises en place et une étude climatique de la grotte a été menée (Brunet et Vidal 1981), mettant en évidence deux zones différentes. La première est située de l'entrée au Rubicon, très dépendante des conditions extérieures constitue en été un « piège à air chaud » et un « piège à air froid » en hiver. Le fond de la grotte constitue la seconde zone, très stable thermiquement du fait de la profondeur dans le massif karstique, du Rubicon et de l'horizontalité de la cavité qui limitent le passage de l'air. L'air circulant dans la caverne suit deux régimes, hiver et été, modulés par la fréquentation de la grotte, la pression atmosphérique et l'alternance de l'ensoleillement. En hiver, l'air froid pénètre dans la caverne au niveau du sol et chasse l'air chaud vers le haut puis vers l'extérieur, tandis que le phénomène s'inverse en été. La porte joue un rôle important car elle empêche finalement l'air de s'échapper mais joue le rôle d'échangeur thermique. La température de l'air est importante car sa différence avec celle de la paroi ouvre ou non la possibilité de provoquer de la condensation pouvant être néfaste pour les peintures. En effet, le paramètre déterminant est la quantité de CO₂ dans l'air (Brunet et Vidal 1981), qui précipite conjointement à l'eau lors de la condensation, et va dissoudre le calcaire de la paroi selon la réaction (1) :



Ainsi plus l'air est dépourvu de CO₂ moins la réaction précédente a de chances d'avoir lieu. De plus, si la paroi est plus chaude que l'air ou déjà humide, la condensation n'a pas lieu. Au contraire, un voile de calcite peut apparaître par l'infiltration d'eau chargée en calcaire (Reiche et al. 2006) et si on constate un phénomène d'évaporation (Brunet et Vidal 1981). Après avoir mesuré la température, le taux d'humidité et le taux de gaz carbonique dans l'air, Brunet et Vidal ont constaté que ces trois paramètres augmentaient avec le nombre de visiteurs, mais que la condensation ne pouvait avoir lieu en hiver en raison de la température supérieure de la roche à celle de l'air. Ils ont donc décidé de contrôler la quantité de gaz carbonique dans l'air par plusieurs méthodes. La première est tout simplement d'imposer une jauge de fréquentation plus stricte. La seconde est l'installation d'une turbine d'aspiration chargée de chasser l'air chargé en CO₂ hors de la grotte. Depuis cette date, le nombre de visiteurs a été réduit à 80 par jours et les conditions climatiques à l'intérieur de la grotte sont toujours surveillées. De plus, un traitement biocide continue d'être appliqué préventivement (Vidal 1967b).

Le développement de vermiculations noirâtres a suscité une étude menée par le Centre National de Préhistoire (Konik et al. 2014). En effet ces tâches sont le résultat de redistribution des constituants de la paroi et pourraient porter atteinte aux peintures car elles affecteraient alors les pigments. L'équipe en charge de ces analyses a donc caractérisé ces vermiculations et développé une méthodologie pour suivre leur évolution.

f) Bilan

La grotte de Font-de-Gaume fait partie des sites les plus emblématiques de la préhistoire en Europe occidentale, tant par son histoire que par la richesse de son contenu ou par sa contribution à la diffusion des connaissances et de l'intérêt du public pour la préhistoire. En effet, bien qu'elle soit moins connue que Lascaux, elle est restée en bon état de conservation et a donc pu rester ouverte au public depuis plus d'un siècle. La caverne préhistorique ornée a évolué en même temps que la discipline qui l'étudie, et cela se voit encore aujourd'hui avec un renouveau des recherches menées dans ses profondeurs. Il apparaît en effet que la richesse apparente de ses fresques n'est que la partie émergée d'un iceberg, comme l'atteste la découverte régulière de nouvelles entités graphiques, l'émergence de points de vue novateurs, ainsi que les découvertes à venir liées au renouveau des techniques et méthodes d'étude.

Chapitre 3 : Les analyses physicochimiques appliquées à l'art pariétal

I. Problématiques traitées par l'archéométrie

Dans cette partie, nous allons donner des arguments en faveur de l'intérêt d'une approche multidisciplinaire, faisant en particulier appel à des analyses physicochimiques, pour répondre aux questions archéologiques qui se posent dans la plupart des grottes ornées.

Comme on a pu le voir dans la partie « Art pariétal », le point commun de l'analyse du décor des grottes ornées est de rapprocher différentes figures selon des critères les plus objectifs possibles et de les interpréter en perspective avec d'autres informations pour en tirer des conclusions sur le décor des grottes et leurs auteurs. On remarque que de nombreux raisonnements font appel à la discussion du rendu des figures, et que les plus récentes tentent de s'approprier des critères plus matériels et donc plus objectifs (Jean Clottes 1996). Or plusieurs critères influencent le rendu d'une peinture ou d'un dessin comme on peut le voir à travers le travail de Breuil à Font-de-Gaume (Capitan, Breuil, et Peyrony 1910). Un rendu est le fruit des techniques employées, des caractéristiques représentées (morphologie de l'animal, perspective, signes etc), mais aussi le matériau employé, et ce, à travers sa couleur. Notons que la mesure des couleurs/ teintes est plus précise et moins sujet à interprétation aujourd'hui qu'à l'époque de Breuil grâce aux techniques de colorimétrie (Konik et Lafon-Pham 2018) ou de traitement informatique (ex : Dstretch) (Quellec et al. 2013). Toutefois elles ne représentent toujours qu'un unique paramètre pour décrire un matériau plus riche en information qu'une simple teinte.

La matière colorante sur les parois est en effet une poudre de roche, avec possiblement certains composés ajoutés, constitué donc de différentes phases minérales, descriptibles par la chimie, la minéralogie et la pétrographie. En particulier, la composition de la matière colorante est l'une des informations qui permet de l'identifier, bien qu'elle ne soit pas suffisante pour caractériser le matériau à elle seule, mais à priori suffisante pour distinguer plusieurs sortes utilisées sur un même site. Pouvoir accéder à ces informations permet ainsi de bénéficier d'une seconde variable caractérisant les matériaux et donc les figures, voire même différents tracés au sein d'une même figure. De plus, sa nature chimique ou minéralogique en fait un paramètre très concret et donc très fiable. Cela représente donc une caractéristique supplémentaire pour discuter l'attribution de différentes figures à un même ensemble. L'homogénéité stylistique, technique, spatiale d'un groupe pourra ainsi être comparée à son homogénéité en terme matériau. Les conclusions tirées par ces classifications en

différents groupes pourront donc être renforcées ou questionnées par l'apport de l'information sur le matériau.

Une illustration de l'intérêt des analyses physicochimiques pour la lecture de l'organisation du décor des grottes ornées se trouve être l'étude menée sur le grand plafond de Rouffignac par Gay *et al.* (Marine Gay *et al.* 2020). La confrontation des signatures chimiques obtenues sur de nombreuses figures à leur classement en termes de styles et aux données de superpositions ont permis une relecture critique du dispositif pariétal. En particulier, le but de l'étude était de montrer que les analyses élémentaires *in-situ* permettaient de définir ces signatures chimiques, puis d'interroger leur lien avec les thèmes, les styles, la chronologie des figures qui y sont liées. La discussion de ces relations permettant alors de formuler des hypothèses quant à la fréquentation de la grotte, l'ordre de création des figures et l'identification des groupes d'artistes. En ce qui concerne ce dernier point, une réflexion critique permet à mes yeux d'écarter cette possibilité : une même source de matière colorante a pu être utilisée à plusieurs époques ou par des mains différentes, de même, plusieurs sources de matières colorantes ont pu être utilisées lors de la même phase de décor, c'est pourquoi le critère chimique seul n'est pas suffisant pour répondre aux questions de fréquentations. En revanche, la caractérisation des tracés permet de déterminer leur appartenance à une figure ou une autre lorsque cela est ambigu. De plus, la combinaison de l'information chimique, distinguant trois ensembles, avec l'information de superposition, qui en distingue quatre différents, met en évidence les étapes de création des entités graphiques pour une partie d'entre elle, c'est-à-dire l'ordre de réalisation des figures, et semble finalement indiquer que la fresque a été réalisée par plusieurs artistes armés de matières colorantes différentes. Le croisement des informations converge également pour montrer une priorisation de certains thèmes dans l'ordre de réalisation. Le grand plafond étant relativement homogène stylistiquement, les écarts de rendu peuvent être interprétés comme une variation réaliste et délibérée. Bien entendu ces inférences ne constituent pas une preuve irréfutable des explications proposées, toutefois les données sur lesquelles elles se basent sont solides, ce qui démontre l'utilité de caractériser les matériaux employés dans les peintures.

De plus, les caractéristiques chimiques et minéralogiques d'une matière colorante sont porteuses d'informations en elles-mêmes. A titre d'exemple, il est très simple d'identifier des peintures modernes si on y retrouve des éléments qui ne sont pas naturels (Wesley, Jones, et Reepmeyer 2014; Jillian Huntley *et al.* 2018). De plus, des savoir-faire techniques peuvent être mis en évidence, tels que des mélanges intentionnels (Menu *et al.* 1993) ou des transformations thermiques (Hélène Salomon 2009).

Outre l'analyse des matières colorantes appliquées sur les parois ornées, la caractérisation de l'ensemble des matériaux colorés rencontrés dans les grottes, à la fois archéologiques, géologiques, pariétaux, permet de mettre en œuvre des approches intégrées dont les conclusions sont plus larges que la simple organisation du décor (Chanteraud 2020). En effet, les matières colorantes recèlent en elles-mêmes beaucoup d'informations sur les technologies ou les pratiques culturelles qui encadrent leur utilisation. Leur étude passe par le croisement de plusieurs niveaux d'informations issues de disciplines différentes, dont des caractérisations chimiques élémentaires, minéralogiques, morphologiques, à des étapes différentes de leur emploi, donc à l'état de gisement, de matière première brute ou préparée, ou encore utilisées selon leurs différentes fonctions.

Enfin, la caractérisation de l'ensemble des matériaux du site permet d'en étudier les mécanismes taphonomiques et de discuter ultérieurement leur conservation. C'est également un point d'une extrême importance car il participe à sécuriser la pérennité du site et son contenu, et par là même, de l'ensemble des études qui y sont menées.

II. Historique des recherches archéométriques liées aux matières colorantes des grottes ornées

a) Datation

Dans cet état de l'art, nous laissons de côté les techniques permettant d'obtenir des datations directes, que ce soit par ^{14}C ou U/Th. Bien que ces méthodes constituent des analyses physicochimiques en soi, leur objectif est différent de ces approches qui sont présentées après, à savoir la caractérisation chimique et minéralogique des matières colorantes.

b) Premières analyses physicochimiques

Les premières analyses physicochimiques des matières colorantes employées dans l'art pariétal ont été réalisées très tôt après sa reconnaissance. C'est Henri Moissan qui caractérise l'hématite dans les prélèvements rouges et les oxydes de Mn dans les prélèvements noirs envoyés par Breuil de Font-de-Gaume en 1902 (Moissan 1902) et La Vache en 1903 (Moissan 1903). Les analyses chimiques seront peu mises en œuvre durant les 50 prochaines années, et referont leur apparition à partir des années 1950 où, jusqu'aux années 1970, quelques sites célèbres fourniront des prélèvements, de la poudre ou des blocs de matières colorantes à des fins d'analyses minéralogiques, souvent par Diffraction des Rayons X (DRX) ou par des méthodes destructives (Couraud 1983). Ces analyses mettent en évidence divers oxydes de Fe et de Mn, ainsi que des charbons. C'est également le cas en 1963 avec une étude sur Lascaux menée par Claude Andrieux et commandée par le ministère de la culture dans le cadre de la Commission d'Etudes pour la Sauvegarde de Lascaux. Cette étude qualitative est citée dans l'article de Couraud et Laming-Emperaire (Couraud et Laming-Emperaire 1979) qui fait le bilan des

connaissances au sujet des matières colorantes préhistoriques, en particulier au sujet de leur composition et leur minéralogie, leur provenance ainsi que sur la chauffe. Il étudie celles de Lascaux et expérimente les gestes techniques associés à leur utilisation. Surtout, Couraud cherche à susciter l'intérêt de la communauté des préhistoriens pour l'étude des matières colorantes, à la fois sur la paroi et dans le mobilier. Il étend d'ailleurs son appel à d'autres disciplines telles que l'ethnographie (Couraud et Inizan 1977) et la physicochimie (Couraud 1983). Ce plaidoyer est repris du côté des physicochimistes quelques années plus tard (Menu et Walter 1989), préparant un terrain fertile à des études multidisciplinaires. Bien plus tard, cette dynamique collaborative perdure, comme le montre par exemple le projet MADAPCA (P. Paillet 2014).

Les techniques d'analyses et les méthodes d'études archéométriques sont en fait déjà en train de se perfectionner, comme on peut le voir avec la multiplication des techniques employées à Altamira, où Garrido *et al.* associent la microscopie optique et l'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission atomique (AES, destructive) à la DRX (Garrido et Mariá 1978), fournissant des résultats plus détaillés. Cette tendance se confirme à Lascaux, avec l'étude de Ballet *et al.* en 1979 sur les poudres ramassées par l'abbé Glory et sur une plaquette colorée (Ballet *et al.* 1979). Ils emploient en effet une méthodologie multi-techniques, permettant d'établir la composition chimique par ICP-AES et spectroscopie Mössbauer, et la composition minéralogique par DRX, ainsi que des informations complémentaires avec des mesures magnétiques et thermogravimétriques. Leurs conclusions sont à la hauteur des moyens mis en œuvre : outre les phases minérales précédemment mis en évidence, les chercheurs pointent d'autres minéraux à l'instar de Garrido *et al.*, du quartz, de l'argile, de la calcite, de l'apatite, mais interprètent leur présence comme des charges délibérément incorporées aux matières colorantes, bien que Couraud nuance plus tard cette assertion (Couraud 1991). La question du traitement thermique est également posée. Cela jette les bases des découvertes qui vont suivre.

c) Détermination de recettes : la méthode DRX/MEB-EDS/PIXE

La décennie suivante voit donc se développer de nouvelles techniques, méthodes et questionnements. En particulier, les études se font désormais sur des micro-prélèvements et sur des sites plus variés. Ainsi, l'équipe de Michel Menu du C2RMF va collaborer avec de nombreux préhistoriens pour réaliser des analyses physicochimiques toujours plus élaborées sur des sites français et espagnols (Menu 2009). Ces premières études avancent l'ajout de charges dans les matières colorantes. Ainsi les objets osseux gravés et colorés de la grotte de La Vache (Ariège) (Buisson *et al.* 1989) sont analysés au Microscope Electronique à Balayage couplé à un système de détection des rayons X (MEB-EDS) permettant de faire de l'imagerie et des analyses chimiques élémentaires, et ponctuellement en DRX. Ils révèlent la présence systématique de paillettes de 5 à 10µm de biotite, dont ils interprètent la présence comme des ajouts qui améliorerait la tenue des matières colorantes en évitant la fissuration et favorisant leur

adhésion. La notion de recette est alors évoquée à cette occasion, et sera également considéré dans l'étude de matières colorantes d'autres sites par les mêmes auteurs comme pour les cavernes ariégoises Clottes *et al.* (J Clottes, Menu, et Walter 1990; Jean Clottes, Menu, et Walter 1990; Jean Clottes 1993; Menu et al. 1993). Les techniques employées pour la caractérisation des matières colorantes à partir de prélèvements sont à nouveau le MEB-EDS et la DRX, mais aussi le PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) à l'aide de l'accélérateur AGLAE. Le corpus étudié comprendra les objets de la grotte de La Vache (Ariège) mais aussi quelques un du Mas d'Azil (Ariège), ainsi que des micro-prélèvements issus de Niaux et du réseau Clastres. Toutefois les études en cours de centaines de roches ferrugineuses différentes collectés dans toutes les régions de France montrent que certaines de ces roches riches en oxydes de Fe contiennent des micas car ce sont des altérites de grès micacés et de roches granitiques (résultats inédits ; comm. pers. Yvan Coquinot). De ce fait, expliquer la présence de ces minéraux par un ajout anthropique est aujourd'hui discuté et cela est sujet à caution.

Les conclusions avancent un emploi de matières premières rouges de provenance homogène, tant au niveau de leurs éléments majeurs que mineurs, mais aussi l'emploi délibéré de charges selon trois recettes différentes parmi les matières colorantes étudiées. La recette F correspondrait à l'addition de feldspaths potassiques, la recette B à des feldspaths potassiques additionnés de biotite et la recette T à du talc. En outre, les éléments traces des échantillons analysés se regroupent en plusieurs ensembles pour la même recette, sachant que la matière première du pigment (l'hématite) proviendrait d'une seule source, cette variation serait alors expliquée par la variation de la source des charges employées dans la recette. Ainsi est mise en évidence plusieurs phases de préparation des matières colorantes, désignées comme des « pots de peinture » par les auteurs. En outre, la présence de gros morceaux de charbons mise en évidence au MEB et à la loupe binoculaire dans les micro-prélèvements des tracés a été interprétée comme des résidus de dessins préparatoires, montrant ainsi un véritable savoir-faire des artistes préhistoriques. Une étude technologique sur la facilité et les stratégies de broyage des matières premières (hématite et charges) ainsi que sur les teneurs des mélanges vient confirmer ce fait.

L'établissement de ces recettes a par la suite mené à la comparaison de leur emploi dans les différents sites du corpus, et à les situer dans le temps en prenant en compte des datations stratigraphiques des objets colorés, ou les datations directes des entités graphiques étudiées. Cela a permis de suggérer l'évolution technologique du savoir-faire de préparation des peintures. Le concept de recettes permet pour finir de discuter le dispositif pariétal des sites ornés ainsi que leur fréquentation, par exemple l'emploi de recettes différentes entre le réseau Clastres et la galerie Carthailac la plus proche semble indiquer une fréquentation à des périodes différentes. Par la suite, la méthodologie de recherche de recettes et de pots de peinture a été mise en œuvre à Lascaux et Gargas (Menu et Walter 1992; Clot,

Menu, et Walter 1995; Menu 1996), pour lesquelles des provenances différentes ont été mises en évidence. Cela a permis d'améliorer la méthodologie de traitement des données PIXE, en pointant l'intérêt de faire le rapport des éléments traces avec les éléments majeurs et d'utiliser des standards pour étalonner les analyses. La qualité non destructive de cette approche est reconnue tant par les préhistoriens que les physicochimistes.

Plus tard, les notions de recettes seront toutefois nuancées par le fait qu'une partie des minéraux identifiés comme charges pouvant être présents naturellement dans les sources géologiques employées, leur présence n'impliquant pas forcément une préparation délibérée si l'on ne peut pas comparer les matières premières aux matières préparées (Chanteraud 2020). De même, l'interprétation de recettes comme marqueur chronologique est remise en cause avec les cas de Lascaux et Arenaza pour lesquelles différentes recettes sont retrouvées au sein des mêmes figures (de Balbín Behrmann et González 2009). Le débat sur l'existence de marqueurs caractéristiques dans le rendu des figures semble donc toujours ouvert car d'autre part, une nouvelle étude des données de Lascaux du C2RMF montre que des marqueurs caractéristiques peuvent être retrouvés au sein de « mélanges pigmentaires » pour établir une chronologie de réalisation des figures. L'origine de la matière colorante n'est pas forcément connue mais il est possible d'établir des liens dans le rendu (Reiche *et al.* comm. pers.).

Dans la continuité de ces études, la question du liant est posée (Pepe et al. 1991). Des prélèvements tirés de la grotte de Fontanet (Ariège) ont pu être analysés en Chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse (GCMS) pour y chercher des traces de matières organiques. Bien que des acides gras insaturés aient pu être mis en évidence, suggérant l'utilisation d'huile, cette possibilité est peu probable car d'autres études ont démontré leur mauvaise conservation dans le temps (Couraud 1988). Ces questions ont fait l'objet d'une thèse (Regert 1996).

On assiste également à de nombreuses études faisant appel à l'analyse uniquement au MEB-EDS, soit de matériel coloré ou de blocs de matière colorante comme au site d'Arcy-sur-Cure (Couraud 1991), à Lascaux (Vouvé, Brunet, et Vouvé 1992), soit de microprélèvements issus de parois ornées comme à Cognac et Pech-Merle (Lorblanchet et al. 1990), à Gargas et Tibiran (Clot, Menu, et Walter 1995), dans les grottes du sud-est de la France (Hameau et al. 1995).

d) Questions de provenances et traitement des données élémentaires.

Parallèlement à cela, la recherche sur les matières colorantes est également pratiquée dans des contextes très différents, ceux de l'art rupestre Australien et de l'Amérique du nord. Cela va mener à des innovations méthodologiques ensuite reprises dans l'étude des grottes ornées d'Europe occidentale. Un efficace tour d'horizon de ces méthodes est donné dans la thèse de Popelka-Filcoff (Rachel S. Popelka-Filcoff 2006).

Les questions de provenance des œuvres aborigènes sont très vite abordées, et traitées au moyen d'analyses PIXE, d'abord sur des roches ferrugineuses géologiques (David, Clayton, et Watchman 1993). Cela permet de développer une méthodologie poussée pour déterminer des provenances, inspirées d'autres études sur les obsidiennes ou les céramiques. Il s'agit d'analyser sous contrôle métrologique une collection importante d'échantillons, pour pouvoir traiter les données élémentaires obtenues (en l'occurrence une intensité de coups) avec des outils statistiques de réduction de dimension, tels que le positionnement multidimensionnel ou l'analyse de clusters. Il a été démontré le potentiel de cette approche à travers la capacité de différencier les échantillons de plusieurs zones géologiques, mais pas au sein de la même. Cela est explicable par le fait que tous les éléments, notamment les légers, n'étaient pas détectés.

Plus tard, l'analyse par DRX et XRF de gisement exploités par les aborigènes (Jercher et al. 1998) fait remarquer la nature complexe des roches ferrugineuses ainsi que le fait que seules les analyses élémentaires permettent de déterminer des provenances, et que la détection des éléments traces est importante. A leur tour, Creagh *et al.* (Creagh, Kubik, et Sterns 2007) testent la possibilité de recourir à d'autres types d'analyses, mais concluent que l'analyse élémentaire reste la plus fiable. La démarche de David *et al.* est reprise en Amérique du Nord (Erlandson, Robertson, et Descantes 1999), mais les outils statistiques employés diffèrent légèrement : Analyse des Composantes Principales (ACP) et représentation du logarithme de deux éléments qui semblent corrélés. Mooney *et al.* proposent quant à eux la mesure de paramètres magnétiques pour discriminer les roches ferrugineuses issues de plusieurs sources (Mooney, Geiss, et Smith 2003).

Une démarche plus classique est entreprise par Green *et al.* utilisant la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), méthode micro-destructive mais extrêmement sensible et s'étalant sur une large gamme d'éléments, permettant une analyse détaillée des éléments traces. Il montre ainsi le potentiel de cette technique en établissant des signatures précises permettant de différencier les matières colorantes ferrugineuses issues de différentes régions ou contextes. En l'occurrence, il utilise uniquement les éléments traces, qui peuvent être des marqueurs des contextes géologiques. Les outils statistiques mis en œuvres comprennent les index de comparaison que l'on peut employer en première approche. Il s'agit d'une manière de représenter les concentrations

élémentaires en échelle logarithmique pour chaque élément, formant ainsi une courbe. La superposition des courbes de plusieurs échantillons montre alors s'ils se recoupent ou non. Cette méthode va plus loin en représentant sur une autre courbe le ratio entre la première courbe de l'index et les suivantes, permettant alors de visualiser simplement l'apparition de nouvelles sous-populations via des points d'inflexion. Toutefois il faut que les données soient déjà regroupées, et cette méthode ne permet pas de discuter les variations à l'intérieur d'un groupe. C'est pourquoi l'auteur complète cet outil avec l'utilisation de diagrammes ternaires. Il montre que ces derniers permettent effectivement de discriminer différents groupes de matières colorantes, mais pointe également le fait que les faibles dimensions représentables avec un diagramme ternaire limite son application. En effet, toutes les combinaisons d'éléments ne sont pas discriminantes, il faut donc en tester plusieurs pour se faire une image adéquate des différents groupes possibles, or le nombre de combinaisons possibles est faramineux. Ainsi, il pointe l'intérêt d'utiliser des ACP, permettant de réduire les dimensions du jeu de données à celles représentables sur un graphique. Son application est sans appel car les trois groupes de l'étude sont immédiatement identifiés. Enfin, il propose de normaliser les éléments de l'analyse ICP-MS par la composition des chondrites, identique à celle de la croûte terrestre. Cela permet de mettre en exergue les variations de compositions élémentaires des roches ferrugineuses étudiées liées à leurs processus de formation géologique, et ainsi de mieux discriminer des échantillons issus de contextes géologiques différents. En termes d'applications, cette étude montre l'intérêt de la démarche développée à des fins d'authentification, et pose la possibilité de déterminer la provenance de matières colorantes archéologiques à condition de mettre en place une base de données des sources de roches ferrugineuses.

L'étude de Popelka-Filcoff *et al.* (R. S. Popelka-Filcoff et al. 2007) montre que les analyses XRF (de laboratoire) et NAA (Neutron Activation Analysis), avec contrôle métrologique au moyen de standards, donnent des résultats tous deux exploitables bien que le NAA soit plus sensible. Elle procède par étapes en commençant par étudier les corrélations des éléments avec le fer, élément représentatif de la roche ferrugineuse. Les corrélations positives sont attribuées aux éléments liés aux oxydes de Fe, les corrélations négatives comme les éléments constitutifs de la roche mère. Ces éléments ne sont donc pas utilisés pour l'étude statistique, les autres étant normalisés par le Fe pour réduire son influence dans l'ACP, et exprimées en logarithmes. On retrouve judicieusement dans ces opérations les principes exprimés par Aitchison (Aitchison 1994) pour l'analyse statistique de données compositionnelles, que sont ici les concentrations chimiques élémentaires, en particulier le fait d'exprimer celles-ci sous forme de log ratio, ce qui prend d'autant plus de sens que le Fe est le principal élément constituant les autres éléments. Toutefois, même en supprimant le Fe, la composante principale (CP) la plus importante subit grandement son influence, c'est donc les suivantes qui sont étudiées. Cela permet de mettre en

évidence une première série de groupes de points, mais une grande partie d'entre eux reste cependant bruités. Le graphique permet également de visualiser les éléments qui contribuent le plus aux CP. Cela est ensuite exploité pour choisir des axes pertinents à des graphiques binaires (toujours en log ratio), ce qui a pour résultat de resserrer les points pour déterminer les groupes.

Cette méthodologie va continuer d'être appliquée (Rachel S. Popelka-Filcoff et al. 2008; MacDonald et al. 2011; Attard Montalto, Shortland, et Rogers 2012a; Macdonald et al. 2013; Scadding, Winton, et Brown 2015) alors que les chercheurs vont se pencher sur l'optimisation des techniques d'analyses (Nel et al. 2010; Rachel S. Popelka-Filcoff et al. 2012). En outre, les premières études de provenances sérieuses vont être mises en œuvre dans le contexte des matières colorantes du paléolithique Européen (L. Beck et al. 2012), avant de reprendre les approches discutées précédemment (Mathis et al. 2014; Pitarch Martí et d'Errico 2018). Pour finir, MacDonald *et al.* (MacDonald et al. 2018) montrent que ces méthodes sont efficaces même avec un petit échantillon d'artefacts à tester, et que les minéraux autres que le Fe dans les roches ferrugineuses est un indice fort pour la détermination des provenances.

e) Investigation des transformations thermiques de matières colorantes

Dans le même temps, les questions de transformations thermiques des roches ferrugineuses, inférées auparavant dans de nombreuses études (Ballet et al. 1979; Couraud et Laming-Empeire 1979; Onoratini et Perinet 1985; Couraud 1991), est traitée à fond à travers les travaux de Marie-Pierre Pomiès et Colette Vignaud (Marie-Pierre Pomiès 1997; M. P. Pomiès, Morin, et Vignaud 1998; M.-P. Pomiès et al. 1999; M. P. Pomiès, Menu, et Vignaud 1999). Ces travaux concernent la transformation par déshydratation de goethite (FeO(OH)) et sa transformation en hématite (α -Fe₂O₃). Ils sont l'occasion d'introduire de nouvelles méthodes d'analyse : la DRX en température associée à un affinement Rietveld, le Microscope Electronique en Transmission (MET) et l'Analyse Thermo Différentielle (ATG). Ces techniques permettent de suivre l'évolution du réseau cristallin au cours d'une élévation de température ou la quantité d'eau présent dans l'échantillon. Ainsi, il est démontré que la libération d'eau entraîne la formation de pores de 1 à 10nm dans les cristaux aciculaires entre 200 et 250°C, simultanément à la transformation de la goethite en hématite, qui s'achève vers 400°C. A cette étape les petits pores se sont rassemblés pour en former de plus gros, d'environ 50nm. Vers 650°C, un processus de recristallisation a lieu, jusqu'à 1000°C, durant lequel les cristaux perdent leur forme aciculaire pour devenir hexagonaux et assemblés en gros cristaux. Pour estimer si une hématite est le résultat d'une chauffe intentionnelle, on peut donc observer la forme des cristaux, si elle est aciculaire alors c'est le signe d'une transformation thermique de goethite. De même la présence et la taille des pores peut donner une indication sur la transformation et son avancement. De plus, dans ce cas certains pics de diffraction sont élargis inégalement s'ils dépendent de la position du fer dans la

maille cristalline. Enfin, la présence de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est un indice fort de transformation intentionnelle car elle se forme conjointement à l'hématite lorsqu'on chauffe de la goéthite en présence de matière organique, comme c'est le cas dans un foyer. Cette méthodologie et ces questions de traitements thermiques intégreront bientôt souvent les études de sites ornés, qui se poursuivent à Arcy-sur-Cure (Baffier et al. 1999), dans les grottes du sud-est de la France (Hameau et al. 2001), et à Lascaux (Emilie Chalmin et al. 2004). Salomon *et al.* (Lucile Beck et al. 2007) démontrent que le chauffage est parfois intentionnel (Les Maîtresaux, Blanchard), d'autres accidentel (Combe Saunière), et parfois absent (Grotte du Renne, Arcy-sur-Cure). Cela montre de plus que cette pratique est connue autant au solutréen qu'au magdalénien. Ces méthodes sont ensuite appliquées à l'international (H. Salomon et al. 2012).

Plus tard, la même approche a été employée au sujet des oxydes de Mn, avec principalement la thèse d'Emilie Chalmin (Emilie Chalmin 2003a). Elle met en évidence deux chaînes de transformation, à commencer par celle de la Manganite en Pyrolusite à 360°C via une déshydratation et oxydation, puis sa réduction en Bixbyite à 560°C et en Hausmannite à 950°C. Au cours de ces transitions, la libération d'eau puis d'oxygène entraîne l'apparition de pores de taille croissante observables en MET. L'augmentation en température au-delà de 800°C fait ensuite disparaître les pores. La seconde chaîne de transformation concerne celle des phases à baryum (Ba), ainsi la romanéchite subit graduellement une transformation de structure mais pas de chimie à partir de 450°C jusqu'à 800°C pour devenir de la hollandite. Au-delà de 700 °C la structure change de nouveau et provoque la libération des cations contenus dans la hollandite, y compris le Ba, ce qui engendre deux phases sans Ba : la bixbyite et la hausmannite. Ainsi les critères de distinction d'oxydes de Mn chauffés sont la présence de pores pour les phases sans Ba, et l'absence de phases se dégradant en premier dans la chaîne d'évolution. De même, pour les phases à Ba l'identification de romanéchite avec de la hollandite indique qu'il n'y a pas eu de chauffe. Pour ces deux chaînes de transformation, la présence de Fe est un indicateur que la phase est naturelle car cet élément est souvent associé dans les formations géologiques mais sont évacués avec la chauffe. Les méthodes déterminées pour mettre en évidence des traces de chauffage intentionnels d'oxydes de Mn seront mises en œuvre sur les prélèvements de issus de plusieurs contextes, à Lascaux (Emilie Chalmin 2003a; E. Chalmin, Vignaud, et Menu 2004), Combe Saunière ou Ekain (E Chalmin 2008), pour conclure que cette pratique n'est attestée nulle part.

f) Ouverture sur de nouvelles techniques

A partir de 1999, certains chercheurs commencent à s'intéresser à la spectrométrie Raman pour l'étude de prélèvements issus de sites ornés (Smith, Bouchard, et Lorblanchet 1999; Bouchard-Abouchacra 2001; Ospitali, Smith, et Lorblanchet 2006; Hernanz et al. 2010; Jezequel et al. 2011). Cette technique permet d'identifier des phases chimiques qui ne sont pas nécessairement cristallisées,

comprenant donc la matière organique. Ces études mettent en lumière l'intérêt de ces analyses par leur capacité à identifier les mélanges de phases des matières colorantes et de pouvoir détecter le charbon, recherché à des fins de datation directe, et les produits d'altérations biologiques. Néanmoins leur application présente aussi le désavantage d'être sensibles à l'humidité et de provoquer des transitions de phases si les conditions ne sont pas correctement contrôlées. On observe aussi que la combinaison de la spectrométrie Raman avec d'autres analyses semble plus intéressante que seule (Hernanz et al. 2012).

Cette démarche de multiplication des techniques d'analyse s'amplifie du fait des synergies qu'elles font apparaître, qui apporte nécessairement des résultats plus fins et plus fiables pour répondre à des problématiques liées à un site particulier. On assiste ainsi à l'utilisation de la colorimétrie (Vouvé et al. 2000; Guineau et al. 2001; Ruiz et Pereira 2014), de l'analyse par activation neutronique (NAA) (Guineau et al. 2001), de la microscopie électronique en transmission (MET) (E Chalmin, Menu, et Altuna 2002; Emilie Chalmin and Michel Menu and Colette Vignaud 2003; E. Chalmin, Vignaud, et Menu 2004; Emilie Chalmin et al. 2004; E. Chalmin et al. 2006; Vignaud et al. 2006; E Chalmin 2008; Chadefaux et al. 2008; Jezequel et al. 2011), de la spectrométrie infrarouge (IR) (Emilie Chalmin et al. 2004; E Chalmin 2008; Chadefaux et al. 2008; Jezequel et al. 2011), de la XRF (Gil et al. 2007), de la pétrographie (Iriarte et al. 2009), de la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) (Iriarte et al. 2009; Jezequel et al. 2011), et même de la spectroscopie de structure près du front d'absorption des rayons X (XANES), nécessitant un rayonnement synchrotron (Emilie Chalmin 2003a; E. Chalmin et al. 2006; Farges et al. 2006; E Chalmin 2008). Toutefois, l'observation et la caractérisation de micro-prélèvements au microscope électronique reste la base de ces études. L'orientation des questions archéologiques s'ouvre également, ainsi on voit les premières études confronter directement les caractéristiques physicochimiques et styles, rendu et organisation du dispositif pariétal (Guineau et al. 2001; E Chalmin, Menu, et Altuna 2002; Emilie Chalmin and Michel Menu and Colette Vignaud 2003; Garate, Laval, et Menu 2004; Emilie Chalmin et al. 2004; Vignaud et al. 2006; de Balbín Behrmann et González 2009; Arias et al. 2011), mais on retrouve toujours des questions sur les recettes ou de recherche d'autre gestes techniques (E. Chalmin et al. 2004; E. Chalmin et al. 2006; E. Chalmin, Farges, et al. 2007; E Chalmin 2008; Vignaud et al. 2006; de Balbín Behrmann et González 2009; Chadefaux et al. 2008; Arias et al. 2011; Jezequel et al. 2011). Des études s'attachent à établir l'authenticité des peintures (Garate, Laval, et Menu 2004) ou à rechercher de provenances (Garate, Laval, et Menu 2004; Emilie Chalmin et al. 2004; E. Chalmin et al. 2006; E. Chalmin, Farges, et al. 2007; Gil et al. 2007; Jezequel et al. 2011).

g) Le passage au non-invasif

Bientôt, il s'est avéré qu'obtenir des prélèvements devenait plus difficile. La proposition de méthodes d'analyses non-invasives, c'est-à-dire sans prélèvement, a entériné au cours du temps l'abandon des méthodes invasives (Hoerlé et al. 2010). Or ce changement représente une contrainte très sérieuse pour réaliser des analyses physicochimiques de qualité. En particulier, on a pu constater l'omniprésence de la microscopie optique et du MEB dans les études modernes, et pour cause, ce dernier donne la possibilité d'observer la morphologie des matériaux prélevés et de faire des caractérisations à l'échelle micrométrique. Ces facultés permettaient de mettre en évidence des mélanges intimes de différentes matières, de discuter les modifications anthropiques de ces matériaux, en bref de disposer d'informations précises sur les matériaux en question (Vignaud et al. 2006; E. Chalmin 2008). En outre, les techniques de laboratoire sont toujours plus sensibles et précises que celles employées sur le terrain, et sont parfois les seules façons d'accéder à certaines caractéristiques des matériaux, comme c'est le cas de la pétrographie. Ainsi, avec la restriction d'accès aux prélèvements, c'est une grande partie du potentiel des analyses physicochimiques des grottes ornées et des matières colorantes qui disparaît (Jillian Huntley 2012). De plus, on a pu constater que ces méthodes avaient mis plusieurs décennies pour arriver à maturité, or cette évolution n'a pas encore eu le temps d'avoir lieu pour les démarches non-invasives, d'autant plus qu'elle risque d'être plus longue, car les contraintes techniques sont plus élevées et les innovations requises pour les surmonter, plus spécifiques.

Alors, deux approches ont pu être mises en œuvre pour composer avec cet état de fait. D'une part, le repositionnement des questions scientifiques, avec une accentuation des analyses d'objets colorés (mobilier, blocs de matière colorante), et la mise en relation des analyses réalisées sur les œuvres pariétales avec celles de ces objets colorés et du contexte archéologique. En effet, les objets colorés disposent encore d'un large accès aux techniques invasives, et ce du fait qu'une grande partie soit non destructive et que les prélèvements soient plus aisés à obtenir sur ces derniers. On parle ainsi **d'études intégrées**. Les efforts de cette branche portent sur la comparabilité des analyses de matières colorantes mobilisées sur les parois avec celles du contexte archéologique, et les questions scientifiques concernent en majorité les comportements culturels et techniques liés aux usages de la matière colorante. D'autre part, **l'approche « in-situ »** cherche à recentrer les questions scientifiques aux champs pour lesquels les analyses non-invasives permettent encore d'apporter des réponses, notamment sur les éléments chimiques et les phases présents dans le rendu des figures. Dans ce cas, l'accent est mis sur les développements techniques et méthodologiques des analyses non-invasives ainsi que sur les marqueurs présents et détectables. C'est notamment le cas de l'étude des phases de réalisation du décor des grottes ornées. La présente thèse s'inscrit plutôt dans cette seconde catégorie,

du fait que le contexte archéologique de la grotte de Font-de-Gaume soit relativement pauvre en matériaux colorés, car il faut d'une part en disposer d'une certaine quantité, et que ces derniers soient bien ancrés dans leur contexte archéologique (position dans la grotte, dans la stratigraphie, attribution chronoculturelle formelle).

Ces deux approches du même problème ne sont pas incompatibles, en réalité il est même désirable de les entretenir, car aucune d'entre elles n'a pour le moment pu retrouver le potentiel des analyses invasives antérieures. Pour autant, elles répondent à leur manière à plusieurs pans des questions qu'on se pose toujours à l'échelle d'un site ou de l'art pariétal et son contexte de manière générale. De plus, ces démarches se consolident et marquent de nets progrès, on peut donc espérer qu'elles finiront par se rejoindre dans un enrichissement mutuel.

h) Approche « in-situ »

Les premières approches non invasives sont proposées dès 2005, avec l'étude par spectrométrie de fluorescence X portable (pXRF) de l'art pariétal uniquement composé de figures noires (et gravures) de Rouffignac (Sanoit (de), Chambellan, et Plassard 2005) et d'art rupestre outre-Atlantique (Newman et Loendorf 2005). Le matériel utilisé fait partie des premiers appareils de terrain, ainsi à Rouffignac le spectromètre est lourd et doit être monté sur un treuil, quant au tube à rayons X, son voltage est limité à 15kV pour une puissance de 0,6W. Après un étalonnage sans standards, réalisé uniquement avec une approximation du modèle théorique et du système, les chercheurs parviennent toutefois à différencier de manière qualitative et semi-quantitative différentes matières colorantes utilisées dans 7 figures. Dans ces conditions, aucune quantification n'est effectuée et la discussion porte sur l'intensité des raies de XRF, ce qui sera également le cas pour les études suivantes. Les éléments retenus pour les discriminer sont les trois éléments majoritaires Fe, Mn et Ba, auquel s'ajoute Ca issu de la paroi. Les incertitudes restent élevées, mais ce résultat est très encourageant.

A partir de 2010, de nouvelles études voient le jour, notamment dans la péninsule hispanique (Roldán et al. 2010; Nuevo et al. 2012), où du matériel plus performant est employé. Les auteurs soulignent la forte influence du substrat calcaire et parviennent à discriminer les matières colorantes de manière quantitative avec les éléments majeurs et qualitative avec les éléments mineurs. En Afrique du sud, Tournié *et al.* (Tournié et al. 2011) réalisent avec succès la première série d'analyses Raman sur de l'art rupestre, mettant en exergue les difficultés matérielles, mais aussi la capacité d'étudier la taphonomie mais pas les recettes de la matière colorante. Cette démarche sera poursuivie plus tard (Prinsloo et al. 2013). En Australie, la pXRF est appliquée à l'art rupestre aborigène (Jillian Huntley 2012), et bien que les résultats convergent avec ceux d'études sur prélèvements, les auteurs pointent les limites techniques intrinsèques de cette approche non-invasive.

A partir de 2012, une campagne d'analyse reprend à Rouffignac, avec l'application d'un système couplé XRF-XRD portable (Lucile Beck et al. 2012; 2013; L. Beck et al. 2014), la première série d'analyses Raman sur de l'art pariétal en Europe (Lahlil et al. 2012; Lucile Beck et al. 2013). Ces études apportent leur lot de nouveautés, avec notamment des appareils plus performants (tube de 30 W, délivrant 40 keV et 700 μ A, et optiques de focalisation), la capacité de mieux pouvoir interpréter les compositions chimiques élémentaires de la pXRF avec l'information minéralogique de la XRD et du Raman, mais aussi du côté du traitement des données, avec l'introduction de diagrammes ternaires pour discuter la concentration des trois éléments principaux des matières colorantes (Fe, Mn, Ba) ou l'utilisation de manière quantitative d'éléments mineurs (Si, K, Cr, Ti, Zn). Cela permet une première comparaison avec les styles de la caverne. D'autre part, l'utilisation du Raman permet de mettre en évidence des molécules indiquant la présence possible de bactéries, et une méthodologie de détection multi techniques du carbone à des fins de prélèvements pour datations est mis en œuvre à Rouffignac ainsi qu'à la grotte Villars. Pour la pXRF, des études similaires seront réalisées ailleurs dans le monde (Koenig et al. 2014; Sepúlveda et al. 2015; Guilhem Mauran et al. 2019). Lorsque les techniques de laboratoire ne sont pas disponibles, les équipements portables servent parfois de recours (Rifkin et al. 2016).

De nouvelles études intégreront bien vite les outils statistiques des études de provenances (ACP, analyse de cluster) à des fins plus humbles de différenciations de plusieurs matières colorantes, notamment en Espagne (Olivares et al. 2013; Pitarch et al. 2014). Grâce à un échantillonnage suffisant (>10 points par figures), il sera possible de différencier plusieurs groupes de matières colorantes parmi les rouges et les noires. Le couplage avec le Raman et la DRX seront avantageusement mis en œuvre pour discuter de problèmes d'altérations et comparer les informations minéralogiques et élémentaires.

A travers sa thèse (Marine Gay 2015), Marine Gay poursuivra cette approche à Rouffignac (Marine Gay et al. 2015; M. Gay et al. 2016; Marine Gay et al. 2020), La Garma (M. Gay et al. 2015; 2016), et Font-de-Gaume (M. Gay et al. 2016). De nouvelles approches sont mises en œuvre afin de différencier efficacement les figures. Notamment, l'utilisation du logiciel PyMca permet une extraction efficace des intensités XRF des spectres, et le problème de la contribution de la paroi est traitée de manière adaptée à chaque grotte (REF : SOLE et al.). Les méthodes de traitements des données incluent les diagrammes ternaires, les ACP et pour la première fois des simulations Monte-Carlo. A Rouffignac, le nombre important d'analyses a permis de discuter l'organisation du décor de la grotte ornée uniquement par le biais de techniques non-invasives, ainsi que de discuter la taphonomie de la paroi.

Par la suite, d'autres méthodes sont proposées pour enrichir le potentiel des analyses non-invasives. C'est le cas d'une approche utilisant la colorimétrie à Chauvet (Konik et Lafon-Pham 2018). Plus tard,

Chanteraud *et al.* (Chanteraud et al. 2021) proposent une approche chimométrique inédite dont le principe est d'appliquer des outils statistiques directement aux spectres XRF et non plus aux valeurs d'intensité des pics de XRF. Pour finir, l'étude des peintures la grotte de Font-de-Gaume a été poursuivie lors de ce présent travail de thèse (Reiche et al. 2020; Trosseau et al. 2021).

Toutefois, les expériences de recherche non-invasives ne sont pas toujours un succès. Régulièrement, des études pointent les difficultés intrinsèques de cette approche (Jillian Huntley 2012; Chanteraud et al. 2021), et d'autres semblent montrer directement leurs limites (Guilhem Mauran et al. 2019; Chanteraud et al. 2021), y compris à Font-de-Gaume (M. Gay et al. 2016). Il faut en revanche noter les progrès appréciables réalisés depuis 15 ans que ce type d'approche est mise en œuvre dans les cavernes ornées, et permet d'être optimiste quant à son avenir. Calligaro *et al.* ont fait un état des lieux de l'application de la pXRF aux peintures rupestres, et identifient ainsi deux verrous : la contribution de la paroi et la faible sensibilité de la technique (Calligaro et al. 2019).

i) Les études intégrées

Contrairement à ce qui peut être lu dans la littérature récente, les études « intégrées », c'est-à-dire combinant des études archéologiques avec d'autres disciplines, et nous concernant les analyses physicochimiques, ne constituent pas une démarche récente (Couraud 1991; Hovers et al. 2003; Emilie Chalmin et al. 2004).

On a pu le voir, Couraud a relancé l'intérêt des préhistoriens et physicochimistes pour les matières colorantes dans les années 1980 (Couraud 1983) et ce mouvement s'est bien développé (Emilie Chalmin et Huntley 2017). En 2009, Hélène Salomon publie sa thèse en préhistoire (Hélène Salomon 2009), consacrée aux matières colorantes avec une étude de cas (la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure). Ce travail fait appel à quelques analyses physicochimiques, mais ce n'est pas son propos principal. Il s'intéresse surtout, par une démarche rigoureuse, à tester les hypothèses souvent admises sur les matières colorantes, et c'est donc suivant des questions archéologiques précises que sont réalisées les analyses. Les quelques techniques employées sont le MEB-EDS, la DRX, le MET et la pétrographie et concernent uniquement du mobilier : blocs, crayons... Notons que ces analyses sont bien souvent destructives, mais il est plus logique d'y avoir recours que pour l'art pariétal. En effet l'information potentielle et la valeur contenues dans le mobilier sont essentiellement matérielles, pour y accéder il faut le sacrifier, et ne pas le faire revient à conserver des vestiges dont on sait peu de choses. Pour l'art pariétal, une partie de la valeur et de l'information vient au contraire de son aspect visuel et de son état de conservation, l'altérer signifie perdre une partie de sa valeur et des informations qu'il recèle. Ajoutons à cela qu'une œuvre pariétale est unique, tandis qu'un bloc de matière colorante ne constitue au mieux qu'un outil ou de la matière première, c'est donc un exemplaire parmi d'autre du même objet. Salomon montre alors que l'étude de la morphologie de ces matériaux, à différentes échelles,

est un critère fondamental pour les caractériser. En effet, observer des images de ces structures, et non des compositions élémentaires ou minéralogiques globales, permet de discuter leurs caractéristiques géologiques, et donc leur origine. Cela permet également d'expliquer les propriétés mécaniques, visuelles, chimiques de ces matériaux, pour mieux discuter leur utilisation par les préhistoriques. Outre ces caractéristiques accessibles par la physique et la chimie, Salomon étudie également les pièces dans leur contexte archéologique, discute leurs traces d'utilisation et les manières de les transformer. Cette démarche est donc centrée non sur l'art pariétal mais sur les matériaux colorants en eux-mêmes. C'est le premier travail d'une telle envergure sur le sujet, qui mobilise plusieurs disciplines pour répondre à des questionnements archéologiques et anthropologiques. Il constitue l'archétype de ce que je nommerais « l'étude intégrée », d'ailleurs cette démarche sera suivie par plusieurs autres thèses et études (Laure Dayet 2012; Rosso 2017; Géraldine Castets 2017; Guilhem Mauran 2019; Chanteraud 2020). Or, si les matières colorantes sont le centre de ces études, leur lien avec l'art pariétal est indiscutable, et essentiel pour bien appréhender ce dernier. En effet, disposer d'une vision la plus précise possible de la nature des matières colorantes et de leur place dans les sociétés préhistoriques permet de bien mettre en perspective leur utilisation dans un contexte pariétal (d'Errico et al. 2016), et de partir des bonnes hypothèses. C'est donc une recherche dont il faut se nourrir pour procéder aux études *in-situ*.

Les études suivantes s'attacheront donc à caractériser des blocs de matières colorantes avec ou sans traces d'utilisation, des écaillés de parois ornées ou du mobilier avec résidus de matières colorantes afin de relier entre eux ceux dont la composition est proche comme ça a été le cas à Pataud (L. Beck et al. 2011; 2012; Verez et al. 2013; Lucile Beck et al. 2014; Matthieu Lebon et al. 2014) et d'autres sites (M. Gay et al. 2015; Román, Bañón, et Landete Ruiz 2015; Chiotti et al. 2016; Moyo et al. 2016; Queffelec, d'Errico, et Vanhaeren 2017). Cela a du sens dans la mesure où ce mobilier est souvent issu de fouille, et attribué à un contexte archéologique précis. Ainsi, retrouver des matières colorantes ou colorées identiques dans différents étages de la stratigraphie permet d'établir une continuité dans l'approvisionnement, une réutilisation, et d'autres conclusions du même ordre. De même, cette distinction peut aussi être discutée à l'horizontal, selon les locus on pourra identifier des zones dédiées à la préparation des matières colorantes (Pradeau et al. 2014). De surcroit, certains sites contenant ces matières colorantes sont parfois ornés (M. Gay et al. 2015; d'Errico et al. 2016; Silva et al. 2017; É. Chalmin et al. 2017; Defrasne et al. 2017; Chanteraud et al. 2018; Jillian Huntley et al. 2018; Chanteraud et al. 2019; 2021), on peut donc relier le décor de la caverne ou de l'abri à une séquence stratigraphique. De plus ces études font souvent appel à la pXRF pour analyser les matières colorantes appliquées en peintures, et en raison des difficultés liées à cette technique le lien sera parfois difficile à établir. Mauran a donc proposé une méthodologie pour rendre comparable les données PIXE, ICP-

MS et pXRF, malheureusement limitée au mobilier (Guilhem Mauran 2019). D'autres études intègrent ou se concentrent également sur la recherche des sources d'approvisionnement des matières colorantes (Mathis et al. 2014; Román, Bañón, et Landete Ruiz 2015; Andrew M. Zipkin et al. 2017; Guilhem Mauran et al. 2021). Pour les travaux cités précédemment, une caractérisation chimique élémentaire sensible telle qu'une analyse PIXE est souvent employée. Certaines études sont plus complètes (Pradeau et al. 2014; Hélène Salomon et al. 2014; Laure Dayet, d'Errico, et Garcia-Moreno 2014; L. Dayet et al. 2016; d'Errico et al. 2016; É. Chalmin et al. 2017; Pitarch Martí et d'Errico 2018; Seva Román et al. 2019; M. Lebon et al. 2019; G. Mauran et al. 2020; Attard Montalto, Shortland, et Rogers 2012b), on constate ainsi l'utilisation additionnelle de la pétrographie et de microscopie électronique intégrés dans des démarches plus multidisciplinaires, mêlant caractérisation des matériaux, lien entre leur position dans le site de fouille, étude technologique et de provenance, et permettant parfois de discuter les comportements culturels (Laure Dayet, d'Errico, et Garcia-Moreno 2014; d'Errico et al. 2016). Enfin, certaines études sont purement méthodologiques mais servent les applications énoncées précédemment (M. Lebon, Pichon, et Beck 2018).

j) La recherche sur les matières colorantes et l'art rupestre à l'étranger

L'analyse physicochimique de décor rupestre ou de blocs de matières colorantes est réalisées ailleurs dans le monde, dans un dialogue technique et méthodologique avec la recherche appliquée aux matières colorantes et à l'art pariétal paléolithique en Europe occidentale. Ainsi, des études sont menées en Australie (David, Clayton, et Watchman 1993; Jercher et al. 1998; Mooney, Geiss, et Smith 2003; Eiselt et al. 2011; Jillian Huntley 2012; Geraldine Castets et al. 2014; Wesley, Jones, et Reepmeyer 2014; J. Huntley et al. 2015; Scadding, Winton, et Brown 2015; Emilie Chalmin et al. 2013; Jillian Huntley et al. 2018), en Amérique du Nord (Erlandson, Robertson, et Descantes 1999; Newman et Loendorf 2005; Rachel S. Popelka-Filcoff et al. 2008; MacDonald et al. 2011; Macdonald et al. 2013; Koenig et al. 2014; Robinson et al. 2015; MacDonald et al. 2018), en Afrique (Kiehn et al. 2007; Bernatchez 2008; L. Dayet et al. 2013; Laure Dayet, Daniel, et Texier 2014; A. M. Zipkin et al. 2015; L. Dayet et al. 2016; Rifkin et al. 2016; A. M. Zipkin et al. 2015; Andrew M. Zipkin et al. 2017; G. Mauran et al. 2020), au Moyen-Orient (Roldán et al. 2010; d'Errico et al. 2010; H. Salomon et al. 2012), en Amérique du Sud (Sepúlveda et al. 2012; 2015), en Russie (Pakhunov et Zhitenev 2015), et plus récemment en Asie du Sud-est (M. Lebon et al. 2019; Thosibo et al. 2019; Ilmi et al. 2020; Nurdini et al. 2020).

k) Les études de conservation

Plusieurs études ont également été menées pour renforcer la connaissance de la taphonomie des grottes ornées, en particulier sur les mécanismes de croissance de la calcite à Arcy-sur-Cure (Reiche et al. 2006; 2008; E. Chalmin, d'Orlyé, et al. 2007; E. Chalmin et al. 2008; Reiche et al. 2009; Emilie Chalmin

et Reiche 2010; 2013; Marine Gay, Chalmin, et Reiche 2013). La conservation est un sujet qui intéresse les physicochimistes (Hoërlé et al. 2007; Stéphane Hoërlé, Konik, et Chalmin 2011; Marine Gay et al. 2015; Konik et al. 2014; Guilhem Mauran et al. 2019; Emilie Chalmin, Hoërlé, et Reiche 2019; Aramendia et al. 2020).

l) Bilan des cavernes analysées en Europe occidentale

Les analyses physicochimiques ont finalement donné lieu à l'étude de très nombreux sites préhistoriques ornés ou non. La liste est fournie dans le tableau B, avec le site (*en italique les sites hors paléolithique supérieur*) et sa région (département Français ou pays étranger), les articles publiés à leur sujet, associés du symbole (⌘) si l'art pariétal était analysé et du symbole (*) si les objets colorés ou colorants étaient analysés. Le Tableau 3 liste aussi les techniques utilisées. Les symboles des méthodes d'analyse sont :

AES : Spectrométrie d'Emission Atomique

DRX : Diffraction des rayons X

GCMS : Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy

IR : Spectrométrie infrarouge

Mag : Mesure de paramètres magnétiques

MEB : Microscope électronique à balayage avec analyse élémentaire des rayons X

MET : Microscope électronique en transmission

Moss : Spectrométrie Mössbauer

NAA : Analyse par activation neutronique

Pet : Petrographie

PIXE : Particle Induced X-ray Emission

pXRF : Spectrométrie de fluorescence X portable

Ram : Spectroscopie Raman

Sol : analyse destructive en solution chimique

XANES : X-ray Absorption Near Edge structure

Tableau 3 : Liste des études de sites ornés (▣) ou de leurs objets colorés (*). Les analyses font systématiquement usage de la microscopie optique

Abrigo dos Gaivões	Portugal	Nuevo 2012▣	pXRF
Altamira	Espagne	Garrido 1978*	AES, DRX
Arcy-sur-Cure	Yonne	Couraud 1991*, Baffier 1999▣*, Salomon 2008*, Salomon 2010*	DRX, Mag, MEB, MET
Arenaza	Espagne	Garate 2004▣	MEB
<i>Baume Peinte</i>	Vaucluse	Hameau 1995▣*	MEB, MET, DRX
Blanchard	Indre	Salomon 2015*, Jezequel 2011▣	DRX, MET, MEB, IR, Ram, ICP-MS
Castanet/LaFerrassie/Laugerie Haute/Pech-de-l'Azé/La Mouthe	Dordogne	Pitarch Martí 2018*	PIXE, Pet
Combe Saunière	Dordogne	Chalmin 2006*, Salomon 2007*, Salomon 2010*, Salomon 2015*	DRX, MET, MEB, DTA, IR, XANES
Cognac	Lot	Lorblanchet 1990▣	?
<i>Cova Remigia</i>	Espagne	López-Montalvo 2020▣	pXRF, Ram, MEB
<i>Eissartènes</i>	Var	Hameau 1995▣	MEB
Ekain	Espagne	Chalmin 2002▣, Chalmin 2003▣, Chalmin 2006▣, Chalmin 2007▣	MEB, MET, DTA, IR, XANES
El Buxu	Espagne	Hernanz 2012▣	Ram
El Castillo	Espagne	d'Errico 2016▣	Pet, MEB, DRX, Ram, pXRF
El Mirón	Espagne	Román 2015*, Seva Román 2019*	DRX, MEB, ICP-MS, XRF, Ram
Enlène	Ariège	Clottes 1990ab*▣, Clottes 1993*▣, Menu 1993*▣	MEB, DRX, PIXE
Escoural	Espagne	Silva 2017*	pXRF, MEB, IR, Ram, DRX
<i>Eson</i>	Drôme	Hameau 1995▣	MEB
Fontanet	Ariège	Clottes 1990ab*▣, Clottes 1993*▣, Menu 1993*▣, Pepe 1991▣	MEB, DRX, PIXE, GCMS
Font-de-Gaume	Dordogne	Moissan 1902▣, Gay 2016▣	Sol, pXRF
Fressinges	Indre	Salomon 2007*, Salomon 2010*	DRX, MET
Gargas	Vaucluse	Menu 1992▣, Clot 1995, Chalmin 2006▣	MEB, PIXE, MET, XANES
Grotte aux points	Gard	Chanteraud 2018▣*, Chanteraud 2019▣*, Chanteraud 2020▣*	MEB, MET, PIXE, pXRF
Hoz de Vicente	Espagne	Hernanz 2010▣	Ram
Igreja dos Mouros	Portugal	Nuevo 2012▣	pXRF

<i>La Baume Saint-Michel</i>	Var	Hameau 1995я	MEB, MET, DRX
<i>La Bergerie des Maigres</i>	Var	Hameau 1995я	MEB, MET, DRX
<i>La Chevalière</i>	Var	Hameau 1995я	MEB, MET, DRX
La Garma	Espagne	Arias 2011я, Gay 2015bя*, Gay 2016я	MEB, pXRF, XANES
La Mouthe	Dordogne	Moissan 1903я	Sol
La Peña	Espagne	Olivares 2013я	pXRF, Ram
La Vache	Ariège	Buisson 1989*, Clottes 1990ab*я, Clottes 1993*я, Menu 1993*я	MEB, DRX, PIXE
Labastide	Hautes-Pyrénées	Chalmin 2006я	MEB, MET, XANES
Lascaux	Dordogne	Andrieux 1963*, Ballet 1979я*, Menu 1992я, Vouvé 1992*, Chalmin 2003я, Chalmin 2004я, Vignaud 2006я, Chalmin 2007я, Chalmin 2008я, Chadefaux 2008я	DRX, AES, Moss, Mag, MEB, PIXE, MET, DTA, IR, XANES
Le Mas d'Azil	Ariège	Clottes 1990ab*я, Clottes 1993*я, Menu 1993*я	MEB, DRX, PIXE
<i>Le Pin de Simon</i>	Bouches-du-Rhône	Hameau 1995я	MEB
Le Portel	Ariège	Clottes 1990ab*я, Clottes 1993*я, Menu 1993*я	MEB, DRX, PIXE
<i>Le Vallon Saint-Clair</i>	Bouches-du-Rhône	Hameau 1995я	MEB
Les Fieux	Lot	Smith 1999я	Ram
<i>Grottes de la vallée d'Ollioules</i>	Var	Hameau 1995я	MEB
<i>Grottes de la vallée du Carami</i>	Var	Hameau 1995я	MEB
Les Maîtresaux	Indre-et-Loire	Salomon 2007*, Salomon 2010*, Salomon 2015*	DRX, MET
Les Merveilles	Lot	Smith 1999я	Ram
Les trois Frères	Ariège	Clottes 1990ab*я, Clottes 1993*я, Menu 1993*я	MEB, DRX, PIXE
Los Chaparros	Espagne	Pitarch 2014я	Ram
Mayenne-Science	Mayenne	Bouchard 2001я	Ram
Minglanilla	Espagne	Hernanz 2010я	Ram
Monte Castillo	Espagne	Iriarte 2009*	DRX, MEB, ICP-MS, Pet
Niaux	Ariège	Clottes 1990ab*я, Clottes 1993*я, Menu 1993*я	MEB, DRX, PIXE
Pataud	Dordogne	Beck 2011*, Beck 2012*, Verez 2013я*, Beck 2014*, Lebon 2014*, Chiotti 2016*	PIXE, DRX, MEB

Pech-Merle	Lot	Lorblanchet 1990α, Guineau 2001α	DRX, NAA, MEB, Ram
Pergouset	Lot	Smith 1999α	Ram
Praileaitz	Espagne	Queffelec 2017*	pXRF
Réseau Clastres	Ariège	Clottes 1990ab*α, Clottes 1993*α, Menu 1993*α	MEB, DRX, PIXE
Rocadour	Lot	Ospitali 2006α	Ram
Rocher du Château	Hérault	Defrasne 2017α*	pXRF, Ram, MEB
Rouffignac	Dordogne	de Sanoit 2005α, Beck 2012α, Lalhil 2012α, Beck 2013α, Beck 2014α, Gay 2015aα, Gay 2016α, Gay 2020α	pXRF, DRX, Ram, IR
Saltadora	Espagne	Roldán 2010α	pXRF
Siega Verde	Espagne	de Balbín Behrmann 2009α	MEB
Tibiran	Hautes-Pyrénées	Clot 1995	?
Tito Bustillo	Espagne	Hernanz 2012α, Iriarte 2009*, de Balbín Behrmann 2009α	Ram, DRX, MEB, ICP-MS, Pet
Troubat	Hautes-Pyrénées	Pomiès 1999*	DRX, MET
Villars	Dordogne	Beck 2013α	pXRF, IR

Chapitre 4 : Questions de recherche

I. Historique des recherches archéométriques à Font-de-Gaume

Les premières analyses physicochimiques sur les matières colorantes menées à Font-de-Gaume sont bien sûr celles de Moissan en 1902. Pendant plus d'un siècle, elles constituèrent la seule étude de cette nature concernant ce site. C'est seulement à partir de 2013, dans le cadre de la thèse de Marine Gay, que de nouvelles analyses furent réalisées. Un bilan des travaux de l'équipe de recherche qui a participé à ce travail est présenté à la suite.

Avant d'étudier Font-de-Gaume, les sites de Rouffignac et de La Garma ont fait l'objet d'analyses des peintures et des dessins en utilisant les mêmes techniques. Revenons quelques instants sur les méthodes employées sur ces sites. A Rouffignac, la matière colorante rencontrée n'est constituée que de noirs à base d'oxydes de Mn. Ce type de matière colorante est suffisamment différente de la paroi pour que l'influence de cette dernière soit négligée si l'on ne se préoccupe que des éléments majeurs. Ainsi à Rouffignac, les concentrations du Fe, Mn et Ba étaient normalisées à 100% et leur observation était suffisante pour discriminer les matières colorantes.

A La Garma, cela n'était plus applicable car la majeure partie des matières colorantes sont des rouges composés d'oxydes de Fe, dont la paroi est également composée. La réponse apportée à cet état de fait a été une semi-quantification en fonction du calcium (Ca), employant l'outil développé par Armando Solé dans PyMca (Solé et al. 2007). Cette procédure fait l'hypothèse d'une matrice homogène principalement constituée de Ca, dans laquelle varient les autres éléments. Ici, les autres éléments seront normalisés par rapport à cet élément et l'algorithme de quantification du logiciel sera appliqué, faisant appel à la méthode des paramètres fondamentaux. Cela est bien sûr possible uniquement parce que la paroi reste relativement homogène.

Enfin, à Font-de-Gaume, la paroi n'est plus suffisamment homogène pour reproduire les méthodes précédentes, il faut donc trouver d'autres stratégies. Deux approches ont été proposées mais une seule a été mise en œuvre. La première était d'utiliser la fonctionnalité de PyMca, un logiciel libre de traitement des données XRF, permettant de quantifier un système multi-couches. C'était impossible car les éléments ne peuvent être pris en compte que dans l'une des couches, et d'autre part le système ne peut pas toujours être attribué à une couche. L'autre possibilité, qui a été mise en œuvre, consistait en l'utilisation d'une autre option de PyMca. En effet, il est possible de coupler ce logiciel avec un autre dont la fonction est différente : XMI-MSIM (Laszlo Vincze, Janssen, et Adams 1993). Ce dernier permet de simuler des spectres de XRF en fonction d'un système défini par l'utilisateur. Il faut alors faire des allers-retours entre spectre simulé par XMI-MSIM et spectre expérimental de PyMca, et d'affiner par itérations les paramètres de la simulation pour faire

correspondre les deux spectres. Toutefois, si la couche pigmentaire analysée est trop fine ou discontinue, cette méthode risque de fournir des résultats erronés.

L'application de cette méthode a mené à l'analyse de 131 points sur douze figures dans l'ensemble de la grotte, lors de missions réalisées en 2013 et en 2014. Ce sont en majorité des points sur la matière colorante rouge qui ont été analysés, quelques-uns sur les noirs également et toujours des points sur la paroi adjacente. Après la soutenance de la thèse de Marine Gay, deux nouvelles missions ont eu lieu en 2016 et 2017.

Les premiers résultats découlent de la simple observation des spectres et sont qualitatifs. Notamment, la composition des matières colorantes est précisée. Si les rouges sont bien constitués d'oxydes de Fe, on sait maintenant qu'ils contiennent également du silicium (Si), du soufre (S), du potassium (K), du Ti et du Mn. Du chrome (Cr), le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) ont également été identifiés comme éléments traces. Le Ca présent dans les spectres est associé au signal de la paroi. De plus, les spectres semblent contenir ces éléments en différentes proportions, laissant supposer l'emploi de plusieurs matières colorantes. Pour les noirs, on retrouve bien la présence d'oxyde de Mn, souvent associé à du Ba et du Fe. On identifie Si, S, K et Ti comme des éléments mineurs tandis que Ni, Cu et Zn sont sous forme de traces. De même on suppose que plusieurs types de matières colorantes ont été employées (=de composition différente), en raison de la variation du signal de Ba. La paroi semble enfin bien constituée de calcite (CaCO_3) si l'on en croit sa très forte teneur en Ca, mais on retrouve également Si, S, K, Ti, Mn, Fe, Cu et Zn. Il est constaté d'une part que la teneur de ces éléments est très variable, et d'autre part qu'ils sont partagés pour la plupart avec les matières colorantes.

L'application du protocole d'analyse quantitative décrit précédemment a permis de déterminer une composition des couches pigmentaires rouges et noires. L'application des Analyses en Composantes Principales (ACP) a en revanche donné des résultats de qualité variable pour les noirs et pour les rouges. Pour les noirs, deux groupes de points sont clairement identifiés, correspondant à trois figures. L'élément le plus discriminant est le Ba, ce qui s'explique par son absence au sein de la paroi et par le fait qu'il soit constitutif de certains oxydes de Mn. Les rouges en revanche ont fournis des points très dispersés dans l'ACP. Les deux premières composantes principales n'expliquent d'ailleurs à peine que 50% de la variance observée. Les ACP ne semblent donc pas en mesure de discriminer plusieurs groupes. Les explications avancées sont soit une influence de la variabilité de la paroi si importante que l'étape de traitement des données n'est pas parvenue à séparer correctement les signaux, soit l'emploi d'une unique matière colorante pour les figures rouges analysées.

Cette étude a pu mettre en évidence les difficultés comme le potentiel des analyses physicochimiques par pXRF à Font-de-Gaume.

II. Difficulté des analyses *in-situ*

Concernant les contraintes, on se heurte principalement à celles exprimées par plusieurs chercheurs sur les limites techniques de la XRF (Jillian Huntley 2012; Calligaro et al. 2019) (Pour une description de la technique, voir chapitre V). Elles concernent d'abord la forte pénétration des rayons X impliquant une analyse de volume malgré le fait que les matières colorantes soient souvent appliquées très superficiellement sur les parois. Cela a deux conséquences : la première étant la pollution du signal de la matière colorante par celle, souvent plus intense, de la paroi sous-jacente, mais aussi que certains éléments peu concentrés de la matière colorante ne fourniront pas assez de signal pour être isolés du bruit dans les spectres XRF, voire ne sont tout simplement pas assez excités.

En outre, si la XRF est bien une technique d'analyse en volume, ce dernier varie selon les éléments considérés. En effet, le rayonnement polychromatique incident va progressivement être absorbé par la matrice, de manière inégale selon son énergie. La composition de la matrice est responsable de ce phénomène. En guise d'illustration, une matrice de calcite absorbera plus facilement les basses énergies (Figure 6), ce qui implique qu'au bout d'une certaine épaisseur seules les hautes énergies seront conservées. Le spectre énergétique du rayonnement incident varie donc selon la profondeur. Or les éléments légers sont surtout excités par les basses énergies, de ce fait ils seront moins excités que les éléments lourds à l'intérieur de la matrice. Le phénomène est identique pour le chemin inverse, les lourds émettant à plus haute énergie ils traverseront mieux la matrice jusqu'au détecteur. Ce phénomène pris indépendamment des caractéristiques du système n'est pas réellement problématique dans la mesure où la matière qui nous intéresse se trouve en surface, d'autant plus que cet effet est pris en compte dans les modèles physiques habituels.

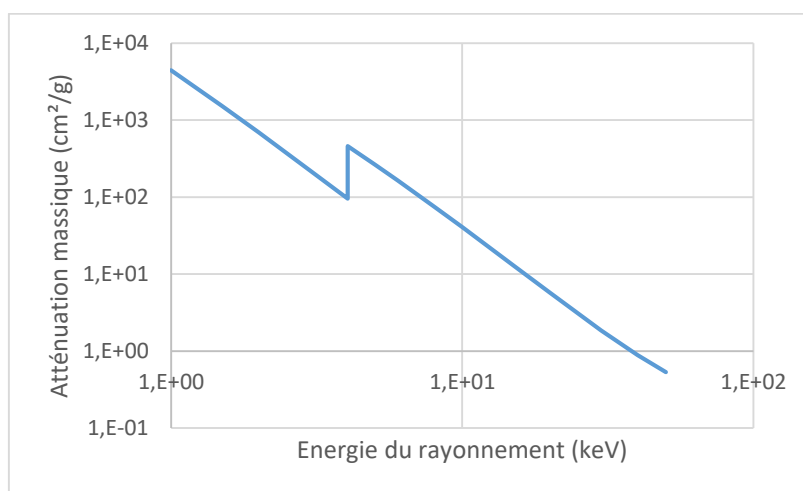


Figure 6 : Atténuation massique des rayons X par la calcite selon l'énergie du rayonnement incident

Or justement, la XRF est normalement une technique appliquée à des matériaux homogènes chimiquement et géométriquement réguliers. Or une paroi de grotte, a fortiori recouverte de matière colorante, est très loin de ce modèle. Cela a plusieurs conséquences fâcheuses, en particulier dans les cas où la paroi est constituée

de plusieurs minéraux, et spécialement lorsqu'on observe des gros cristaux ou des structures minérales inhomogènes qui sont trop volumineuses pour être moyennées à l'échelle du volume d'analyse, comme c'est le cas pour le calcaire de Font-de-Gaume (Figure 7). Subséquemment, l'analyse de plusieurs points à différents emplacements de la paroi affichera des spectres de compositions différentes pour le même substrat. Les conséquences de cet effet sont aggravées si on prend en compte les questions de différences de profondeur de pénétration en fonction des éléments et la fluorescence secondaire.

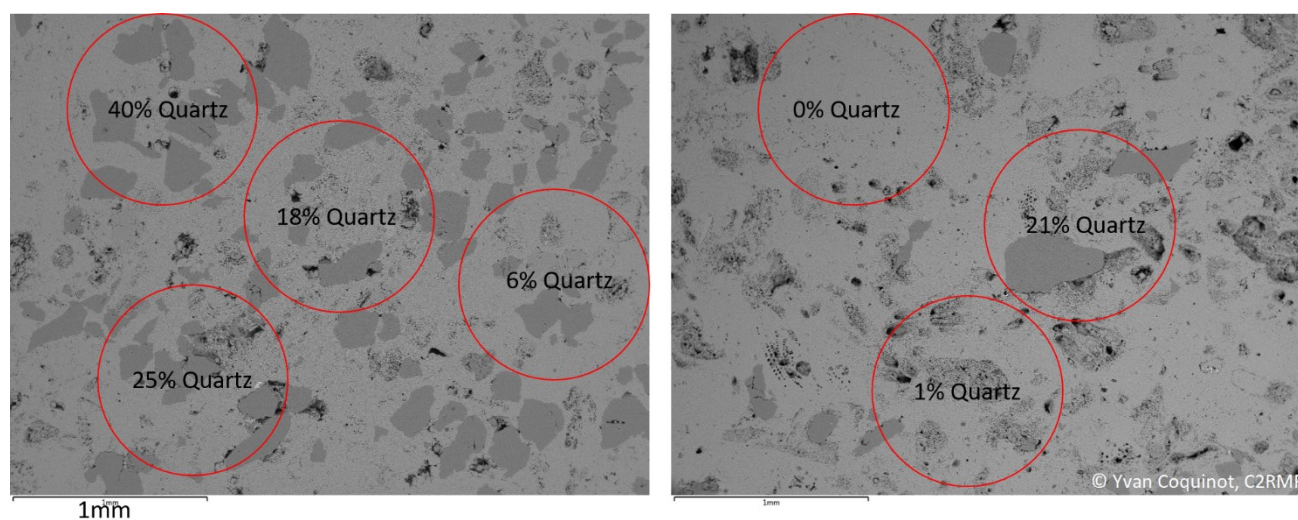


Figure 7 : Estimations par analyse d'image des pourcentages de quartz (SiO_2) sur plusieurs zones du calcaire coniacien, correspondant à la taille du faisceau (1mm de diamètre) à partir d'images BSE

De plus, la matière colorante ne se présente pas non plus sous la forme d'une couche homogène et d'épaisseur constante, même à l'échelle du volume d'analyse (Figure 8). Or les mêmes éléments peuvent être présents dans les matières colorantes et dans la paroi, on déplore alors plusieurs répercussions de cet état de fait. D'abord, il est impossible de déterminer dans ces conditions l'épaisseur de matière colorante, qui ne peut être calculée seulement si la « peinture » est riche d'un élément absent de la paroi. Ensuite considérons le cas le plus défavorable, où la composition de la matière colorante est inconnue, la paroi inhomogène fournit des spectres dont l'intensité des éléments est variable entre les différents points d'analyse, et ces éléments sont partagés avec la matière colorante. Dans ce cas, le signal collecté pour chacun de ces éléments contient une part issue de la paroi, variable et donc inconnue, et une autre partie issue de la matière colorante, dont on ne connaît pas la composition ni l'épaisseur (et donc la quantité). Il devient alors impossible d'attribuer la variation d'intensité observable entre plusieurs points d'analyse à la variation aléatoire du signal de la paroi, ou à une nature différente de la matière colorante.



Figure 8 : Photographie macro d'un tracé à Font-de-Gaume. La matière colorante est sous forme de poudre répandue dans les anfractuosités de la paroi.

De surcroît, il a été démontré que l'inégalité de la surface pouvait avoir des conséquences quant à l'intensité des éléments légers, en introduisant des espaces supplémentaires occupés par l'air. Or cette épaisseur aléatoire et irrégulière peut provoquer de l'absorption supplémentaire, également non quantifiable, ainsi que des erreurs liées aux angles d'excitation et de détection des rayons X. Du fait de l'irrégularité des formes naturelles considérées, on ne peut pas corriger cet effet comme cela a pu être fait pour la peinture de chevalet (Matthias Alfeld, Gonzalez, et van Loon 2021). Enfin, en raison de l'humidité et de l'écoulement des eaux de pluie, la paroi et ses peintures peuvent être recouvertes d'une pellicule d'eau. Celle-ci absorbe mieux les rayons X que l'air, et c'est donc une perte de signal supplémentaire qui va diminuer l'efficacité des analyses (Guilhem Mauran 2019). Pour finir, les écoulements d'eau sont parfois à l'origine de la formation de couches d'altération, telles que les voiles de calcite. Celles-ci, en plus d'avoir une composition et une épaisseur inconnues, vont également affaiblir la sensibilité des analyses.

D'un point de vue pratique, il faut aussi considérer la difficulté des analyses *in-situ* en termes d'accès au corpus, qui est limité en termes de temps, d'encombrement des instruments, et parfois d'autorisations. Nous remercions une fois de plus les responsables de Font-de-Gaume et de nos établissements de recherche d'avoir heureusement fait en sorte de nous fournir le maximum de libertés concernant ce dernier point.

Font-de-Gaume cumule malheureusement tous les problèmes que nous venons de présenter (Figure 7, Figure 8). En particulier, les peintures rouges sont constituées de Fe, que la paroi contient également dans des proportions qui produisent un signal équivalent à celui des couches picturales. La paroi est hétérogène et sa surface présente de nombreux reliefs à l'échelle du point d'analyse, les modèles de quantification habituels ne sont donc pas applicables. C'est d'ailleurs pour cette raison que la plupart des études discutent l'intensité des pics de XRF et non la concentration des éléments, qui est le résultat de l'interprétation des premiers par le modèle.

III. Problématiques abordées durant la thèse

Plusieurs étapes sont nécessaires pour mener à bien une étude physicochimique non-invasive des décors de grottes ornées. En premier lieu, la définition des problématiques archéologiques que nous allons chercher à traiter est fondamentale pour savoir quelle méthodologie adopter. C'est en effet la finalité de nos études et elle doit être centrale dans notre travail. Dans un second temps, l'évaluation des contraintes liées à la technique, à l'instrumentation, au système physicochimique étudié, et les contraintes matérielles du site doivent permettre d'orienter les objectifs pour les rendre réalisables, et d'adapter la méthodologie pour les atteindre. Ensuite, la recherche de développements techniques ou méthodologiques peut parfois permettre de surmonter certaines de ces contraintes. Selon l'objectif et les contraintes désignées, il faut alors déterminer la méthodologie adéquate, en terme de choix du corpus, de la ou des techniques à utiliser, des instruments disponibles et de leurs conditions d'opération, et enfin de traitement des données.

La grotte de Font-de-Gaume a donné peu de mobilier archéologique, en revanche son décor est impressionnant. De plus, ce dernier n'est daté que stylistiquement par comparaison avec d'autres sites, et plusieurs phases d'ornementation semblent avoir eu lieu si l'on observe la diversité des rendus qui s'offrent aux visiteurs. Il serait donc intéressant de caractériser les matériaux employés pour réaliser les différentes entités graphiques de Font-de-Gaume, afin de discuter les liens entre la diversité des rendus et celle, potentielle, des matières colorantes. Un certain nombre de questions peuvent ainsi être posées :

- Les figures sont-elles constituées du même matériau ?
- Les groupes de figures qui semblent homogènes dans leur aspect le sont-elles aussi dans leurs matériaux ?
- Dans ce cas, peut-on identifier des matières colorantes propres à un type de rendu à l'échelle de la grotte ?
- Y a-t-il des indices laissant supposer des mélanges ou des préparations des matières colorantes employées dans les représentations ?
- Si la grotte a été fréquentée à des moments différents, comme le laisse supposer la diversité des rendus, les matériaux employés sont-ils identiques ou différent-ils avec les phases de décors ? Si elles sont homogènes, cela indique-t-il un réemploi des matières colorantes à travers les phases de fréquentation, ou cela favorise-t-il au contraire l'hypothèse d'une seule fréquentation ? Si elles ne sont pas homogènes,

est-ce un argument suffisant pour entériner l'hypothèse de plusieurs (combien ?) périodes de fréquentation ? Constate-t-on une évolution des matières colorantes employées (mélanges, recettes, pots de peinture) ?

Ces questions sont parfois ambitieuses, car les techniques et méthodes disponibles au regard des contraintes peuvent se révéler insuffisantes pour apporter une réponse définitive. Néanmoins il est crucial de les poser, afin de diriger les efforts de développement pour surmonter les contraintes spécifiques aux questions qui nous intéressent. Les réponses à ces questions ont bien entendu besoin d'être ensuite contextualisées dans une vision plus globale du site et de la préhistoire.

La stratégie d'analyse choisie est une démarche basée sur le traitement des données, sachant que l'instrument utilisé est le seul disponible et qu'on ne peut pas le modifier. Il y a alors deux leviers sur lesquels jouer : le traitement des données brutes, c'est-à-dire l'extraction d'informations des spectre XRF, puis leur discussion à l'aide de méthodes de visualisation et de comparaison adaptées, et éventuellement d'outils statistiques. Les méthodes proposées par les travaux précédents ont été employées dans la mesure du possible. Puis, plusieurs pistes de développements possibles ont été proposées. Elles concernent en particulier les traitements de données brutes, à travers la séparation des signaux de la paroi et des matières colorantes. Quant aux outils permettant d'interpréter les informations de compositions élémentaires, ceux qui existent déjà semblaient être parfaitement adéquats.

Chapitre 5 : Méthodes et matériel

I. Démarche globale

La finalité de nos travaux est donc de répondre à un certain nombre de problématiques archéologiques au moyen d'analyses physico-chimiques non destructives de l'art pariétal. Pour atteindre ce but il est nécessaire de développer auparavant des méthodes analytiques adaptées à leurs particularités. De ce fait, la thèse s'est organisée en travaillant parallèlement sur des données collectées en grotte et sur de la recherche expérimentale en laboratoire (Figure 9). Après une étape de formation théorique et pratique ainsi qu'un état de l'art, les données issues de missions à Font-de-Gaume antérieures au début de cette thèse (2013-2017) ont pu être traitées. Celles-ci ont mis en exergue la complexité du système physicochimique des peintures en grotte et les difficultés de les traiter. Dans un second temps, une démarche expérimentale a été amorcée pour optimiser les protocoles d'acquisition et de traitement des données existants. Par la suite, plusieurs campagnes d'analyses *in-situ* ont été menées dans le but de récolter de nouvelles données originales, qui ont ensuite été traitées avec les protocoles existants. Simultanément, le travail en laboratoire s'est focalisé sur le développement et le test de nouveaux protocoles de traitements des données. Pour terminer, un maximum des nouvelles données ont été traitées avec le produit de cette dernière étape de recherche. La liste des analyses XRF réalisées est fournie en Annexe V, tandis que les résultats de quantification des données de 2013-2017 sont données en annexe VI et les résultats d'ajustement des données de 2017-2021 apparaissent en annexe VII.

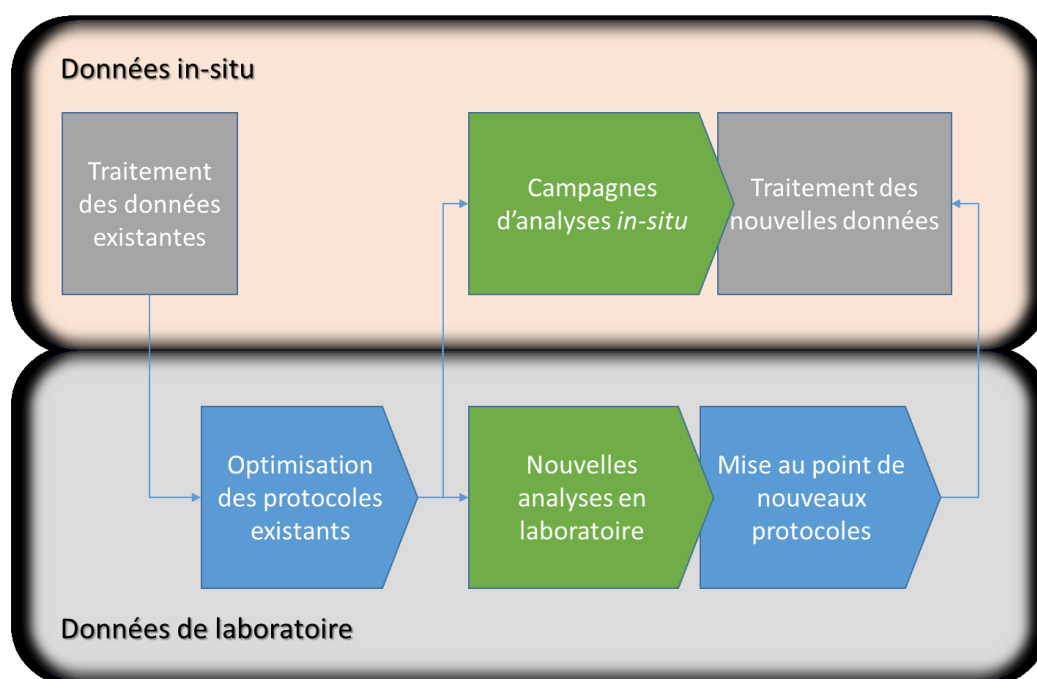


Figure 9 : Schéma descriptif de l'organisation de la thèse

Le travail expérimental revêt de l'importance car il permet d'atteindre plusieurs objectifs :

- D'une part, il permet de se former aux techniques appliquées *in-situ* et d'optimiser les conditions d'analyses.
- D'autre part, il permet de confronter des modèles ou des protocoles à différents systèmes selon l'objectif recherché.

En particulier, le principe était de fabriquer deux types d'éprouvettes, permettant de reconstituer soit un système idéal avec un maximum de paramètres contrôlés (épaisseur ou quantité de matière, géométrie, composition des matériaux...), soit un système imparfait fidèle à celui rencontré en grotte où de nombreux paramètres sont inconnus ou non contrôlés. Nous parlerons respectivement d'éprouvettes modèles ou d'éprouvettes types. De surcroît, des simulations Monte-Carlo ont été employées afin de générer des spectres de XRF plus proches encore de systèmes idéaux que ceux des éprouvettes modèles. En particulier, les simulations et les éprouvettes modèles permettent de mener des séries d'analyses pour étudier un paramètre en particulier. Plus précisément, le contrôle des différents paramètres est indispensable pour optimiser les conditions d'analyse de l'appareil et les protocoles existants, mais aussi pour éprouver les protocoles nouvellement développés à différentes situations. Les éprouvettes types sont au contraire utiles pour s'entraîner à mener des analyses et des traitements sur des systèmes proches de ceux rencontrés *in-situ*. Plus encore, ces éprouvettes servent à vérifier que les nouveaux protocoles fonctionnent et sont applicables dans une situation réelle.

II. Spectrométrie de fluorescence X

a) Généralités

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une puissante méthode d'analyse élémentaire. Développée depuis les années 60, elle permet en effet de déterminer la présence de nombreux éléments chimiques et leurs concentrations dans un matériau, le plus souvent de manière non-destructive et rapide. De par sa polyvalence, cette technique est utilisée dans de nombreux domaines, en industrie pour le contrôle d'une production de matériaux (des alliages métalliques par exemple) ou pour en développer de nouveaux, et en recherche de manière générale pour la caractérisation de matériaux.

En effet, cette technique s'applique à tous les états de la matière. La large gamme d'instrumentation qui la mettent en œuvre permet d'effectuer des analyses dans des contextes très différents. En particulier, on peut appliquer la XRF en mode laboratoire avec ou sans préparation, en mode portable (pXRF), en mode rasant pour des analyses de surface (TXRF) ou la XRF induite par rayonnement synchrotron. Pour la matière solide, il est ainsi possible d'analyser des métaux ou des roches, des traces élémentaires de l'ordre du ppm dans la plupart des matrices, ou même de déterminer *in-situ* la composition de sédiments martiens. De par sa nature

non destructive et très adaptable, c'est l'une des méthodes de caractérisation les plus utilisées en sciences du patrimoine. La principale limite concerne l'analyse des éléments légers ($Z < 13$), qui ont un faible rendement de fluorescence et dont les rayonnements caractéristiques sont facilement absorbés dans l'air. Il est à noter que cette méthode fait appel à l'utilisation de rayonnements ionisants, il est donc indispensable de prendre les précautions nécessaires pour assurer la sécurité des personnes.

b) Principe et théorie

La XRF consiste en une émission de rayons X par une source, l'excitation de la matière, sa désexcitation par l'émission d'un rayonnement X caractéristique et son enregistrement. La partie cruciale à considérer est l'interaction du rayonnement avec la matière. En effet, les rayons X ayant une très petite longueur d'onde, ils peuvent donc interagir avec la matière mais également la traverser. À chaque distance infinitésimale parcourue, il y a une probabilité que le rayon incident soit absorbé par les atomes rencontrés, qu'il soit dévié par diffusion élastique ou inélastique, ou qu'il n'interagisse pas. Cela explique que l'on analyse un volume de matière. Par exemple, si l'analyse d'un objet est réalisée sous atmosphère, celle-ci va absorber une partie du rayonnement incident. De même, au sein de l'objet, une partie du rayonnement incident sera absorbé par la zone extérieure de l'objet et une quantité plus faible de rayonnements pourra interagir avec l'intérieur de l'objet.

Globalement, l'ampleur de l'absorption dépend de la composition et de la densité de la matière rencontrée. Cette absorption constitue une limite de la méthode, car le matériau est soumis à un rayonnement dont l'intensité décroît avec la distance parcourue (ainsi que la distribution en énergie du spectre d'excitation pour les rayonnements polychromatiques, voir chapitre IV), mais c'est aussi le cœur de la technique car l'absorption des rayons X par la matière est nécessaire pour la formation de la fluorescence. En effet lorsqu'il est absorbé par un atome, le rayonnement incident a une énergie suffisante pour provoquer l'arrachement d'électrons des couches de cœur de l'atome par effet photoélectrique. Cette configuration est instable, ce qui provoque une réorganisation des électrons au sein de l'atome. Cela peut se produire de plusieurs manières. Dans les deux cas, un électron de la couche de valence va venir combler la case quantique vacante. Pour compenser l'énergie dépensée par cette réorganisation, soit un électron Auger est émis par l'atome, soit un rayonnement X est émis dans n'importe quelle direction. L'énergie de ce rayonnement dépend de l'élément concerné et de la nature de la transition électronique (c'est-à-dire de la case quantique d'arrivée et de départ de celle d'arrivée). Ainsi, l'enregistrement de ce rayonnement permet de le relier directement à la présence d'un élément chimique en particulier. Il suffit alors d'exciter le matériau en continu pour collecter une grande quantité de rayonnements caractéristiques. Finalement, nous obtenons un spectre de XRF avec des pics centrés aux énergies caractéristiques correspondants à chaque élément présent dans le volume analysé. L'aire sous les pics dépend de la quantité de chaque élément dans le matériau, plus il y en a, plus le pic sera grand.

En pratique, il faut soumettre l'objet analysé à un rayonnement le plus intense possible pendant une durée conséquente. Chaque étape de l'interaction (absorption, transition électronique) est associée à une probabilité, c'est pourquoi chaque photon X issu de la source ne provoquera pas de XRF. De même, une partie de ces photons pourront être absorbés ou déviés sur le trajet jusqu'à la matière que l'on souhaite analyser, et les photons qui en sont issus pourront également être déviés ou absorbés sur le trajet jusqu'au détecteur. Cet effet a lieu également au sein du matériau lui-même. Enfin, l'émission d'un photon caractéristique par XRF a lieu dans n'importe quelle direction. De ce fait seule une partie de ces photons sont émis vers le détecteur et celui-ci ne va donc capter qu'une fraction de la XRF. Cumulés, ces effets mènent à une faible probabilité d'enregistrer une XRF provoquée par un photon incident, c'est pourquoi les analyses doivent durer plusieurs minutes si l'on veut avoir un signal représentatif des proportions élémentaires du système, et une statistique suffisante pour effectuer une quantification.

En effet, l'aire sous les raies de fluorescence est liée à la concentration des éléments dans la matière analysée, mais elle n'est pas directement proportionnelle. Ainsi, l'absorption des rayons incidents varie selon l'atome rencontré, c'est pourquoi chaque élément n'est pas excité de la même manière par le rayonnement incident. De même, la probabilité des transitions électroniques et d'émettre un photon X change selon l'élément considéré. De plus, l'interaction des rayons X avec la matière dépend de l'énergie de ces rayons. Ainsi, les rayons caractéristiques ayant une énergie différente selon l'élément qui l'a émis, ils seront absorbés ou diffusés différemment par la matière sur le chemin vers le détecteur. Certains photons caractéristiques peuvent d'ailleurs provoquer un second phénomène de XRF, favorisant la raie d'un élément au détriment d'un autre. En somme, chaque élément aura un rendement différent pour le même rayonnement d'excitation. L'aire sous le pic de XRF d'un élément dépend donc de sa concentration dans la matrice, de la physique des interactions photon-matière et des caractéristiques des transitions électroniques associées à chaque élément, et en dernier lieu de la matrice de la matière analysée.

Enfin, il faut prendre en compte le type de rayonnement d'excitation. Si certaines sources permettent l'émission d'un rayon X à une longueur d'onde unique, la plupart des spectromètres sont équipés de tubes à rayons X qui émettent un rayonnement continu en énergie (Figure 10). Dans ce cas, le rayonnement incident est constitué de plusieurs énergies, dont l'intensité n'est pas identique. Cela implique une absorption, une pénétration et une fluorescence propre à chaque énergie du spectre d'excitation.

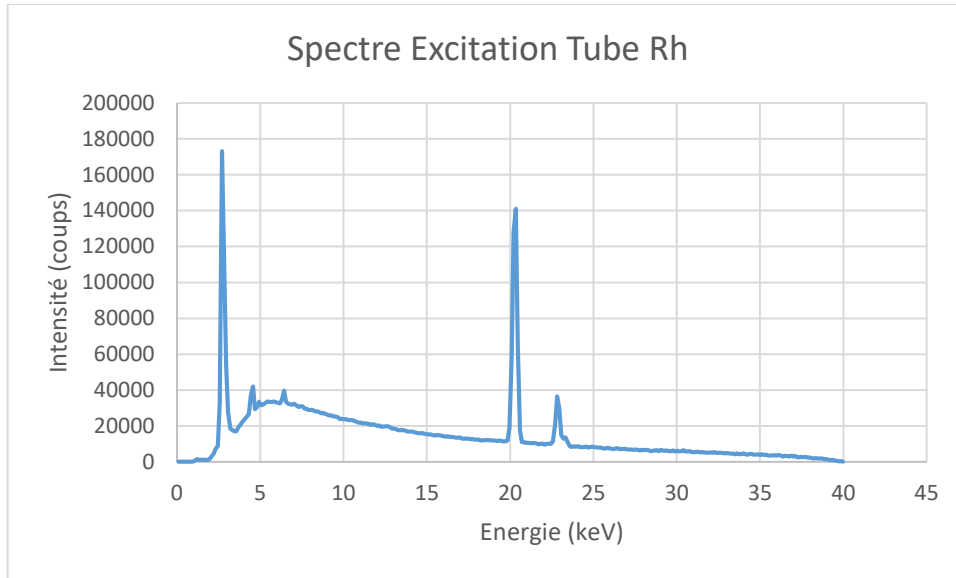


Figure 10 : Spectre d'excitation de l'ELIO, doté d'un tube à rayons X au Rh alimenté à 40kV. Les pics sont dus à la XRF du Rh du tube et la partie continue au Bremsstrahlung

Pour résumer les explications précédentes, est présentée à la suite une formule reliant l'aire sous le pic d'une raie de fluorescence aux différents paramètres d'une analyse par XRF. La démonstration complète peut être trouvée dans le *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*, p. 309-327 (Beckhoff et al. 2006b). Dans le cas d'une excitation polychromatique d'un matériau homogène sous vide, l'aire sous le pic due uniquement à la fluorescence primaire d'un élément peut donc être exprimée par l'équation suivante :

$$N = g \cdot F \cdot C \sum_{E_{photo}}^{E_{max}} \frac{\tau \cdot N_0 \cdot \Delta E}{\mu^*} \quad (2)$$

Avec N le nombre de coups enregistrés dans une raie de fluorescence, g le facteur géométrique du détecteur, F le facteur physique de l'élément, C la concentration de l'élément.

$$F = \frac{S_K - 1}{S_K} p \cdot \omega \quad (3)$$

Avec $\frac{S_K - 1}{S_K}$ un facteur calculant la probabilité de l'absorption photoélectrique dans la couche K (la couche de cœur), p la probabilité de la transition électronique donnant lieu à l'émission du photon X de la raie considérée, et ω la probabilité de l'émission d'un photon X plutôt qu'un électron Auger.

$$g = \frac{\Omega}{4\pi \cdot \sin^2 \theta'} \quad (4)$$

Avec Ω l'angle solide du détecteur et θ' l'angle entre la source et le matériau.

E_{photo} est l'énergie à partir de laquelle l'effet photoélectrique peut avoir lieu dans une couche de cœur de l'élément considéré et E_{max} l'énergie maximale du spectre d'excitation.

A l'intérieur de la somme, les paramètres sont fonction de l'énergie : τ est le coefficient photoélectrique de l'élément à l'énergie considérée, N_0 le nombre de photons du spectre d'émission correspondant à l'énergie considérée $\pm \Delta E$ qui est un intervalle d'énergie servant à discrétiser le spectre d'excitation. Enfin, μ^* correspond au coefficient réduit d'absorption massique de la matrice.

$$\mu^* = \frac{\mu_s(E)}{\sin \theta} + \frac{\mu_{fluor}}{\sin \theta'} \quad (5)$$

Avec θ' l'angle entre l'analyte et le détecteur, $\mu_s(E)$ le coefficient d'absorption massique de la matrice à l'énergie du spectre d'excitation considérée et μ_{fluor} l'absorption massique de la matrice à l'énergie du photon de XRF de la raie considérée.

Cette expression ne permet pas de décrire complètement le spectre de XRF final. En particulier, les phénomènes de fluorescence secondaires ou tertiaires ont toujours lieu, mais pour les prendre en compte il est nécessaire d'ajouter d'autres termes à l'expression précédente. De même, quand il y en a une, la couche d'air entre l'objet et la source ou le détecteur va altérer le signal.

Un spectre de XRF typique ressemble à celui de la Figure 11. Qualitativement, on peut y voir des pics correspondant aux raies de fluorescence, celles-ci dépendent de l'énergie d'excitation. En effet, les raies de fluorescence n'apparaissent que si l'énergie d'excitation est plus élevée que l'énergie d'ionisation par effet photoélectrique qui engendre la fluorescence. L'énergie d'excitation dépend du tube et de la tension qu'on y applique. Pour un tube de Rh avec une tension de 40 kV, on détecte systématiquement deux pics par élément léger ($Z < 42$) présent, correspondant aux transitions $K\alpha$ et $K\beta$, si la statistique est correcte. Pour les éléments suffisamment lourds, tels que le Rh, on peut également observer les raies $L\alpha$ et $L\beta$. Ces dernières correspondent à des transitions entre la couche p ayant subi une ionisation et une couche supérieure.

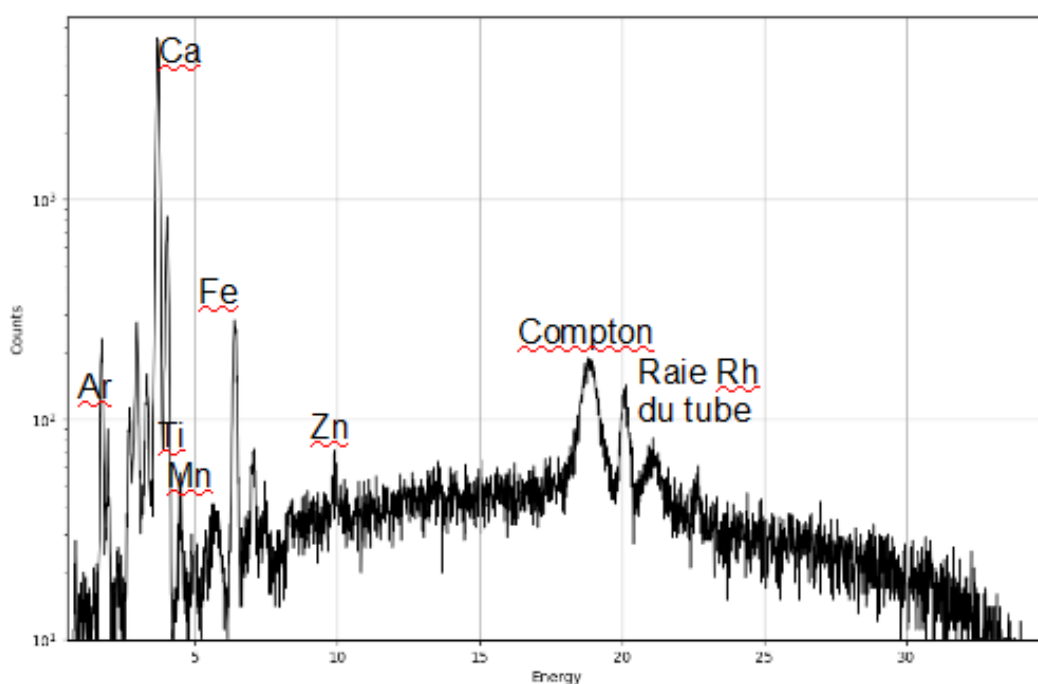


Figure 11 : Spectre pXRF acquis avec l'Elio en 2017 à la grotte de Font-de-Gaume sur la paroi calcaire.

On retrouvera également une ligne de base, correspondant au signal du spectre d'excitation diffusé élastiquement (diffusion Rayleigh) ou inélastiquement (effet Compton), qui s'applique aussi à la raie du matériau du tube. De surcroît, il est courant d'observer de potentiels pics de diffraction, difficiles à prédire et souvent déformés par rapport aux pics de fluorescence qui ont une forme gaussienne. Enfin, des artéfacts liés au détecteur sont souvent présents. En particulier, des pics dits « d'empilement » peuvent apparaître lorsque deux photons caractéristiques de la même énergie atteignent le détecteur sans que ce dernier ait le temps de les enregistrer séparément, ainsi au lieu de compter deux coups d'une énergie E , il enregistre un coup d'une énergie $2E$. Cela se produit principalement pour les éléments très concentrés, on voit ainsi apparaître des pics $K\alpha$ et $K\beta$ à une énergie double de celle de l'élément considéré. Des pics dits « d'échappement » peuvent également être constatés, correspondant au cas de figure où le rayonnement X caractéristique d'un élément est absorbé par le détecteur simultanément à son enregistrement. Dans le cas d'un détecteur Silicium drift detector (SDD) il enregistre un coup d'une énergie de la raie élémentaire de départ moins l'énergie d'ionisation du Si ($\sim 1,4\text{keV}$). De nouveau, cet effet est assez rare, on ne constate donc des pics d'échappement que pour les éléments très concentrés.

Plusieurs méthodes existent pour déterminer quantitativement la concentration des éléments à partir de leur spectre XRF. Dans tous les cas il est crucial de connaître grossièrement la composition de l'objet analysé avant la quantification : il faut ainsi définir une « matrice » constituée des éléments majeurs de l'objet, ce qui permet de définir l'environnement chimique dans lequel va pénétrer le rayonnement X et donc avoir une approximation des interactions qui vont avoir lieu.

En premier lieu des méthodes ont été développées pour relier les intensités aux concentrations élémentaires par des fonctions simples, et ce au moyen d'un étalonnage utilisant un jeu de standards chimiques connus. Ces méthodes consistent en l'analyse de nombreux matériaux connus et dont la composition est proche du matériau analysé, suivi du calcul de courbes d'étalonnage pour chaque élément par régression linéaire. Il suffit alors de comparer les intensités expérimentales aux courbes d'étalonnage pour déterminer une concentration. Ces méthodes peuvent être très précises et assez robustes, car on peut les appliquer à des matériaux s'éloignant des conditions idéales (homogénéité chimique et géométrique). Toutefois elles ont le défaut d'être contraignantes, car il faut avoir une idée précise de la composition du matériau dont on veut déterminer la composition pour trouver le ou les standard(s) suffisamment proche(s). Ensuite, il est nécessaire de réaliser un nombre important d'analyses pour obtenir des courbes d'étalonnages précises.

En second lieu, il existe aussi des méthodes sans standards, qui se basent sur l'utilisation des équations théoriques décrivant les phénomènes de XRF. On les appelle ainsi les méthodes des paramètres fondamentaux. En général, des coefficients basés sur ces équations théoriques sont calculés, permettant de

passer de l'intensité des pics aux concentrations élémentaires. La difficulté réside dans le fait qu'il faille connaître la matrice au départ pour estimer correctement ces coefficients, c'est pourquoi on procède généralement par itérations, en recalculant les coefficients à partir des nouvelles concentrations jusqu'à obtenir un résultat satisfaisant. Dernièrement, une autre approche a été rendu possible par le développement de la puissance de calcul des ordinateurs. Il ne s'agit plus de calculer des coefficients mais de recalculer directement des spectres de XRF à partir des paramètres fondamentaux et de l'estimation de la matrice au départ. Une série d'itérations va alors permettre de calculer les concentrations de manière à ce que le spectre modélisé ou simulé se rapproche du spectre expérimental. Ici, la logique est inversée car on ne part plus des données expérimentales pour déterminer les paramètres du modèle, on multiplie les modélisations pour s'approcher des données expérimentales. Ces méthodes sont puissantes car elles peuvent être appliquées directement à n'importe quel spectre de XRF sans préparation de standards. Toutefois elles sont très peu robustes car valides uniquement dans le cas des conditions idéales (homogénéité chimique, planéité et densité fixe). C'est d'ailleurs pourquoi elles donnent souvent des résultats moins précis que les premières.

c) Instrumentation

- Sources

Concernant la source d'excitation, les spectromètres de laboratoire sont le plus souvent équipés de tubes à rayons X, mais les plus anciens peuvent être équipés d'une source radioactive. On emploie également la XRF au synchrotron, car la brillance de la source permet des analyses très sensibles. La XRF est aussi employée dans les microscopes électroniques, avec une excitation réalisée directement par les électrons, et dans les accélérateurs de particule pour analyse PIXE, avec une excitation réalisée par des particules accélérées (protons, deutons). Enfin, la recherche en géologie et en patrimoine culturel a favorisé le développement de systèmes portables permettant d'effectuer des analyses sur le terrain. Cela a permis de transférer ces avancées en archéométrie, pour l'étude des collections de musées directement sur place ou de monuments et vestiges ne pouvant être déplacés. Toutefois, ces techniques offrent souvent moins de performances que leurs équivalentes de laboratoire tant en termes de sensibilité que de précision ou répétabilité. Fort heureusement, les progrès dans les composants des spectromètres ne cessent d'améliorer les appareils, portables ou non, et ouvrent de nouvelles perspectives.

- Détecteurs

Pour collecter le signal XRF, plusieurs types de détecteurs existent, parmi lesquels les *Proportional Counter*, les scintillateurs et enfin les détecteurs à semi-conducteurs avec en particulier les *Silicone Drift Detectors (SDD)* qui sont les plus utilisés actuellement. Ils disposent à l'heure actuelle d'une résolution de l'ordre de 130 eV et de taux de comptages pouvant atteindre entre 10^5 et 10^6 coups par secondes. Ces dispositifs permettent de détecter sous air des rayons X correspondant aux éléments de numéro atomique $Z > 13$. Les rayonnements

caractéristiques des éléments de Z plus faible nécessitent des dispositifs spéciaux mais existants (analyse sous hélium, sous vide, détecteurs dédiés).

d) Spectromètres utilisés lors du doctorat

Nous avons utilisé les données inédites préexistantes de deux spectromètres, et nous en avons acquis de nouvelles avec un troisième appareil. Le premier spectromètre est un prototype construit au Laboratoire d'Analyse Moléculaire et Structurale (Marine Gay et al. 2020), tandis que le second est un Elio produit par XG Lab/Brucker®, mis à disposition par le *Rathgen-Forschungslabor Staatliche Museen zu Berlin*. Le troisième appareil, utilisé pendant la thèse, est lui aussi un Elio du C2RMF (Figure 12). Il possède les mêmes caractéristiques que celui de Berlin. Ces deux types de spectromètres portables sont adaptés à la réalisation d'analyses en grotte où les conditions de travail sont difficiles en raison de l'humidité et de la difficulté d'accès aux zones peintes. Ainsi ont pu être mis à profit leur faible poids, leur flexibilité et leur facilité de mise en place.

L'appareil du LAMS est équipé d'un tube à rayons X MOXTEK de 40 kV dont l'anode est en palladium. Un collimateur produit un faisceau d'environ 1 mm² sur l'échantillon. Le détecteur est un SDD de 7 mm² avec une résolution en énergie de 140 eV (FWHM à 5,9 keV). Le tube à rayons X et le détecteur forment respectivement un angle de 45° et 90° avec l'axe du spectromètre. Le détecteur est situé à 5 mm de la surface d'analyse, et on peut régler cette distance par un système de positionnement permettant de réaliser manuellement des mouvements micrométriques dans deux directions, associé à un couple de lasers dont les rayons se croisent lorsque la tête est à la bonne distance. Des photographies macros peuvent être effectuées grâce à une caméra intégrée. Le tout est monté sur un trépied d'appareil photo réglable en hauteur et inclinable.

L'Elio est quant à lui muni d'un tube à rayons X de 50 kV avec une anode en rhodium dont la puissance maximum admissible s'élève à 4W. Il est couplé à un collimateur permettant de focaliser le faisceau sur un spot de 1 mm². L'Elio possède un détecteur SDD de 17 mm² dont la résolution en énergie est de 140 eV. L'angle formé entre le tube et l'axe du spectromètre est de 63°, tandis que celui du détecteur est de 83°, et la distance



Figure 12 : Spectromètre XRF utilisé lors de la thèse : Elio de XG Lab/Brucker. Ici en analyse dans la grotte, © C2RMF Anne Maigret

entre le spectromètre et la cible est 5 mm. De même, l'Elio est équipé d'un système de positionnement avec deux lasers et d'une caméra. Il est également monté sur un trépied.

e) Conditions d'analyses

Lors des campagnes d'analyses *in-situ* et des expérimentations en laboratoire, diverses conditions de tension et intensité ont été appliquées aux tubes à rayons X des spectromètres, ainsi que différents temps de mesures. Globalement, la variation de l'intensité et du temps d'acquisition change majoritairement la statistique du spectre résultant. Une trop forte intensité peut faire augmenter le temps mort, c'est-à-dire la proportion du signal non enregistré par le détecteur en raison d'une saturation. Néanmoins les conditions employées lors des analyses ont permis de maintenir ce temps mort en dessous de 5 %. Il est donc possible de comparer directement des analyses effectuées à des intensités ou temps d'acquisitions différentes dès lors qu'un facteur de correction est appliqué aux spectres car dans les conditions testées, le nombre de coups évolue de manière quasi-linéaire avec l'intensité et le temps d'acquisition. La tension en revanche modifie l'allure du spectre d'excitation, et peut alors exciter le matériau différemment qu'à une autre tension. C'est pourquoi les intensités élémentaires obtenues par des analyses effectuées à des tensions différentes ne sont pas comparables. Après une série d'essais, nous avons pu constater qu'une tension élevée permettait une bonne excitation des éléments les plus lourds sans dégrader celle des légers. L'utilisation d'une tension élevée semblait donc la plus intéressante car cela permet de disposer de plus d'éléments donc de plus de variables pour séparer les différents matériaux analysés. Une faible tension pour une forte intensité aurait également pu être envisagée, dans la mesure où les éléments légers auraient mieux répondu, ce qui est intéressant car ces derniers sont liés à la nature des roches et permettent donc de les discriminer plus facilement. Toutefois, cette possibilité a été écartée puisque la paroi de la grotte est surtout constituée d'éléments légers pouvant interférer avec le signal des matières colorantes et que tous les éléments d'intérêt ne sont pas visibles en XRF, par exemple pour Na qui est présent dans les feldspaths, son rayonnement $K\alpha = 1,04\text{keV}$ est absorbé par la matrice et l'air.

De plus, une intensité et un temps d'acquisition les plus élevés possibles permettent d'avoir une bonne statistique dans l'intensité des pics, et donc une incertitude moindre. Il convient cependant de faire un compromis entre temps d'analyse et nombre de points de mesure, car le temps de présence dans la grotte est compté. Dans sa thèse, G. Mauran propose des conditions équilibrées pour l'ELIO : un courant de 200 μA et un temps d'acquisition de 300s. Finalement, les conditions retenues pour la plupart des points expérimentaux sont une tension de 40kV, un courant de 40 μA et un temps d'acquisition relativement long de 600s. Ces conditions ne sont pas tout à fait optimales, mais correspondent à celles employées précédemment lors de la mission de 2017 avec l'Elio de Berlin, nous avons ainsi choisi de privilégier la cohérence entre les données acquises lors de différentes missions.

Une autre possibilité d'optimisation est l'emploi d'hélium projeté entre la tête d'analyse et la cible. L'hélium étant un élément très léger comparé à ceux qui composent l'air, il permet de réduire drastiquement l'absorption des rayons X dans leur trajet entre le spectromètre et la cible. Cela permet ainsi d'augmenter l'intensité du signal capté mais aussi de récolter des rayonnements d'éléments plus légers qui, autrement, aurait été absorbés dans l'air sur cette faible distance. Nous n'avons toutefois pas eu recours à l'hélium car l'utilisation de bouteilles sous pression est interdite en grotte. Une autre optimisation des conditions possible aurait été d'employer des filtres. Ceux-ci peuvent en théorie être appliqués devant la source ou devant le détecteur, concernant l'Elio seule la première solution est possible. Dans les deux cas, ils ont pour but de favoriser la détection d'une partie du spectre d'excitation ou de fluorescence au détriment d'une autre. Or, cela n'est pas notre objectif, de ce fait nous n'en avons pas utilisé.

Enfin, il faut également parler des conditions environnementales pouvant modifier le résultat de l'analyse. Cela concerne en particulier le niveau d'humidité, élevé dans le cadre des analyses en grotte mais faible en laboratoire. Nous avons considéré que le niveau d'humidité était saturé et variait peu dans la grotte, connue pour être un environnement stable et humide. L'influence de cette dernière est multiple et bien réelle comme a pu le montrer G. Mauran dans sa thèse : d'une part l'humidité réduit l'absorption des rayons X par l'atmosphère, mais d'autre part une couche d'eau peut se former par condensation sur la cible et se comporte comme un filtre. Pour garantir la stabilité des analyses, des standards ont été mesurés en début et en fin de journée. Le standard Brill A (Corning glass) (Vicenzi et al. 2002) a été employé systématiquement.

f) Traitement des données

Pour le traitement des spectres XRF, nous avons choisi d'utiliser le logiciel PyMca en raison de sa praticité, de ses nombreuses fonctionnalités et du fait qu'il soit libre de droit et ouvert, donc répandu et dont la documentation est facilement accessible. Ce logiciel a été développé à l'ESRF par Armando Solé, et est toujours mis à jour (Solé et al. 2007). Il permet en particulier d'extraire les aires sous les pics de XRF même lorsque des pics de plusieurs éléments sont confondus, puis de procéder à une quantification par la méthode des paramètres fondamentaux.

1. Etalonnage

La première étape dans le traitement des données consiste toujours en l'étalonnage en énergie des spectres acquis. Pour ce faire, la mesure d'un standard est conseillée, car il suffit alors d'indexer les raies selon la composition connue du standard pour obtenir une échelle en énergie également applicable aux autres spectres.

2. Indexation

L'étape suivante est la lecture des spectres expérimentaux et l'indexation des pics. Il faut différencier les pics relevant de véritable XRF des pics parasites (diffraction, échappement, empilement). Certains pics peuvent être confondus, mais en général cela est visible car le pic résultant n'est pas gaussien. Parfois les éléments ne sont pas assez concentrés pour qu'on puisse observer une $K\beta$. Dans ce cas, on peut les différencier de pics de diffraction en constatant une redondance du pic sur plusieurs spectres acquis sur le même matériau, et on peut prouver qu'il ne s'agit ni d'un pic d'échappement ni d'un pic d'empilement s'il n'est pas proportionnel à l'élément qui en serait responsable.

3. Configuration de PyMca

Avant toute chose, le logiciel doit être configuré pour que les traitements suivants soient adaptés à l'expérience considérée. Il faut d'abord renseigner les paramètres de l'ajustement, avec en particulier les caractéristiques de la ligne de base, la recherche de pics parasites, et des paramètres liés à l'algorithme d'ajustement et de la forme des pics. Ensuite, il convient de spécifier les caractéristiques du détecteur (composition, zéro, gain, le bruit et le facteur Fano) et celles du tube, soit en important directement le spectre d'excitation produit par ce dernier, soit en le calculant théoriquement à partir des équations proposées par Ebel (Ebel 1999). La géométrie de l'expérience et la présence de filtres doivent aussi être renseignés, même si ces derniers ne sont pas intentionnels tels que l'atmosphère ou la fenêtre de Béryllium. Par la suite, on peut indiquer quels éléments le logiciel doit rechercher et ajuster, d'où l'intérêt d'une indexation préalable correcte. Ces informations sont déjà suffisantes pour l'étape d'ajustement, mais pour réaliser la quantification il faut en plus indiquer une composition approximative de l'objet analysé, ainsi que les paramètres de quantification avec en particulier l'intensité de la source, le temps de mesure, quelques paramètres géométriques supplémentaires (angle et distance de la source et du détecteur avec le substrat, taille du détecteur), et indiquer la prise en compte ou non de fluorescence secondaire ou tertiaire.

Réaliser ce fichier de configuration est généralement long, et certains paramètres peuvent être difficiles à déterminer. Toutefois, une fois obtenu, celui-ci ne demande que peu de modification lorsqu'on passe d'un spectre à un autre dans les mêmes conditions d'analyses. De plus, les fichiers de configuration peuvent être échangés entre les chercheurs (pers. comm. Thomas Calligaro et Katharina Müller). De manière générale, on

fera quelques aller-retours entre le résultat d'ajustement ou de quantification et la configuration pour adapter les paramètres.

4. Ajustement et extraction des intensités des pics de XRF

En premier lieu, le logiciel va estimer une ligne de base qu'il va soustraire de ses calculs suivants. Cela lui permet alors de n'accéder qu'aux pics de fluorescence. Pour cela, deux algorithmes sont proposés : le SNIP (Ryan et al. 1988) et le strip (Steenstrup 1981). Le premier est assez répandu dans le domaine de l'analyse spectrale, où ce type de procédure est généralement nécessaire (Vekemans et al. 1995). En second lieu, PyMca va modéliser les pics de fluorescence, qui sont assimilés à des gaussiennes ou lorentziennes (l'utilisateur peut choisir). Cela est dû à la physique des détecteurs, qui étalent l'énergie discrète des raies de fluorescence. Pour chaque pic, il va estimer une fonction $K\alpha$:

$$K\alpha = Aire * G(paramètres_config) \quad (6)$$

Avec G une fonction gaussienne dont les caractéristiques dépendent des paramètres entrés dans le fichier de configuration, en particulier l'étalement de la gaussienne (FWHM) est fonction du bruit et la hauteur est fonction de l'intensité de la raie de fluorescence, désignée comme le « gain » dans ce contexte.

Cette fonction est estimée pour les $K\alpha$, tandis qu'on calculera les $K\beta$ en appliquant un facteur tabulé du rapport $K\alpha/K\beta$. Ce facteur est théorique et ne concerne que la physique de l'atome et non le système dans son ensemble. C'est pourquoi un second facteur peut être appliqué, prenant en compte l'influence de la matrice et en particulier de fluorescence secondaire ou d'atténuation.

Pour terminer, le logiciel va procéder à l'ajustement à proprement parler. Pour cela il a recours à un algorithme des moindres carrés non-linéaire. Ainsi, pour chaque élément il y aura un pic, et chaque pic $K\alpha$ est défini par plusieurs paramètres, dont l'aire et les variables de la fonction G. Ces dernières sont communes à tous les éléments car la forme des gaussiennes dépend du détecteur, qui reste bien sûr identique. Ainsi, pour chaque pic, l'algorithme va ajuster ces paramètres jusqu'à ce que le signal y_{calc} des courbes gaussiennes calculées soit suffisamment proche de celui y_{exp} des spectres expérimentaux. L'algorithme va donc continuer à estimer les paramètres pour chaque pic jusqu'à ce que les conditions suivantes soient remplies ou après un nombre limite d'itérations :

$$\left\{ \begin{array}{l} K\alpha = Aire \cdot G(Gain, Noise) \\ K\alpha = F \cdot K\beta \\ \sum |y_{exp} - y_{calc}| < critère \end{array} \right\} \quad (7)$$

Finalement, la satisfaction de ces trois conditions entraîne l'arrêt des itérations de l'algorithme et l'utilisateur peut observer le résultat sur le spectre. En particulier, une option permet de montrer la contribution de

chaque élément à l'ajustement final. C'est ensuite à l'utilisateur de vérifier sur les graphiques que le résultat est satisfaisant, si tel n'est pas le cas il lui faut alors modifier le fichier de configuration (Figure 13).

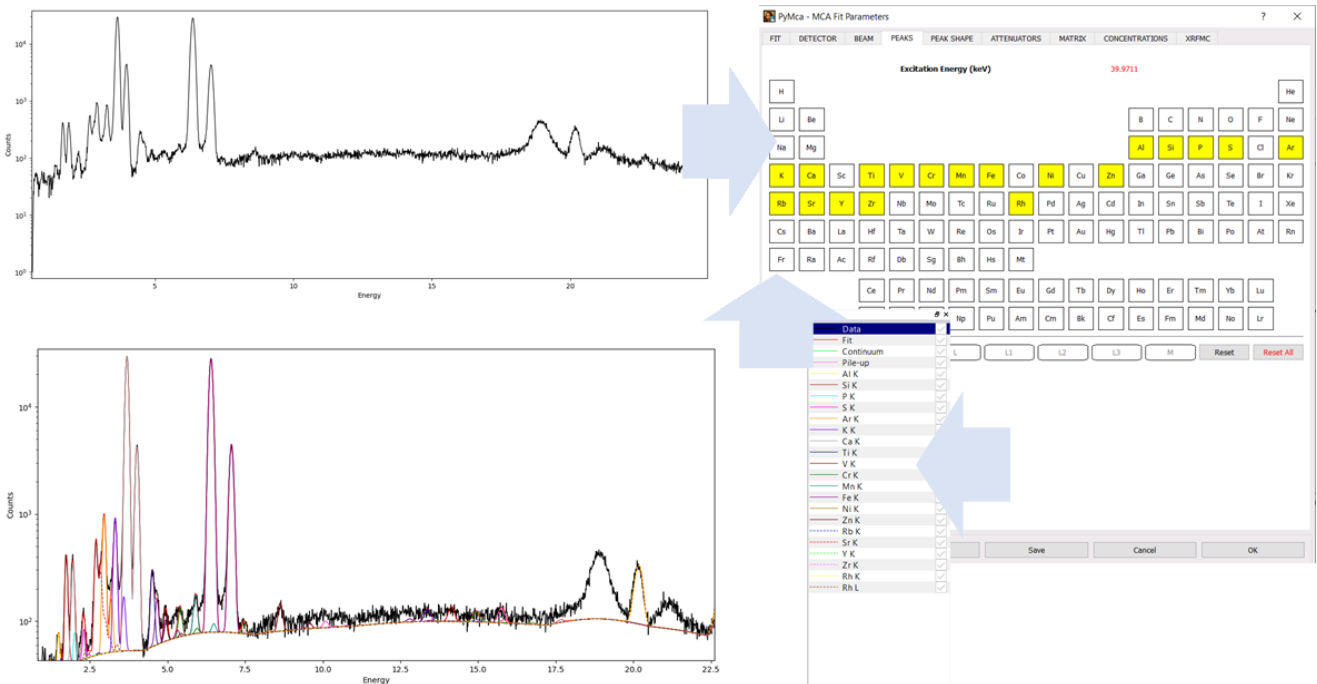


Figure 13 : Interface de PyMca. Les flèches symbolisent les itérations que doit faire l'utilisateur pour ajuster les paramètres afin de bien quantifier les pics de XRF. 1^{ère} fenêtre : spectre expérimental étalonné et représenté en échelle log. 2^{ème} fenêtre : panneau de configuration de l'ajustement, ici sélection des éléments à rechercher. 3^{ème} fenêtre : spectre expérimental avec estimation des pics de

5. Quantification par la méthode des paramètres fondamentaux

Pour finir, PyMca peut procéder à une quantification des éléments indiqués par l'utilisateur. L'algorithme se base sur la méthode des paramètres fondamentaux, il est donc adapté uniquement aux systèmes plans, homogènes et considérés comme infinis. Le logiciel va donc entrer toutes les données nécessaires à ce modèle pour calculer les concentrations. En particulier, il part l'équation (2), dont l'ensemble des paramètres est alors connu. Ils sont soit stockés dans une base de données s'il s'agit de constantes physiques, soit définis dans le fichier de configuration, soit déterminés par PyMca à l'instar de l'aire sous les pics, correspondant à l'intensité des raies de fluorescence. Il suffit ainsi de réorganiser (2) pour obtenir (8) :

$$C = \frac{N}{g \cdot F \sum_{E_{photo}}^{E_{max}} \frac{\tau \cdot N_0 \cdot \Delta E}{\mu^*}} \quad (8)$$

Pour chaque élément, la concentration est donc calculée à partir de l'aire estimée par le logiciel. Pour obtenir une quantification la plus précise possible, on peut chercher à perfectionner les données d'entrée avec les résultats de la première quantification. En particulier, il s'agit d'effectuer plusieurs aller-retours entre le fichier de configuration et le résultat afin de préciser la composition de la matrice qui doit se rapprocher de la réalité au fil des essais. On fait de même avec l'intensité du flux incident de photons qui est en fait un simple facteur et n'affecte pas les proportions des éléments.

III. Modélisation informatique

a) Programme de calcul d'absorption

Afin de mieux comprendre la propagation des rayons X en pratique, il a été envisagé de coder un programme avec pour fonction de calculer le spectre d'une source polychromatique de rayons X après absorption par une matrice homogène désignée par l'utilisateur. Outre l'aspect formateur de réaliser ce code, il était également destiné à évaluer l'influence et l'utilité d'un filtre, avec un calcul de l'atténuation provoquée par de l'ajout du filtre selon l'élément considéré. Ce programme a été écrit sous Python, et le code est donné en annexe II. Toutefois, en raison de la complexité de la tâche et des bénéfices potentiels, elle n'a pas été menée à son terme.

b) Simulations Monte-Carlo

Pour obtenir des spectres XRF dans des conditions expérimentales idéales et parfaitement définies, un logiciel permettant de simuler des spectres XRF a été utilisé. Le logiciel sélectionné est XMI-MSIM, développé par Vincze et Schoonjans qui l'ont décrit dans une série d'articles (Laszlo Vincze, Janssen, et Adams 1993; László Vincze, Janssens, Adams, Rivers, et al. 1995; László Vincze, Janssens, Adams, et Jones 1995; L Vincze et al. 1999; Schoonjans et al. 2012; 2013). C'est un logiciel libre et ouvert dédié à la simulation d'expériences de XRF dans plusieurs configurations. Il utilise un algorithme faisant appel à des procédés probabilistes pour obtenir un résultat, en particulier c'est l'accumulation d'une forte statistique de différents évènements associés chacun à une probabilité qui donnera un résultat et non l'application d'un calcul déterministe. C'est donc pour cela qu'on les désigne par des méthodes de Monte-Carlo.

Plus précisément, XMI-MSIM va répéter lors d'un grand nombre d'itérations le parcours d'un photon X dans un système entièrement défini par l'utilisateur, et pas nécessairement idéal au sens des paramètres fondamentaux. Les paramètres pris en compte sont en premier lieu l'objet analysé, avec une possibilité de définir la composition et la densité de plusieurs couches d'épaisseur non infinies, mais tout de même homogènes et planes. En second lieu, la configuration de l'expérience en elle-même est spécifiée, avec le type de source (polychromatique ou non, synchrotron, polarisée...), le détecteur et son efficacité, la géométrie. Une série d'options permet d'affiner la simulation en incluant divers phénomènes physiques très spécifiques ou au contraire de les exclure pour gagner en temps de calcul.

Ainsi, une itération type fait partir un photon du faisceau de la source, qui va suivre un libre parcours moyen calculé en fonction de la matrice dans laquelle il évolue. Au terme de celui-ci, plusieurs évènements sont possibles : soit il poursuit sa course, soit il est diffusé élastiquement ou non, soit il est absorbé. Chaque évènement est associé à une probabilité, et l'une des solutions est donc choisie aléatoirement. Selon l'option choisie, le photon peut alors rester sur sa trajectoire, changer de direction et éventuellement d'énergie ou être absorbé et donner lieu à de la fluorescence. Dans les premiers cas, le même schéma est répété jusqu'à

l'absorption ou la sortie de la zone d'expérience. Une fois la fluorescence obtenue, un nouveau photon est simulé, partant de la position du précédent dans une direction aléatoire et soumis aux mêmes étapes. Les photons atteignant le détecteur sont ensuite comptabilisés et leur énergie ajoutée sur un spectre.

Or, en procédant ainsi, seuls 0,5% des photons de départ sont détectés, les autres étant soit absorbés sans produire de fluorescence, soit renvoyés dans une direction autre que celle du détecteur. Les concepteurs du programme ont donc implémenté une fonctionnalité très efficace, permettant de réduire le temps de calcul d'un coefficient 10^4 . En réalité à chaque interaction, la probabilité de donner lieu à de la fluorescence et que cette fluorescence atteigne le détecteur est calculée, et une détection partielle est comptabilisée, ajoutant au spectre cette détection partielle valant sa probabilité. Le reste du processus continue alors comme si cette étape n'avait pas eu lieu. Cette astuce permet ainsi d'obtenir des spectres de grande qualité en un temps raisonnable, c'est-à-dire avec un nombre de coups élevé et une forme correspondant à ceux qu'on pourrait attendre en réalité (Figure 14).

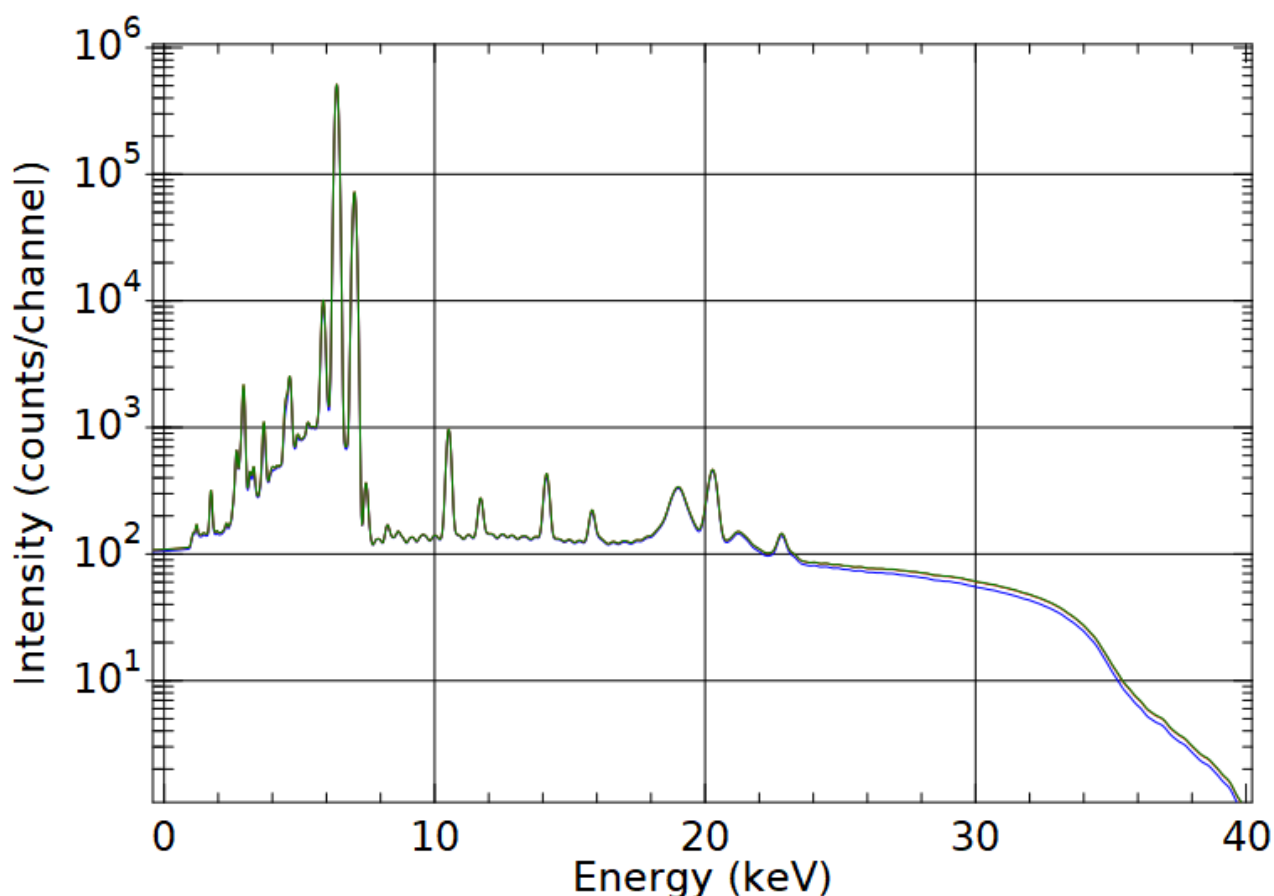


Figure 14 : Exemple de spectre XRF obtenu par simulation Monte-Carlo à l'aide du logiciel XMI-MSIM durant une heure.

Les simulations mises en œuvre lors de ce travail de thèse ont tenté de se rapprocher au plus près de la configuration réelle des analyses de XRF avec le spectromètre Elio. Toutefois, le manque de précision ou

parfois simplement de connaissance des paramètres réels ont parfois limité cette démarche, et les spectres simulés ne restent que similaires aux spectres réels.

c) Modélisation de courbes mathématiques

Le protocole « Préconcentration » développé par la suite nécessite la modélisation de fonctions à partir d'un jeu de données expérimentales. C'est pourquoi le logiciel Fityk a été employé (Figure 15). Il a été choisi sur la recommandation de Laurent Pichon du C2RMF. Ce logiciel open source, gratuit et multiplateformes est développé par Marcin Wojdyr (Wojdyr 2010) et est utilisé au départ pour modéliser des pics.

Il permet d'importer des données en deux dimensions et d'afficher leur représentation sur un graphe (donc, des points avec des coordonnées (x, y)). Dans un second temps, il est possible de choisir une fonction type pour modéliser le comportement des points, ou encore d'en définir une soi-même. Pour chaque fonction, une série de paramètres est définie. Ensuite, à l'instar de PyMca le logiciel va ajuster ces paramètres en cherchant à approcher la fonction au plus près des points expérimentaux au moyen d'un algorithme des moindres carrés non-linéaire. Cette fonction est alors tracée sur les points expérimentaux. Il est possible de définir à l'avance certains paramètres ou de bloquer leur valeur. Cela est particulièrement utile lorsque les données sont imprécises ou incomplètes, et que le logiciel détermine des paramètres invraisemblables. Plusieurs jeux de données peuvent être affichés et plusieurs fits effectués. Pour terminer, il convient d'enregistrer sa session, afin de retrouver tant les fonctions nouvellement définies, les données importées et le résultat des fits.

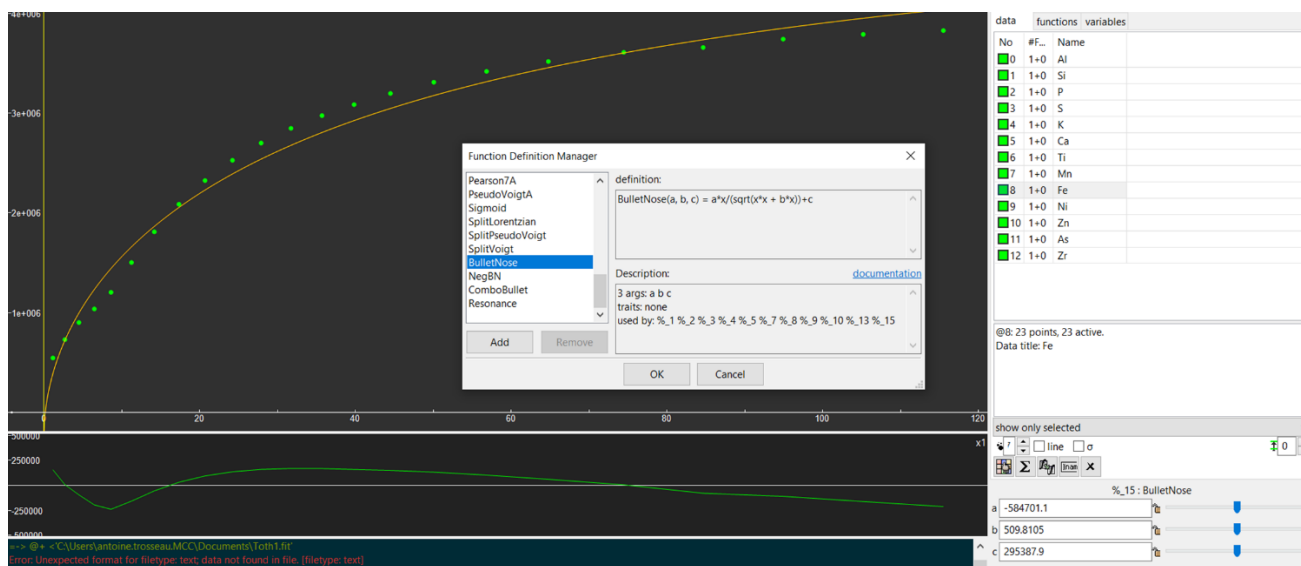


Figure 15 : Interface du logiciel Fityk. Fenêtre noire : graphe des données avec ajustement de la fonction mathématique. Au centre : outil de définition de fonctions. à droite : liste des fonctions. En bas à droite : ajustement des paramètres.

IV. Protocole expérimental - Epreuves

a) [Fabrication des épreuves](#)

Les épreuves réalisées sont listées dans le Tableau 4.

Tout d'abord, la roche sélectionnée pour servir de substrat est découpée à l'aide d'une scie circulaire aux dents diamantées et adaptée à la découpe des roches. Des cubes de 2 à 3 cm de côté ont été sciés. Certains de ceux-ci sont ensuite polis sur une face avec un papier au carbure de silicium jusqu'à un grain de 1200 μm , tandis que pour d'autres, on utilisera une face externe de la roche de départ qui n'a pas été soumise au découpage, afin de conserver la géométrie inégale. Nous utiliserons alors ces deux types de préparations pour réaliser les épreuves modèles et les épreuves types (Figure 16), respectivement.



Figure 16 : Epreuve Ep7_FdGTV_1-5

Les matériaux employés comme matières colorantes sont des roches ferrugineuses pour les rouges, que nous avons réduit en poudre au moyen d'une première étape de prébroyage au marteau dans une pochette plastique hermétique et d'une seconde étape de broyage employant un mortier et pilon en agate. La granulométrie a ensuite été vérifiée qualitativement au microscope optique. Pour une sélection plus fine de la granulométrie, nous avons essayé une étape de tamisage à sec, mais elle ne fonctionne pas bien car les grains trop gros bouchent les trous. Une autre méthode envisagée mais pas testée est la décantation : il faut

un liquide support assez visqueux, impliquant un temps de séchage long. Ces matériaux ont été caractérisés par ailleurs soit au microscope électronique à balayage (MEB) ou à l'accélérateur à particules NewAglæ. Pour les matières noires, des matériaux contenant des oxydes de Mn ont été utilisés, tous issus des réserves du C2RMF. Ils ont été collectés par Emilie Chalmin lors de sa thèse (Emilie Chalmin 2003b), et étaient donc pour la plupart déjà sous forme pulvérulente et utilisés tels quels, soit sous forme de roche et ont subi le même procédé que les roches ferrugineuses rouges.

De nombreuses méthodes d'application ont été investiguées afin de tenter d'obtenir un résultat satisfaisant les critères recherchés : homogénéité au sein de la couche de peinture, épaisseur contrôlée et constante sur toute la surface, avec une gamme d'épaisseur de 1 μm à 500 μm , tout en garantissant une mise en œuvre aisée et reproductible.

Il est compliqué de trouver une méthode conciliant tous les avantages recherchés. C'est pourquoi certaines caractéristiques peuvent être atteintes indirectement, avec une mesure après la réalisation des éprouvettes. Ainsi, on ne contrôle pas le paramètre mais au minimum il est connu. Par exemple, une étape de pesée du substrat avant et après l'application de la poudre permet de déterminer la quantité de poudre ajoutée. Néanmoins, nous sommes limités par la sensibilité des balances à notre disposition, en particulier pour l'application de couches très faibles de poudre : une couche de 10 μm ne pèse que de l'ordre de 6.10^{-4} g. De même, l'épaisseur peut être déterminée en micro-tomographie X ou en coupe avec une observation au microscope optique, et MEB. Des méthodes impliquant une solubilisation de la poudre ont été essayées, ainsi que d'autres procédant à une application directe.

Une première façon de procéder (I) a été de disposer de la matière colorante en poudre sur le substrat en la faisant passer dans un tube percé des deux côtés de 1 cm^2 de diamètre puis d'envoyer de l'air sous pression au moyen d'une soufflette. Cela fait s'envoler une partie de la poudre et compacte l'autre partie dans les aspérités du substrat. La pression doit être brève mais suffisante pour une bonne répartition. La distance et l'angle de la soufflette avec le montage sont importants car la pression doit être forte mais quasi homogène sur la poudre. Une répartition préalable peut être envisagée pour de meilleurs résultats. On constate beaucoup de pertes sur les parois du tube, et hors du tube (éjection des particules à l'extérieur). L'épaisseur semble constante sur la surface dans les meilleurs cas, mais cela reste à vérifier. Cette méthode présente une forte difficulté de prise en main, souvent la répartition de la poudre est inhomogène avec une épaisseur fortement variable. De plus, le contrôle de l'épaisseur est très difficile. Enfin, cette méthode est inapplicable pour des couches épaisses.

L'autre manière (II) d'appliquer de la poudre sèche passe par les mêmes étapes, mais au lieu d'utiliser une soufflette, on peut se servir d'un solide plat pour écraser la poudre, comme une spatule, une plaque de verre ou le poussoir d'une seringue. A l'inverse de la première méthode, celle-ci fonctionne uniquement pour les

couches suffisamment épaisses. La faiblesse de cette méthode est que les couches ne se tiennent pas et la poudre, même compactée se disperse à la moindre manipulation. Une méthode alternative passe par l'application de la couche la plus épaisse possible puis au contrôle de la quantité via un enlèvement au pinceau.

C'est pourquoi l'ajout d'agents liants a été testé. En particulier, le mélange préalable avec de l'éthanol ou directement sur éprouvette permet d'homogénéiser, d'augmenter la tenue de la poudre, et garantit donc une meilleure reproductibilité du protocole d'application. Le séchage rapide permet d'avoir rapidement l'éprouvette à disposition. En revanche, le séchage peut provoquer des craquelures ou des inhomogénéités dans le matériau final, il peut ainsi être intéressant de l'observer au MEB-EDS.

Une première méthode (III) est de reprendre le procédé d'application précédent et d'ajouter l'éthanol directement sur la poudre avant de la presser. Cela semble mieux fonctionner autant pour les couches faibles que épaisses. La sonnication des éprouvettes semble efficace pour répartir les grains. Malheureusement, l'ajout d'éthanol directement sur la poudre provoque très souvent des pertes, c'est-à-dire de la matière qui reste collée à l'outil utilisé pour presser la pâte, ou encore de hétérogénéités au sein de la couche.

Une seconde (IV) méthode consiste en la dilution d'une quantité de poudre dans de l'éthanol dans un bécher avec homogénéisation par agitation magnétique et sonnication, puis l'application en lâchant ou déposant une goutte de cette préparation sur le substrat, et pour finir une étape de séchage à l'étuve. Malheureusement des pertes surviennent dans le bécher et la seringue, on ne peut donc pas quantifier simplement ce qui a été répandu sur le substrat. De plus, on observe une ségrégation inhomogène de la poudre lors du séchage.

Une dernière méthode (V) mise en œuvre est la préparation d'une pâte avant application. Celle-ci peut être réalisée avec des applicateurs à peinture, toutefois ces derniers ne sont efficaces que pour des couches épaisses. Le pinceau reste finalement le meilleur outil pour une application homogène. Dans ce cas, il faut appliquer un pochoir sur l'éprouvette et contrôler la quantité appliquée. Pour des couches minces, un mélange très dilué à base de poudre très fine permettra une répartition correcte de la matière colorante. Pour des couches épaisses au contraire, il faut se servir d'un mélange peu dilué mais suffisamment pour garder une pâte homogène, et procéder à plusieurs applications successives avec une phase de séchage entretemps. Les couches d'épaisseurs intermédiaires seront réalisées en jouant sur la dilution et le nombre de passages. Cette méthode est finalement celle qui a été retenue car elle donne les meilleurs résultats.

Tableau 4 : Eprouvettes réalisées

Nom	Nombre	Matière colorante	Substrat	Mode application
Ep1_CTI_n	2	Tosth	Craie pure	I
Ep2_CTIII_n	3+5	Tosth	Craie pure	III
Ep3_M_n	4	Aucune	Marne de Bouix	Aucun
Ep4_ATIV_n	5	Tosth	Calcaire d'Arcy-sur-Cure	IV
Ep5_ATV_n	8	Tosth	Calcaire d'Arcy-sur-Cure	V
Ep6_STV_n	8	Tosth	Spath d'Islande	V
Ep7_FdGTV_n	5+5	Tosth	Calcaire Coniacien de Font-de-Gaume (CC)	V
Ep8_FdGPV_n	5	Puysaie	CC	V
Ep9_FdGPsII_n	4	Psilo46	CC	II
Ep10_FdGHII_n	4	Holl11	CC	II
Ep11_FdGRV_n	5	Rom33971	CC	V
Ep12_FdGHV_n	4	Holl11	CC	V
Ep13_FdGPHV_n	4	Mélange Psilo46 +Holl11	CC	V

b) Matériaux

Parmi les substrats employés, plusieurs sont composés uniquement de calcite CaCO_3 . C'est le cas de la craie pure, et du spath d'Islande. La marne de Bouix est une roche sédimentaire composée d'argile et de calcite. Elle a été réalisée afin d'étudier l'effet de la texture de surface sur les spectres en raison de la facilité de la modeler et de l'homogénéiser. Toutefois, cette étude n'a pas fourni de résultats. Le calcaire d'Arcy-sur-Cure est un bloc de calcaire prélevé aux abords des grottes d'Arcy-sur-Cure à l'occasion des travaux sur la formation de calcite altérant les œuvres peintes (Reiche et al. 2006; E. Chalmin, d'Orlyé, et al. 2007). C'est une calcite relativement pure. Pour finir, un morceau de calcaire a été échantillonné à l'extérieur de Font-de-Gaume, et semble présenter la même composition. Elle est décrite dans le chapitre 7.

La principale matière colorante employée pour les rouges est un calcaire à entroques ferruginisé prélevé à Tosth. Caractérisé au PIXE, il contient une grande quantité de Fe, quasiment plus de calcite et de nombreux éléments mineurs ou traces caractéristiques des roches ferrugineuses (Ti, As...). L'ocre de Puysaie, caractérisé simplement en XRF, montre une composition différente, mais toujours avec plusieurs éléments mineurs intéressants.

Enfin, des éprouvettes ont également été réalisées avec différentes phases d'oxydes de Mn conservés au C2RMF depuis la thèse d'Emilie Chalmin. Ainsi, du psilomélane, de la hollandite, de la pyrolusite et de la

romanéchite ont été caractérisés en XRF, sous forme de bloc, avant d'être utilisés pour réaliser les éprouvettes.

c) Analyse des éprouvettes

Les éprouvettes sont ensuite analysées en XRF portable, maintenues à hauteur de la tête d'analyse en les disposant sur une simple table et en réglant la tête. Les mêmes conditions qu'en grotte ont été employées pour les analyses destinées à tester ou préciser les protocoles développés. Au départ, d'autres conditions ont aussi été employées pour prendre en main l'appareil ou justement, optimiser les conditions d'analyse.

Les éprouvettes Ep5_ATV ont également été analysées en MEB, en particulier pour étudier l'épaisseur et l'homogénéité des couches réalisées. Pour ce faire, après l'analyse en pXRF, elles ont été incluses dans une résine époxy fluide EMS de Griltonit 31.1415 avec durcisseur Epoxy EMS H82045 de Griltonit également, via une imprégnation sous vide. L'intérêt de ce type de résine est qu'elle pénètre un peu la porosité des couches de peinture, ce qui garantit une meilleure tenue. Cela est utile lors de l'étape suivante de découpe, réalisée au moyen d'une scie diamantée à eau. Le sciage doit être rapide pour ne pas abîmer la couche de peinture. Celle-ci est ensuite succinctement polie au papier SiC grade 1200, avant de pouvoir être observée d'abord avec une loupe binoculaire, puis au MEB.

On peut constater que les couches de peintures ne sont pas planes de manière générale (Figure 17, annexe IV), même avec un protocole dont c'était le but. Pour les couches de faible épaisseur, on constate que seuls quelques grains sont dispersés sur le substrat et suffisent à induire une coloration. Ces observations montrent le fort pouvoir colorant de la matière colorante, c'est à dire à quel point peu de matière colorante est nécessaire pour obtenir un tracé sur la paroi qui ne donne en contrepartie qu'un signal très faible en XRF *in-situ*. De plus, pour les couches épaisses, outre l'épaisseur assez variable, on constate que la couche de matière colorante n'est pas homogène et affiche une porosité parfois importante. Néanmoins à l'échelle du spot de la XRF, à savoir 1mm, elle peut être considérée comme homogène, contrairement à l'épaisseur qu'on ne peut pas considérer comme constante. Enfin, on constate une fois de plus l'hétérogénéité du substrat. Pour des études quantitatives sur l'influence de l'épaisseur de pigment sur la semi-quantification, on a donc préféré les simulations Monte-Carlo aux éprouvettes « idéales » ; les résultats de ces dernières en étant toujours assez loin. Néanmoins, on a pu les utiliser comme les éprouvettes types pour valider les protocoles dans des conditions plus contrôlées que ces dernières.

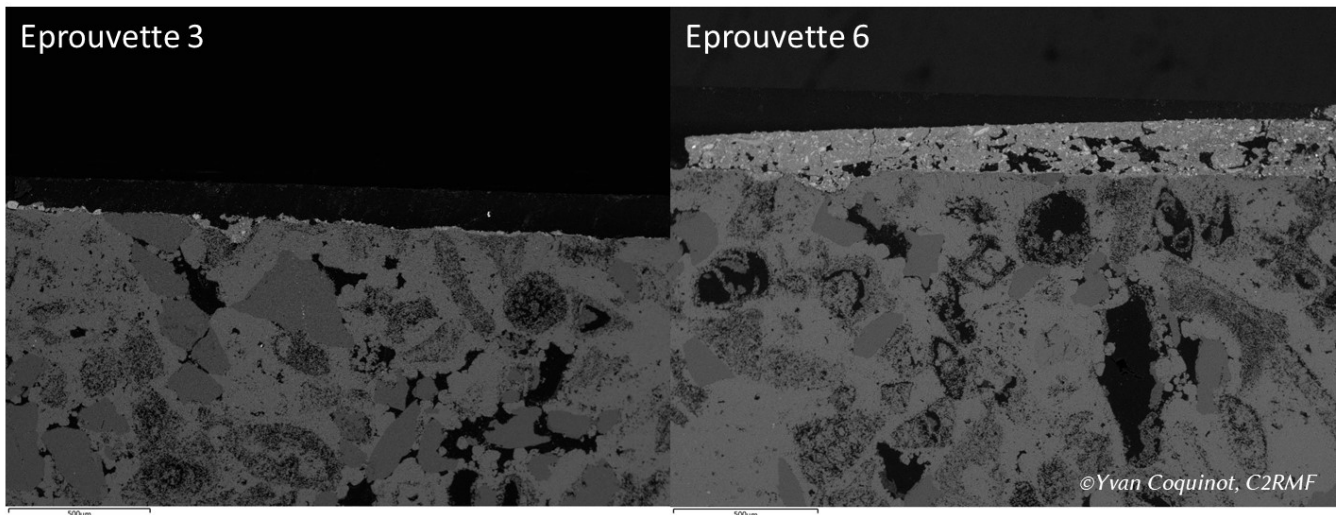


Figure 17 : Micrographies électroniques en mode BSE des coupes de deux éprouvettes colorées Ep5_ATV, à gauche : avec une faible quantité de matière colorante et à droite : avec une grande quantité de matière colorante, qui apparaît en clair.

V. Données *in-situ* à Font-de-Gaume

a) [Présentation des missions](#)

En tout, trois missions d'analyses physicochimiques *in-situ* ont été réalisées à la grotte de Font-de-Gaume (Tableau 5). La démarche adoptée est totalement non-invasive et repose donc sur l'utilisation d'instruments portables. De plus, différents types d'analyses (spectrométrie Raman et XRF) ont été employés, ainsi que de l'imagerie, dans l'optique de croiser les résultats pour mener une investigation poussée de la nature et composition des matières colorantes ainsi que de l'organisation du dispositif pariétal.

En particulier, l'imagerie permet d'observer des matières colorantes à l'échelle des panneaux et figures. Cela permet de cibler les points d'analyse minéralogique par spectroscopie Raman et élémentaires par XRF. Outre le fait d'aider à choisir des zones plus judicieuses en amont des missions suivantes, cela permet finalement de limiter le nombre d'analyses nécessaires par figure et d'extrapoler les résultats d'analyse physico-chimique à l'ensemble de la figure. Ainsi, les résultats d'analyse peuvent donc être lus et discutés dans le contexte préhistorique à l'échelle d'une figure, d'un panneau ou même d'une zone dans la grotte.

La première mission s'est déroulée 27 au 29 novembre 2019, la seconde 27 au 29 février 2020 et la dernière du 13 au 17 février 2021. Les personnes présentes et l'appareillage employé est donné dans le Tableau 5. Au cours de chacune de ces missions, nous avons été accueillis et accompagnés par le personnel de la grotte. En particulier, les deux administrateurs du site, Jean-Jacques Cleyet-Merle et Marc Martinez ont veillé à notre bon accueil et nous les en remercions. Les guides nous ont également beaucoup aidés, grâce à leur expertise du site et la lecture des panneaux qu'ils ont pu nous faire partager, facilitant ainsi la sélection des zones d'analyse.

Tableau 5 : Récapitulatif des missions effectuées lors de la thèse

Mission	Dates	Personne présente	Analyse effectuée
1	Du 27/11/2019 Au 29/11/2019	Anne Maigret (Technicienne d'art, C2RMF)	Photographie en lumière visible et infrarouge
		Antoine Trosseau (Doctorant, PCMTH)	Spectrométrie de Fluorescence X
		Ina Reiche (Directrice de recherche, PCMTH)	
		Yvan Coquinot (Ingénieur de recherche, C2RMF)	Spectrométrie Raman
2	Du 27/02/2020 Au 29/02/2020	Anne Maigret (Technicienne d'art, C2RMF)	Photographie en lumière visible et infrarouge
		Antoine Trosseau (Doctorant, PCMTH)	Spectrométrie de Fluorescence X
		Ina Reiche (Directrice de recherche, PCMTH)	
		Yvan Coquinot (Ingénieur de recherche, C2RMF)	Spectrométrie Raman
		Jane Sedlak (Chercheuse invitée, PCMTH)	Assistance au positionnement des appareils
3	Du 13/02/2021 Au 17/02/2021	Antoine Trosseau (Doctorant, PCMTH)	Spectrométrie de Fluorescence X
		Ina Reiche (Directrice de recherche, PCMTH)	
		Fabien Loustalot (Stagiaire, C2RMF)	Assistance au positionnement des appareils, photographie en lumière visible

En tout, ce sont 107 points d'analyse XRF qui ont été acquis à Font-de-Gaume lors de ces trois déplacements, dont 24 points sur la paroi nue, 47 points sur les tracés noirs, 33 sur des tracés rouges et le reste sur des tracés jaunes ou bruns. Ces points ont été acquis sur 18 figures à travers toute la zone ornée de grotte (sauf le diverticule final). La liste complète des points d'analyse est disponible en Annexe V. Les résultats d'ajustement de ces spectres sont donnés dans Annexe VII, tandis que le résultat de quantification des données antérieures à la thèse est disponible en Annexe VI. L'Annexe I recense une description des figures de Font-de-Gaume.

b) Instruments et conditions expérimentales employés

Lors de ces trois missions, nous avons à notre disposition du matériel photographique, un spectromètre Raman et un spectromètre de Fluorescence X (Figure 18). Les instruments sont restés les mêmes à chaque fois. Les conditions expérimentales sont d

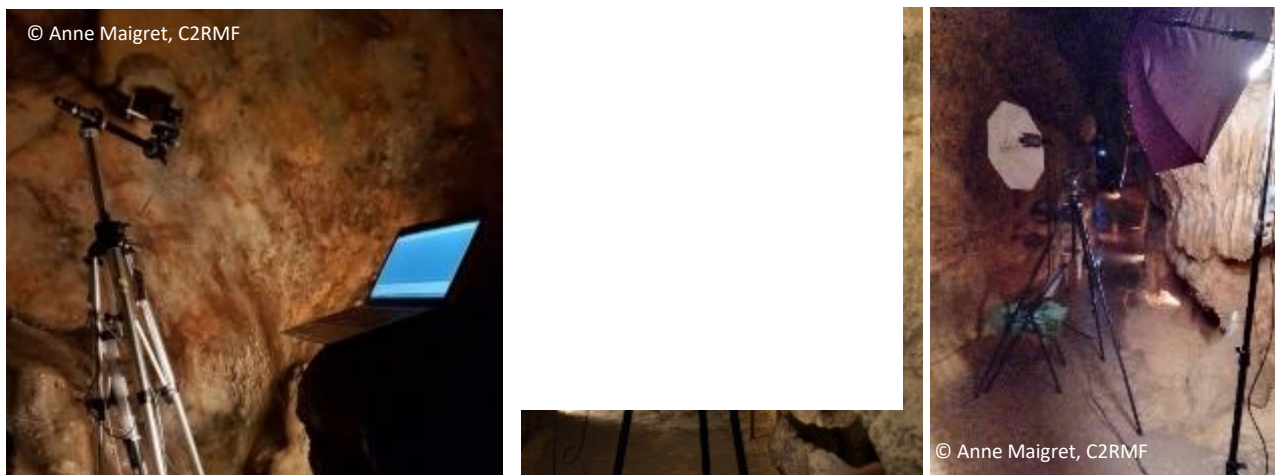


Figure 18 : Appareils utilisés lors des missions d'analyse à Font-de-Gaume par l'équipe de recherche du C2RMF/IRCP. De gauche à droite : Spectromètre Raman, Spectromètre XRF, Installation photographique, © Anne Maigret, C2RMF.

Plusieurs techniques d'imagerie ont été utilisées (Figure 19) :

1. En premier lieu, la photographie sous lumière visible ou *lumière directe* (LD), avec l'utilisation de deux halogènes sur pied permet de disposer d'images en haute définition (Nikon, 24 MPixel) avec des figures bien éclairées pour le repérage des zones analysées et l'étude en détails des figures sans déplacement sur place.
2. Ensuite a été réalisée de l'*imagerie Infrarouge* (IR), en utilisant le même éclairage où l'image est enregistrée avec une caméra IR (Nikon, 24 MPixel, défiltré). Cette technique permet une meilleure visualisation des figures au sein des panneaux.
3. Puis le traitement d'image de l'*imagerie IR par fausse couleur* (IRFC) a été mise en place. Par l'association des images en lumière visible et en IR, il est possible d'obtenir une image composite. Cette nouvelle image créée permet une première différenciation de certaines matières colorantes au sein des figures.
4. Enfin, la méthode de *Reflectance transformation imaging* (RTI) a été utilisée. Il s'agit d'une image composée d'une multitude de clichés prise sous lumière rasante avec un flash. Cette imagerie est utilisée pour mettre en évidence des zones de matière colorante comportant différentes épaisseurs.



Figure 19 : Photographies du cheval 5 dans la première partie de la galerie principale, de gauche à droite en lumière directe, en IR et en IRFC, © Anne Maigret, C2RMF.

Les analyses en XRF ont été analysées avec l'appareil portable ELIO de XG-Lab/Brucker du C2RMF. Il permet de réaliser des pointés sur des surfaces complexes mais doit être positionné à 5 mm de la cible. Il est installé au bout d'une barre sur trépied et est équipé d'une rotule et de mécaniques de positionnement précises. Il permet d'analyser des objets jusqu'à 2 mètres de hauteur. Cette technique donne des informations sur les éléments chimiques présents dans le volume analysé. Dans les meilleurs cas, il est possible d'en déduire une semi-quantification de ces éléments dans la matière colorante.

En complément, la spectrométrie Raman a été appliquée pour la première fois avec succès à Font-de-Gaume. Cette technique permet de caractériser les phases chimiques présentes (ex : goethite/hématite etc...) au moyen d'une stimulation des vibrations moléculaires des minéraux analysés par un laser (ici d'une longueur d'onde de 532 nm) basse puissance, qui émettent alors un signal caractéristique. L'appareil utilisé était un HE532 de HORIBA Jobin Yvon (Figure 18). Il est composé d'une tête d'analyse positionnable sur trépied jusqu'à 2m de hauteur, reliée par une fibre optique de plusieurs mètres au reste de l'appareillage (générateur, détecteur et ordinateur) pouvant être installé plus loin. Dans de nombreux cas, les composés chimiques présents dans la paroi peuvent émettre de la fluorescence sous la stimulation du laser. Ceci mène à la présence d'un bruit de fond important dans le spectre comme observé dans la Figure 6. Dans certains cas ce bruit de fond produit par la fluorescence peut cacher les signaux caractéristiques des phases chimiques. La plupart du temps cependant il est néanmoins possible d'identifier les pics Raman caractéristiques des composés comme en témoigne les pics caractéristiques des oxydes de Mn dans le spectre de la Figure 20.

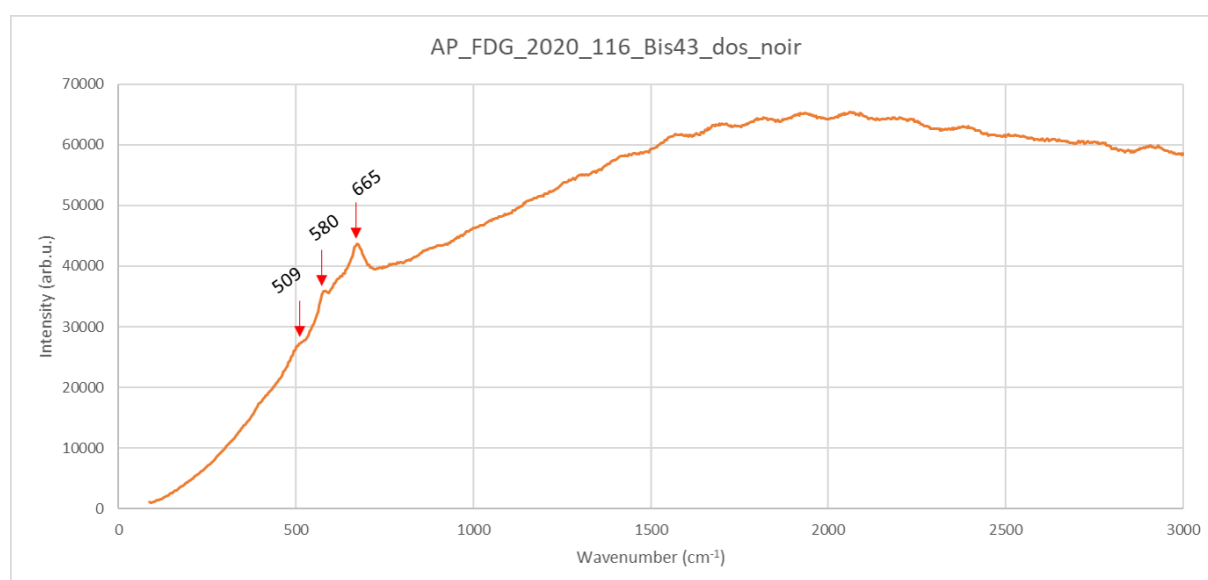


Figure 20 : Spectre Raman acquis sur le bison 43 noir

c) Mise en œuvre, contraintes pratiques et informations obtenues

Les prises de vue peuvent donc donner plusieurs types d'informations. En premier lieu, dans le cas où la lecture visuelle est compliquée, l'association d'une image actuelle avec des relevés archéologiques rend possible une meilleure lecture du décor de la paroi. De même, le traitement des images IRFC rend généralement plus facile la distinction des figures les unes des autres, même au sein d'un même panneau.

En second lieu, il est possible de mieux identifier les zones propices aux analyses. On choisit préférentiellement des zones d'analyses où la matière colorante est épaisse et la difficulté de positionnement des spectromètres selon la géométrie de la paroi n'est pas trop contraignante. Enfin, cela permet une estimation du nombre de points d'analyse qui sont réalisables pour chaque figure et ceci permet d'établir une liste de priorité des figures à analyser. Cette optimisation au préalable des campagnes d'analyse est capitale dans un contexte où le temps disponible pour faire les analyses est très court au regard du corpus d'étude et où des imprévus peuvent survenir une fois sur place.

De plus, le traitement des images, notamment pour l'imagerie IRFC, permet d'établir des groupes potentiels de figures grâce à l'observation de différences des couleurs, non visible par la photographie dans le visible. Toutefois, nous n'avons pas encore relié explicitement les couleurs dans les images traitées aux compositions chimiques ou minéralogiques.

Enfin, les photos servent de base pour l'interprétation des résultats physico-chimique obtenus en XRF et en Raman. Les spectres Raman sont identifiés grâce à la comparaison avec des spectres de références minéralogiques.

Les images permettent néanmoins de relier la composition chimique et minéralogique à une figure ou une partie d'une figure. En effet, l'association des résultats d'analyse physico-chimique à l'imagerie permet de localiser les différents types d'informations sur une figure ou un panneau ce qui facilite la lecture archéologique des représentations étudiées et leur comparaison. Cela offre ainsi un niveau de lecture supplémentaire, une carte « chimique », aux recherches préhistoriques pour discuter différents aspects liés à la genèse des figures, leurs techniques et séquences de réalisation et éventuellement leur relation au sein d'un panneau ou un ensemble pariétal.

Chapitre 6 : Protocoles de traitement de données issues des tracés noirs

Les résultats de cette partie reprennent ceux qui ont été publiés dans un article récent Titre, auteur, référence [Trosseau et al. 2021] (annexe).

I. Protocole Rapport élémentaire

a) Présentation du protocole

Ce protocole vise à apporter une première description de la matière colorante noire à base d'oxydes de Mn en discriminant plusieurs groupes correspondant à différentes phases ou mélanges de phases à partir de mesures XRF ponctuelles directement sur les peintures préhistoriques. Ce protocole a déjà été utilisé par d'autres chercheurs (Beck et al. 2012; Beck et al. 2014; Gay et al. 2020) mais il doit être vérifié et amélioré pour l'étude de cas actuelle du décor de la grotte de Font-de-Gaume.

Les spectres XRF obtenus lors de ces mesures sont traités avec le logiciel PyMca. Nous utilisons l'intensité du Ba et du Mn dans ce protocole. Le signal du Mn est plus intense de plusieurs ordres de grandeur dans la matière colorante que dans la paroi, alors que le Ba n'est retrouvé que dans la matière colorante. Ainsi, il est possible d'utiliser les rapports des pics de XRF de ces éléments comme marqueurs pour discriminer les différentes matières colorantes possiblement utilisées. En fonction du rapport d'intensité I_{Ba}/I_{Mn} , on peut alors différencier plusieurs matières premières. En pratique, les intensités du Ba sont reportées en fonction de celles du Mn dans un graphique, et une régression linéaire est effectuée, permettant d'évaluer l'incertitude. Ce faisant, la régression linéaire fait apparaître une ordonnée à l'origine, mais la grandeur significative à étudier est en fait la pente de ces courbes. Enfin, ce protocole permet d'étudier des matières colorantes qui ne sont pas pures, car seuls deux éléments caractéristiques sont utilisés dans le processus.

b) Application du protocole aux éprouvettes

Différentes matières colorantes peuvent donc être distinguées par une méthode de régression linéaire basée sur leur teneur en Ba et en Mn, comme le montrent les échantillons de laboratoire de la Figure 21. En fonction de la matière colorante appliquée, différents coefficients directeurs des droites permettent de séparer efficacement les mélanges naturels d'oxydes de Mn. Dans un souci de représentativité, les matières colorantes utilisées dans les éprouvettes ne correspondent pas à des matériaux synthétiques purs mais sont des minéraux géologiques naturels présentant des inhomogénéités.

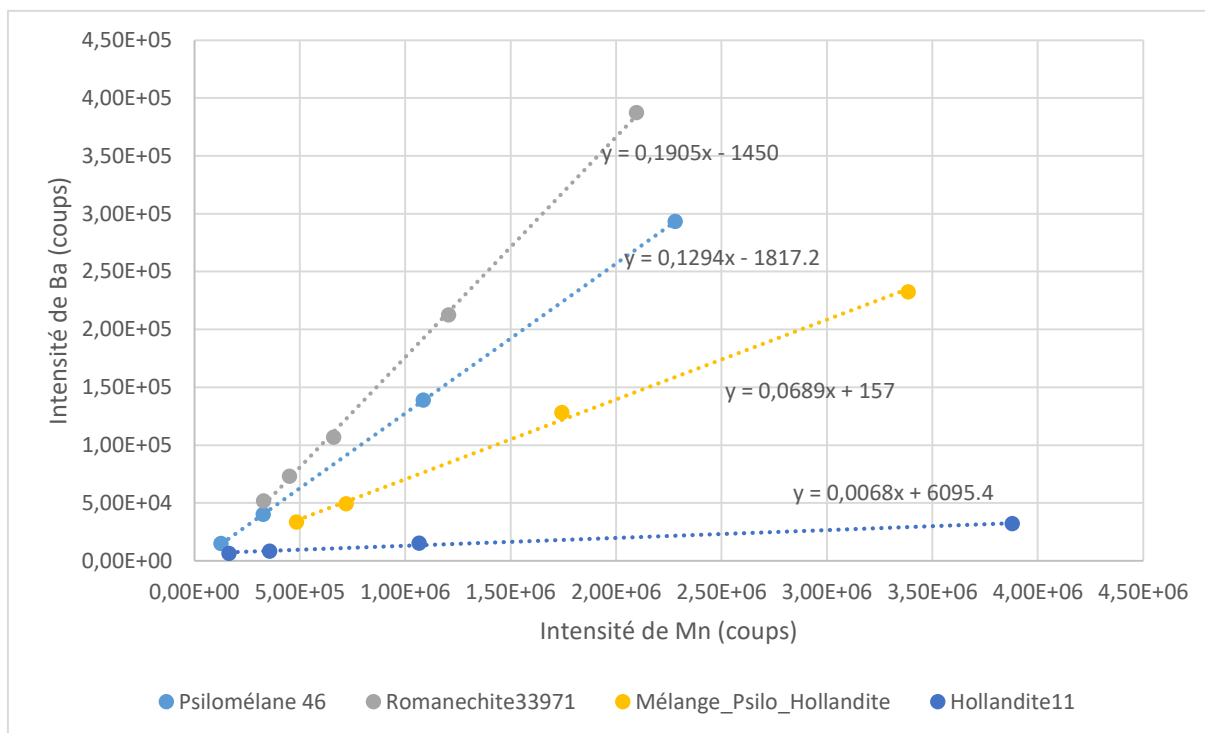


Figure 21 : Intensité de Ba en fonction de celle de Mn des analyses XRF sur éprouvettes avec droite et équation de régression linéaire

La pente de l'intensité du Ba en fonction de celle du Mn a été calculée pour chaque matière colorante par régression linéaire. De plus, un coefficient de corrélation linéaire r a également été calculé pour confirmer que l'association des points sur la même ligne n'est pas fortuite et liée à une incertitude, donc que la matière colorante analysée est bien du même type. Comparés à ceux des matériaux de départ utilisés pour réaliser les éprouvettes, les rapports d'intensité sont relativement précis et correspondent bien aux rapports que l'on peut attendre (Tableau 6). L'incertitude de la pente est calculée en comparant la régression avec une ligne entre les deux points aux extrêmes.

Tableau 6 : Estimation de la différence de résultats entre la matière première et les éprouvettes en utilisant le protocole du rapport élémentaire.

Matière colorante	Romanéchite33971	Psilomélane46	Hollandite11	Mixture
(A) Rapport des intensités I_{Ba}/I_{Mn} de la matière colorante brute	0,21 ±0,03	0,126 ± 0,03	0,006 ±0,001	0,074±0,007
(B) Pente expérimentale des intensités I_{Ba}/I_{Mn} déterminées par régression linéaire	0,1905 ±0,0006	0,1294 ±0,0003	0,0068 ±0,0003	0,069 ±0,00005
Coefficient de corrélation r	0,9997 (N=5)	1,0000 (N=4)	0,9947 (N=4)	0,9990 (N=4)
Différence entre (A) et (B)	11%	2%	14%	7%

Les différences entre les rapports calculés via le protocole et ceux mesurés sur la matière colorante brute peuvent tout d'abord être expliquées par le fait que les références géologiques utilisées ne sont pas des phases d'oxydes de Mn purs et peuvent être naturellement hétérogènes. En effet, si une partie du matériau est constituée d'une faible quantité d'un autre oxyde de Mn, alors le rapport I_{Ba}/I_{Mn} sera affecté, ce qui conduit à un décalage de la fonction $I_{Ba}=f(I_{Mn})$. Cela correspond à un excès ou un manque de Ba dans la matière colorante globale dû à la présence d'autres phases.

II. Protocole Standard Interne

a) [Présentation du protocole](#)

L'objectif de ce second protocole est d'estimer les intensités de plusieurs éléments de la matière colorante sans l'influence du substrat. Il repose sur l'hypothèse qu'une seule matière colorante est utilisée à l'échelle d'une entité graphique, de sorte que nous pouvons extraire une « signature » chimique de l'ensemble des mesures des intensités élémentaires de chaque figure, ce qui nous permet de comparer ces « signatures » entre elles. Ici, les « signatures » sont un ensemble de marqueurs élémentaires et non une signature au sens strict, qui correspond à une morphologie ainsi qu'une distribution et une variabilité spécifiques de la composition chimique et minérale propre à une roche qui permet de l'identifier parmi toutes les autres. Il est également important de noter que les « signatures » obtenues ne sont pas des compositions mais seulement des valeurs représentatives des intensités des pics de XRF. De plus, des effets physiques tels que la fluorescence secondaire et les effets de matrice ont lieu à des degrés différents pour chaque point d'analyse

et ne sont pas totalement corrigés pendant le processus, en raison de la nature en deux couches variable des systèmes analysés. Il ne semble donc pas possible de quantifier avec précision la « signature » chimique pour déterminer une composition chimique réelle.

Pour commencer, des spectres ont été collectés sur les éprouvettes en laboratoire, puis *in-situ* sur les tracés des représentations pariétales mais aussi sur des zones voisines non peintes de la paroi. Dans les deux cas, tous les spectres du substrat sont additionnés en un spectre somme. La même opération est appliquée aux spectres obtenus par l'analyse de la matière colorante de la figure ou de l'éprouvette. Les spectres somme de la matière colorante et du substrat sont fités pour obtenir les intensités des pics de XRF pour chaque élément. Dans les spectres de somme, les variations des intensités élémentaires dues à la variation de la composition aux points analysés sont donc moyennées sur tous les points acquis. De plus, une partie du signal des spectres somme correspond à celui de la paroi ou du substrat sous-jacent, qui va également être moyennée au cours de l'opération. Ainsi, les intensités du Ca, pris comme standard interne, sont utilisées pour calculer un coefficient S représentant la partie du signal due au substrat :

$$S = \frac{Ca_{\text{Somme}}}{Ca_{\text{Substrat}}} \quad (9)$$

Avec Ca_{Somme} l'intensité du Ca dans le spectre de somme de la matière colorante et Ca_{Substrat} l'intensité du Ca dans le spectre de somme du substrat.

Le spectre somme final est obtenu en soustrayant le spectre somme de la matière colorante par celui du substrat multiplié par le facteur S. Ainsi, seuls l'intensité des éléments de la matière colorante sont supposés rester dans le spectre résultant. Cependant, une source majeure d'erreur produit un manque de précision. Les spectres de somme correspondent à des intensités moyennes représentant des matériaux hétérogènes, donc selon le nombre de spectres bruts utilisés, le spectre de somme peut être différent. Avec un grand nombre de spectres bruts, la déviation statistique due à la variation de la composition peut sans doute être réduite. Il en va différemment des effets physiques qui influencent l'intensité de chaque élément dans les spectres bruts. Ces effets dépendent de facteurs spécifiques à chaque spectre (composition, géométrie, épaisseur de la matière colorante) et si ces paramètres ne sont pas connus, les effets physiques ne peuvent être corrigés avant le calcul des spectres somme, qui vont donc porter une erreur. En pratique, ce protocole doit être appliqué à chaque figure pour obtenir leur « signature » chimique et les comparer entre elles. Enfin, ces « signatures » chimiques sont normalisées par leur quantité de Mn pour être comparables entre différentes figures.

b) Application du protocole aux éprouvettes

Les intensités élémentaires obtenues sur les éprouvettes analysées présentent une large gamme de précision (Tableau 7, Figure 22). L'intensité du Mn est toujours bien estimée par ce protocole. La précision de ce protocole pour les autres éléments, y compris Ba, peut être très variable, mais aucune tendance systématique claire entre les différents éléments ne peut être observée. Les éléments légers (Si, P, S) ont une erreur de plusieurs ordres de grandeur. Cela pourrait être dû à leur grande sensibilité aux effets physiques ou au fait qu'ils peuvent être liés au Ca ou du moins être caractéristiques du substrat, comme le Si, qui est y présent en quantités importantes et variables. Ce protocole n'étant pas satisfaisant, il n'a pas été envisagé pour l'étude de la matière colorante noire à base d'oxyde de Mn de la grotte de Font-de-Gaume.

Tableau 7 : Estimation de la différence d'intensité entre les matières premières et les éprouvettes du protocole de l'étalon interne

Element	Al	Si	P	S	K	Ti	V	Mn
Hollan11		50%	927%	298%	72%	46%	79%	74%
Psilo46		41%	574%	439%	505%	36%	50%	61%
Roma33971		45%	303%	427%	90%	13%	100%	4%
Element	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Ba
Hollan11	12%	26%	5%	22%	33%	14%	94%	84%
Psilo46	8%	1%	102%	11%		61%	24%	5%
Roma33971	45%	14%	72%	27%	53%	41%	55%	19%

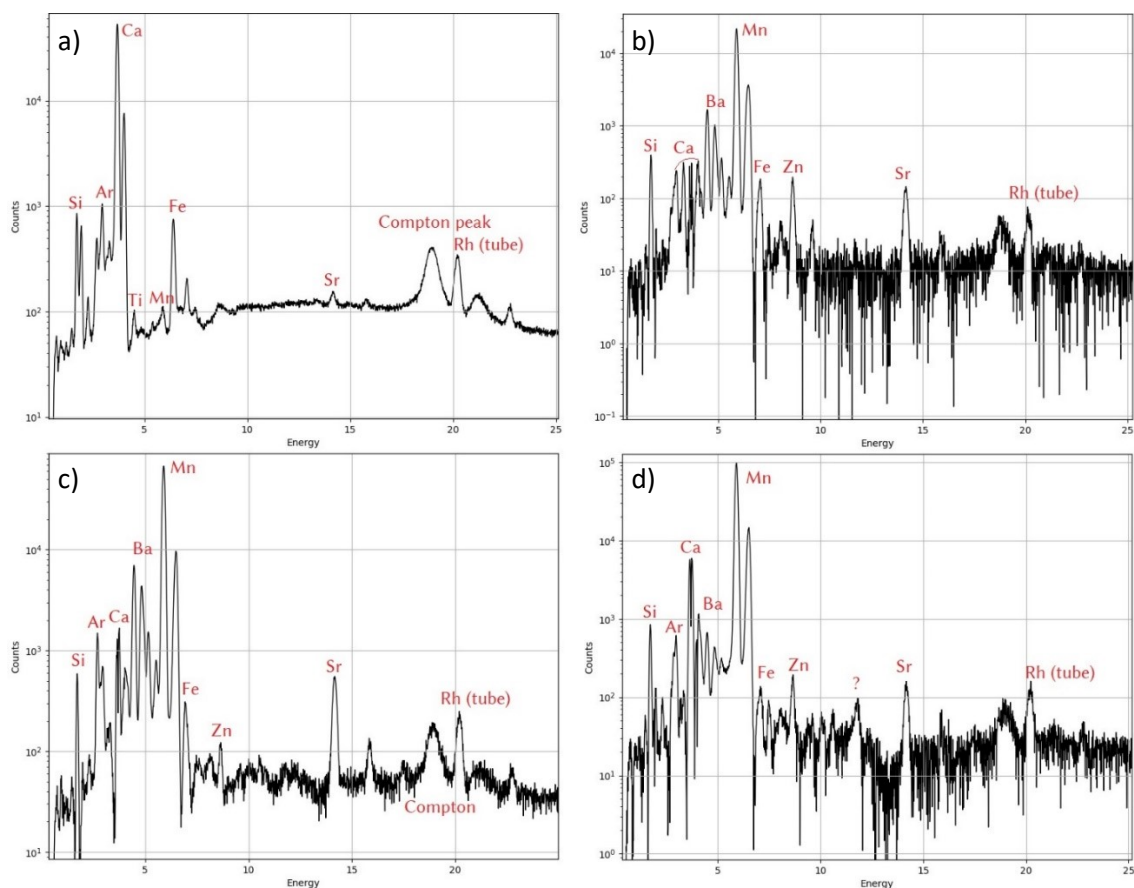


Figure 22 : Spectre XRF de (a) le substrat et spectres XRF traités avec le protocole Standard Interne des éprouvettes réalisée avec (b) psilomélane, (c) romanéchine, (d) hollandite.

Chapitre 7 : Le protocole dit de « préconcentration » pour traiter les données des peintures rouges

I. Présentation générale

Afin de répondre aux difficultés citées précédemment concernant l'analyse des figures rouges, ce nouveau protocole a été établi. Son application ne se limite pas aux rouges. Malgré le fait que le cœur du protocole soit déjà fonctionnel, ce travail de recherche n'est pour l'heure pas complet. En effet, le support théorique du protocole pourrait être renforcé, notamment en faisant le lien avec les modèles physiques décrivant l'analyse de la matière par fluorescence des rayons X.

Dans ce chapitre, les conditions de son application vont d'abord être explicitées, avant de décrire le raisonnement employé pour le mettre au point. Ensuite, les différentes étapes du protocole seront détaillées, cette partie intéressera donc les chercheurs et chercheuses souhaitant l'utiliser. Au sein d'une partie plus théorique, certaines de ses propriétés seront discutées, et en particulier le lien entre les données d'entrée et de sortie. Pour finir, deux parties présenteront des cas d'application concrètes du protocole afin d'évaluer son efficacité, puis une partie de discussion s'interrogera sur les sources d'erreurs et d'incertitudes. La partie bilan sera l'occasion d'un résumé des points importants du chapitre, et plusieurs pistes d'amélioration seront proposées.

a) Objectif

Le but de ce protocole est de déterminer une composition chimique élémentaire par l'analyse par pXRF des matières colorantes minérales lorsqu'elles sont appliquées sur un substrat, également minéral, et que les conditions d'analyses et le système considéré s'éloignent de l'idéalité. La « composition » recherchée correspond en réalité aux rapports d'intensité des pics de fluorescence obtenus sur une matière colorante seule. Ces données pourront ensuite être utilisées telles quelles ou être traitées pour calculer une composition réelle, mais cela sort du contexte de ce protocole.

b) Hypothèses de travail

Ce protocole s'applique aux cas où le système est constitué d'un revêtement de matière colorante sur un substrat considéré infini devant l'épaisseur de la matière colorante. Il nécessite plusieurs points d'analyses du même système (ici, la même figure ou entité graphique) avec des quantités de matière colorante variables. Il s'applique plus particulièrement aux cas non-idéaux décrits à la suite, qui ne permettent pas d'utiliser telles quelles les intensités obtenues par les spectres expérimentaux.

A l'échelle du volume d'analyse de l'appareil de pXRF utilisé, le substrat est inhomogène chimiquement et comporte des éléments chimiques présents également dans la matière colorante. La géométrie du système est complexe car le substrat n'est pas plan et présente de la porosité, tandis que la matière colorante est répartie en quantité et épaisseur variable à l'échelle du volume d'analyse. Plus particulièrement, cette matière colorante peut se présenter sous forme de poudre micro- voir nanométrique et être répartie très inégalement sur le substrat à l'échelle du volume d'analyse. On part néanmoins de l'hypothèse qu'elle est relativement homogène, ce qui est le cas lorsqu'il s'agit d'une poudre suffisamment fine et mélangée avant l'application. Ainsi on considère que ce protocole peut s'appliquer à l'analyse des peintures pariétales des grottes préhistoriques, dès lors que la matière colorante de même type est analysée dans le jeu de points.

II. Démarche adoptée pour mettre au point ce protocole

a) Physique des rayons X et obtention des intensités

Ce protocole se base sur l'utilisation de plusieurs points d'analyse contenant une quantité variable de matière colorante pour étudier l'effet de cette variation sur l'évolution de l'intensité des pics de FX. Il s'appuie sur le fait que la part du signal issu du substrat va diminuer au profit de celui de la couche lorsque l'épaisseur de cette dernière augmente. En effet, la transmission des rayons X sortant d'une couche d'épaisseur x est donnée par la relation suivante :

$$T = \exp(-\mu\rho x) \quad (10)$$

Avec T la transmission, μ le coefficient d'atténuation massique et ρ la densité.

Ainsi, lorsque l'épaisseur x augmente, le rayonnement d'excitation reçu par le substrat diminue, et simultanément la part de la couche de matière colorante qui reçoit ce rayonnement augmente. De ce fait, au-delà d'une épaisseur critique, on peut faire l'approximation que seule la matière colorante est excitée par la source, et par conséquent seul le signal de la matière colorante est enregistré par l'appareil. Ce comportement a déjà été étudié et est bien connu (voir par exemple Beckhoff et al. 2006a). Le fait que la valeur de cette épaisseur critique diffère selon les éléments n'a pas d'importance dans notre cas.

Il suffit donc de classer les points d'analyse dans l'ordre croissant de quantité de matière colorante pour observer un comportement des intensités qui tends à favoriser le signal issu de la matière colorante. En modélisant l'évolution de l'intensité des pics de XRF pour chaque élément avec une fonction adéquate, nous observons une convergence de l'intensité en l'infini. Ainsi, en étudiant la limite en l'infini de ces fonctions, il est possible de déduire l'intensité de chaque élément dans la matière colorante seule, ce qui est recherché. En utilisant des expériences simulées, nous avons ainsi pu déterminer une fonction Intensité () décrivant correctement le comportement de l'intensité des éléments de la matière colorante en fonction de l'épaisseur :

$$y = \text{Offset} + a \times \text{erf}(b \times x + c) \quad (11)$$

Avec Offset, a , b et c des paramètres variables et $\text{erf}(X)$ la fonction d'erreur.

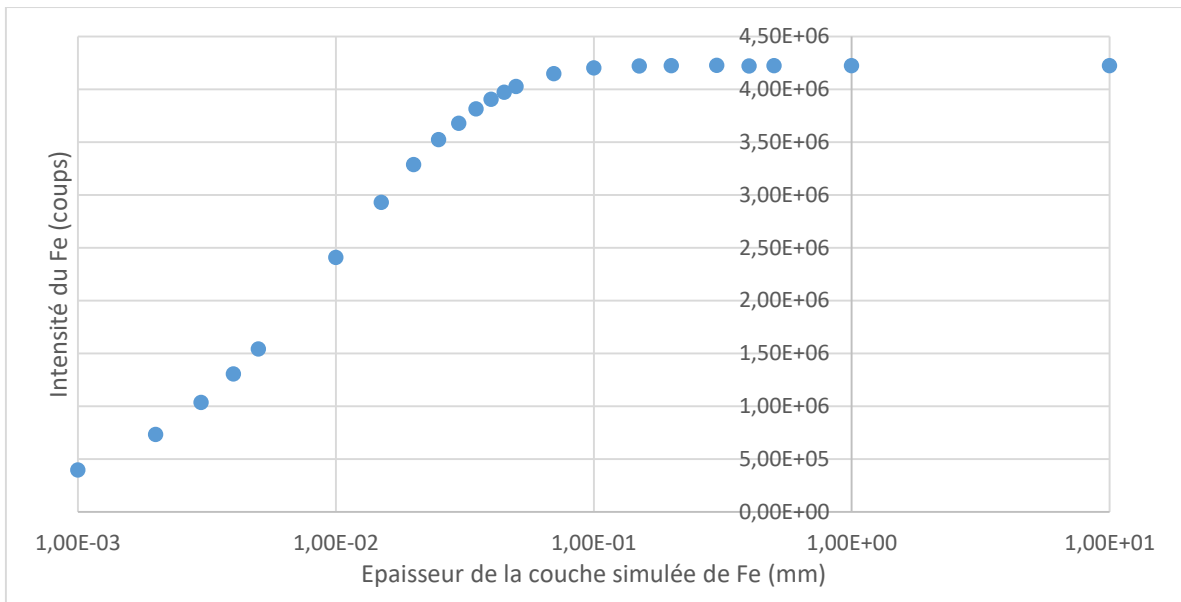


Figure 23 : Courbe d'intensité du Fe dans les spectres FX simulés d'une éprouvette : substrat calcaire recouvert par une couche de matière colorante ferrugineuse. Evolution de l'intensité du Fe en fonction de l'épaisseur de la couche de matière colorante.

b) Contraintes réelles du système

Il est toutefois impossible de procéder directement en déterminant les paramètres des fonctions Intensité. En effet, à l'échelle du volume analysé, le système ne présente pas de couche d'épaisseur constante, mais plutôt une quantité de matière colorante. Cela implique donc qu'il est impossible d'utiliser l'épaisseur comme variable des fonctions Intensités servant à modéliser l'évolution de l'intensité des pics des différents éléments dans les spectres. De plus, il devient également impossible de classer les spectres selon l'épaisseur de matière colorante du point d'analyse. C'est pourquoi, il est nécessaire de trouver une autre grandeur que l'épaisseur pour ces deux opérations.

La quantité de matière colorante semble être une bonne alternative. Bien entendu, elle ne peut être déterminée directement, en revanche on peut calculer une grandeur arbitraire τ , fonction de la quantité de matière colorante pour chaque spectre. Pour cela, nous pouvons mettre à profit les informations disponibles directement dans les spectres expérimentaux, à savoir les intensités élémentaires liées à la matière colorante. C'est possible dans le cas où la matière colorante est composée majoritairement par un élément différent de celui qui compose majoritairement le substrat¹. Cette grandeur τ sera donc un rapport entre l'intensité de l'élément majoritaire du substrat et celle de l'élément majoritaire de la matière colorante. A des fins de lisibilité, ce rapport est passé en échelle logarithmique, et la grandeur τ est définie comme suit :

$$\tau = \ln \left(1 + \frac{P}{S} \right) \quad (12)$$

Avec P l'intensité de l'élément majoritaire du pigment et S celle de l'élément majoritaire du substrat.

¹ C'est bien le cas lorsqu'on s'intéresse à des parois ornées par des peintures à base d'oxydes de Fe ou de Mn dans des grottes karstiques, dont le composant principal du support est la calcite

L'utilisation de cet indicateur τ va permettre le classement des spectres, toutefois il faut procéder à un changement de variable pour utiliser la fonction Intensité. L'utilisation des expériences simulées a permis de relier τ et l'épaisseur. Il semble que ce comportement soit également décrit par une fonction utilisant la fonction d'erreur, comme le montre la .

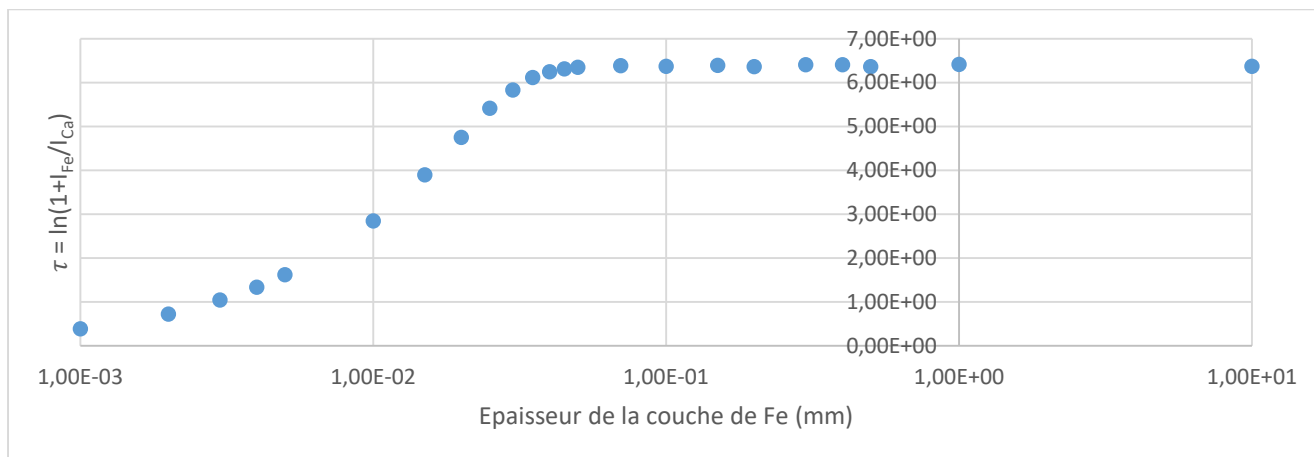


Figure 24 : Evolution du coefficient $\tau = \ln(1 + I_{Fe}/I_{Ca})$ en fonction de l'épaisseur de la couche de matière colorante

Néanmoins, la fonction reliant l'épaisseur à τ pour une matière colorante n'est pas accessible en pratique, car il faudrait connaître l'épaisseur des points d'analyse. Ainsi, il n'est donc pas possible de procéder au changement de variable dans la fonction Intensité.

De surcroit, comme on peut le voir sur la , l'épaisseur de matière colorante nécessaire à atteindre le plateau supérieur de la courbe est importante (presque une centaine de micromètres). Cela est une contrainte expérimentale forte. De même, le grand nombre de paramètres de la fonction Intensité complique sa modélisation.

c) Utilisation d'une autre fonction pour décrire l'évolution des intensités

Comme la fonction Intensité n'est pas utilisable en l'état, une autre stratégie est adoptée. À la place, une étape importante de modification des données brutes est proposée. Il s'agit de la clé du nouveau protocole établi : l'étape de la pré-concentration. De nouveaux spectres de XRF sont créés à partir des spectres expérimentaux. Ces derniers sont en fait cumulés et pondérés de manière à augmenter artificiellement la part du signal due à la matière colorante. Cela est intéressant d'un point de vue expérimental car cela permet de réduire le nombre de points d'analyses nécessaires. Le détail de cette transformation est donné plus tard (pages 102 et 106-109).

Ce faisant, les intensités des pics évoluent différemment. En prenant pour variable la grandeur τ cumulée également, il est possible de modéliser l'évolution des intensités par une nouvelle fonction plus simple, de type « Bullet Nose » () :

$$y = \frac{a \times x}{\sqrt{x^2 + b^2}} + Offset \quad (13) \quad \text{Avec trois variables } a, b \text{ et } Offset.$$

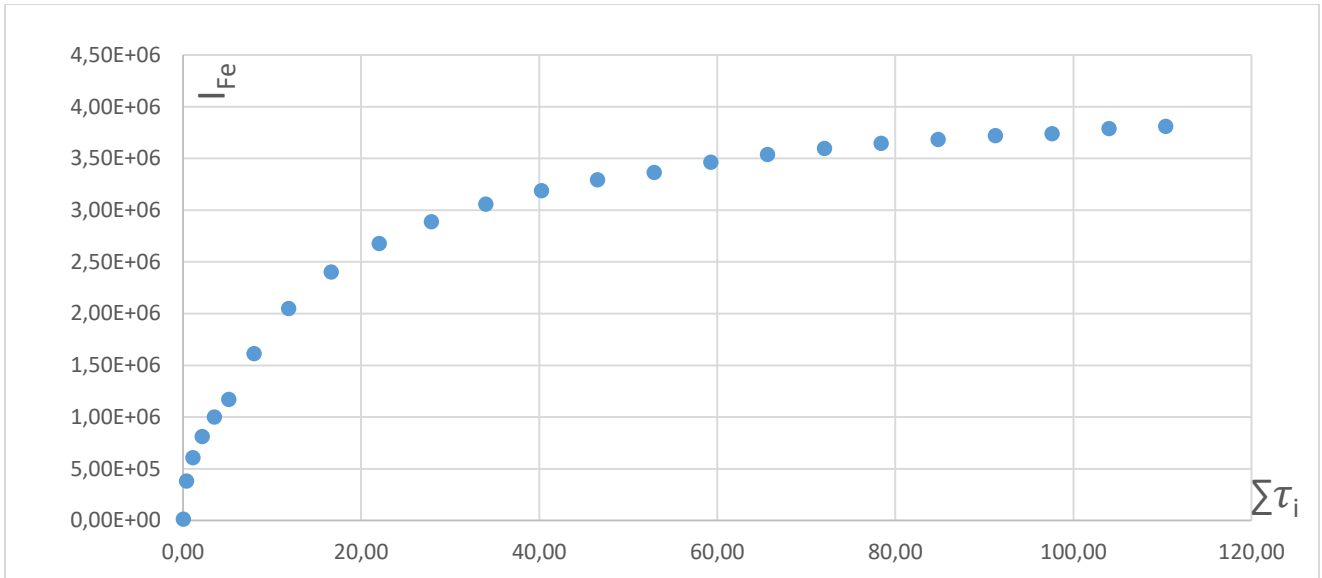


Figure 25 : Courbe d'évolution de l'intensité du fer après préconcentration en fonction du coefficient z

Cette fonction est indépendante de l'épaisseur et peut s'obtenir en disposant uniquement des spectres expérimentaux. Elle est monotone, quel que soit le signe de a , qui détermine si elle croît ou décroît. De plus elle converge à l'infini, et sa limite est $a+c$. Ce comportement se rapproche de celui de la fonction Intensité, et permet comme avant de déterminer l'intensité des pics de XRF des différents éléments dans la matière colorante seule. Il est appréciable de constater qu'elle nécessite une variable de moins pour être décrite.

Cependant, du fait de l'étape de pré-concentration, les valeurs d'intensité ainsi obtenues ne correspondent pas à la valeur réelle. Cela ne pose pas de problème car il a été mis en évidence expérimentalement que les rapports d'intensités sont conservés. En effet, en normalisant à 100% les intensités de chaque élément par la somme des intensités obtenues pour tous les éléments, on obtient des proportions identiques à celles de la matière colorante seule. Cette correspondance est démontrée plus loin (page 106).

III. Enoncé du protocole

Dans cette section, nous décrivons les étapes pratiques du protocole de « préconcentration » afin de permettre à un autre expérimentateur de le mettre en œuvre. La Figure 26 résume son déroulement : il consiste en l'acquisition des données brutes, leur transformation par préconcentration, puis leur dépouillement et leur modélisation par une fonction dont on étudie la limite en l'infini pour arriver au résultat

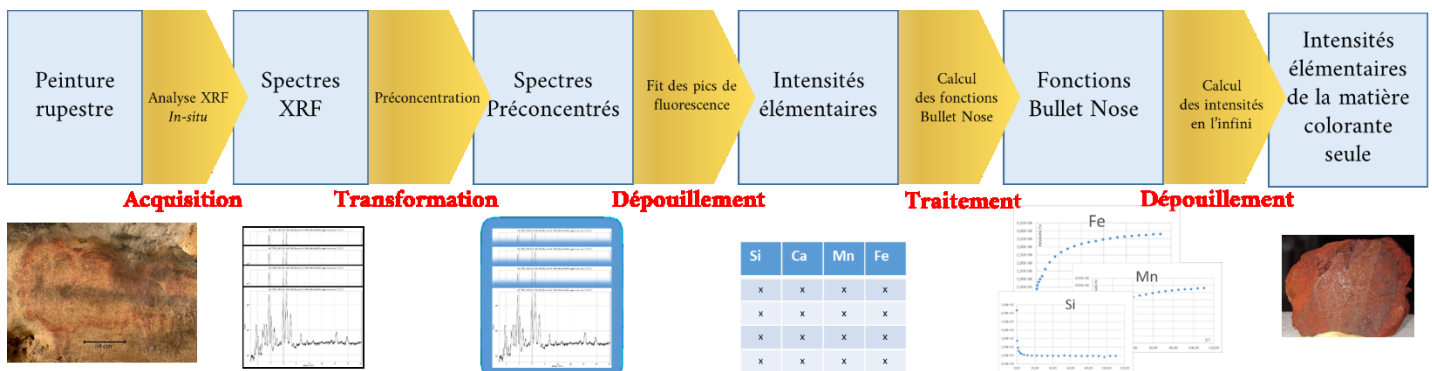


Figure 26 : Schéma du déroulement du protocole de « préconcentration »

a) Acquisition

L'acquisition des données se fait directement *in-situ* au moyen d'un spectromètre de XRF portable sans contact. Les conditions optimum propres à chaque appareil doivent être déterminées au préalable et conservées tout le long de la séquence d'analyse. Les appareils les plus sensibles sont à privilégier. Un maximum de spectres doit être acquis sur une même figure monochrome, ou si elle est polychrome sur des zones « peintes » d'une seule matière colorante. Une figure polychrome dont le mélange a été homogénéisé avant d'être appliqué peut aussi potentiellement rentrer dans les cas où le protocole est applicable. Les points d'analyse doivent être effectués sur une gamme d'épaisseur la plus large possible. A l'issue de cette étape, un jeu de spectres de XRF est obtenu.

b) Etape de pré-concentration

Lors de cette étape, de nouveaux spectres de XRF sont créés, ils seront nommés spectres préconcentrés. L'étape de préconcentration est décrite dans la Figure 27.

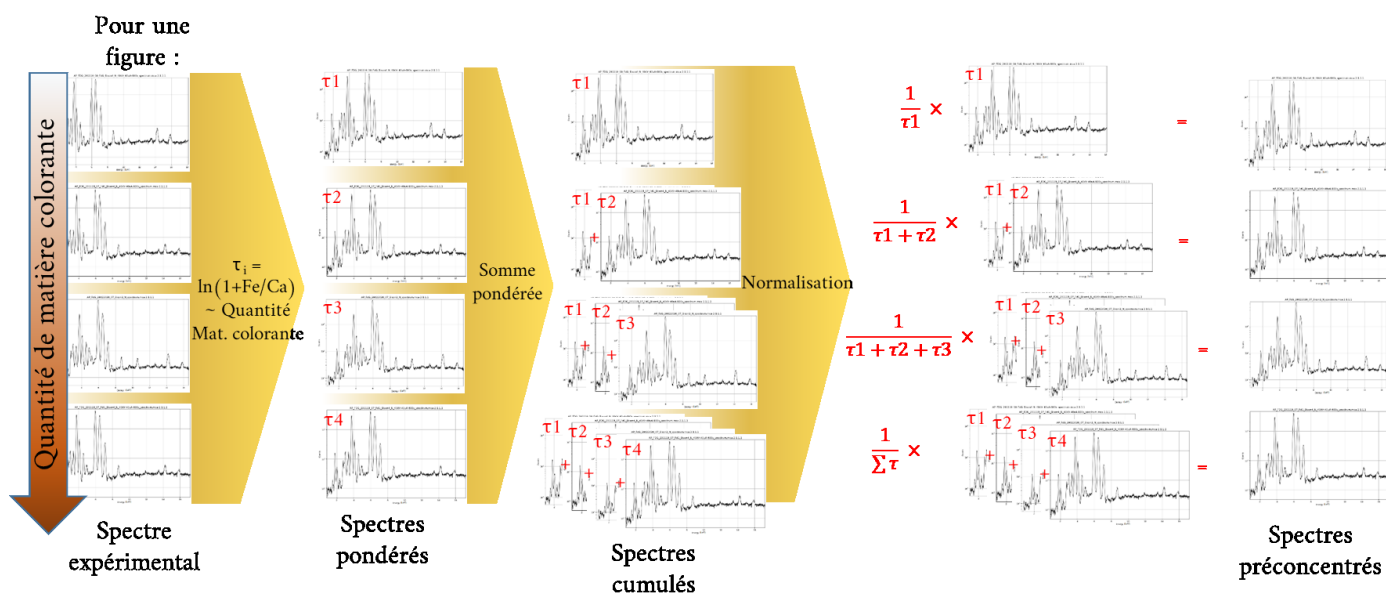


Figure 27 : Schéma de l'étape de transformation des spectres FX du protocole de « préconcentration »

En premier lieu, des coefficients τ sont calculés. Ils sont un indicateur de la quantité de matière colorante présente sur la paroi propre à chaque spectre. Pour les obtenir, il faut commencer par dépouiller les spectres expérimentaux pour obtenir les intensités des pics de fluorescence de chaque élément. Cette opération est décrite à l'étape « dépouillement ». Cela permet d'abord de déterminer l'élément majoritaire de la matière colorante et celui du substrat, ces derniers correspondant souvent au pic le plus intense, respectivement dans le spectre contenant le plus de matière colorante et celui en contenant le moins. Le coefficient τ peut alors être calculé pour chaque spectre par la formule (12)

Le coefficient τ est alors utilisé pour classer les spectres par ordre de quantité de matière colorante croissante, sachant que τ augmente conjointement à la quantité de matière colorante.

Ensuite, les spectres expérimentaux vont être transformés pour obtenir des spectres préconcentrés. Les spectres expérimentaux sont multipliés par leur coefficient τ correspondant. Puis, l'opération suivante est répétée n fois, autant de qu'il y a de points d'analyse : les n spectres pondérés sont additionnés dans l'ordre de leur coefficient τ croissant, en conservant les $(n-1)$ intermédiaires. L'expérimentateur commence par un seul spectre puis ajoute un spectre à chaque itération, en conservant les spectres cumulés intermédiaires. On obtient ainsi autant de spectres cumulés que de spectres de départ. Enfin, la préconcentration est achevée en normalisant les spectres cumulés pour que leur intensité soient comparables. Chaque spectre est donc normalisé par la somme des coefficients τ utilisés à l'itération concernée. L'ordre des spectres préconcentrés est à conserver pour les étapes suivantes.

Finalement, on observe que chaque spectre préconcentré contient l'historique des spectres préconcentrés précédents, mais avec un nouveau spectre issu d'un point d'analyse contenant plus de matière colorante que les précédents, et pondéré plus fortement. Cette transformation a donc pour effet de moyenniser les variations de composition de la matière colorante (et du substrat) et de favoriser le signal de la matière colorante.

c) Dépouillement

Cette étape permet d'obtenir l'intensité des pics XRF de chaque élément dans chaque spectre considéré. Pour cela, l'utilisation du logiciel PyMca est conseillée. Ce dernier permet de faire coïncider l'aire des pics expérimentaux avec l'aire de pics gaussiens calculés en plus d'une ligne de base (voir chapitre méthodes). Traiter chaque spectre avec ce logiciel permet d'obtenir les intensités élémentaires même lorsque les pics de différents éléments sont superposés.

d) Modélisation des courbes *Bullet Nose*

Cette dernière étape permet d'obtenir les rapports d'intensité de la matière colorante seule à partir du jeu d'intensités extrait des spectres préconcentrés.

Pour chaque élément, nous allons estimer une courbe de type *Bullet Nose* qui représente la variation de l'intensité du pic de XRF de l'élément considéré dans les spectres préconcentrés, en fonction de la somme des coefficients τ utilisés pour normaliser ces mêmes spectres. Ainsi, un tableau de données est réalisé avec en entrée pour chaque spectre, l'intensité des pics XRF de chaque élément et la somme des coefficients τ utilisé lors de la normalisation pendant la préconcentration. Un exemple est fourni dans le .

Tableau 8 : Tableau des intensités des spectres préconcentrés réalisés à partir des spectres simulés d'hématite sur calcaire ferrugineux

Spectre	C	ΣC	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	As	Sr
S1	0,01	0,01	2,8E+02	6,3E+03	1,0E+06	7,4E+02	1,0E+03	1,5E+04	1,9E+03	6,4E+02	1,2E+05
S2	0,39	0,40	2,1E+02	2,7E+03	8,4E+05	1,8E+03	8,0E+03	3,8E+05	1,6E+03	1,2E+03	1,1E+05
S3	0,73	1,13	1,8E+02	1,9E+03	7,4E+05	2,6E+03	1,3E+04	6,1E+05	1,5E+03	1,5E+03	1,0E+05
S4	1,04	2,17	1,7E+02	1,5E+03	6,6E+05	3,4E+03	1,7E+04	8,1E+05	1,4E+03	1,9E+03	1,0E+05
S5	1,34	3,51	1,6E+02	1,3E+03	5,8E+05	4,1E+03	2,1E+04	1,0E+06	1,3E+03	2,2E+03	9,9E+04
S6	1,62	5,13	1,5E+02	1,2E+03	5,2E+05	4,7E+03	2,4E+04	1,2E+06	1,2E+03	2,5E+03	9,6E+04
S7	2,85	7,98	1,4E+02	1,1E+03	3,9E+05	6,2E+03	3,4E+04	1,6E+06	1,0E+03	3,3E+03	8,9E+04
S8	3,90	11,88	1,3E+02	1,0E+03	2,8E+05	7,6E+03	4,3E+04	2,0E+06	8,5E+02	4,2E+03	8,1E+04
S9	4,75	16,63	1,3E+02	9,9E+02	2,1E+05	8,7E+03	5,1E+04	2,4E+06	7,2E+02	4,9E+03	7,4E+04
S10	5,42	22,05	1,3E+02	9,7E+02	1,6E+05	9,4E+03	5,7E+04	2,7E+06	6,3E+02	5,6E+03	6,8E+04

Chaque jeu de point $\{\Sigma\tau ; \text{Element}\}$ va être tracé dans un logiciel tel que Fityk (voir chapitre méthodes). Ce logiciel va permettre à l'expérimentateur de calculer un ajustement de ces points par une fonction *Bullet Nose* en estimant trois paramètres (Figure 28) avec l'équation (13).

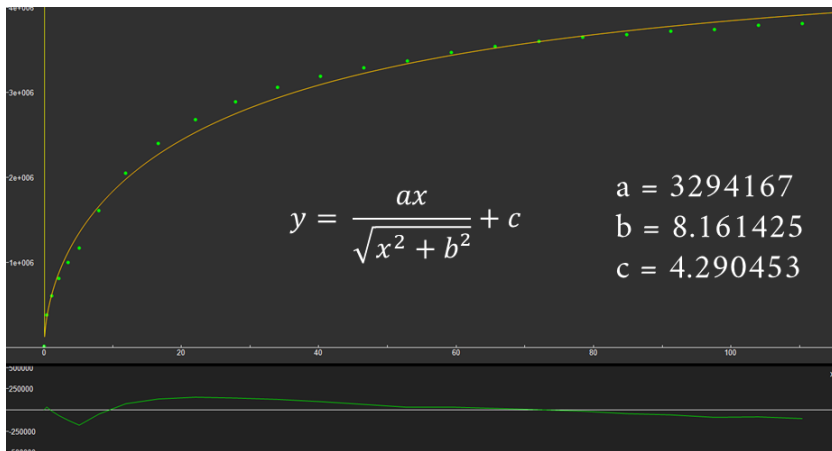


Figure 28 : Exemple d'ajustement d'une fonction *Bullet nose* avec le logiciel Fityk
En abscisse $\Sigma\tau$, et en ordonnées les intensités de l'élément considéré (ici Fe). Chaque point correspond à un spectre S_i .

En modélisant une courbe *Bullet Nose* pour chaque élément, nous avons accès aux paramètres a et *Offset* de la fonction. La limite en l'infini de cette fonction est $a + \text{Offset}$, et va être calculée pour chaque élément. Cette limite correspond à une intensité « préconcentrée » différente de l'intensité de la matière colorante seule. Toutefois ces deux intensités conservent les mêmes proportions entre les éléments. Il suffit donc de normaliser chaque intensité « préconcentrée » par la somme des intensités « préconcentrées » de tous les éléments pour obtenir les rapports d'intensité de la matière colorante pure. On peut retrouver les intensités de la matière colorante seule en appliquant un facteur d'échelle que l'on peut calculer à partir des spectres expérimentaux.

e) Vue d'ensemble du protocole

Nous allons ici résumer les étapes à suivre pour appliquer le protocole de préconcentration (Figure 29). Ce protocole utilise donc un jeu de spectres XRF en entrée. Pour chacun d'entre eux, un coefficient est calculé à partir des intensités XRF des éléments majeurs de la paroi et de la matière colorante, évaluant la proportion du signal imputable à l'une et à l'autre. Les spectres sont ensuite classés, de celui qui contient le moins de signal de la matière colorante à celui qui en contient le plus. Ils subissent alors une transformation (l'étape de préconcentration) via trois opérations : pondération par les coefficients, addition avec les spectres pondérés précédents et normalisation. Dans ces nouveaux spectres, la part du signal correspondant à la matière colorante est artificiellement augmentée. L'étape suivante consiste en le dépouillement de ces nouveaux spectres pour récupérer les intensités de chaque élément. On va alors représenter l'intensité d'un élément en fonction du coefficient de son spectre préconcentré. On procède alors à la modélisation de l'évolution de ces intensités par une fonction *Bullet Nose*. La détermination des paramètres de cette fonction donne accès à sa limite qui converge vers une valeur d'intensité reliée à la matière colorante seule. La répétition de cette étape de modélisation pour chaque élément donne accès aux intensités XRF de la matière colorante seule.

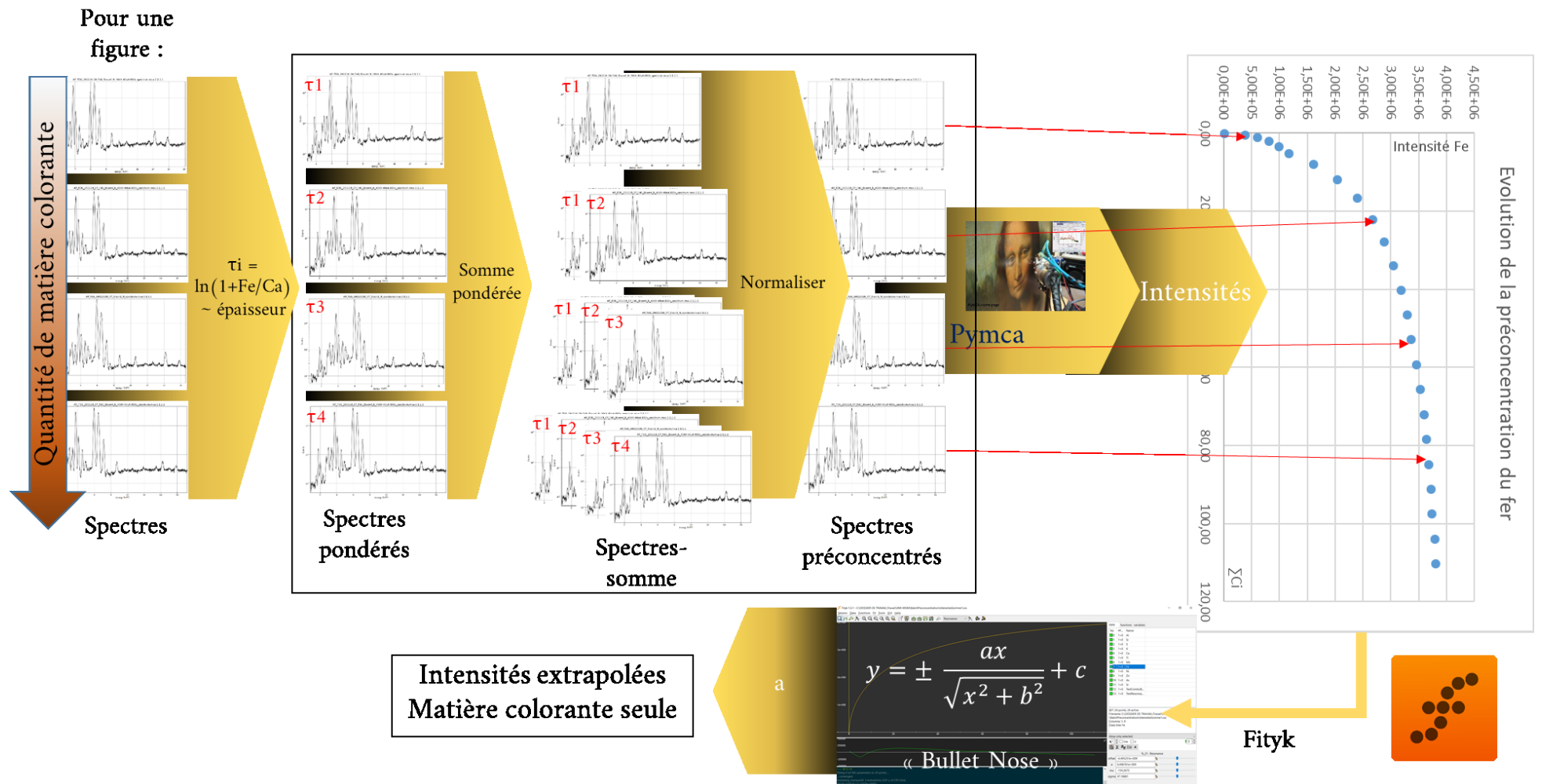


Figure 29 : Schéma bilan du protocole de préconcentration

IV. Quelques propriétés de la Préconcentration

a) Démonstration : la préconcentration conserve les proportions des intensités élémentaires

Pour démontrer que les intensités « préconcentrées » obtenues via ce protocole et les intensités réelles de la matière colorante seule partagent les mêmes proportions entre les éléments, il peut être intéressant de considérer l'étape de préconcentration en tenant compte de la nature compositionnelle de ces données. Les travaux de Aitchison (Aitchison 1994) définissent ce type de données telles que celles dont l'information importante réside dans la proportion des composantes les unes par rapport aux autres. Par exemple, les ingrédients d'une recette de gâteau sont des données compositionnelles, car ce sont les proportions qui sont importantes et non les quantités. Par ailleurs, Aitchison a étudié les propriétés de ce type de données. En particulier, multiplier l'ensemble des composantes du jeu de données par le même scalaire ne change jamais les rapports des différentes composantes, c'est-à-dire leurs proportions. Il s'agit du principe d'invariance d'échelle. En revanche, appliquer toute autre transformation à tout ou une partie des composantes modifie leurs proportions. Ce principe est appelé perturbation.

Dans notre cas, le jeu de données compositionnelles correspond à l'intensité des pics de XRF des éléments chimiques, et l'étape de pré-concentration constitue une perturbation. Or, la préconcentration correspond à trois opérations : une pondération des spectres par le coefficient τ , les sommes de spectres pondérés et la normalisation par la somme des τ pour chaque spectre cumulé. On s'aperçoit que la première et la dernière étape respectent le principe d'invariance d'échelle, car un même scalaire est appliqué à un spectre, donc à tous les pics de XRF à la fois. En revanche, additionner deux spectres différents constitue une perturbation car les proportions des intensités élémentaires sont différentes entre les deux spectres.

Néanmoins, il faut se souvenir qu'au-delà d'une certaine épaisseur critique, seule la couche de matière colorante est analysée, et que celle-ci est chimiquement homogène. Ainsi deux spectres dont l'épaisseur est supérieure à l'épaisseur critique sont théoriquement identiques. Or, additionner plusieurs spectres identiques revient à multiplier l'un de ces spectres par un scalaire, ce qui préserve le principe d'invariance d'échelle. En résumé, si on additionne deux spectres dont la quantité de matière colorante est suffisamment élevée, l'invariance d'échelle est conservée.

Les spectres pré-concentrés résultent de la somme pondérée puis normalisée des spectres expérimentaux contenant une quantité croissante de matière colorante, en augmentant le poids des spectres qui contiennent le plus de matière colorante. La fonction *Bullet Nose* décrit ainsi le comportement de l'intensité du pic de XRF d'un élément dans les spectres de pré-concentration lorsqu'on augmente la quantité de matière. De ce fait, lorsque qu'on observe la limite en l'infini de la fonction *Bullet Nose*, elle décrit l'addition de plusieurs spectres différents correspondant à des « épaisseurs » intermédiaires de matière colorante, et d'une infinité de spectres identiques, où seule la matière colorante est analysée car l'épaisseur critique est dépassée. Ainsi devient négligeable, la part de l'intensité élémentaire décrite par la fonction *Bullet Nose* issue des spectres

acquis pour une quantité intermédiaire de matière colorante, dont la somme ne respecte pas le principe d'invariance d'échelle.

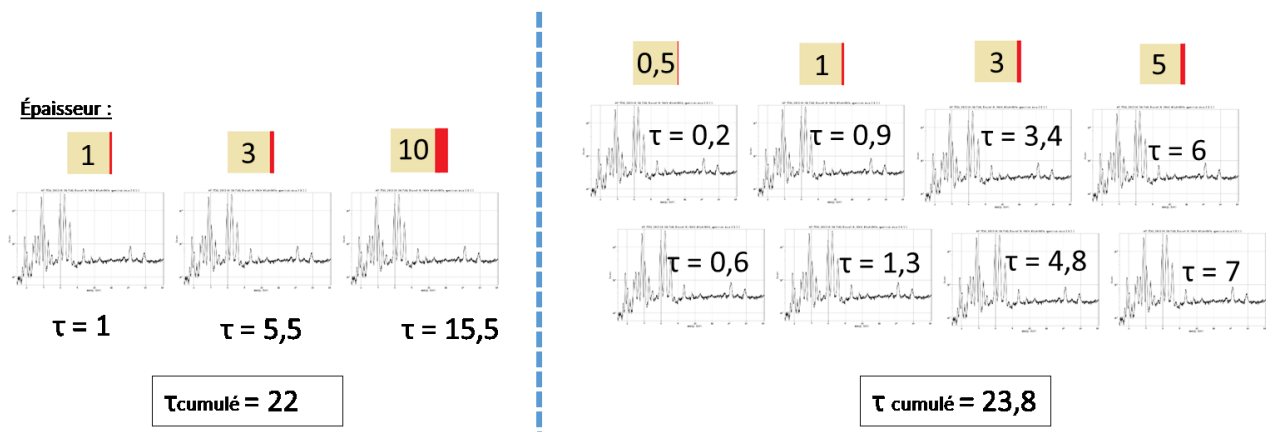
C'est pourquoi, on peut faire l'approximation que l'étape de somme pour créer les spectres pré-concentrés, décrits par la fonction Bullet Nose lorsqu'elle converge, respecte l'invariance d'échelle. De ce fait, en considérant uniquement les intensités élémentaires obtenues via la limite en l'infini de la fonction Bullet Nose, les proportions entre les différents éléments sont respectées lors de l'étape de pré-concentration. Cela explique donc que les intensités élémentaires obtenues via la fonction Bullet Nose ont les mêmes proportions que celles obtenues via la fonction Intensité.

b) Une réflexion sur l'échelle

Il convient de pointer un autre aspect particulièrement déterminant pour bien comprendre les conditions d'application de ce protocole et bien l'appliquer. Il s'agit de la signification de l'échelle constituée par le coefficient $\tau = \ln(1+P/S)$. Partons de la constatation que les coefficients τ augmentent avec l'épaisseur de matière colorante analysée. Toutefois, ils ne constituent pas une réelle mesure de cette épaisseur et sont pas fonction d'autres paramètres en plus de l'épaisseur. En revanche ils permettent d'en faire une approximation acceptable au regard de nos objectifs.

D'autre part, les coefficients de deux systèmes ou séries d'analyses différents ne sont donc pas comparables entre eux. Cela a plusieurs causes, la première étant la composition de la matière colorante et du substrat qui va nécessairement influencer les coefficients τ , et la seconde étant la nature même de ces coefficients.

En effet, en prenant deux systèmes constitués des mêmes matériaux, les coefficients τ ne seront toujours pas comparables. Cela vient du fait qu'ils doivent être cumulés pour suivre la somme cumulée des spectres préconcentrés. Or dans ce cas de figure, cumuler un grand nombre de points correspondant à de faibles quantités de matière colorante pourra donner le même résultat que cumuler un petit nombre de points correspondant à de grandes quantités de matière colorante ().



=> τ cumulé équivalents mais correspondent à des épaisseurs totalement différentes, seul le nombre de points change

Figure 30 : Schéma d'une expérience théorique comparant le résultat de l'application du protocole de préconcentration selon le nombre de points

On a donc montré que le coefficient τ est fonction d'au moins deux variables : la quantité de matière colorante et le nombre de points d'analyses considérés. Ainsi comparer des valeurs de τ ou d'intensités obtenues via ce protocole n'a pas de sens, seules les proportions des intensités sont pertinentes à discuter. D'ailleurs, comme les spectres contiennent tous les éléments observables, les variations de cette échelle sont appliquées à tous les éléments pour un même système et elles n'influencent donc pas les proportions d'intensité entre les éléments. Ainsi, le fait que l'échelle définie par les coefficients τ soit valable uniquement pour une série de données ne pose pas de problème sur le plan du résultat final car c'est la valeur du plateau de la courbe Bullet Nose qui est recherchée, et non la valeur de τ correspondant à la profondeur limite pour l'élément principal de la matière colorante. Par ailleurs il devient possible d'estimer cette épaisseur limite dès lors que l'on connaît la composition de la matière colorante.

Pour finir, pour chaque spectre préconcentré il serait possible de calculer un indicateur $\xi = n/C_{\text{cumulé}}$, avec n le nombre de spectres utilisés à l'étape en question et $\tau_{\text{cumulé}}$ la valeur du τ du spectre préconcentré. Cela pourrait permettre de s'assurer de la régularité de l'échelle employée d'une part, pour optimiser la forme de la courbe. D'autre part il serait possible de vérifier que le nombre de points est suffisant en établissant des critères empiriques à partir de nombreuses expériences sur éprouvettes. Par manque de temps cette proposition s'inscrit dans les perspectives de développement du protocole.

V. Validation expérimentale

a) Obtention de spectres expérimentaux

Afin de valider ce protocole, plusieurs méthodes ont été appliquées pour récolter des spectres expérimentaux de différents systèmes. Ces méthodes sont introduites dans le chapitre Méthode (page 65). Dans un premier temps des simulations Monte-Carlo ont été réalisées afin d'obtenir des spectres expérimentaux correspondant à des systèmes idéaux avec des épaisseurs contrôlées et d'en étudier les liens entre les différents paramètres. Cette approche permet de surcroît de simuler n'importe quel type de matériaux, toutefois elle ne reproduit pas les hétérogénéités chimiques du substrat et la réalité géométrique des analyses réalisées *in-situ*. Dans un second temps, des spectres ont été acquis sur des éprouvettes par des analyses réalisées avec l'Elio.

b) Systèmes analysés

Les simulations Monte-Carlo ont permis de tester le protocole pour deux matières colorantes différentes, sur deux substrats différents. La première matière colorante considérée se rapproche de l'une de celles utilisées pour réaliser les éprouvettes, un calcaire ferruginisé à entroques, provenant de Thoste en Côte-d'Or et qui ont été utilisé comme matière colorante par les occupants de la grotte d'Arcy-sur-Cure au Châtelperronien. L'autre matière colorante est une bauxite, dont la composition est proche de celle du standard chimique utilisé par la communauté. L'intérêt est aussi que la première contient quasi exclusivement de l'hématite avec quelques traces, tandis que la seconde contient aussi du Fe (sous forme d'oxydes) mais en moindre quantité que de l'alumine. Le premier substrat simulé est un calcaire dont la composition élémentaire se rapproche de celui de la grotte, un bloc de calcaire du coniacien provenant d'une carrière locale. Le second substrat est un granite dont la composition est calquée sur celle des granites analysés en Namibie par Mauran (Guilhem Mauran et al. 2019). Le granite est une roche majoritairement constituée de quartz et de feldspaths, ainsi qu'une petite mais non négligeable portion de Fe dont une partie sous forme d'oxydes. On peut voir que les matériaux simulés peuvent reproduire des combinaisons proches du réel, mais aussi des combinaisons *à priori* peu prometteuses si l'on se réfère à d'autres études de XRF *in-situ*. La composition des matériaux simulés est donnée dans le et le . La composition des matériaux utilisés pour les éprouvettes est donnée dans le .

Tableau 9 : Pourcentage d'éléments majeurs et mineurs des matériaux utilisés dans les simulations Monte-Carlo

	Matériau	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Zr
Matière colorante	Calcaire Ferruginisé	31	x	0.3	3	x	x	x	1	64	x	x
	Bauxite (BXN)	43	x	33	4	x	x	1.5	x	18	x	x
Substrat	Calcaire Coniacien	35	x	0.5	12	x	52	x	x	0.3	0.5	x
	Granite (KgEGg)	48	4.5	8	32	4	0.5	x	x	1.5	x	0.5

Tableau 10 : Concentration (ppm) d'éléments traces des matériaux utilisés dans les simulations Monte-Carlo

	Matériau	Na	Mg	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	As
Matière colorante	Calcaire Ferrugineux	x	x	x	260	844	1837	1198	x	x	599	55	1366
	Bauxite (BXN)	338	756	647	x	474	1385	x	442	x	x	x	x
Substrat	Calcaire Coniacien	x	x	x	423	1150	x	219	199	x	384	159	x
	Granite (KgEGg)	x	x	1722	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Pour les éprouvettes, deux matières colorantes à base d'hématite ont été utilisées, et un seul substrat employé. La première matière colorante est un calcaire à entroques ferruginisé, contenant une majorité d'hématite, le second une ocre de la Puysaie (d'une carrière de Saint-Amand-en-Puisaye). Le substrat employé est un calcaire du coniacien prélevé à proximité de la grotte. Les compositions chimiques élémentaires obtenues par PIXE sont listées dans le suivant. Elles ont été obtenues respectivement via une analyse PIXE pour le calcaire du coniacien et le calcaire à entroques ferruginisé, et une analyse en XRF portable avec un traitement sous PyMca pour l'ocre de Puysaie.

Tableau 11 : Composition élémentaire des différents matériaux utilisés pour les éprouvettes. Données en concentration massique d'oxydes pour les éléments majeurs et en ppm pour les éléments en traces (en italique).

Matière colorante	Calcaire ferruginisé à entroques											PIXE	
	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	Cl	K2O	CaO	TiO2	Fe2O3		
	0,24	0,22	0,62	5,80	0,03	0,06	0,31	0,10	0,25	0,01	90,19		
	<i>V</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i>	<i>Mo</i>	<i>Ba</i>	<i>Ba # LB</i>		
	215	7743	36	13	54	1348	21	85	198	150	510		
Matière colorante	Ocre de Puysaie											pXRF	
	Al2Si2O5(OH)4	SiO2	Fe2O3	Traces									
	50-60 %	20-25 %	15-30 %	(P, S), K, Ca, Ti, V, (Ni, Cu), As, Rb, Sr, Y, Zr									
	Calcaire du Coniacien												
Substrat	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	SO3	K2O	CaO						PIXE
	0,275	0,155	0,993	24,97	0,106	0,139	72,83						
	Cl	Ti	V	Cr	Mn	CoO	NiO	CuO	ZnO	SrO	ZrO2		
	0,063	0,022	3E-04	0,003	0,02	0,011	0,049	0,01	0,004	0,01	0,027		

c) Démarche

Une fois les spectres disponibles, le protocole leur a été appliqué, et les intensités obtenues comparées avec celles des matières colorantes seules. Pour chaque expérience, la différence entre l'intensité expérimentale et l'intensité réelle a été calculée, afin d'estimer la justesse du protocole.

Pour les expériences utilisant la simulation, l'objectif était de déterminer si le protocole fonctionnait dans un cas idéal avec des spectres contenant un minimum de bruit et autres effets expérimentaux. Dans un second temps, la multiplication des systèmes analysés visait à déterminer si le protocole était applicable à des

situations plus complexes et qui s'éloignent du cas habituellement rencontré dans les grottes de l'espace Franco-Cantabrique.

Concernant les expériences utilisant les éprouvettes, le but premier était de nouveau de vérifier si le protocole fonctionne dans le cas de spectres expérimentaux collectés sur un système très proche de celui de la grotte de Font-de-Gaume, avec tous ses défauts. En second lieu, ces cas proches du réel ont permis de tester l'efficacité du protocole pour remplir les tâches attendues dans le cadre de la recherche sur les matières picturales employées dans les peintures préhistoriques. En particulier, nous avons cherché à vérifier si le protocole permettait de distinguer deux matières colorantes proches mais différentes, et s'il permettait au contraire de reconnaître la même matière colorante utilisée dans deux figures différentes.

Enfin, l'étude précise des différentes étapes du protocole a permis de discuter son efficacité en fonction des éléments considérés, et selon différents paramètres. Cette approche a également permis de déterminer des techniques pour commencer à l'optimiser.

VI. Résultats

a) Expériences simulées

Les intensités simulées et obtenues via le protocole sont présentées en Annexe VIII. Le présente la déviation, c'est-à-dire la différence en pourcentage entre l'intensité calculée avec le protocole et l'intensité simulée pour la matière colorante pure, pour chaque élément des expériences simulées. Comme on peut le constater, il n'y a quasiment pas de tendance commune, ce qui s'explique par le fait que chaque système est différent. On peut toutefois remarquer que les déviations observées sont très diverses, elles sont nulles pour certains éléments et supérieures à 100% pour d'autres. En revanche, il est encourageant de constater que la déviation moyenne est comprise entre 15-20% pour chaque cas. Si l'on regarde avec attention, on peut constater que les éléments les mieux estimés semblent être ceux qui sont les plus présents dans la matière colorante. A l'inverse, les éléments les moins bien estimés sont ceux qui composent majoritairement le substrat. Au bilan, si l'on considère pour chaque élément le rapport entre leur concentration au sein de la matière colorante sur leur concentration dans le substrat, on observe une tendance montrant que plus ce rapport est élevé, plus l'estimation du protocole est juste, comme le montre la . On en déduit que les éléments majeurs du pigment sont toujours bien estimés, à l'instar du Fe. De même, les éléments uniquement présents dans la matière colorante sont également très bien estimés. Les éléments présents dans les deux parties du système sont dotés d'une déviation variable. En revanche, les éléments uniquement présents dans le substrat ou majoritaires dans ce dernier souffrent d'une déviation extrême. En conclusion, certains éléments doivent être écartés pour permettre une bonne performance du protocole, et l'expérimentateur doit être précautionneux quant aux éléments qu'il choisit de conserver.

Tableau 12 : Différence entre l'intensité calculée par le protocole et celle simulée dans la composition de la matière colorante pure pour les quatre expériences simulées : Sim1 : {Calcaire à entroques ferruginisé + Calcaire du coniacien}, Sim2 : {Bauxite + Calcaire du coniacien}, Sim3 : {Calcaire à entroques ferruginisé + Granite}, Sim4 : {Bauxite + Granite}.

Elément	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	As	Sr	Mean
Sim1	78%	2%	-	9%	17%	100%	2%	6%	2%	100%	35%	4%	100%	17%
Sim2	18%	20%	2%	X	28%	X	11%	6%	1%	-	-	-	-	18%
Sim3	100%	11%	-	26%	69%	23%	10%	1%	0%	17%	39%	1%	-	15%
Sim4	15%	20%	71%	-	X	29%	6%	1%	0%	-	-	-	-	20%

- : élément absent ; X : élément dont la déviation est supérieure à 100%, exclus des résultats.

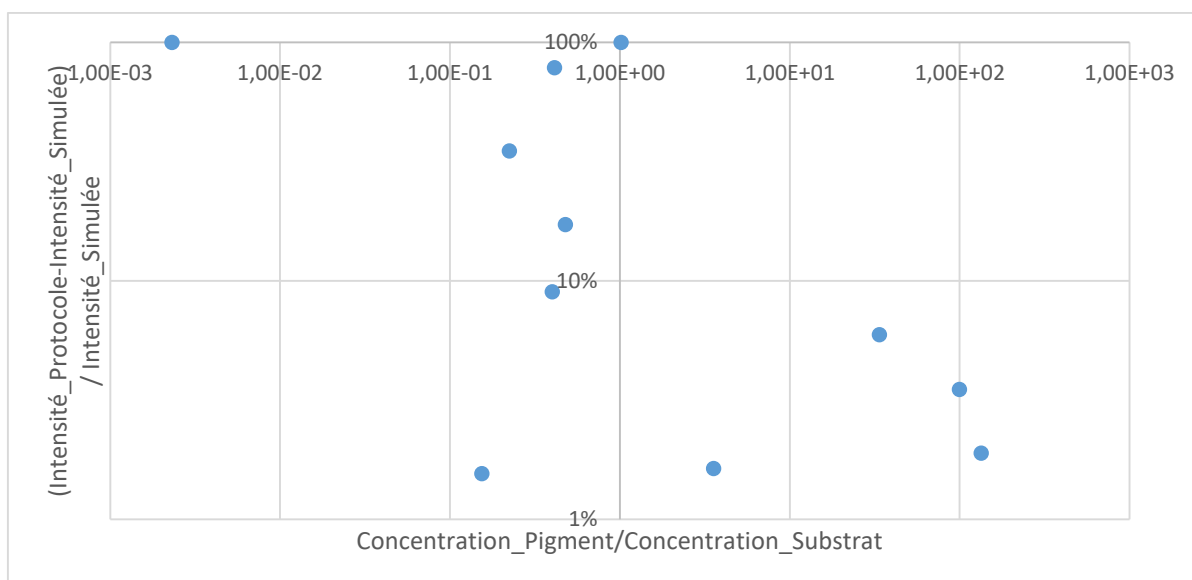


Figure 31 : Erreur sur l'intensité des éléments de la matière colorante en fonction de leur rapport de concentration dans la matière colorante et au sein du substrat

b) Expériences en laboratoire

Comme on peut le voir dans le , les déviations des expériences menées sur les éprouvettes sont très étendues à l'instar des expériences simulées. Ici encore elles sont comprises entre 0 et 100% en fonction de l'élément et de l'expérience considérée. On peut toutefois remarquer que l'influence de la géométrie imparfaite et des autres facteurs expérimentaux fait augmenter la déviation moyenne à des valeurs entre 20% et 40%, ce qui est le double que pour les expériences simulées.

Tableau 13 : Différence entre l'intensité calculée par le protocole et celle analysée directement sur la matière colorante seule pour les trois expériences sur les éprouvettes

Element	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Mean
Tosth1	19%	10%	80%	X	18%	X	20%	1%	42%	26%	1%	9%	54%	53%	11%	27%
Tosth2	26%	12%	63%	X	0%	X	32%	13%	32%	9%	1%	6%	12%	33%	8%	19%
Puysaie	47%	27%	X	98%	84%	X	23%	2%	X	X	1%	41%	X	X	X	40%

X : élément absent ou dont la déviation est supérieure à 100%, exclus des résultats.

On peut remarquer qu'entre l'expérience Tosth1 et Tosth2, les intensités calculées pour un élément sont globalement dans les mêmes gammes de déviation. Pour déterminer plus en détail la similarité des résultats des deux expériences réalisées avec la même matière colorante Tosth (calcaire ferruginisé à entroques), il suffit de calculer le rapport de l'intensité déterminée par le protocole pour un même élément entre les deux expériences (). On peut constater que les intensités obtenues au moyen du protocole sont plutôt proches (rapport ~ 1) pour une majorité des éléments. On constate toutefois une forte variabilité pour certains éléments peu concentrés dans la matière colorante pure, tels que Al, P, Cr ou Cu. En moyenne, le rapport entre les intensités obtenues pour les deux protocoles est proche de 1, on peut ainsi conclure que deux systèmes composés des mêmes matériaux peuvent être reconnus comme étant composés de la même matière colorante.

Au contraire, si l'on calcule le ratio des intensités d'un même élément entre deux expériences employant des matières colorantes différentes (), on constate de nombreuses différences. Tout d'abord, un grand nombre d'éléments ne sont pas présents dans les deux matières colorantes, ils constituent donc un premier indice que ces matières sont différentes. De plus, pour les éléments présents dans les deux, on peut observer des intensités ayant plusieurs ordres de grandeur de différence, ce qui donne un ratio d'intensité moyen de 3,5 et cela sachant que seuls les éléments présents dans les deux matières colorantes sont pris en compte. Ces deux constats montrent qu'il est possible de différencier deux matières colorantes différentes appliquées sur le même substrat.

Au bilan, malgré des déviations parfois importantes, il semble que le protocole soit efficace pour distinguer des matières colorantes différentes ou reconnaître deux matières colorantes identiques. Il peut donc être appliqué à l'étude des œuvres préhistoriques peintes en grottes.

Tableau 14 : Rapport d'intensités calculées avec le protocole entre plusieurs expériences pour chaque élément

Elément	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Mean
Tosth1/Tosth2	1.62	1.25	0.53	/	0.82	/	1.17	1.13	0.44	0.81	1	0.97	0.41	0.70	1.20	0.93
Tosth1/Puysaie	0.53	0.03	/	0	25.29	/	0.42	1.03	/	/	0.98	0.26	/	/	/	3.57

VII. Discussion

Il existe plusieurs sources d'erreurs pour ce protocole, potentiellement chaque étape peut faire baisser la justesse du résultat. En premier lieu, les erreurs liées à l'acquisition des spectres, ainsi que les artefacts et les variations d'intensité liées à la non-idéalité des zones analysées (géométrie, répartition de la matière colorante, etc...). Cette source d'erreur a été caractérisée en passant des expériences simulées aux expériences à base d'éprouvettes, elle est responsable de la moitié de la déviation moyenne et ne peut pas être réduite.

Une autre source d'erreur est issue du dépouillement des spectres. En effet, l'ajustement des pics de XRF effectué par PyMca n'est pas parfait et une incertitude est fournie par le logiciel. Toutefois, l'incertitude sur l'ajustement dépasse rarement le pourcentage, cette source d'erreur est donc négligeable. En revanche, il peut arriver que le logiciel soit incapable de modéliser correctement certains pics, qui seront soit sous-estimés ou surestimés. Cela peut être le cas lorsque des pics de différents éléments se superposent, que la ligne de base est mal estimée, ou lors de la présence de pics de diffraction, d'échappement ou d'empilement. Ces erreurs peuvent être corrigées, sinon repérées par l'expérimentateur, qui peut alors choisir d'éliminer les éléments concernés. En effet, ce type d'erreur d'estimation de l'intensité des pics peut induire des erreurs de plusieurs ordres de grandeur.

Enfin, la dernière source d'erreur potentielle est liée à l'estimation de la fonction *Bullet Nose* pour chaque élément. En premier lieu, de bonnes pratiques pour ajuster les points permettent d'éviter les erreurs. Il s'agit par exemple d'identifier les valeurs aberrantes dans le jeu de points et de les exclure. De même, la fin de la courbe est la zone qui doit être la mieux estimée car c'est elle qui déterminera la limite de la fonction. C'est pourquoi, l'ajustement automatique doit toujours être vérifié par l'expérimentateur, et s'il est mauvais (empiriquement on constate que c'est le cas lorsque $a \sim b > 10000$) une estimation manuelle des trois paramètres doit être effectuée. Enfin, les éléments qui sont présents de manière plus importante dans le substrat que dans le pigment doivent être aussi exclus. Pour ce faire, comparer l'intensité de chaque élément entre un point acquis sur le substrat seul et le point d'analyse dont le coefficient τ est le plus élevé permet de révéler les éléments prometteurs et ceux à éviter.

Finalement, l'étape de modélisation par les courbes *Bullet Nose* impose un certain nombre de contraintes au niveau du jeu de données, que l'on doit s'efforcer de respecter pour obtenir la meilleure justesse possible. Ces

critères peuvent ainsi limiter les cas d'application du protocole. En particulier, l'épaisseur ou la quantité de matière colorante des zones pigmentées joue un rôle important : il faut disposer de points d'analyse sur une gamme de quantité de matière colorante la plus large et équilibrée possible. Le montre qu'il faut disposer d'un point d'une épaisseur minimum comprise entre 20 μm et 100 μm pour obtenir des résultats exploitables. Le fait d'avoir une erreur très importante à 20 μm et plus élevée que pour 5 μm , montre que la modélisation de la courbe *Bullet Nose* est l'étape la plus sensible, et que ce traitement de données n'a d'intérêt que si on a accès à la fin de la courbe. Un point de 100 μm correspond de manière générale à un coefficient τ proche de 6. De même, un maximum de points d'analyse est souhaitable comme le montre le tableau H, mais un minimum de 6 points est nécessaire pour obtenir un ajustement exploitable.

Tableau 15 : Erreur moyenne sur les intensités en fonction de l'épaisseur du point le plus épais analysé, données obtenues à partir de l'expérience Sim1

Epaisseur maximum	5μm	20μm	100μm	500μm	1cm
Erreur moyenne	244 %	1150%	22 %	16 %	15%

Tableau 16 : Erreur moyenne sur les intensités en fonction du nombre de points utilisés pour modéliser la fonction *Bullet Nose*, données obtenues à partir de l'expérience Sim1

Points	6	12	24
Erreur moyenne	33 %	18 %	15 %

Pour finir, notons que la répétabilité du protocole peut être affectée par les choix de l'expérimentateur lors de l'étape de l'ajustement des fonctions *Bullet Nose*. Concernant la reproductibilité du protocole, elle peut être estimée grossièrement en observant les ratios des intensités des expériences Tosth1 / Tosth2. En effet, on constate des résultats très proches pour le Fe, élément majoritaire du pigment, une répétabilité inférieure à 30% pour les éléments contenus uniquement dans la matière colorante, tandis que les éléments présents dans le substrat et le pigment en petite quantité dans ce dernier donnent des résultats bien plus variables (jusqu'à 50% de différence). Toutefois, il faudrait plus d'expériences pour caractériser ces grandeurs de manière fiable.

VIII. Bilan

a) Conditions d'application

Ce protocole est applicable à l'analyse par XRF portable de résidus irréguliers à la surface d'un substrat. Cela concerne par exemple les peintures rupestres à base d'oxyde de Fe. En particulier, le type de roche sous-jacente et de matière colorante considérée ne semble pas limiter la capacité du protocole à fournir des résultats exploitables. En revanche, la peinture analysée doit comporter des zones d'épaisseur non-négligeables ($>20\mu\text{m}$), et être suffisamment homogène. De ce fait, les zones comportant des superpositions de matière colorantes ne peuvent être prises en compte. Si l'on se fie aux analyses d'autres sites, ce type de situation peut être rencontrée, comme à Lascaux où des épaisseurs de 10 à 170 μm et d'autres de 750 μm ont pu être observées (Emilie Chalmin and Michel Menu and Colette Vignaud 2003). De plus, plusieurs points doivent être acquis sur la même figure avec un minimum de 6. Aucune autre analyse n'est nécessaire pour utiliser ce protocole et les spectres acquis *in-situ* sont suffisants pour le mettre en œuvre.

b) Résultats possibles

Pour les systèmes non-idéaux et dans les conditions présentées précédemment, le protocole de préconcentration donne la possibilité d'étudier pour la première fois le signal de XRF de la matière colorante séparément de celui du substrat sous-jacent. En particulier, l'application de ce protocole permet d'obtenir les intensités des pics de XRF d'une large gamme d'éléments de la matière colorante. La justesse des résultats dépend de l'élément considéré et varie entre une erreur négligeable pour les constituants majoritaires de la matière colorante, à une erreur de 10-20% pour les éléments caractéristiques de la matière colorante, jusqu'à s'envoler à plus de 50% pour les éléments peu concentrés et présents également dans le substrat. Ces imprécisions peuvent toutefois être corrigées en analysant plus de points.

Le protocole est suffisant pour la discrimination d'un corpus de différentes matières colorantes, ce qui était l'objectif recherché. Ce nouveau protocole ouvre ainsi la voie à des analyses non-invasives plus poussées sur les peintures rupestres à base d'oxydes de Fe et de Mn comme celles observées dans l'art pariétal préhistorique. Cette démarche semble néanmoins applicable également à d'autres types de matières colorantes et dans d'autres contextes de recherche.

c) Perspectives

Dans ce chapitre, nous avons proposé ce nouveau protocole qui semble prometteur pour l'analyse de l'art pariétal. Néanmoins, l'étude qui lui est associée reste relativement succincte. En particulier, des tests supplémentaires sur d'autres éprouvettes avec une gamme de matériaux plus étendue permettrait de le confronter à des cas pratiques plus défavorable afin de mieux en cerner les limites et la robustesse. Par exemple, des systèmes dont la matière colorante est composée d'un mélange peut-il être analysé ? Ou encore, que se passe-t-il si la matière colorante ne peut plus être considérée comme homogène ? De même, les indicateurs métrologiques tels que la justesse ou l'incertitude ne peuvent être discutés de manière fiable avec

un nombre d'expériences si faible. Les effets du nombre de points, l'influence des matériaux constitutifs du système, de la quantité de matière colorante analysée ou encore la qualité initiale des spectres ne sont pas parfaitement définis. En outre, est-il possible de compenser certains paramètres par d'autres ? Par exemple une épaisseur maximum légèrement insuffisante peut-elle être compensée par un plus grand nombre de points ? C'est pourquoi la première des perspectives à ces travaux serait de mener d'autres expériences pour préciser les conditions d'applications et les résultats potentiels de ce protocole.

La possibilité d'effectuer une réelle quantification est quant à elle une perspective très prometteuse, en particulier en termes d'applications à la recherche en préhistoire. En effet, disposant de l'intensité des pics de XRF d'une matière colorante pure, les conditions sont de nouveau réunies pour pratiquer une quantification à partir de la méthode des Paramètres Fondamentaux. Cette quantification donnerait alors accès à la composition de cette matière colorante, avec une concentration massique pour chaque élément. Ces données sont extrêmement précieuses car elles permettent d'une part de se faire une première idée sur le type de roche employée. D'autre part, ces données ne sont plus liées ni aux conditions d'analyses employées pour les obtenir, ni à l'environnement de la matière analysée, et ne caractérisent que la matière colorante. De ce fait, il deviendrait possible de comparer des analyses menées sur différents sites, avec différentes conditions ou différents appareils, voire même différentes techniques d'analyse élémentaire. Ce dernier point est capital, et cela pour deux raisons : en premier lieu, employer un tel protocole de manière généralisée en incluant une étape de quantification permettrait de comparer directement les résultats de différentes études ou programmes de recherche. C'est un avantage de poids pour mener une recherche efficace sur les matières employées dans l'art pariétal. En second lieu, connaître la composition élémentaire, même approchée, des matières colorantes employées dans l'art pariétal permet de la rapprocher de celle des artefacts retrouvés en fouille sur le même site, qu'il s'agisse de blocs de matière colorante brute ou d'objets mobiliers colorés. On pourrait donc comparer le matériau constitutif de ces peintures pariétales si énigmatiques et fragiles avec des objets bien mieux connus, que l'on peut ensuite analyser en laboratoire avec des instruments et techniques autrement plus sensibles que la pXRF, tels que le PIXE ou la XRF au synchrotron. Ces objets, dont l'étude peut renseigner sur une datation, une provenance, une pratique culturelle, pourraient ainsi être mis en relation avec le décor du lieu où ils ont été fouillés, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles études et résultats pour décrypter les grottes ornées.

Chapitre 8 : Résultats et discussion des données in-situ de Font-de-Gaume

I. **Traitement des données inédites acquises avant ma thèse**

La première partie de cette thèse a consisté en l'exploitation de données déjà acquises lors de quatre précédentes missions. Une partie du traitement avait déjà été effectué par Marine Gay lors de son doctorat (Marine Gay 2015). Rappelons ses conclusions qui étaient que les tracés noirs étaient probablement réalisés à partir de trois différentes matières colorantes noires à base d'oxydes de Mn, l'une contenant du Ba, l'autre pas et la troisième une quantité intermédiaire. Concernant les tracés rouges analysés, les traitements effectués ne semblaient pas être efficaces, ainsi aucune signature claire n'avait pu être mise en évidence. Elle expliquait cela par le fait que le signal du pigment était parasité par celui de la paroi, contenant du Fe en quantité non négligeable ainsi que des éléments qui semblaient présents aussi dans la matière colorante. Les traitements effectués avaient pour objectif de se familiariser avec les outils de traitement des données existants ainsi qu'avec les matières colorantes et la paroi de la grotte. En particulier, nous avons cherché à vérifier les résultats de Marine Gay, à caractériser la paroi de la grotte et les matières colorantes, en particulier en déterminant quels éléments sont présents et pour la paroi en quelle quantité, et si possible d'établir de premiers regroupements entre les différentes matières colorantes analysées en fonction de leur signature chimique.

Les traitements effectués sur ces données sont un ajustement et une quantification à l'aide du logiciel PyMca. Cette stratégie avait été adoptée en raison de l'utilisation de différents spectromètres lors de l'ensemble de ces missions, parfois avec différentes conditions. Ainsi cela devait servir à rendre les données comparables. Toutefois, la quantification de PyMca nécessite une très bonne connaissance des matériaux analysés et du matériel employé, ce qui n'était pas le cas au départ. En effet, de mauvais paramètres entraînent une forte erreur systématique sur les concentrations obtenues. L'optimisation des paramètres pour le spectromètre du LAMS n'a pas pu apporter une justesse satisfaisante, comme le montre le Tableau 17. En effet, pour quelques éléments analysés dans le standard NIST610, on peut constater une très forte erreur sur la quantification, même pour l'élément majeur. Cela est dû au fait que le spectromètre est artisanal et ses paramètres sont souvent inconnus, et ont été incorrectement estimés. Au moment de ces travaux, l'utilisation directe des aires sous le pic semblait toutefois être une solution moins satisfaisante du fait des différences importantes entre les spectromètres : matériau du tube, détecteur, géométrie. La solution de la quantification a donc été conservée, bien qu'avec du recul cela est toutefois discutable.

Tableau 17 : Résultat de quantification PyMca du standard NIST610 comparé avec sa composition réelle

NIST610	Intensité	Concentration (C) (%)	Standard (STD) (%)	(C-STD)/STD
Si	2,25E+04	72	61	19%
Ca	1,67E+05	27	7	303%
Fe	1,78E+04	0,49	0,05	961%
Sr	3,11E+03	0,03	0,08	61%

De plus, la quantification de PyMca est basée sur la méthode des paramètres fondamentaux. De ce fait elle est adaptée à un matériau homogène, tels par exemple qu'un verre ou une roche broyée. En l'employant sur un système non homogène, on fait l'approximation que les éléments détectés sont répartis dans tout le volume, ce qui peut provoquer une erreur non négligeable. Concernant la paroi, elle ne pouvait pas être considérée comme homogène dans de nombreux cas, comme cela a pu être montré par la suite (voir sous-partie analyse du calcaire). Ainsi, la quantification des éléments d'une zone de la paroi peut être erronée du fait de la non-idéalité du système. De même, concernant les zones colorées, où les éléments de la matière colorante sont présents uniquement dans la couche picturale, la quantification ne pouvait être juste.

Si nous étions loin de pouvoir donner une composition réelle des points d'analyse *in-situ*, nous avons toutefois pu mettre en avant un certain nombre de tendances, et tirer plusieurs conclusions quant à la méthode et aux matériaux de la grotte de Font-de-Gaume. Dans tous les cas, la composition massique de chaque élément était normalisée par la somme de celles de tous les éléments détectés au sein d'un même spectre. De ce fait, les éléments non détectés ont été ignorés.

a) Etude de la paroi

Pour étudier la composition de la paroi, un recensement des éléments présent a d'abord été réalisé. On retrouve ainsi Si, Ca, Ti, Mn, Fe systématiquement. Parfois sont aussi détectés V, Cr, Cu, Zn et Sr.

Ensuite, nous avons profité de la grande taille de notre échantillon pour réaliser des histogrammes sur les éléments les plus fréquents. Ceux-ci permettent d'observer une distribution des concentrations élémentaires dans la paroi sur l'ensemble du jeu de données. Ainsi, le type d'histogramme retenu est un histogramme à intervalles réguliers, afin de se rapprocher d'une distribution continue. Pour chaque élément, chacun étant dispersé sur une plage différente de concentration, nous avons déterminé cette plage ainsi que la taille des intervalles à utiliser. Pour ce dernier point, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Birgé et Rozenholc (Birgé et Rozenholc 2006), permettant de calculer de manière itérative le nombre d'intervalles optimal pour un échantillon en fonction de sa taille et de sa dispersion. Ces histogrammes sont interprétés dans le prisme d'un calcul correct des concentrations, en revanche nous savons qu'elles ne sont probablement pas justes,

c'est pourquoi il ne faut s'attacher à décrire uniquement les grandes tendances et non la valeur des concentrations, qui ne doit être considéré que comme un ordre de grandeur indicatif, à comparer avec ceux des autres éléments.

On constate une composition majoritairement dominée par le Ca (Figure 36), qui compose plus de 80% massique de la paroi pour la plupart des points d'analyses. On trouve toutefois quelques zones où le Ca est moins présent, pour environs un cinquième des points d'analyse. Si la quantification n'est pas trop mauvaise, cela signifie que la paroi contient un nombre conséquent de phases qui ne sont pas à base de Ca.

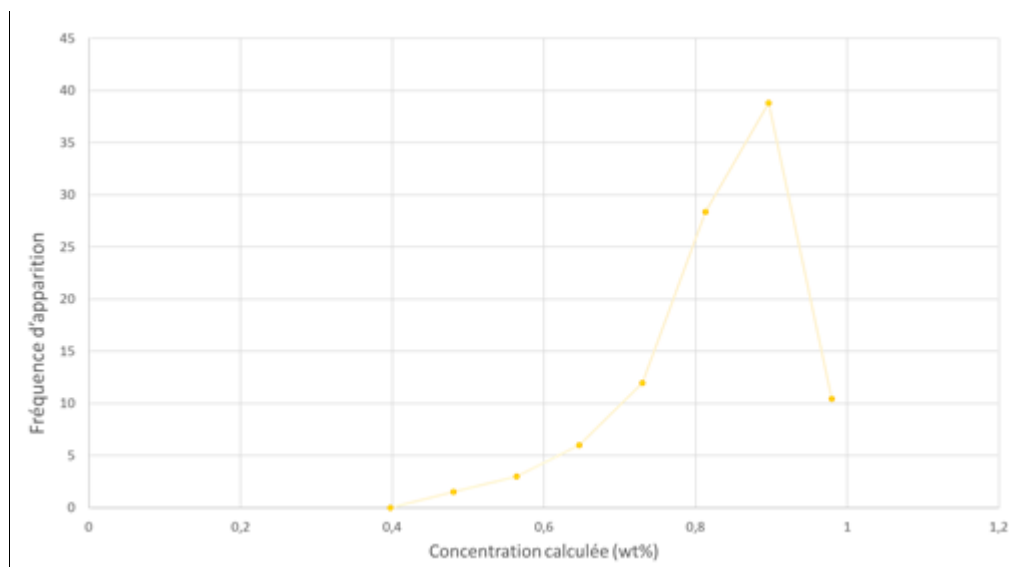


Figure 36 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Ca de la paroi

En effet, en observant la distribution de Si (Figure 37), on peut constater une courbe assez complémentaire de celle du Ca. Ainsi, on peut identifier le Si comme le second constituant majoritaire de la paroi, s'étalant entre 0 et 20% massique de chaque point d'analyse, avec quelques points où il est plus concentré. De manière générale, la concentration de Si est assez variable.

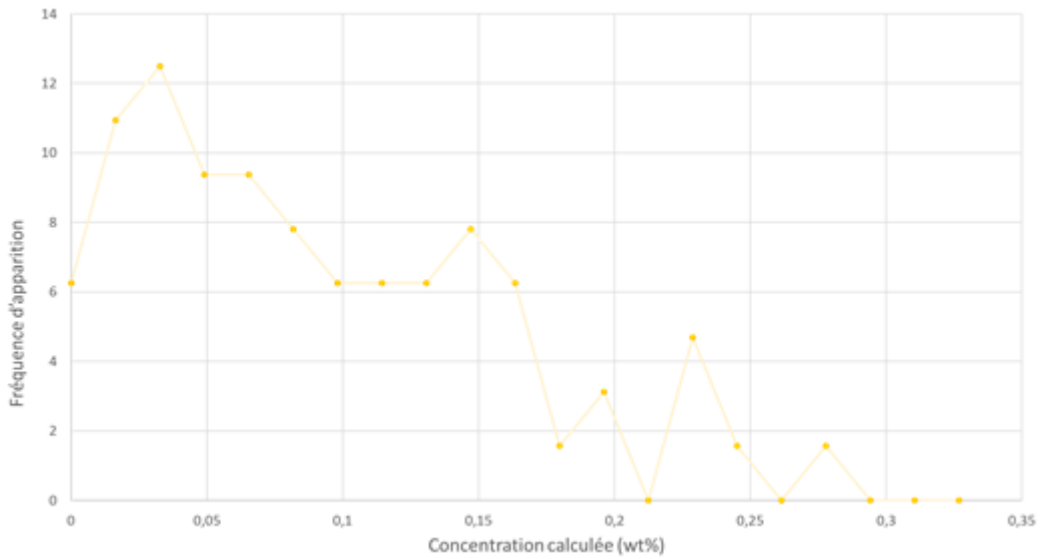


Figure 37 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Si de la paroi

En troisième, le Fe est un élément assez présent dans la paroi (Figure 38), avec une majorité des valeurs entre 0,02 et 0,06% en masse, avec en particulier la moitié des points qui sont composés de moins de 0,037% de Fe et trois quart des points sous les 0,053%. Cela peut sembler être peu, mais cette quantité est suffisante pour induire un pic de Fe conséquent dans les spectres, qui est souvent comparable à celui obtenu sur des zones colorées de faible épaisseur. On pourra pointer la relative récurrence du Fe dans les mêmes proportions pour la plupart des points.

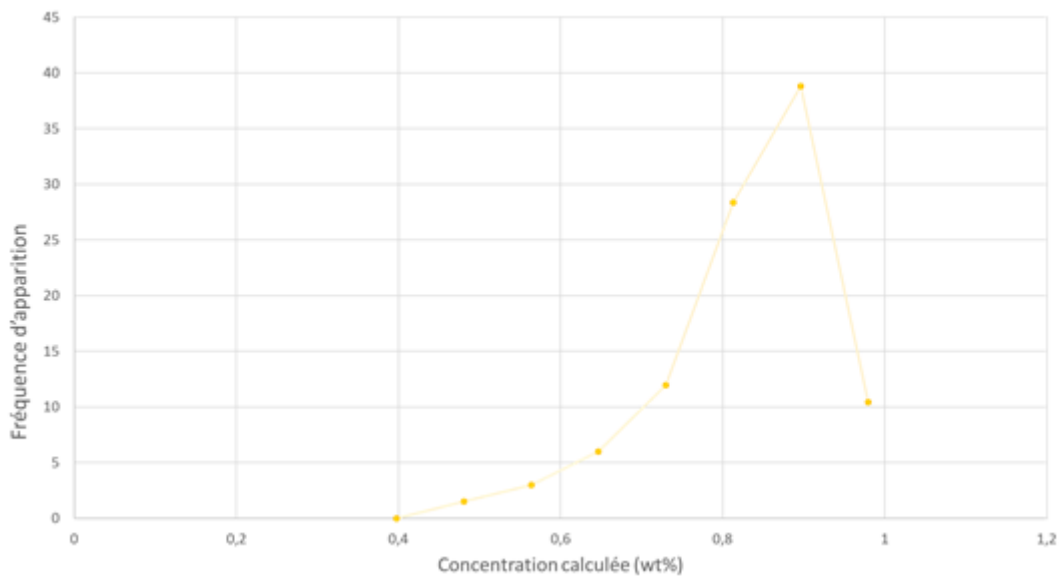


Figure 38 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Fe de la paroi

Il en est de même du Mn (Figure 39), qui est présent dans des quantités bien moindre, et dont une grande partie est même sous la limite de détection. Certains points contiennent toutefois jusqu'à six fois plus de Mn que la majorité des autres points.

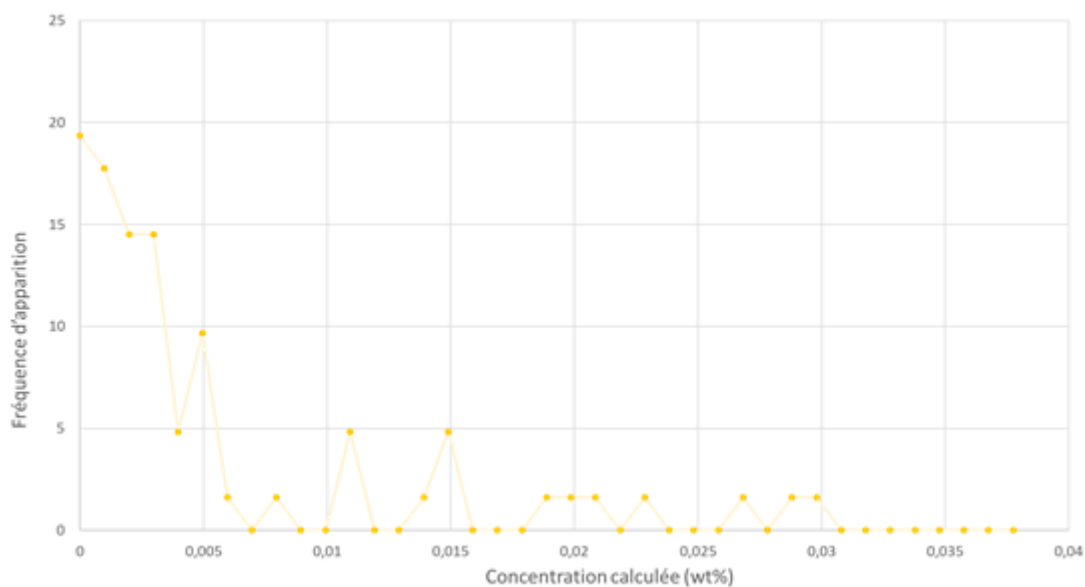


Figure 39 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Mn de la paroi

Des histogrammes ont également été réalisés sur le Zn (Figure 40), et le Ti (Figure 41). Pour le Zn, on constate que la majorité des points en contiennent dans des proportions négligeables, inférieures à la dizaine de ppm, mais quelques rares points en contiennent plus. Une conclusion similaire peut être tirée pour le Ti, bien que de plus nombreux points en contiennent entre 20 et 40 ppm.

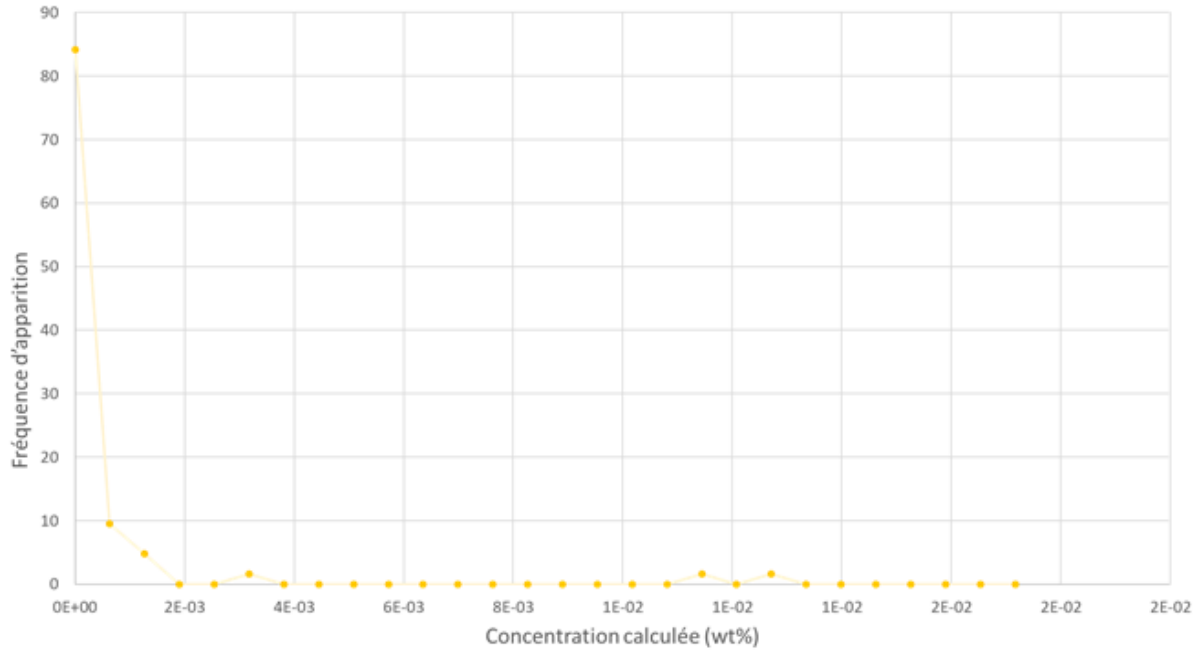


Figure 40 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Zn de la paroi

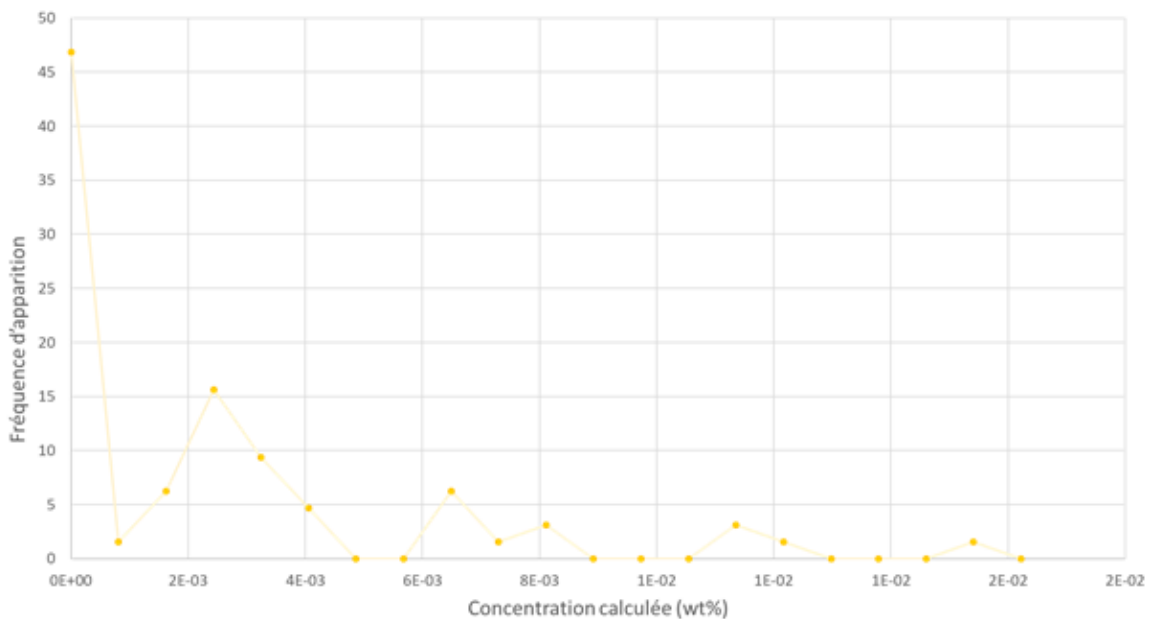


Figure 41 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Ti de la paroi

Des rapports d'éléments ont également été calculés pour l'ensemble des données acquises sur la paroi. En particulier, nous avons pu mettre en avant une évolution conjointe du Ti et du Fe au sein de la paroi (Figure 42). Cela peut être expliqué par le fait que Ti est un élément fréquemment associé au Fe dans les phases à base de Fe contenues dans la paroi. De plus, nous avons pu montrer une évolution négative du Si et du Fe en fonction du Ca (Figure 43). En réalité cette tendance est attendue si on considère que ces éléments sont issus de phases incluses dans la calcite, de ce fait, une plus grande quantité de ces éléments implique une plus faible quantité de calcite, on retrouve bien la tendance mise en évidence dans ces graphiques.

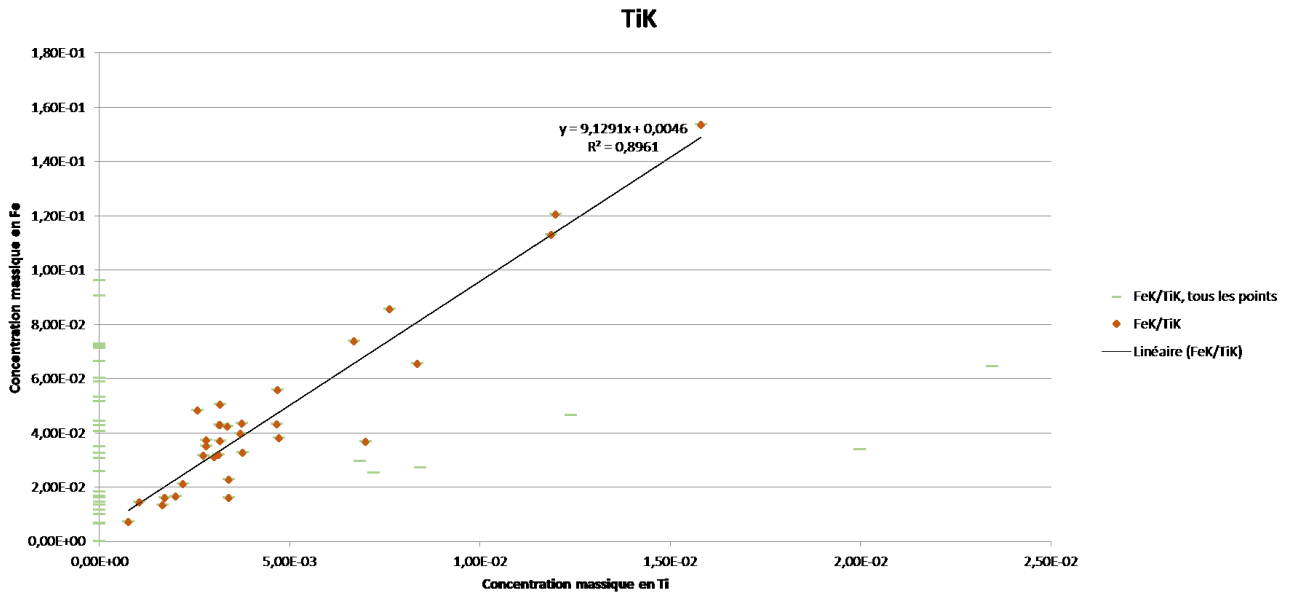


Figure 42 : Graph de l'intensité XRF du Ti en fonction de celle du Fe dans les points d'analyses sur les parois de Font-de-Gaume

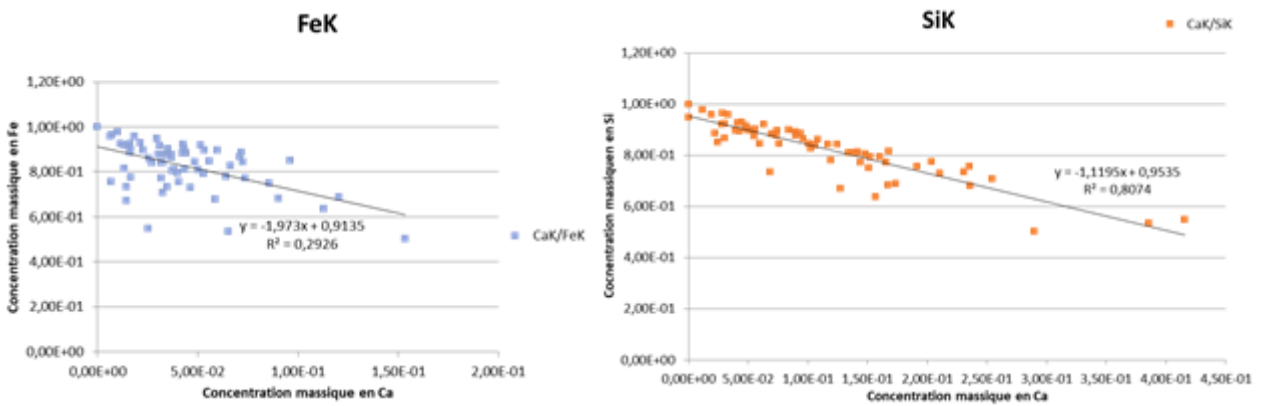


Figure 43 : Graph de l'intensité XRF (a) du Fe en fonction du Ca et (b) du Si en fonction du Ca dans la paroi de Font-de-Gaume

Ces conclusions sont à confronter aux analyses réalisées sur des échantillons de calcaire coniacien similaire à celui de la grotte et provenant des carrières de Sireuil à 2,2 km de la grotte de Font-de-Gaume. Après préparation (coupe, polissage), les échantillons ont été observés au microscope optique et au microscope électronique, avec analyse élémentaire. Ils ont également été analysés par PIXE à l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire du C2RMF (NewAGLAE). La paroi est constituée d'un calcaire du Coniacien, une roche

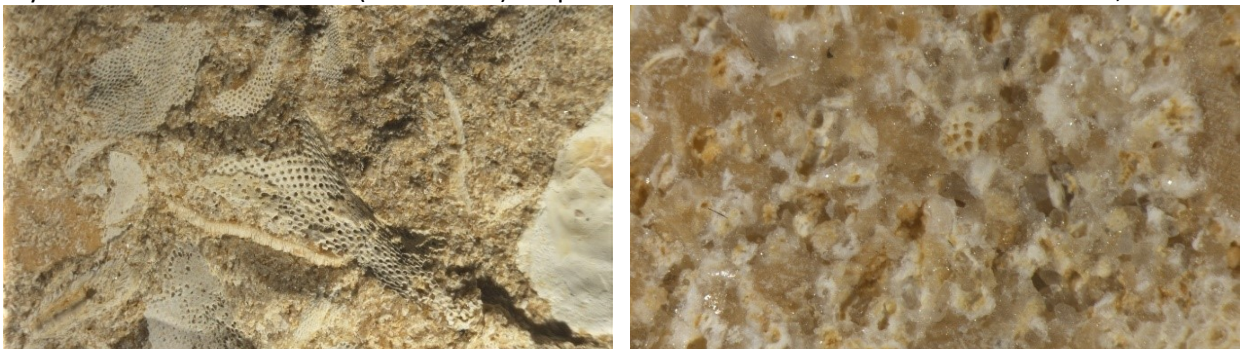


Figure 44 : Photographies d'observation sous loupe binoculaire du calcaire du Coniacien de Font-de-Gaume (a) sans préparation et (b) en coupe polie.

calcaire bioclastique et gréseuse constitué majoritairement de bioclastes de lamellibranches et de bryozoaires et de grains de quartz entourés d'un ciment de calcite (Figure 40). Une étude pétrographique à partir de lames minces et par microscopie optique polarisante et MEB-EDS a également permis de mettre en évidence la présence de phases potassiques, comme des micas (environs 0.5%) et des feldspaths (moins de 0.1%) ainsi que de rares minéraux d'apatite et de rutile/anatase. Le quartz est en proportion variable à l'échelle de quelques millimètres et à plus petite échelle, avec des proportions volumiques mesurées variant de 10 à 25%.

La composition chimique élémentaire obtenue par PIXE est reportée dans le Tableau 18. Les analyses ont été réalisées en balayant une surface avec le faisceau de 8mm², sur deux zones différentes. Il en ressort que l'élément constituant principalement est bien le Ca, avec une proportion importante de Si. Ces observations concordent avec les analyses ponctuelles en XRF. On peut également observer une concentration non nulle mais faible en éléments légers tels que le Na, le Mg ou l'Al, possibles témoins de minéraux divers. On constate également une quantité de Fe faible mais non négligeable pour une quantification précise du Fe dans la matière colorante. On constate également la présence de Mn dans des quantités vingt fois inférieures à celles du Fe. Les conclusions des analyses XRF sont donc correctes, mais pas la mesure de concentration de ces éléments. On remarque enfin que de nombreux éléments traces sont présents, en concentration trop faibles pour être détectés par les spectromètres pXRF à notre disposition. Certains éléments comme le S, le K, le Sr ou le Zr n'ont pas été fités dans les spectres XRF alors même qu'ils sont présents en quantités supérieures que d'autres éléments pris en compte comme le Ti ou Zn. Cela montre la difficulté de traiter les spectres, et qu'une certaine expertise est nécessaire pour effectuer correctement le dépouillement des spectres. Concernant le Ti et le Zn, les conclusions tirées lors de l'étude de leur distribution est cohérente avec leur concentration moyenne.

Tableau 18 : Concentration massique des éléments constituant le calcaire de la grotte de Font-de-Gaume, en oxydes pour les éléments majeurs. Les valeurs proches des limites de détection sont en italique.

Eléments majeurs et mineurs (% Massique)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Zone 1	0,32	0,17	0,95	14,66	0,14	0,07	0,08	80,87	0,04	0,71
Zone 2	0,23	0,13	1,01	34,87	<i>0,07</i>	0,06	0,19	62,85	0,02	0,52
Eléments traces (µg/kg)	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	
Zone 1	36	182	8	21	30	4	5	56	104	
Zone 2	17	223	6	11	23	5	14	38	8	

Pour terminer, on peut observer sur les clichés réalisés au MEB-EDS (Figure 45) la répartition de certains éléments dans la calcite du Coniacien. En particulier, on constate que le Ca est majoritaire mais que de très nombreux grains de quartz sont présent dans le calcaire. On peut voir également sur les cartographies chimiques élémentaire obtenues au MEB que d'autres phases constituées d'autres éléments (Mg, Al, Fe, Ti) sont présentes Ces phases étant accessoires (<1% en volume), il est possible qu'elles se retrouvent dans le

spot de la XRF (1mm) en plus ou moins grande quantité, ou qu'elles en soient absentes. Cela peut expliquer l'inhomogénéité constatée sur les distributions élémentaires obtenues à partir des pointés XRF. La variabilité du pourcentage surfacique en quartz sur une surface donnée, même de l'ordre de quelques millimètres, est bien visible sur les cartographies chimiques élémentaires réalisées au MEB-EDS (Figure 46). Les rapports d'éléments tels que Ca/Si sont en accord avec ces résultats et montrent bien que le Ca est anticorrélé à la présence d'autres phases minérales comme le quartz. En revanche, le Ti et le Fe ne semblent pas directement associés dans les clichés présentés. En conclusion, nous pouvons remarquer que malgré une mauvaise quantification de plusieurs éléments, l'utilisation des histogrammes pour caractériser la variabilité de la paroi est une méthode efficace.

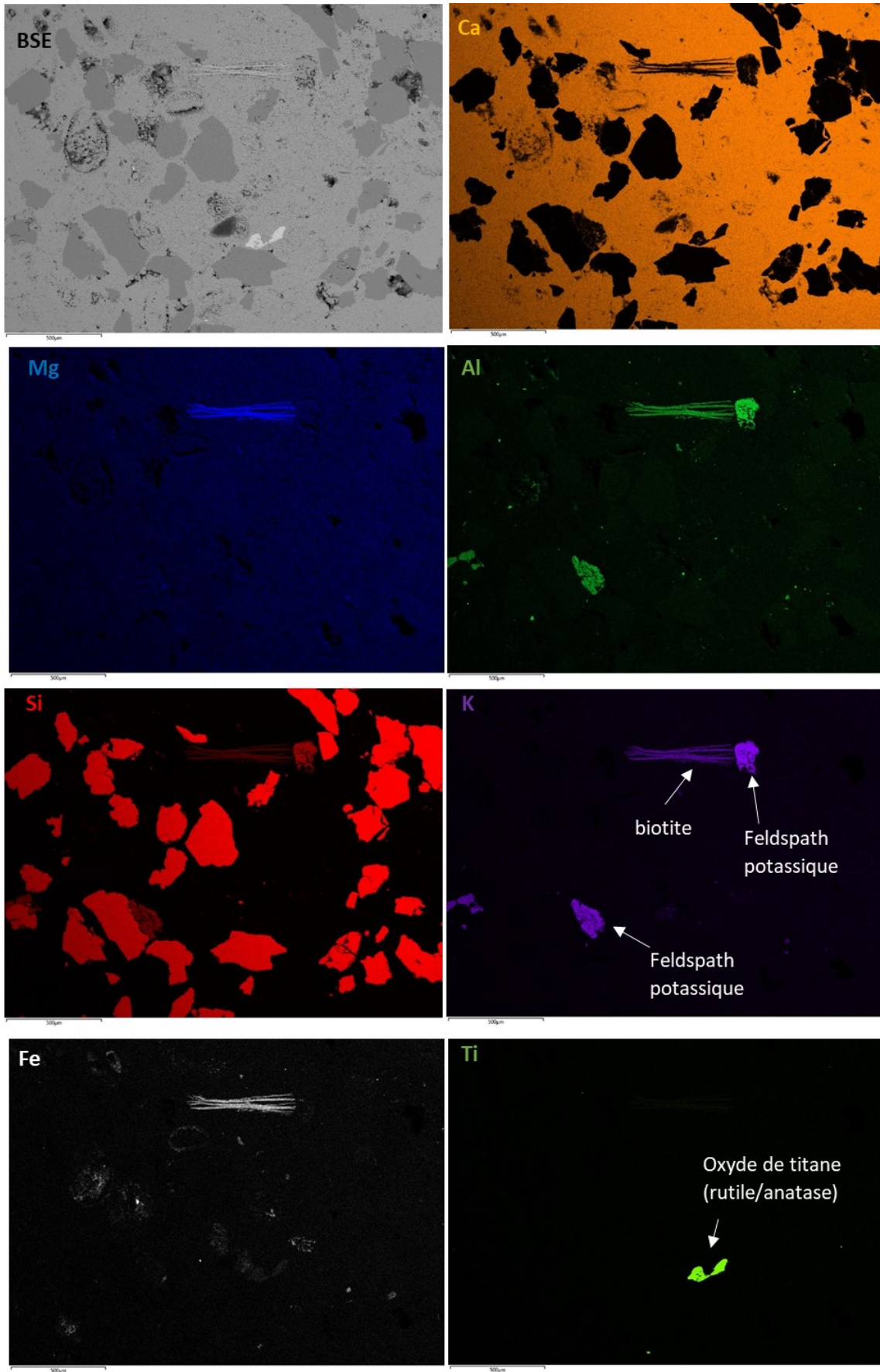


Figure 45 : Observation au MEB d'une coupe polie du calcaire du Coniacien de Font-de-Gaume, avec sélection d'énergie pour observer les minéraux

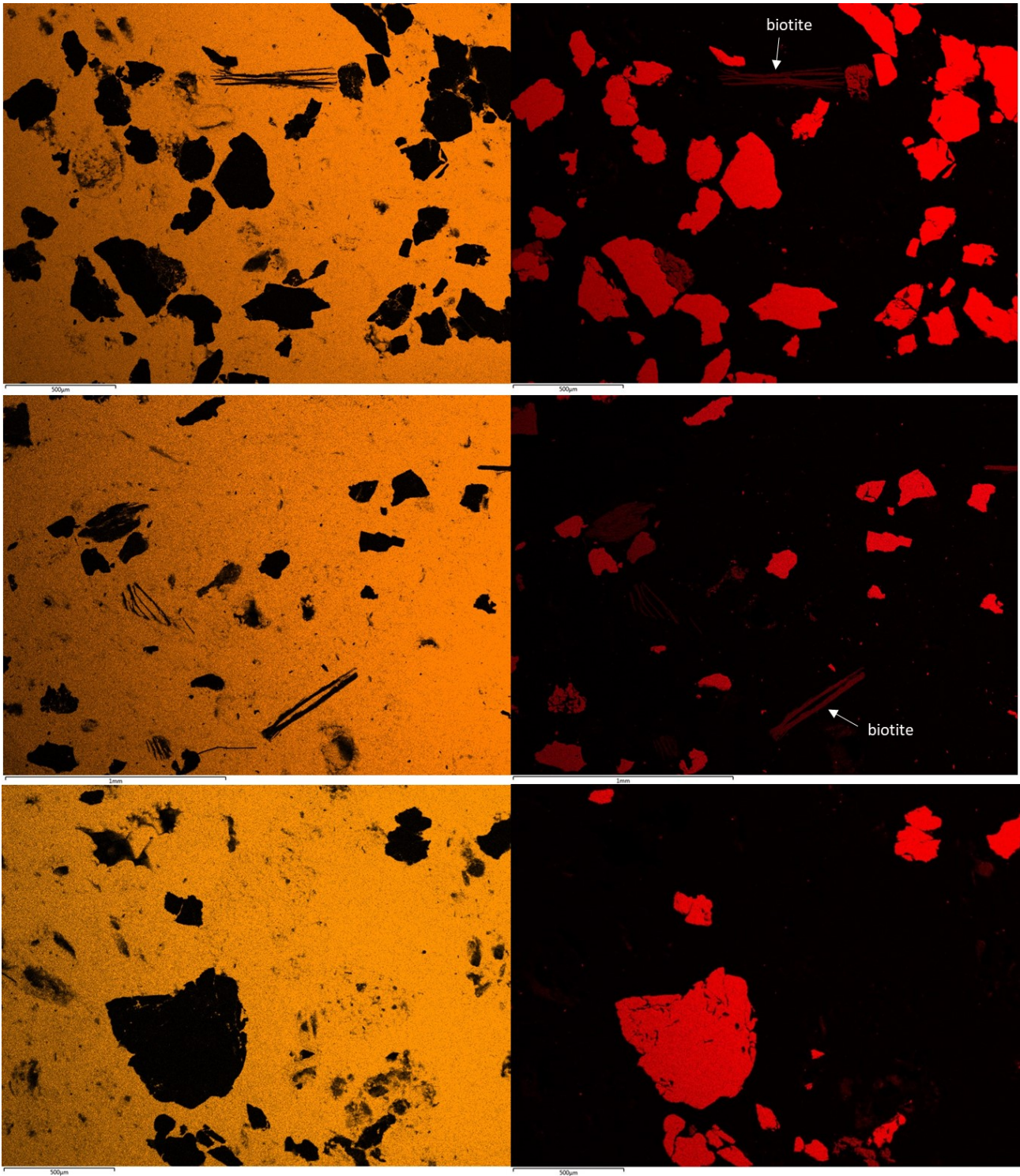


Figure 46 : Observation au MEB de plusieurs zones d'une coupe polie du calcaire du Coniacien de Font-de-Gaume, avec sélection d'énergie du Ca (à gauche) et du Si (à droite)

b) Etude de la matière colorante noire

Pour étudier les figures peintes au noir, plusieurs méthodes d'évaluation des données, toutes basées sur les fits et calculs de quantification effectués sous PyMca, ont été mises en œuvre :

1. La première d'entre elle est l'utilisation d'histogrammes de fréquence pour les éléments détectés dans la matière colorante en comparaison des éléments détectés dans la paroi. La même procédure que pour les analyses de la paroi a été adoptée.
2. La seconde méthode est l'application d'une version simplifiée du protocole de régression linéaire, en particulier avec le Ba mais aussi avec d'autres éléments.
3. Une troisième méthode consiste à représenter les données d'éléments qui semblent majoritaires dans la matière colorante dans un diagramme ternaire, afin de mettre en exergue d'éventuelles différences entre les matières colorantes issues de différentes figures. Cette façon de procéder avait déjà été employée lors d'autres travaux de recherche (L. Beck et al. 2014; Guilhem Mauran et al. 2019).
4. Une quatrième méthode mélange les deux précédentes, en calculant des histogrammes non plus pour des éléments mais des rapports d'éléments. En particulier, les concentrations en éléments majeurs sont normalisés par celle du Ca. En faisant l'hypothèse que la matière colorante contribue peu au signal XRF, cette normalisation permet de mettre en évidence les proportions et leurs variations des éléments de la paroi. Dans ce cas, les points réalisés sur les zones peintes qui présentent une quantité supérieure d'un élément par rapport à ceux de la paroi va bien se détacher des autres, car la normalisation a pour effet de rassembler les points d'analyses dont les éléments associés au calcaire de la paroi varient beaucoup en valeur absolue. Ainsi, la variation de la distribution du rapport élémentaire entre celle de la paroi et celle de la matière colorante permet de prouver que ces éléments sont propres à la matière colorante, et éventuellement d'en distinguer des groupes. Enfin, cette normalisation peut donner un indice de la quantité de matière sur la paroi.
5. Enfin, une dernière méthode consiste en la comparaison des valeurs de concentration d'un élément des points de mesure avec ceux de la paroi nue proche sur un histogramme. Cela permet d'observer la variabilité des analyses au sein de la même figure et entre les figures. Ainsi, il est aisé de déterminer de manière critique des groupes entre les figures constituées de matières colorantes ayant des signatures chimiques élémentaires différentes.

Bien entendu, il faut rappeler que pour toutes ces méthodes, les données utilisées sont des concentrations avec une très forte incertitude et de ce fait seuls des résultats qualitatifs pourront être raisonnablement attendus. Tout d'abord, une liste des différents éléments observés dans les tracés préhistoriques analysés à base d'oxydes de Mn peut être établie : Mn, Fe, Zn, Ba, et de manière plus ponctuelle le Ni et Cu. De plus, les

histogrammes semblent indiquer que le Si et le Ti et en moindre mesure P et V peuvent être trouvés dans les matières colorantes noires, bien que ces éléments soient également contenus dans la paroi.

Distributions de fréquence élémentaires dans les points d'analyse sur le noir

Tout comme pour la paroi, les distributions de concentration élémentaire des tracés noirs à base d'oxydes de Mn montrent une information pertinente malgré des concentrations calculées inexactes. Cette manière de représenter les données présente l'avantage de décrire les caractères généraux des matières colorantes étudiées à Font-de-Gaume. Toutefois, il faut préciser que la taille de l'échantillon de données est plus faible pour les matières colorantes noires que pour la paroi.

On constate d'abord l'influence de la couche de matière colorante noire sur le signal de Ca (Figure 47), où ce dernier reste bien présent. Cela montre bien que la paroi sous-jacente aux tracés est analysée conjointement à la matière colorante, mais son signal plus faible que pour la paroi seule semble également indiquer que les tracés peuvent être épais. Ainsi, la majorité des analyses réalisées sur des tracés noirs portent moins de 80% en masse de Ca. On constate une concentration de Ca répartie entre 30 et 95% massique avec une majorité comprise entre 50 et 70%. Toutefois, les tracés noirs ne sont globalement pas assez épais pour n'observer que leur contribution dans les spectres XRF.

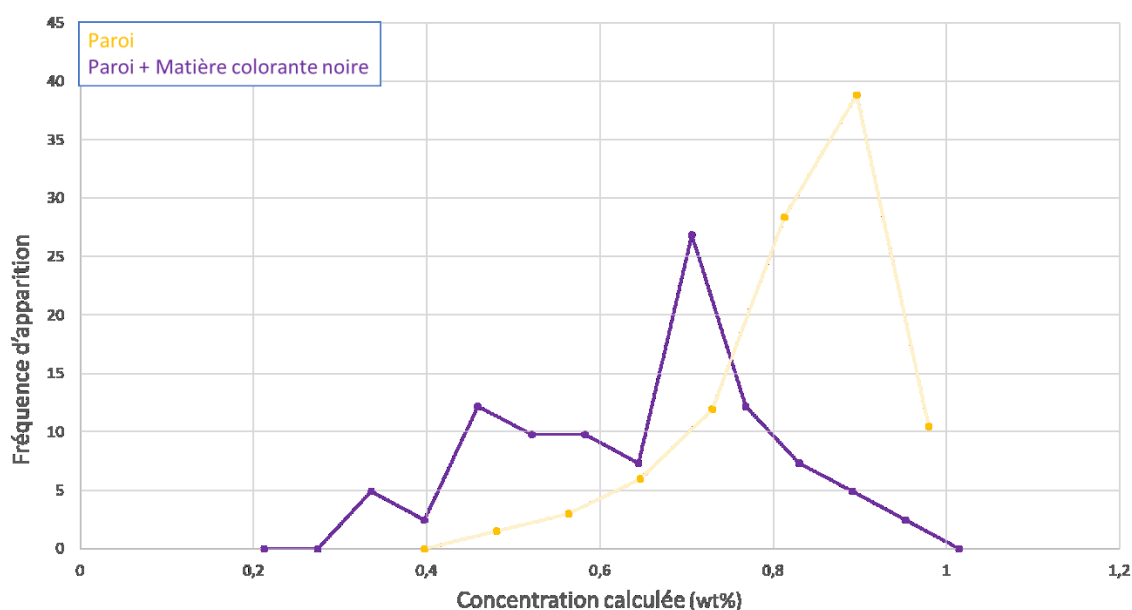


Figure 47 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Ca de la paroi et de la matière colorante

Ces conclusions tirées à partir des distributions de fréquence élémentaire du Ca sont cohérentes avec la distribution du Mn (Figure 48). En effet, on constate qu'une bonne moitié des points d'analyse contiennent moins de 5% massiques de Mn, ce qui peut être interprété comme des tracés de très faible épaisseur. Si l'on se fie aux concentrations calculées, les tracés sont peu épais car les concentrations de Mn restent faibles en majorité, mais bien supérieures à celles observées dans la paroi.

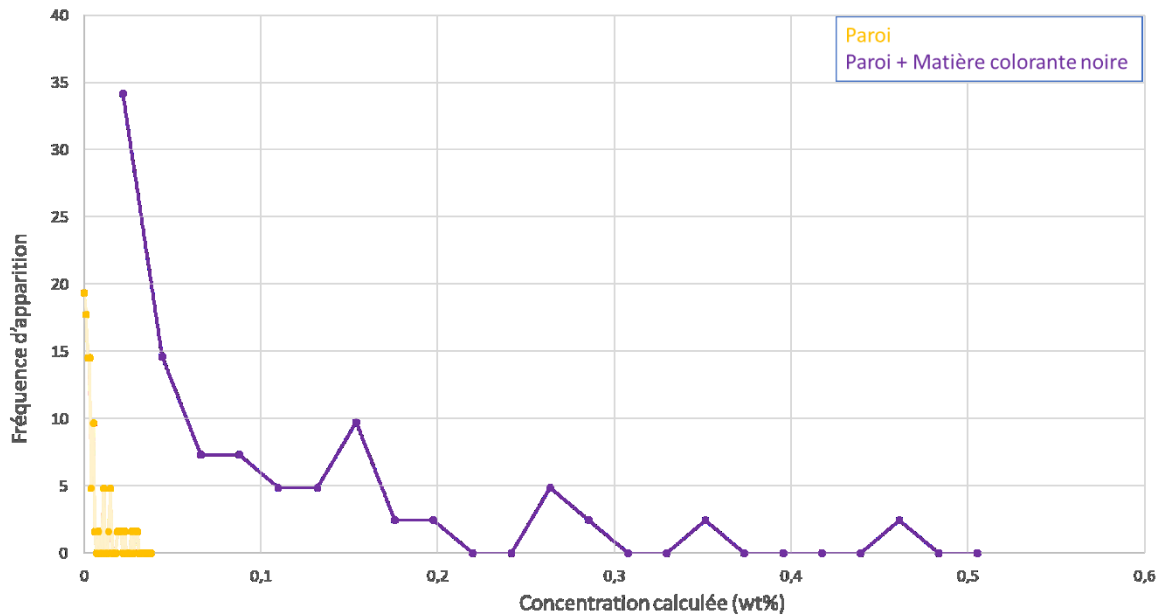


Figure 48 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Mn de la paroi et de la matière colorante

La distribution de concentration en Si des tracés noirs est intéressante (Figure 49), car elle est de grandeur comparable à celle de la paroi, tout en étant globalement plus élevée. Nous pouvons expliquer cela par le fait que la couche de matière colorante noire est généralement trop ténue pour atténuer le signal de Si provenant de la paroi. En revanche, la matière colorante noire doit également en contenir pour qu'on en détecte plus, à moins que cet effet soit dû à la quantification. On peut remarquer que la forme des deux distributions est similaire, de ce fait cela pourrait indiquer une concentration de Si relativement constante dans la matière colorante noire qui aurait pour effet de décaler simplement la distribution. Elle s'élèverait à environ 5% massique.

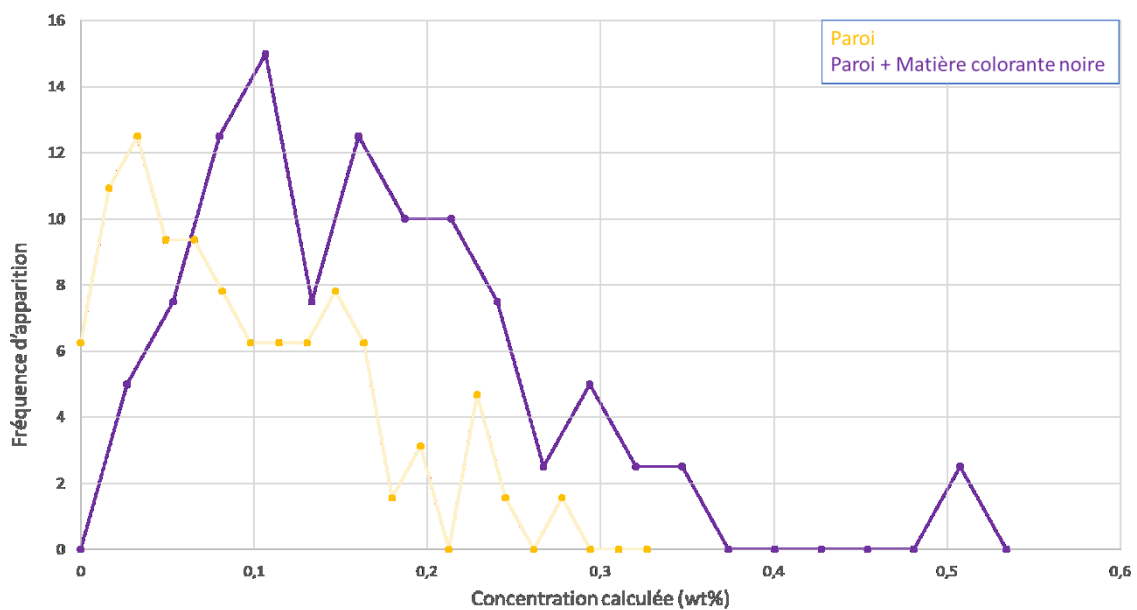


Figure 49 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Si de la paroi et de la matière colorante

Une constatation similaire peut être faite pour le Fe (Figure 50), pour lequel la distribution est légèrement décalée, de quelques % massiques seulement. En revanche, la concentration en Fe dans la matière colorante noire ne semble pas être aussi constante que pour le Si, car on constate que la distribution de Si s'étend plus loin que dans la paroi. A condition que les quantifications ne soient pas trop éloignées de la réalité, la distribution des concentrations en Fe montre que cet élément est présent en quantité importante dans les tracés noirs de Font-de-Gaume. Cette association pourrait caractériser la matière colorante employée, mais pourrait également être le résultat de processus taphonomiques. Cela rappelle les résultats des analyses menées sur les noirs de Lascaux, dans lesquels on pouvait voir associés des oxydes de Mn avec de l'argile et des oxydes de Fe (Emilie Chalmin and Michel Menu and Colette Vignaud 2003).

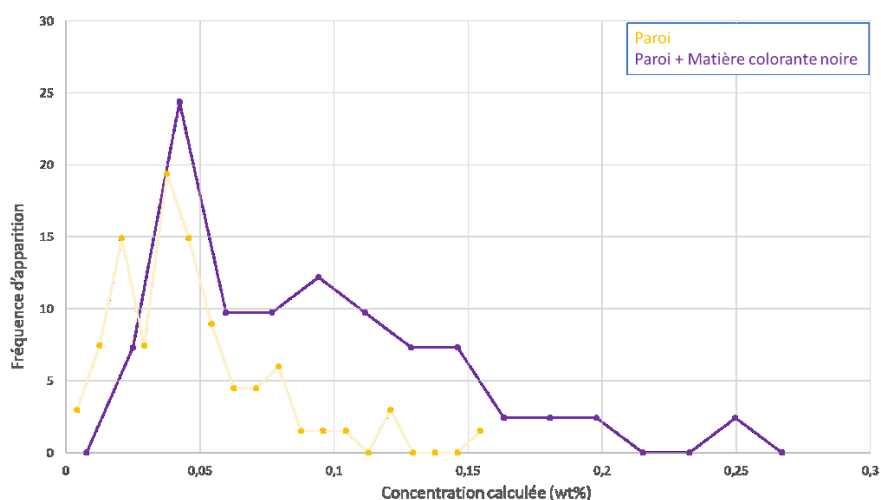


Figure 50 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Fe de la paroi et de la matière colorante

La distribution des concentrations en Zn (Figure 51) montre que cet élément est présent en faible quantité dans l'ensemble des matières colorantes noires de Font-de-Gaume. Sa concentration est très resserrée, ce qui semble indiquer une cohérence entre les matières colorantes noires.

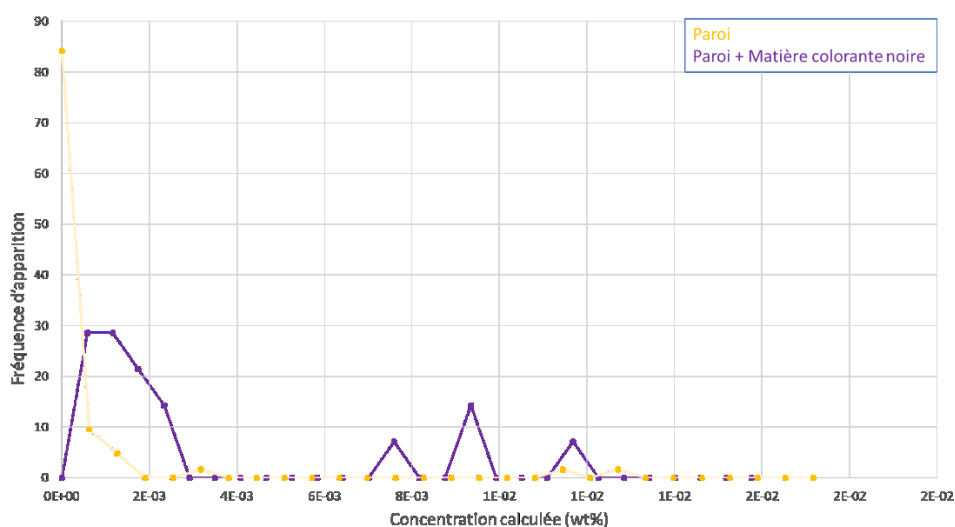


Figure 51 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Zn de la paroi et de la matière colorante

Enfin, la distribution des concentrations en Ti (Figure 52) montre que les matières colorantes noires en contiennent très peu, car les concentrations obtenues sont dans le même ordre de grandeur que celles de la paroi. Une grande partie ne semble ainsi pas en contenir du tout, tandis qu'une autre tire légèrement la distribution vers des valeurs de concentration plus élevées.

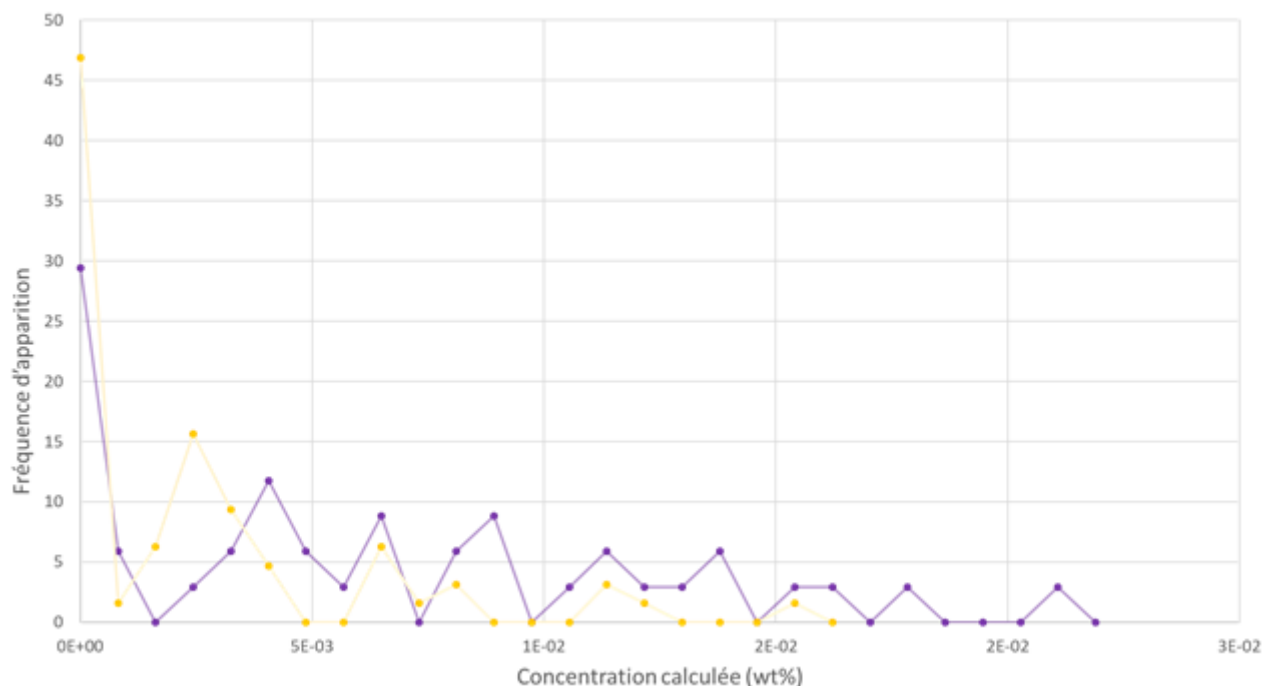


Figure 52 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Ti de la paroi et de la matière colorante

En conclusion, les distributions de fréquence élémentaires sont une nouvelle fois utiles pour montrer des tendances générales sur l'analyse par XRF des matières colorantes, mais elles présentent deux limites, la première étant la fiabilité trop faible des valeurs de concentrations utilisées, et la seconde étant que si plusieurs matières colorantes ont été utilisées, les histogrammes sont souvent inefficaces à le montrer en raison de la contribution de la paroi. En traitant des données pour des tracés très épais exclusivement, ces deux problèmes pourraient disparaître et le calcul d'histogrammes serait alors un outil efficace pour mettre en évidence l'existence de différentes matières colorantes, tout en conservant la limite de ne pas pouvoir relier les différents éléments et leur distribution entre eux.

Protocole simplifié de régression linéaire d'éléments marqueurs

La seconde méthode mise en œuvre pour caractériser les matières colorantes noires est donc une version simplifiée du protocole de régression linéaire d'éléments marqueurs. Cette méthode n'était pas totalement maîtrisée lorsqu'elle a été appliquée au jeu de données *in-situ* de Font-de-Gaume de 2013-17. Elle a toutefois été testée sur tous les éléments reconnus sur les spectres, mettant ainsi en exergue les bons candidats pour cette méthode.

Comme cela pouvait être attendu, le Ba donne des résultats satisfaisants (Figure 53). On peut observer trois groupes de matières colorantes, le premier rassemble le plus de points et ne contient pas de Ba, le second contient une quantité intermédiaire de Ba et le dernier une quantité plus élevée. En revanche, les autres éléments représentés en fonction de Mn ne semblent pas montrer de corrélation avec cet élément, cela étant lié soit au fait qu'ils soient trop peu concentrés dans la matière colorante face à leur concentration dans la paroi, soit parce que les matières colorantes concernées n'en contiennent pas particulièrement.

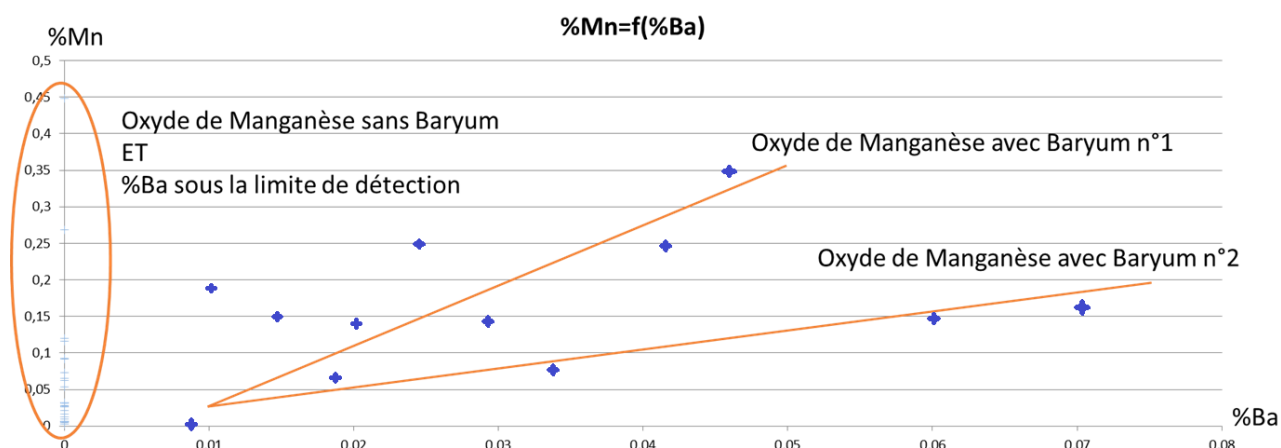


Figure 53 : Graph de la concentration massique de Mn en fonction de celle de Ba dans la matière colorante de Font-de-Gaume

Si l'on observe ce même type de graphique pour le Fe (Figure 54), on peut distinguer quelques droites mais les points restent toutefois très dispersés. Ainsi, il n'est pas aisé de conclure s'il s'agit de plusieurs matières colorantes avec des quantités très variables de Fe, ou si le Fe est anticorrélé au Mn et n'est donc pas un constituant des pigments. Il est aussi possible que plusieurs matières colorantes aient été utilisées et que seule certaines d'entre elles contiennent du Fe. Dans ce cas de figure, une partie des points seront alignés, montrant un lien entre la quantité de Fe et celle de Mn et donc prouvant que la matière colorante noire contient du Fe, et une autre partie des points se comportera comme dans la paroi, donnant une répartition bruitée de ces points d'analyse. Une manière d'en savoir plus serait, comme dans les traitements plus récents, de distinguer sur le graphique les différentes figures animales d'où proviennent les données des analyses.

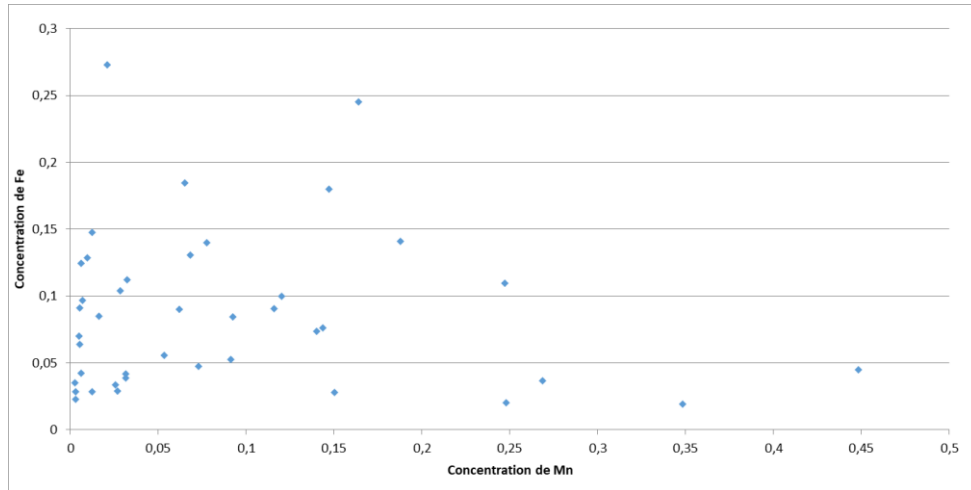


Figure 54 : Concentration de masse de Fe en fonction de celle du Mn dans les tracés de matières colorantes noires

Ces courbes ont toutefois été réalisées pour tous les éléments. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que dans les matières colorantes, les concentrations du Zn et du Ti ne semblent pas varier en fonction de celle du Mn, mais semblent relativement bien corrélées à celle du Fe lorsque les concentrations sont au-dessus de la limite de détection (Figure 55). Concernant le Zn, on peut conclure à deux groupes de matières colorantes, une dont le Fe contient du Zn et une où il n'en contient pas. Concernant le Ti, il faut se souvenir qu'une relation similaire avait été mise en avant pour les analyses de la paroi. Il n'est donc pas possible de démontrer formellement un lien entre le Fe et le Ti dans les analyses des tracés noirs.

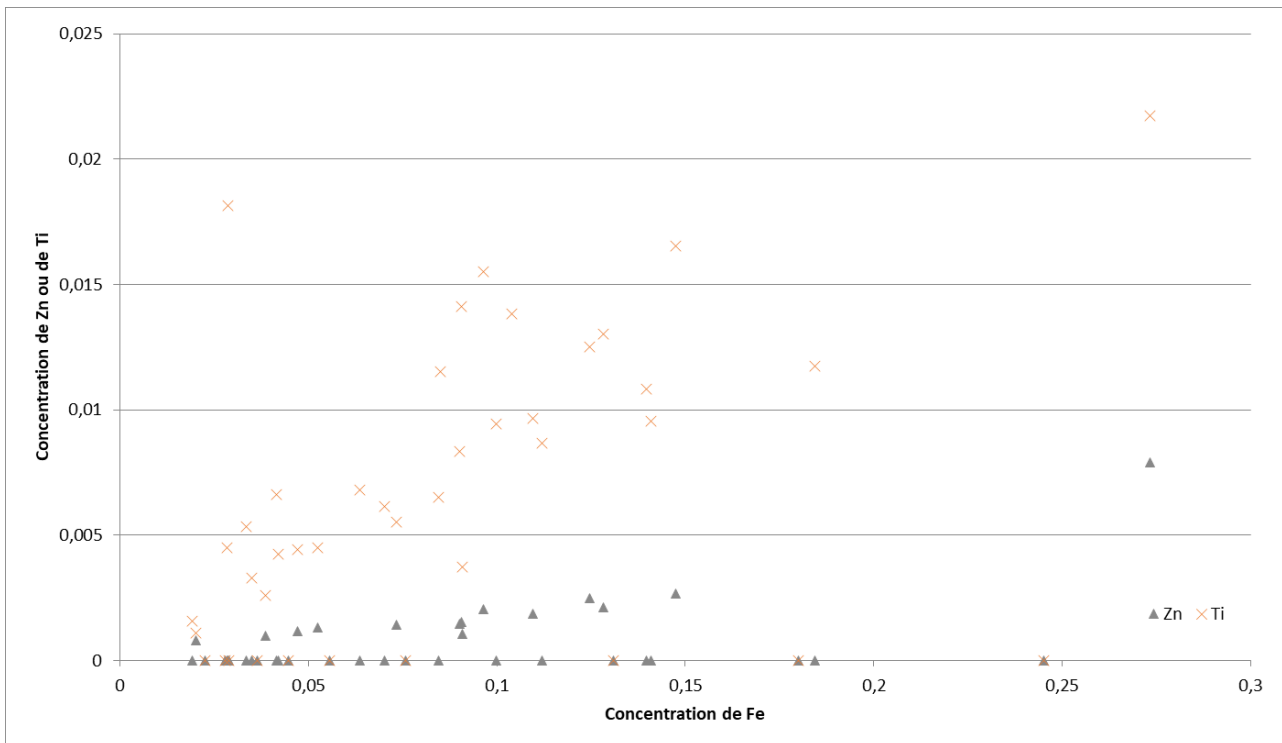


Figure 55 : Graph de la concentration massique de Zn et Ti en fonction du Fe dans les tracés de matières colorantes noires

Diagrammes ternaires

Les diagrammes ternaires sont adaptés à la représentation des concentrations du fait de la possibilité de représenter trois variables en deux dimensions, et ce grâce à la normalisation qu'il faut effectuer et qui est l'essence même d'une composition. Dans ce cas de figure, nous avons cherché à distinguer les différentes peintures analysées dans ce type de diagramme (Figure 56). Pour les trois « pôles » du diagramme, nous avons choisi d'utiliser le Mn, car c'est le composant principal de la matière colorante, le Fe car il lui est souvent associé et au-dessus de la limite de détection pour plus de la moitié des analyses réalisées, et le Ba car de nombreuses phases d'oxydes de Mn en contiennent, contrairement à la paroi. La même sélection avait été opérée par Beck *et al.* (Beck et al. 2012).

On peut constater que les points sont écrasés à une extrémité du diagramme du fait de la prépondérance du Mn dans la composition des points analysés sur les zones colorées. On constate une forte variabilité dans les compositions de plusieurs figures, ce qui pourrait être lié à l'analyse de superpositions, à l'hétérogénéité intrinsèque des matières colorantes ou encore au fait que plusieurs blocs de matières colorantes ont pu être utilisés pour une même figure, avec des teneurs en Ba et Fe différentes. Néanmoins, plusieurs sous-groupes semblent pouvoir être distingués. En particulier, il serait tentant d'associer les matières colorantes des figures Bison45 et Main négative dans un premier groupe d'oxyde de Mn contenant du Ba. Un second groupe serait constitué par les Bison 39, 48 et le petit cheval. Le bison 18b semble se retrouver seul, et un quatrième groupe serait constitué par la Frise Noire, le Bison 38, le Bison 10, le Tectifforme III, le Bison 43 et le Bison 27. Toutefois, ce type de représentation est moins efficace pour distinguer des groupes à partir de la concentration en Ba que la méthode des régressions linéaires.

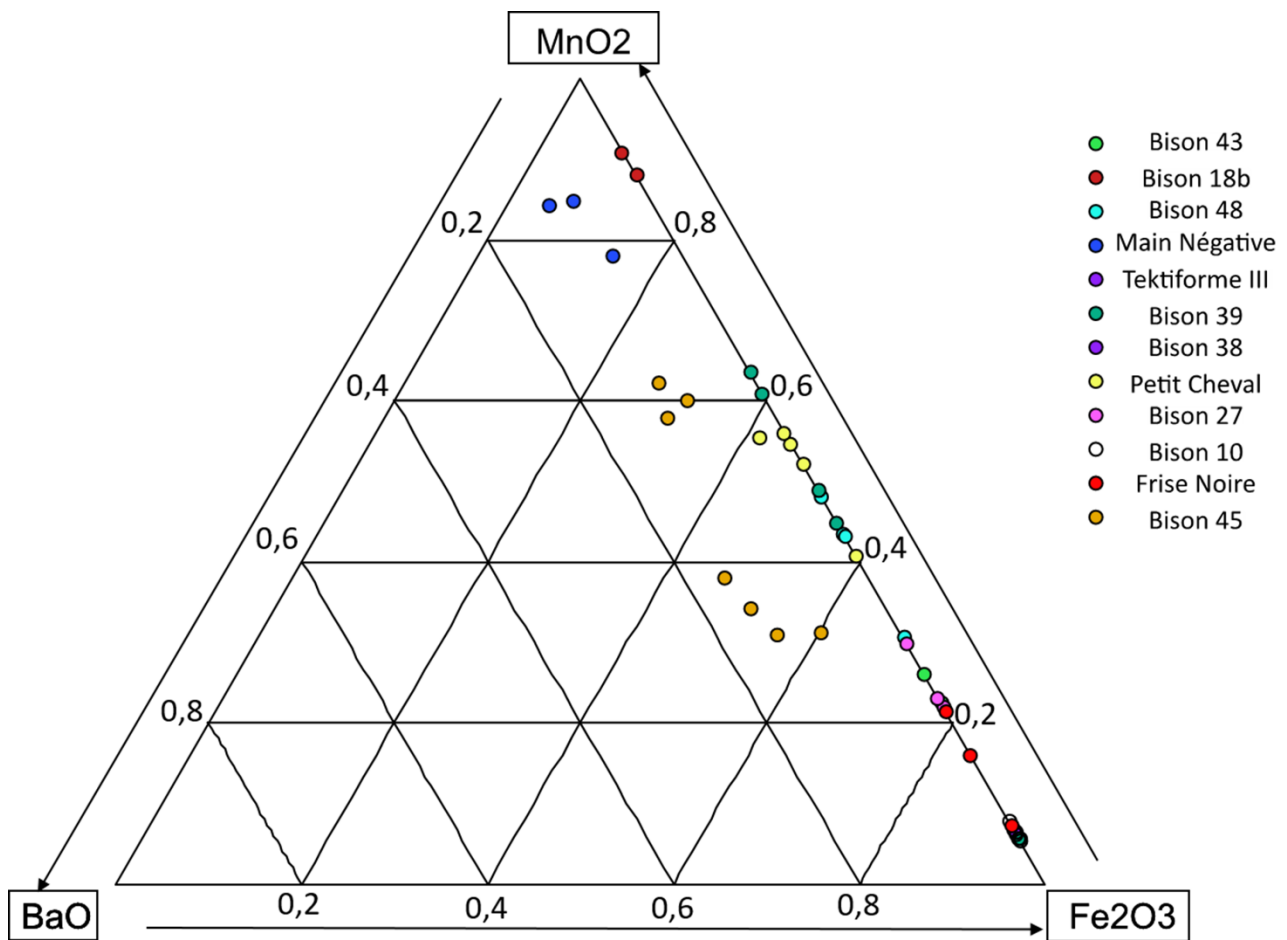


Figure 56 : Diagramme ternaire de la concentration massique de Fe, Mn et Ba (en oxydes) dans les matières colorantes noires

Histogrammes de rapports élémentaires

Deux rapports d'éléments ont été représentés dans un histogramme : [Fe]/[Ca] (Figure 57) et [Si]/[Ca] (Figure 58). On peut voir que les matières colorantes contiennent toutes un peu de Fe et on constate une dispersion importante du rapport de concentration [Fe]/[Ca]. Toutefois une majorité des points en contient relativement peu, on peut conclure que la plupart des tracés analysés ne sont pas très épais.

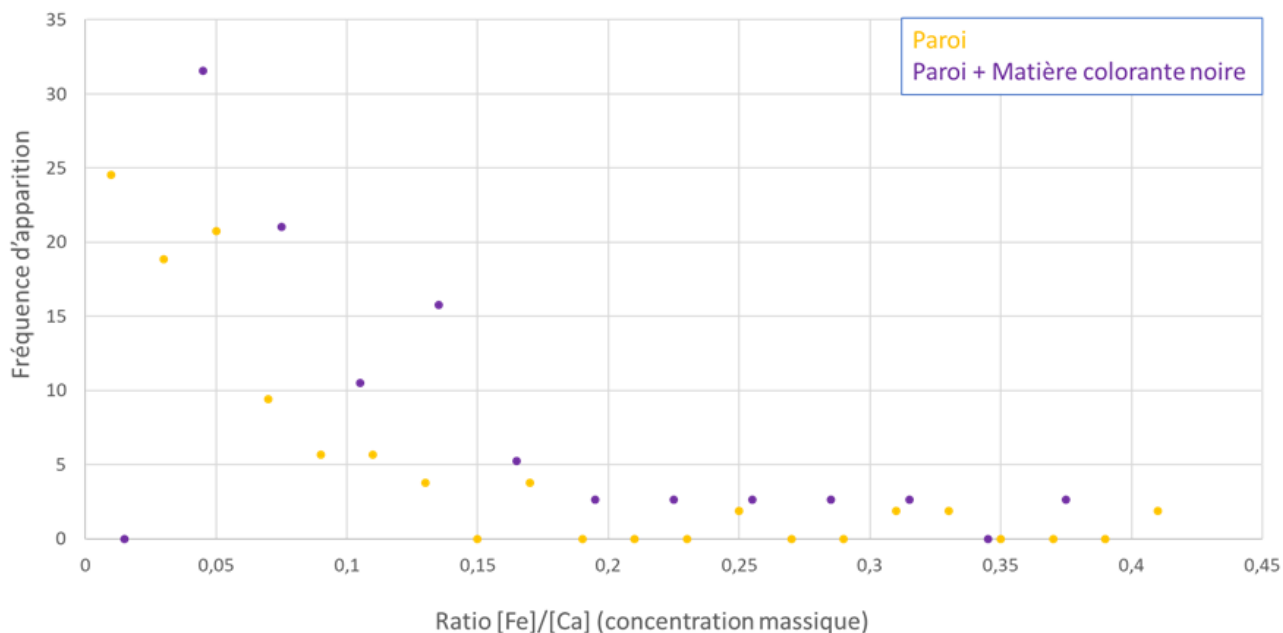


Figure 57 : Distribution des ratio de concentration massique du Fe / Ca, dans la paroi et les tracés de matière colorante noire

Pour un tiers des points d'analyse, on peut constater que la paroi ne contient quasiment pas de Si. Pour le reste des points analysés, la quantité de Si est variable et qui pourrait être expliquée par l'analyse d'une zone contenant de gros grains de quartz. Concernant la matière colorante, la distribution observée est très similaire à celle de la paroi, avec un rapport Si/Ca faible pour la majorité des points. Cela peut être interprété par le fait que les matières colorantes ne contiennent pas de Si. Néanmoins, certaines valeurs du rapport Si/Ca échappent à la règle. Cela peut donc être expliqué par le fait que quelques tracés sont réalisés à partir d'une matière colorante composée par du Si. On aurait donc deux types de matières en présence, l'une contenant du Si et l'autre non. En revanche dire à quoi est dû ce Si n'est pas évident : il pourrait s'agir du résultat de processus taphonomiques (dépôt d'argile), de matières colorantes différentes, ou d'hétérogénéité dans certaines d'entre elles.

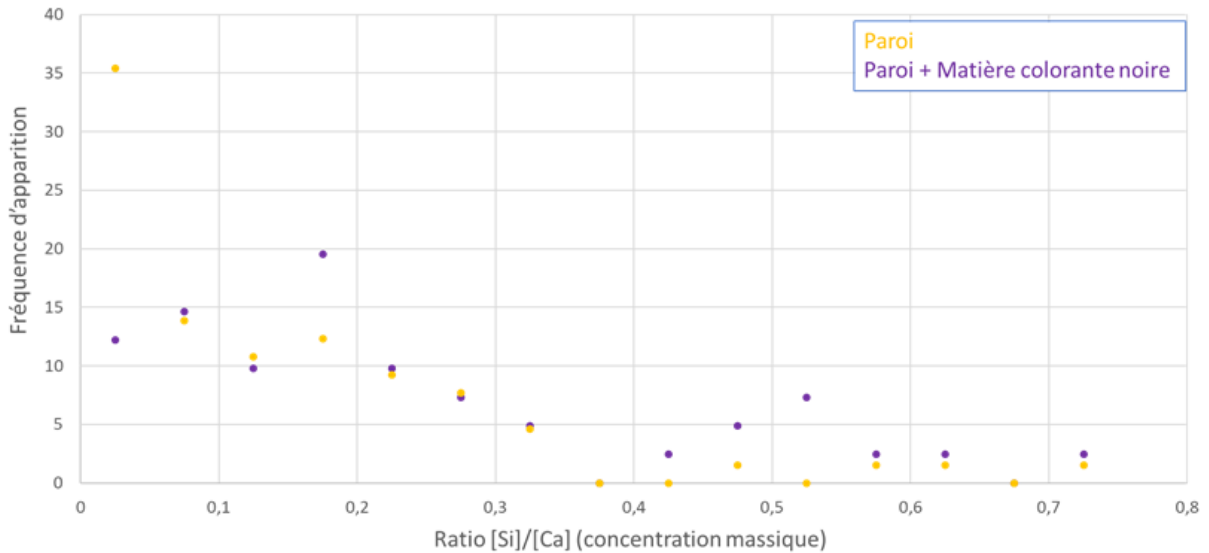


Figure 58 : Distribution des ratio de concentration massique du Si / Ca, dans la paroi et les tracés de matière colorante noire

Histogrammes de concentration

On peut d'abord observer qu'une grande partie des points d'analyses ne contiennent que très peu de Mn (Figure 59). De plus, au sein des mêmes figures, on constate une variation de la quantité de Mn assez élevée. Cela confirme le fait qu'il faille normaliser les concentrations par la quantité de Mn de manière générale.

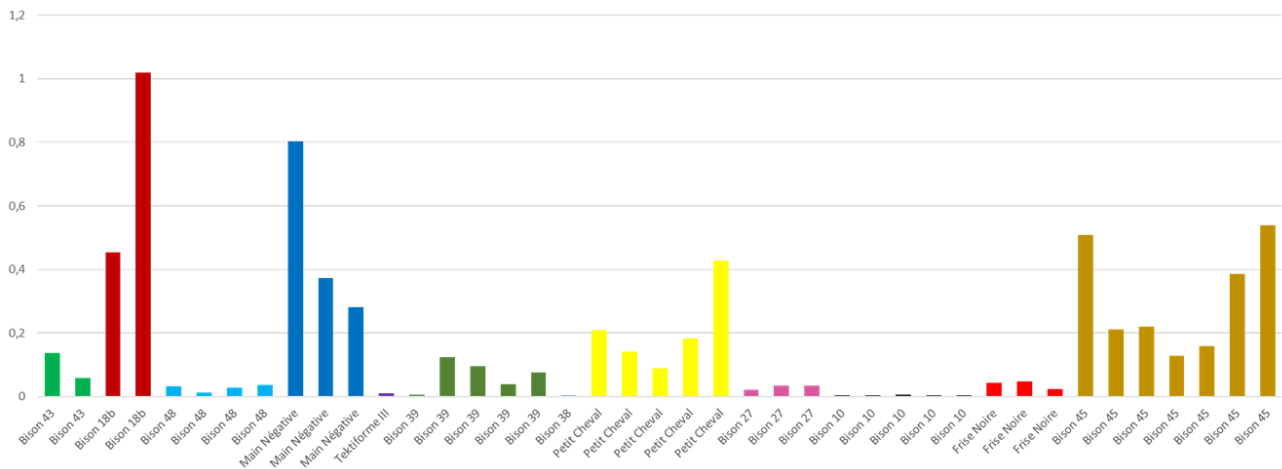


Figure 59 : Concentration massique de Mn dans les analyses des tracés, normalisée par Ca

En observant les valeurs des rapports de concentration massique du Si sur Ca (Figure 60), on constate que ce rapport est comparable entre les matières colorantes et la paroi. On observe de plus une très forte variabilité de ce rapport dans les analyses de tracés noirs, comparables à celle de la paroi. Pour les figures « Main négative », « Bison 43 » et dans une certaine mesure « Petit cheval » semblent présenter plus de Si que la paroi adjacente. De ce fait, les matières colorantes auraient pu être issues d'une roche en contenant significativement ou être mélangés à un autre matériau contenant du Si. Pour en être certain il faudrait toutefois plus de points, car la forte teneur en Si peut aussi être attribuée à la contribution de la paroi, qui peut être élevée comme dans le cas du bison 48.

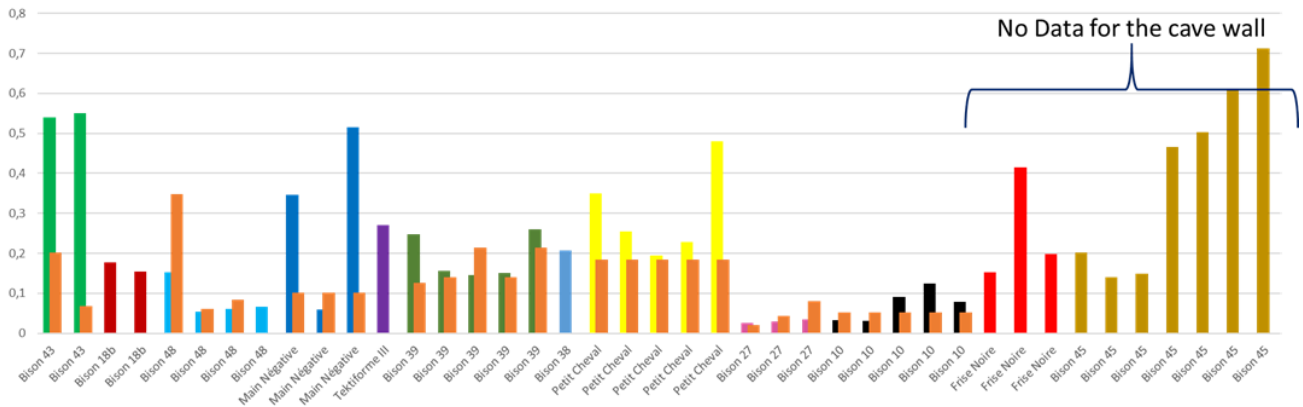


Figure 60 : Rapport de la concentration massique de Si / Ca dans les analyses des tracés (couleurs), et des parois adjacentes (orange)

La concentration de Ba normée par celle du Mn (Figure 61) permet de distinguer plusieurs groupes : L'un sans Ba, un second avec une faible teneur en Ba et un dernier avec une forte teneur en Ba. Bien que l'utilisation de rapports d'éléments donnent des résultats moins discriminants que la méthode de la régression linéaire, les conclusions de cette dernière convergent. Toutefois, les figures contenant plus de Si ne sont pas associées à un type d'oxyde de Mn en particulier.

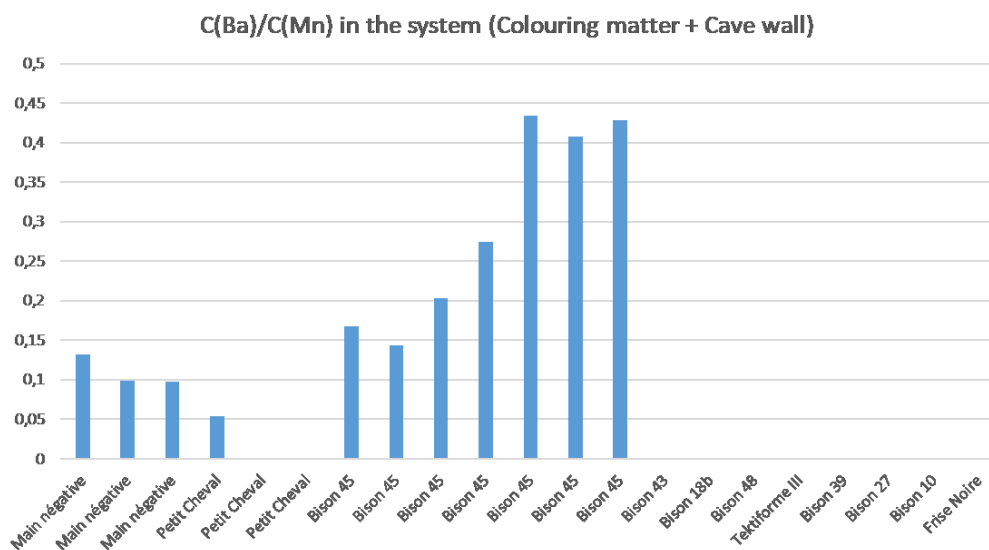


Figure 61 : Concentration massique du Ba sur celle du Mn pour les points d'analyses des tracés

c) Bilan

En conclusion, on peut constater que les différents traitements, malgré une large incertitude sur les valeurs de concentrations, apportent chacun des informations différentes et sont donc complémentaires (Tableau 19). Elles ont ainsi pu mener à la caractérisation globale des matières colorantes noires à base d'oxydes de Mn. De plus, plusieurs groupes ont pu être mis en évidence, en particulier en s'appuyant sur les valeurs de concentration du Ba. Aucune séparation des signaux de la paroi et de la matière colorante n'a été effectuée, ce qui montre que les traitements opérés sont efficaces. La représentation statistique de rapports d'éléments est performante pour montrer des tendances générales ou apporter des informations sur des figures en

particulier. L'utilisation du rapport d'éléments permet de comparer les concentrations élémentaires de la paroi et des matières colorantes avec une grande efficacité. Par exemple, la distribution Si/Ca montre une grande cohérence entre la paroi et le pigment dans les points où la matière colorante ne contient pas de Si. Cette précision est due au fait que la distribution n'est pas affectée par les différences d'épaisseur de matière colorante grâce à la normalisation par le signal du Ca issu de la paroi. En revanche nous n'avons plus accès aux informations (même très approximatives) de la valeur de concentration. Plusieurs méthodes semblent indiquer deux groupes de matières colorantes, l'une contenant du Si et l'autre non. Cela pourrait être interprété comme des roches de provenances différentes, des mélanges différents ou des minéraux apportés par le biais de processus taphonomiques.

Tableau 19 : Avantages, limites et informations obtenues via les différentes méthodes de traitement

Méthode	Avantages	Limites	Informations obtenues
Histogramme	Caractérise la variabilité du substrat Donne des tendances	Pas de différenciation des matières colorantes Limité à un élément	Tracés peu épais Tracés noirs contiennent du Fe, Si, Zn mais peu Ti
Représentation binaire	Met en avant des relations entre éléments Détermine des groupes	Limité à deux éléments	Trois groupes selon teneur en Ba Pour les rouges, deux groupes selon la présence ou non de Zn Ti et Zn liés au Fe
Histogramme normé	Donne des tendances Peut indiquer des groupes Caractérise la quantité de matière colorante	Limité à un élément Sensible à la quantité de matière appliquée	Points peu épais Deux teneurs en Si
Diagramme ternaire	Détermine des groupes	Limité à trois éléments	Trois à quatre groupes
Diagramme en bâton	Caractérise la variabilité au sein de la même figure Détermine des groupes Caractérise la quantité de matière colorante	Plus difficile de discuter un grand jeu de données Limité à un élément par diagramme	Epaisseur variable Deux teneurs en Si Trois teneurs en Ba

II. Tracés noirs de Font-de-Gaume aux oxydes de manganèse

a) Données traitées

Les tracés noirs analysés durant mon doctorat ont été traités avec le protocole utilisant la régression linéaire de l'intensité du Ba en fonction de celle du Mn. Les données de 2017 ont également été utilisées car elles ont été acquises avec le même appareil. Ce sont donc 12 figures qui sont traitées à la suite (Trosseau et al. JAAS 2021).

En considérant la régression linéaire des intensités élémentaires I_{Ba} et I_{Mn} , on peut observer que les points d'analyse effectués *in-situ* dans la grotte sont beaucoup moins alignés que ceux des éprouvettes en laboratoire (Figure 62). En effet, le système analysé *in-situ* est également moins idéal que les éprouvettes, bien qu'elles soient constituées d'oxydes de Mn naturels. Dans le cas des éprouvettes, l'hétérogénéité de la matière colorante brute a été réduite par un broyage fin et une homogénéisation. Au contraire, une hétérogénéité typique des matériaux géologiques non traités peut être observée dans les données *in-situ*. Cependant, des droites de corrélation peuvent encore être identifiées par une simple régression linéaire, montrant la robustesse de cette méthode.

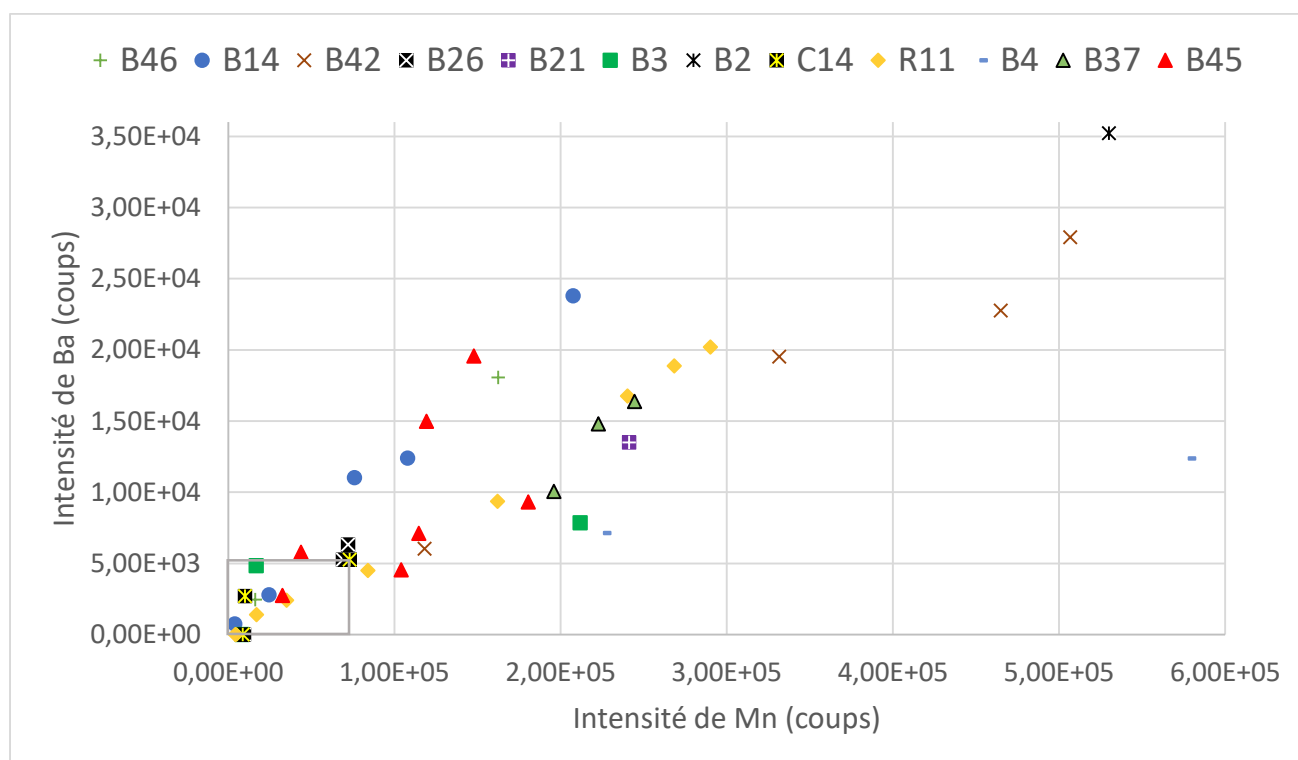


Figure 62 : Rapports d'intensité Ba/Mn des spectres pXRF *in-situ* recueillis dans la grotte. Le rectangle gris définit la limite des rapports, où les figures se trouvant uniquement à l'intérieur ne peuvent être attribués à aucun groupe.

Les critères adoptés pour attribuer un ensemble de points à un groupe sont, d'une part, qu'il doit y avoir au moins deux séries de points (correspondant à une figure) dans un groupe, et d'autre part que le coefficient de corrélation r doit être supérieur à 0,8 tout en étant significatif à 0,01 au moins. Cette méthode permet de

distinguer trois groupes parmi les figures préhistoriques de la grotte de Font-de-Gaume (Figure 63, Tableau 20), à savoir les bisons B14, B45 et B46 pour le groupe I, les figures R11, B21, B37, B42, B45 pour le groupe II et les bisons B3 et B4 pour le groupe III. Plusieurs valeurs aberrantes, notamment les figures B26 et C14, présentent une quantité de matière colorante trop faible pour être attribuées à un groupe, ou c'est leur rapport d'intensité I_{Ba}/I_{Mn} se situe au-dessus de la plage d'incertitude définie pour un groupe. Les points du bison B2 n'ont pas pu être attribués à un groupe car ils présentent une teneur en Ba très élevée, hors de la gamme des oxydes de Mn contenant du Ba. Son rapport I_{Ba}/I_{Mn} ne correspond à aucun groupe, peut-être parce qu'il contient probablement d'autres minéraux à base de Ba comme la barytine (Emilie Chalmin 2003b). La présence d'un tel minéral pourrait également expliquer l'ordonnée à l'origine des droites de régression. Le bison B2 a donc été attribué à un groupe indéterminé X comme B26 et C14.

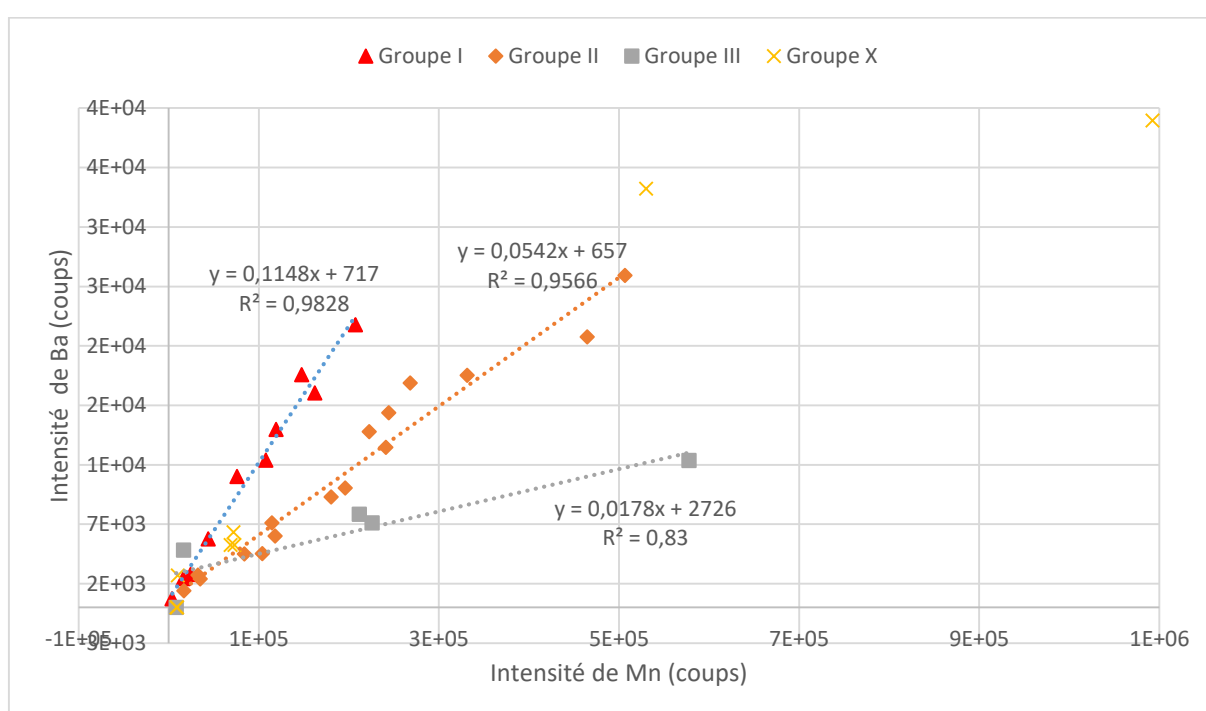


Figure 63 : ratio d'intensité I_{Ba}/I_{Mn} des spectres des tracés noirs de la grotte présentant trois groupes de matières colorantes avec la régression linéaire correspondante.

Tableau 20 : Classification des figures analysées en fonction de leur rapport d'intensité Ba/Mn

Groupe	Figures associées	Pente déterminée par régression linéaire du rapport Ba/Mn	Coefficient de corrélation r	Dispersion 1-R ²
I	B14, B45, B46	0,11480±0,00005	0,9914 (N=10)	0,0172
II	R11, B21, B37, B42, B45	0,0542±0,0008	0,9781 (N=16)	0,0434
III	B3, B4	0,018±0,004	0,9110 (N=4)	0,17
X	B26, C14, B2	X	X	X

La valeur $1-R^2$ est une donnée intéressante à rapporter car elle représente la dispersion des points expérimentaux autour de la régression linéaire (Tableau 20). Ainsi, pour le même nombre de points, elle pourrait être utilisée pour comparer les paramètres limitant l'analyse (comme l'hétérogénéité du matériau) entre deux figures ou sites différents. La dispersion des points a également été estimée directement comme la différence d'intensité du Ba entre le modèle (régression linéaire simple) et les points expérimentaux (Figure 64). La valeur maximale s'élève à $3,7 \cdot 10^3$ coups.

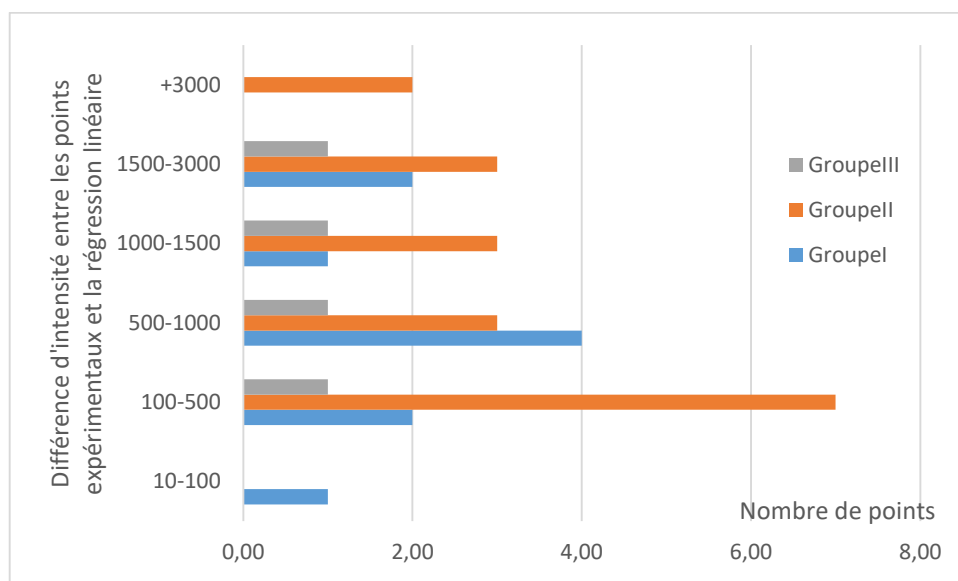


Figure 64 : Histogramme de l'erreur commise sur l'intensité par la régression linéaire pour les trois groupes de matières colorantes déterminées

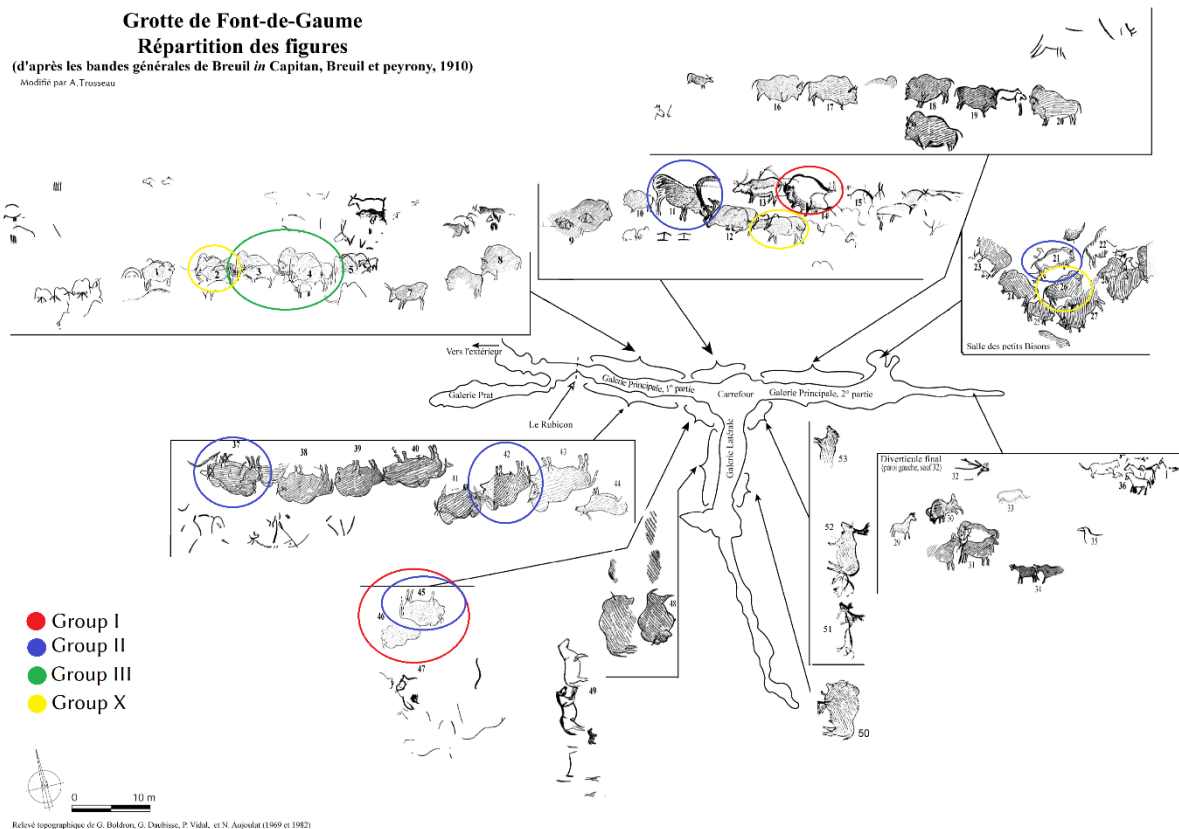


Figure 65 : Localisation des figures analysées dans la grotte de Font-de-Gaume avec leur attribution aux groupes déterminés

b) Homogénéité de la matière colorante utilisée pour chaque figure

En général, un seul type de matière colorante peut être déterminé pour chaque figure, sauf pour les points de mesure du bison B45, qui présente des matières colorantes appartenant à deux groupes différents. Cela signifie que la matière colorante déterminée pour une figure est généralement assez homogène pour être attribuable à un groupe. Dans le cas exceptionnel du bison B45, la matière est donc attribuée à deux groupes différents, le groupe I et le groupe II.

c) Différents groupes

Le groupe I correspond à un rapport Ba/Mn élevé et est constitué de trois bisons, dont les B45 et B46. Ces deux bisons sont très proches, situés l'un au-dessus de l'autre sur la paroi droite de la galerie principale à l'angle du Carrefour. La troisième figure appartenant à ce groupe, le bison B14, est dessinée au milieu du Carrefour. Un lien possible d'une phase d'exécution similaire des trois bisons peut donc être suggéré.

Le groupe II correspond à un rapport Ba/Mn intermédiaire et concerne la majorité des figures préhistoriques analysées réparties dans la première partie de la galerie principale : R11, B21, B37, B42 et B45. L'une de ces figures est un renne et les autres sont des bisons. Néanmoins, les rapports I_{Ba}/I_{Mn} déterminés sont bien alignés et correspondent à la composition d'un mélange de romanechite et de pyrolusite.

Le groupe III présente un faible rapport I_{Ba}/I_{Mn} . Il caractérise la matière colorante noire des bisons B3 et B4. On peut remarquer le fait qu'ils se font face sur la même paroi, au début de la galerie principale, côté gauche. Un lien analogue d'une phase d'exécution similaire des deux bisons peut être proposée comme pour ceux du premier groupe de bisons B14, B45 et B46.

Au vu de ces résultats (Figure 65), on constate que l'on retrouve le même type de matière colorante pour des entités graphiques très proches les unes des autres et monothématiques (comme celles correspondant aux groupes I et III). Concernant le groupe intermédiaire II, le plus important, il se retrouve sur l'ensemble du décor de la grotte et il est difficile d'établir des corrélations concernant les séquences d'exécution. Dans ce cas, le regroupement basé sur la régression linéaire des rapports élémentaires ne semble pas assez discriminant.

d) Comparaison minéralogique par spectroscopie Raman

La micro-spectroscopie Raman portable a été appliquée par Yvan Coquinot afin de comparer les données minéralogiques avec les données élémentaires acquises en XRF. Il faut garder à l'esprit que la spectroscopie Raman est sensible aux phénomènes de fluorescence (Ospitali, Smith, et Lorblanchet 2006), que sa sonde laser est plus petite de plusieurs ordres de grandeur que le faisceau millimétrique de rayons X de la pXRF et qu'elle ne produit pas toujours un spectre interprétable dans les conditions de mesure de la grotte (Lahlil et al. 2012). Par conséquent, même en analysant les mêmes points en XRF et en spectrométrie Raman, cela ne signifie pas que les informations obtenues sont directement comparables.

Deux types d'oxydes de Mn ont pu être identifiés en utilisant la spectroscopie Raman portable, correspondant à une phase d'oxyde de Mn portant du Ba qui pourrait être soit de la romanéchite soit de la hollandite, et aussi une phase d'oxyde de Mn sans Ba identifiée comme étant de la pyrolusite (Figure 66, Tableau 21). De plus, les deux phases d'oxyde de Mn (avec et sans Ba) ont été identifiées ensemble dans la plupart des figures préhistoriques analysées. Cela pourrait être interprété comme le fait que les matières premières utilisées sont des mélanges naturels de ces différents oxydes de Mn avec différentes teneurs en Ba. Les proportions de romanéchite et de pyrolusite ont été estimées dans certains spectres. On constate que les matières colorantes contenant plus de romanéchite correspondent à celles qui ont été attribuées aux groupes de haute teneur en Ba en utilisant le protocole de régression linéaire avec analyse pXRF. Il en est de même pour celles à faible teneur en romanéchite. Ces données permettent de valider l'utilisation du modèle de régression linéaire basé sur les rapports élémentaires comme critère de différenciation des matières colorantes des représentations graphiques et montrent la possibilité d'établir de tels groupes avec la spectrométrie Raman portable comme méthode complémentaire.

Tableau 21 : Phases détectées en Raman sur la figure 7

Spectre	Figure	Groupe	% de romanéchite, hollandite ou birnessite	% de pyrolusite	Autres minéraux
#54	Bison 4	III	10% à 20%	80% à 90 %	Calcite
#65	Renne 11	II	60% à 70%	30% à 40%	hématite
#105	Bison 14	I	>90%	<10%	-

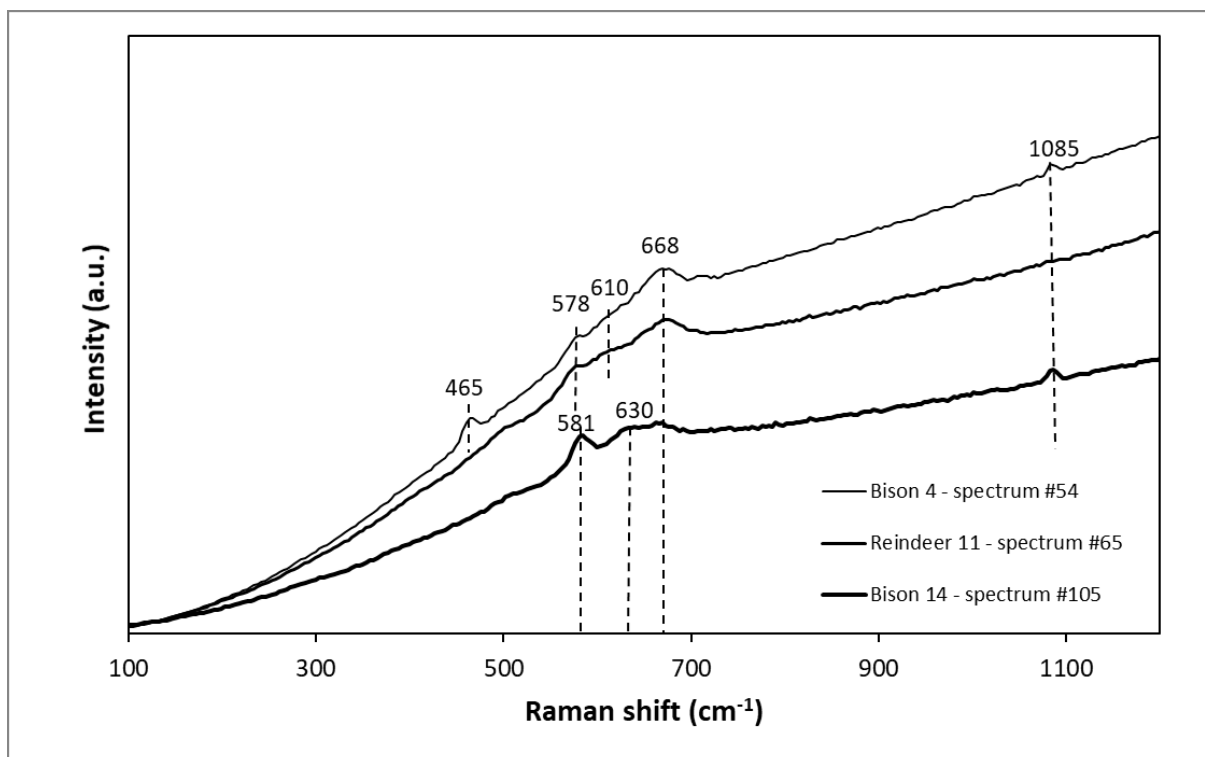


Figure 66 : Spectre Raman traité acquis sur les figures B4, R11 et B14

III. Tracés noirs de Font-de-Gaume sans signal de manganèse

a) Constatations expérimentales

Parmi le très grand nombre de spectres XRF acquis à Font-de-Gaume, il semble plausible que certains d'entre eux ne soient pas utilisables, eu égard aux conditions d'analyses difficiles et à la faible quantité de matière restante dans les figures après qu'elles aient traversé les millénaires sans être emportées par le ruissellement ou le passage humain et animal. De ce fait cela ne semble pas particulièrement étonnant qu'une partie de ces spectres réalisés sur des tracés noirs présentent un signal de Mn très faible. D'ailleurs comme on peut le voir sur la Figure 67, certains points d'analyse sur des tracés noirs présentent un spectre comparable à celui de la paroi. En revanche d'autres points comportent bien un signal fort de l'oxyde de Mn, ainsi que le montre le pic de Mn. Ce qui peut interpeller est en revanche le lien entre l'intensité du signal et la quantité de matière analysée. En effet, comme le montre la Figure 67, certains points d'analyse dont le signal de Mn est équivalent

à celui de la paroi semblent tout de même présenter une couche pigmentaire non négligeable, si on en juge par les photos de la caméra intégrée au spectromètre. La Figure 67 montre même qu'une épaisseur qui semble grossièrement identique va dans un cas produire un spectre avec un pic intense de Mn, et dans l'autre un spectre ressemblant à celui de la paroi.

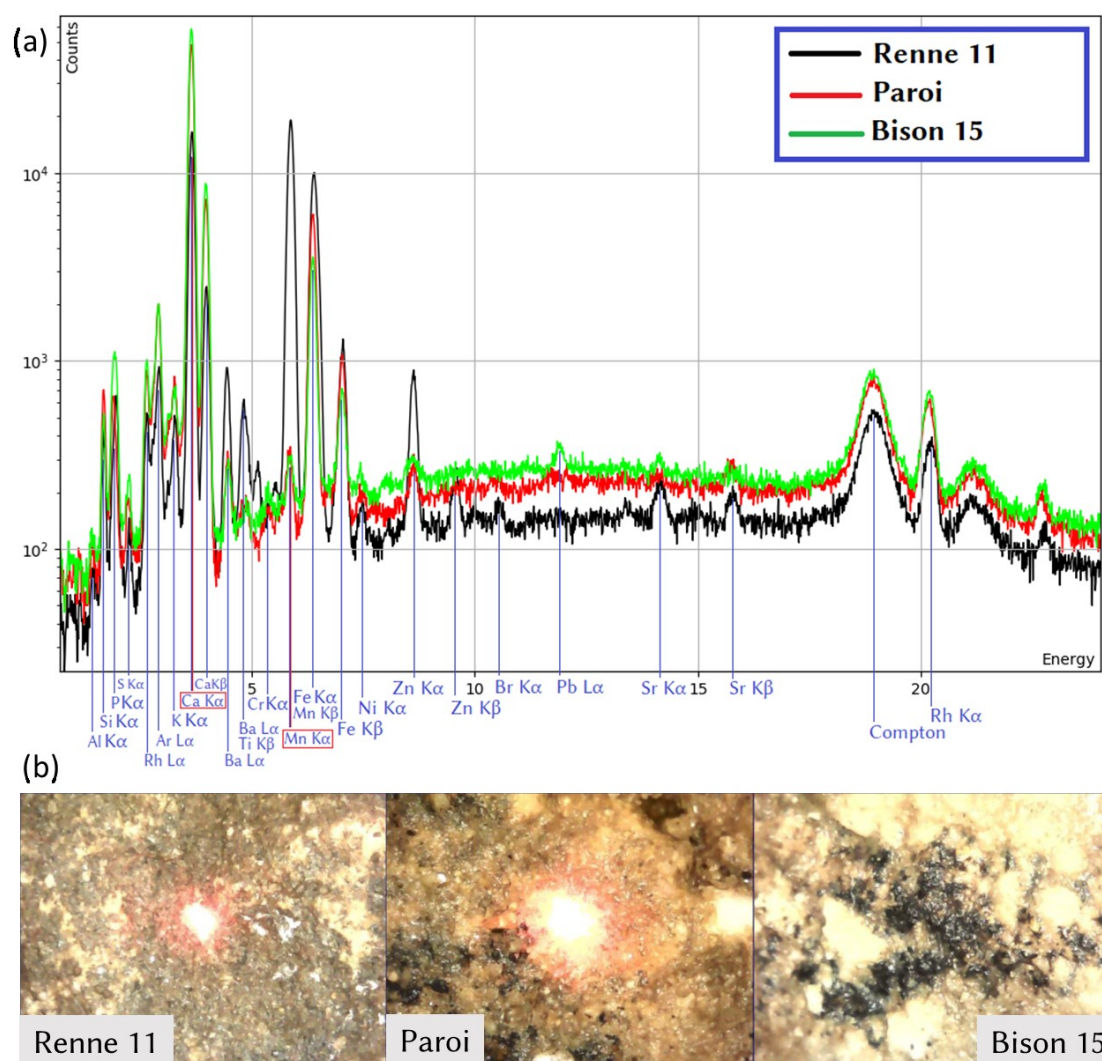


Figure 67 : (a) Spectres de XRF de différents tracés noirs et de la paroi calcaire acquis dans la grotte de Font-de-Gaume. (b) Photographies du microscope correspondant à ces spectres.

b) Explication

Cette différence de résultat semble alors indiquer qu'on ne peut pas systématiquement imputer le mauvais signal du Mn à une quantité trop faible de matière colorante. Le mauvais signal ne peut pas non plus être attribué à une défocalisation du système d'analyse, car le système de lasers permet de s'assurer que cela n'arrive pas. De surcroît l'intensité d'un spectre XRF acquis dans une configuration défocalisée n'est pas comparable à celle d'un système focalisé, comme ça n'est pas le cas cette hypothèse peut être écartée définitivement. La seule possibilité restante est que la matière colorante noire analysée n'est pas un oxyde de Mn.

c) Liste des tracés sans signal de manganèse

Le Tableau 22 à la suite présente les 20 points d'analyse réalisés en XRF dont l'absence de signal de Mn semble être expliquée par la présence d'une autre matière colorante noire.

Tableau 22 : Points d'analyse en XRF des missions 2019-21 caractérisés par absence de signal de Mn

Nom analyse	Figure	Zone grotte
AP_FdG_281119_02_FdG_Renne12_PN	Renne 12	Carrefour
AP_FdG_281119_03_FdG_Rennes12_N		
AP_FdG_281119_04_FdG_Renne12_PN		
AP_FdG_28112019_20_FdG_Renne12_N		
AP_FdG_28022020_04_Bison26_N	Bison 26	Cabinet des bisons
AP_FdG_28022020_06_Bison15_PN	Bison 15	Carrefour
AP_FdG_28022020_08_Bison15_N		
AP_FdG_29022020_10_Bison15_N		
AP_FdG_29022020_12_Cerf14_N	Cerf 14	Carrefour
AP_FdG_29022020_16_Cerf14_N		
AP_FdG_B09_N_022021_08	Bison 9	Carrefour
AP_FdG_B09_N_022021_09		
AP_FdG_B46_N_022021_18	Bison 46	Carrefour
AP_FdG_R12_N_022021_19	Renne 12	Carrefour
AP_FdG_R12_N_022021_20		
AP_FdG_C12_N_022021_21		
AP_FdG_C12_N_022021_23		
AP_FdG_B14_N_022021_24	Cerf 14	Carrefour
AP_FdG_C13_N_022021_31	Cerf 13	Carrefour
AP_FdG_B01_N_022021_34	Bison 1	Galerie principale

A titre indicatif, les données des anciennes missions de 2013 à 2017 ont aussi été considérée sous cet angle, et le Tableau 23 présente la liste des points et figures probablement tracés avec une autre matière colorante noire.

Tableau 23 : Points d'analyse en XRF des missions 2013-17 caractérisés par absence de signal de M

Nom analyse	Figure	Zone grotte
AP_FdG_pt14	Bison 43	Galerie principale
AP_FdG_pt15		
AP_FdG_26	Bison 39	Galerie principale
AP_FdG_40	Bison 38	Galerie principale
FdG_pig_10	Bison 10	Galerie principale
FdG_pig_11		
FdG_pig_13		
FdG_pig_14		
FdG_pig_15		
FdG_FriseNoir_P08	Tâches noires sous le cerf 13	Carrefour
FdG_FriseNoir_P09		
FdG_FriseNoir_P10		

d) Bilan

Bien que la spectrométrie XRF n'apporte pas de preuve formelle quant à la présence d'une autre matière noire, l'absence de Mn dans des spectres acquis sur de la peinture noire en constitue tout de même un indicateur fort. L'approche multi-techniques mise en place par l'équipe de recherche devrait permettre de conclure sur l'identification de cette matière en grotte. Ces résultats prouvent en outre que la XRF est une technique polyvalente, et adaptée à des campagnes d'analyses préliminaires dans d'autres grottes. En effet, avec le même appareil, il est possible d'effectuer des analyses élémentaires sur les matières colorantes minérales (oxydes de Fe et de Mn) et d'interpréter correctement les spectres.

IV. Les peintures rouges de Font-de-Gaume

Comme expliqué plus tôt, l'analyse des rouges à Font-de-Gaume est problématique, du fait de la présence d'éléments identiques dans la paroi et dans la matière colorante, à commencer par le Fe issu de l'hématite, son constituant principal. Les précédentes tentatives d'analyse ne sont pas parvenues à solutionner ce problème, et les résultats indiquaient soit une homogénéité des matières colorantes rouge à l'échelle du corpus, soit que la méthodologie n'était pas adaptée.

Des ACP ont été réalisés sur les intensités brutes, malheureusement aucune tendance n'a pu être mise en exergue. Du fait de la présence variable de Fe dans la paroi, la méthode de la régression linéaire n'est pas applicable. C'est en partie pour résoudre ce problème que la méthode de préconcentration a été mise en place. Nous avons pu l'appliquer sur un petit nombre de figures. En effet, le protocole n'était pas encore développé lorsque nous avons récolté les données *in-situ*, de ce fait nous n'avons pas cherché à acquérir un jeu de données répondant à ses critères d'application. C'est pourquoi, dans de nombreux cas, les points d'analyse sur la même figure sont trop peu nombreux pour appliquer le protocole (<6), ou sont réalisés sur des tâches superposées. En ce qui concerne l'épaisseur nécessaire, nous avons toujours cherché à caractériser des zones colorées les plus concentrées possibles, ce critère est donc rempli.

Ainsi, les figures B1, B9, B40 et B45 ont pu être traitées. Ces figures sont des bisons situés dans la première partie de la galerie principale. La figure B1 est polychrome, mais de nombreux tracés rouges ont pu être analysés. Quant à la figure B9, elle comptait un grand nombre de points d'analyses, mais une partie semblait être acquise sur des tracés superposés, c'est pourquoi deux traitements ont été réalisés, en discriminant les points selon l'aspect du point d'analysé, que l'on peut observer sur la photo du microscope intégré à l'Elio. Les figures B40 et B45 a été analysée avec l'Elio de Berlin en 2017. La figure B40 a été soumise à peu de points d'analyses, en revanche une petite cartographie d'une dizaine de points avait été réalisée. C'est cette dernière qui a été utilisée pour appliquer le protocole. Enfin la figure B45 est également polychrome, et un traitement a été appliqué sur les rouges et les jaunes.

a) Utilisation du protocole de préconcentration

L'application du protocole a suscité quelques surprises. En particulier, les coefficients τ , liés à la quantité de matière, paraissaient très faibles par rapport à ceux obtenus sur les éprouvettes. Si les éprouvettes atteignaient des τ de l'ordre de 6 correspondant à des épaisseurs supérieures à 50 μm , les τ des analyses *in-situ* dépassent rarement l'unité, ce qui correspond à une épaisseur maximum de 5 μm . Ces ordres de grandeurs sont donnés par les courbes simulées. Toutefois, en observant les photos du microscope de l'Elio, ces ordres de grandeurs sont surprenants dans la mesure où les points d'analyse sont réalisés sur des zones épaisses de manière générale (Figure 68). La conséquence de ces coefficients τ très faible est que seule le début de la

courbe *Bullet Nose* peut être exploitée, de ce fait les ajustements sont soit difficiles à réaliser, soit erronés (Figure 69). Ainsi, une partie du corpus traité semble ne pas être utilisable.

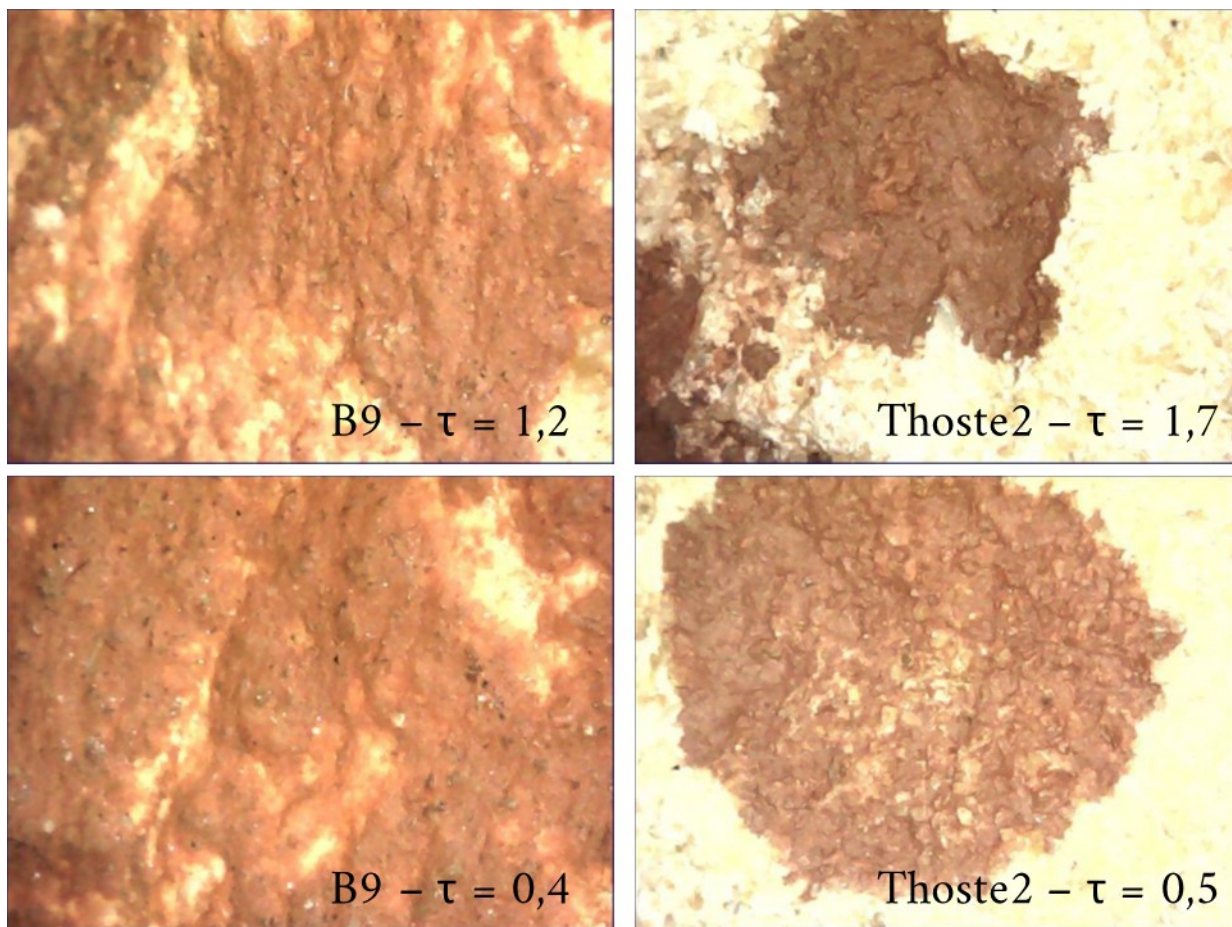


Figure 68 : Photographies macro de l'Elio sur les points d'analyse des matières colorantes rouges de la grotte (à gauche) et des éprouvettes (à droite)

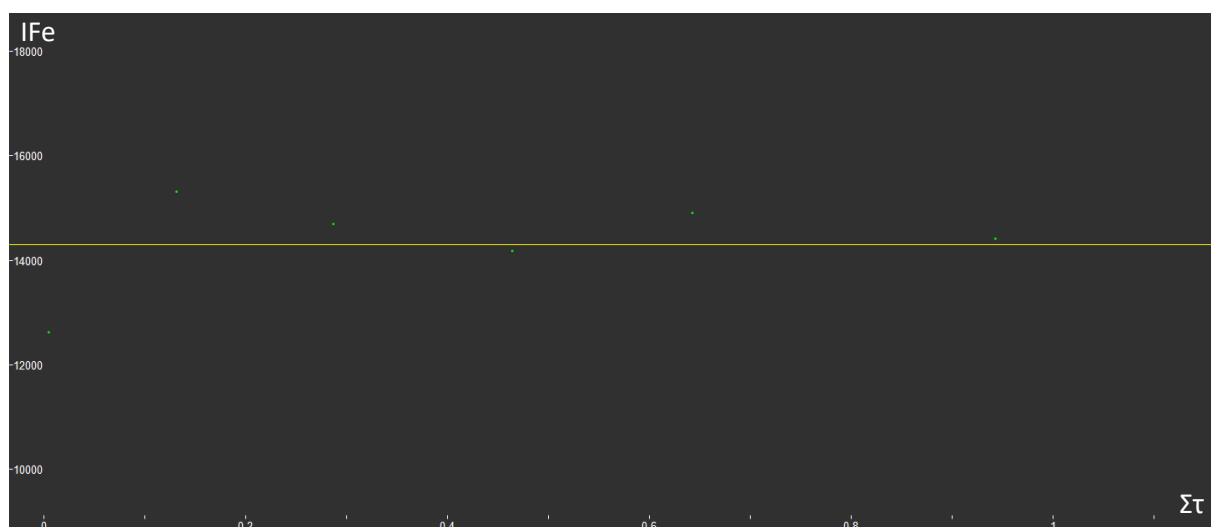


Figure 69 : Courbe Bullet Nose du Fe du B45-J

Le protocole a fourni des résultats *a priori* exploitables pour les figures B1, B9 et B45. Toutefois de nombreux éléments ne sont pas exploitables, car les courbes obtenues n'ont pas la forme d'une *Bullet Nose* et il est difficile de déterminer si cela est dû à l'épaisseur limitée des couches analysées qui ne permet pas d'observer le signal de la matière colorante seule se détacher, ou si ces éléments sont effectivement présents en quantité équivalente dans la matière colorante ou la paroi (Figure 69). Intéressons-nous à l'intensité calculée du Fe et du Ca. En effet, pour B1, on constate une intensité d'environ 30% de Ca pour 60-70% de Fe, et jusqu'à 50% de Ca pour B45. Cela peut être expliqué par deux hypothèses.

La première est que la matière colorante à Font-de-Gaume contient effectivement du Ca en grande quantité. Cela pourrait être un mélange, donc un savoir-faire appliqué à tous les pigments utilisés pour les rouges, ou encore le signe de l'utilisation d'une unique matière première riche en Ca dans toute la grotte. Cette seconde possibilité soutiendrait la proposition de Gay (Marine Gay 2015) pour interpréter l'absence de corrélation entre les éléments des différents points d'analyses qu'elle a effectué sur les rouges de Font-de-Gaume. Pour expliquer la présence de Ca dans la matière colorante, la calcite (CaCO_3) n'est pas la seule phase à considérer, on pourrait aussi penser à l'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$), retrouvé également en contexte pariétal (Chadefaux et al. 2008). Enfin, la présence de Ca dans la matière colorante pourrait expliquer que les coefficients τ soient si faible, car une partie du Ca faisant partie du pigment, l'augmentation de la quantité de matière colorante fait tendre le rapport $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Ca}}$ vers 0,6 et non plus vers l'infini.

La seconde hypothèse permet aussi d'expliquer pourquoi le traitement de B40 et de B45-Jaune ne sont pas satisfaisants. Cette hypothèse renverse le raisonnement, en partant du principe que les τ sont bien calculés. Dans ce cas, cela signifie que nous disposons de points d'analyse sur des zones de très faible épaisseur. De plus, ils ont aussi des valeurs de τ très rapprochés. Or, au début de la courbe *Bullet Nose* pour des τ de faible valeur, le signal dominant les spectres est celui de la paroi. C'est pourquoi pour des éléments peu concentrés dans le pigment, l'augmentation de l'épaisseur de la couche peut avoir une influence moins importante sur les intensités que la variabilité de la paroi. De même, le Fe contenu dans la paroi est comparable à celui contenu dans le pigment pour les premières valeurs de τ (Calligaro et al. 2019). Il y a donc un risque pour que l'évolution des intensités élémentaires ne soit pas suffisamment accentuée pour qu'on puisse déterminer proprement la courbe *Bullet Nose*. On peut ainsi observer des valeurs d'intensité bruitées autour d'une constante, ou le début d'une courbe croissante ou décroissante qui n'est pas tout à fait celle d'une *Bullet Nose*.

b) Propositions de modification du protocole

Ces deux cas sont possibles, bien que le second soit plus probable car il explique l'ensemble des traitements effectués, et qu'il implique des causes plus simples. Quelle que soit l'explication, une modification du protocole semble nécessaire afin d'obtenir des résultats exploitables. La clé semble être la détermination du coefficient τ , car le fait qu'il soit faible est soit la cause ou la conséquence des problèmes potentiels. Malheureusement, en raison du temps nécessaire à leur mise en œuvre et leur validation expérimentale, ces pistes n'ont pas pu être explorées, mais méritent d'être citées.

Dans l'hypothèse d'une matière colorante contenant une quantité non négligeable du même élément que le principal élément de la paroi, la procédure suivante est proposée. Après une première application du protocole de préconcentration, les éléments majoritaires sont déterminés. Nous considérons le cas où il y en a deux, le Fe et le Ca, et où la matière colorante est appliquée à une paroi majoritairement constituée de Ca ; toutefois, on pourrait transposer pour d'autres éléments ou même en ajouter. Dans le protocole original, le coefficient τ est déterminé selon la formule

$$\tau = \ln \left(1 + \frac{I_{Fe}}{I_{Ca}} \right) \quad (14)$$

En effet, on considère que le Fe est l'élément majoritaire de la matière colorante supposée être de l'hématite uniquement, et similairement on estime que le Ca vient uniquement de la paroi dont il est le constituant principal. Dans cette expression, on cherche en réalité à exprimer le rapport du signal de la matière colorante sur celui de la paroi. Or s'il s'avère que la matière colorante contient x % de Fe et $(1-x)$ % de Ca, alors on ne peut plus faire les approximations précédentes. Dans ce cas, τ doit être calculé comme suit :

$$\tau = \ln \left(1 + \frac{I_{Fe}}{I_{Ca} - (1-x)I_{Fe}} \right) \quad (15)$$

Avec I_{Fe} l'intensité de Fe, I_{Ca} celle du Ca et x la proportion de Fe dans la matière colorante.

Ainsi, des proportions approximatives des éléments de la matière colorante sont calculées avec le traitement original, puis dans un second temps cette nouvelle expression de τ est utilisée pour effectuer de nouveau la préconcentration en utilisant les proportions calculées. D'autres itérations peuvent ensuite être effectuées pour gagner en précision.

Si l'on se place dans la seconde hypothèse, où les τ sont trop peu élevés dû à la faible quantité de matière colorante disponible sur la paroi, une solution est également envisagée. Elle concerne les cas où une évolution est déjà observée, car dans les autres l'influence de la paroi est trop importante et le jeu de données n'est pas utilisable par ce protocole. Pour rendre l'évolution des intensités plus importante lorsqu'on ne dispose que de points avec une quantité de matière colorante intermédiaire, l'utilisation de τ^2 à la place des τ pourrait être une piste intéressante. A défaut, il est aussi possible d'utiliser le τ non cumulé comme antécédent de la

fonction *Bullet Nose*. Néanmoins, ces solutions ne paraissent pas adaptées à un jeu de trop faibles épaisseurs, tels que celles dont nous disposons. En effet, avec une épaisseur trop faible, la gamme de variabilité des intensités issues des éléments de la paroi est plus étendue que l'intensité des éléments de la matière colorante, le « bruit » est plus fort que le signal.

Pour conclure, il semble indispensable de poursuivre les analyses en laboratoire et de mener de nouvelles simulations pour mieux cerner les conditions d'application du protocole, d'une part, et d'autre part pour développer des réponses aux obstacles nouveaux soulevés par les données *in-situ*.

V. Bilan des résultats

Tout d'abord, faisons le bilan des informations importantes. Concernant la composition élémentaire de la paroi, il a été montré qu'elle est très variable, ce qui confirme la difficulté de réaliser des analyses physicochimiques *in-situ*. Pour les tracés noirs, on conclut à l'utilisation de trois types d'oxydes de Mn selon leur teneur en Ba, à la fois pour les données acquises lors de la thèse que pour les données acquises précédemment. Pour les tracés rouges, aucune méthode n'a pu, pour le moment, mettre en évidence des groupes, on ne peut donc rien en dire. Néanmoins, les anciennes données semblent associer le Zn et le Ti au Fe dans ces matières colorantes. De même, on a pu constater de manière globale que la matière colorante ne présentait pas de teneur supérieure en Si, sauf pour quelques points d'analyse. Cela est-il l'indice d'une recette ou d'un « pot de peinture » différent ? Ces résultats vont être détaillés et confrontés les uns aux autres, puis comparés aux conclusions stylistiques de Breuil. Pour finir, cette discussion sera remise en perspective dans le contexte géographique avec une comparaison aux autres sites.

a) Bilan des groupes

Commençons par préciser quelles figures sont concernées par ces résultats. Pour les deux séries de données (2013-2017 et 2017-2021), le Tableau 24 fait le bilan des figures analysées et du type de matière colorante détectée. Les anciennes données ont montré que certaines matières colorantes ont plus de Si que dans la paroi comme pour la main négative noire, le bison du panneau 43 et le petit cheval du panneau 5. Pour cette dernière figure, de l'argile visible à l'œil nu est étalée par-dessus la figure, ce qui explique la plus forte teneur en Si. Les spectres des autres figures de la série 2013-2017 ont la même teneur en Si que la paroi. Toutefois cette richesse en Si n'a été recherchée que dans les anciennes données, de ce fait, les conclusions que nous pourrions tirer de cette répartition sont tirées au seul titre de ce jeu de données.

Les matières colorantes noires sont divisées en trois groupes de matériaux à base d'oxydes de Mn, en commençant par ceux ne contenant pas de Ba, détectées dans les figures des bisons 10, 18b, 39, 27, 43, 48, du tectiforme III, et du cervidé 13. Un second groupe rassemble les figures du bison 45 et une main négative, avec une teneur intermédiaire en Ba tandis que le troisième groupe, dont le bison 45 est le seul membre, correspond à un oxyde de Mn riche en Ba. Une répartition similaire est constatée pour les données les plus

récentes avec un groupe riche en Ba constitué des figures du bison 45, bison 46 et bison 14. Le groupe intermédiaire rassemble les figures des bisons 45, 42, 37, 21 et du renne 11 tandis que le groupe sans Ba est constitué des bisons 3 et 4. Il est constaté que dans les deux jeux de données, trois groupes d'oxydes de Mn peuvent être mis en évidence selon leur teneur en Ba, et de surcroît la figure du bison 45 commune à ces deux jeux de données, issue de la campagne de 2017, est distribuée de la même manière malgré un traitement et un dépouillement différent. Il semble donc raisonnable de considérer que les résultats de la classification issue des traitements différents réalisés sur les deux séries de données sont comparables. Pour la suite, nous associerons donc les deux séries en une seule pour ce qui est de la classification en groupes d'oxydes de Mn.

Tableau 24 : Répartition des figures analysées dans différentes catégories de matières discernables

Groupe de matière colorante	Série 2013-2017	Série 2017-2021
Oxyde de Mn, Forte teneur en Ba	B45	B45, B46, B14
Oxyde de Mn, Teneur moyenne en Ba	B45, Main Négative, C5	B45, B42, R11, B37, B21
Oxyde de Mn, Sans Ba	B43, B18b, B48, Tectiforme III, B39, B27, C13, B10	B3, B4

b) Répartition des groupes

Dans un premier niveau de lecture, intéressons-nous à la répartition des groupes de matières colorantes noires dans les figures de la grotte. Malgré le fait que toutes les figures n'aient pas été analysées et que nous ne soyons pas certains que les quelques pointés XRF et Raman puissent être représentatifs des seuls matériaux utilisés sur chaque figure, nous pouvons déjà établir que le groupe I riche en Ba est très minoritaire par rapport aux autres. Il ne concerne que trois figures contre 6 pour le groupe II et 8 pour le groupe III. Il est intéressant de noter que les figures du groupe I sont très proches, de même celles du groupe IV sont surtout concentrées près du carrefour, mais pas exclusivement. Les figures du groupe II et III sont retrouvées dans toute la grotte. Ainsi, aucune zone ne semble contenir uniquement des figures réalisées avec une seule matière colorante. Toutefois, les figures réalisées à partir des matières colorantes du groupe II et III sont souvent proches, on pourrait donc supposer une association entre ces deux matières dans le décor global et l'utilisation du groupe I et IV de manière ponctuelle, pour des ensembles précis. Pour terminer, bien que les matières colorantes présentant une teneur plus élevée en Si ne soient pas classées dans le même groupe d'oxyde de Mn, elles sont rassemblées dans la première partie de la galerie principale. Si cette répartition dans les groupes n'est pas fortuite, cela pourrait correspondre à une recette, utilisée au même endroit.

c) Lien avec d'autres sites de la région

Mise à part à la grotte Villars (Beck 2013), située, à 60 km de Font-de-Gaume, les analyses de grottes ornées en Dordogne n'ont pas révélé de carbone dans les entités graphiques noires à ce jour. Ces deux grottes constituent donc une exception et Font-de-Gaume est même une première dans la vallée de la Vézère.

La comparaison la plus évidente est celle que l'on peut faire avec la grotte de Rouffignac, distante de 10 km et dont le décor est également attribué au Magdalénien. Dans cette grotte, des analyses en XRF portable ont également mis en évidence plusieurs groupes de matières colorantes noires à base d'oxyde de Mn (Marine Gay et al. 2020). Comme à Font-de-Gaume, trois groupes ont pu être distingués sur la base de la teneur en Ba des matières colorantes, un groupe n'en contenant pas, l'autre peu et le dernier en quantité importante. Plusieurs phases d'oxydes de Mn y ont été identifiées (Lahlil et al. 2012) telles que la pyrolusite, la romanéchte et de manière moins certaine la haussmanite et la hollandite. En outre, du quartz a systématiquement été mis en évidence. Les mêmes phases ont pu être déterminées à Font-de-Gaume. Les conclusions tirées de l'étude de ces deux grottes semblent les rapprocher, en outre la synthèse des analyses à Rouffignac semble mettre en avant une seule phase d'ornementation, ce qui tendrait à soutenir l'hypothèse correspondante concernant Font-de-Gaume. Cela suggère de surcroît une sorte de cohérence régionale. Toutefois ces derniers points restent fortement à nuancer, car les deux cavernes ne sont pas comparables sur le point du style, celle de Rouffignac étant « décorée » par un seul style de dessins au trait noir simple, correspondant au rendu de la phase (b) décrite par Breuil à Font-de-Gaume, qui au contraire accumule de nombreux types de rendu différents, à commencer par l'utilisation d'autres couleurs que le noir.

Lascaux est également une caverne ornée datée du Magdalénien, située à 20 km de Font-de-Gaume elle abrite également des figures polychromes. Les analyses menées sur place ont été réalisées sur microprélèvements, ce qui a permis d'obtenir des informations plus poussées. Concernant la matière colorante noire, elle est également porteuse d'oxydes de Mn, en particulier on retrouve des oxydes sans Ba (le manganite, de la pyrolusite, de la bixbyite, et de la haussmanite) et avec Ba (de la hollandite, de la romanéchte et de la cryptomélane) au niveau des blasons (Emilie Chalmin et al. 2004). Au niveau des bisons adossés (Vignaud et al. 2006), des mélanges naturels de hollandite et cryptomélane ou de cryptomélane et de todorokite ont été mis en évidence. Ces matières colorantes contiennent une grande quantité d'argile contenant du quartz et de la calcite, et sont hétérogènes à l'échelle de la dizaine de micromètres. Des blocs de matière colorante noire bruts ont également été analysés, et classés en trois groupes non pas sur la base de leur teneur en Ba mais sur leur composition minéralogique, selon qu'elles contenaient majoritairement de l'argile et d'autres minéraux (quartz, feldspath, calcite et gypse), ou des oxydes de Mn. L'un de ces blocs contient également une majorité de romanéchte assez pure et l'apatite, semblant indiquer une préparation humaine (REF Chalmin). Au bilan, on assiste à une grande diversité de matières colorantes appliquées ou non sur les parois, avec parfois une préparation et d'autres non, mais en tous cas un nombre non négligeable de sources possibles différentes.

Cela remet donc en perspective l'explication fournie à Font-de-Gaume et Rouffignac, où seuls trois types de matières colorantes noires semblent être présentes. En particulier, la description par la simple teneur en Ba semble n'être pas suffisante pour décrire complètement les matières colorantes à base d'oxydes de Mn.

A Combe Saunière, des analyses sur des blocs de matière colorante ont déterminé un mélange naturel de romanéchite avec des oxydes de Mn sans Ba, ainsi que l'exploitation de blocs de matière colorante uniquement avec des oxydes de Mn sans Ba. Ce fait renforce au contraire l'hypothèse de plusieurs groupes de matière colorante caractérisables par leur teneur en Ba.

Les sources de matières colorantes noires de la région ont été investiguées par Pitarch Martí *et al.* (Pitarch Martí et d'Errico 2018) dans une étude cherchant à déterminer la provenance de blocs de matières colorantes issus des sites de Castanet, La Ferrassie, Laugerie Haute, Pech-de-l'Azé et La Mouthe. Ainsi, des sources d'oxydes de Mn ont été investiguées, et ce sont 18 sources possibles qui ont été documentées dans un rayon de 80km autour de Font-de-Gaume dont 5 dans un rayon de 5km. De ce fait la diversité des sources possibles tend à montrer que de nombreuses matières colorantes auraient pu être exploitées par le ou les groupes qui ont fréquenté Font-de-Gaume. Des analyses élémentaires ont été réalisées sur les blocs de matière colorante géologiques et archéologiques. Parmi les échantillons d'origine géologique, trois groupes avec une bonne homogénéité au niveau d'une même localité peuvent de nouveau être distingués selon la teneur en Ba des oxydes de Mn. De même, les blocs provenant des sites archéologiques peuvent également être classés en trois groupes, voire quatre pour Le Moustier (Figure 70). Cette redondance dans les groupes pose la question du nombre d'analyses, qui si elles sont plus nombreuses autorise une classification plus fine et la possibilité de répartir les points d'analyse dans plus de groupes. La méthodologie utilisée pour les données 2017-2021 est à ce titre plus robuste, car elle permet d'attribuer les points d'analyse à un groupe en discutant leur déviation par rapport à une droite et non avec un simple ratio. Toujours est-il que parmi les échantillons géologiques de Pitarch Martí *et al.*, aucun ne correspond aux blocs archéologiques. Cela montre donc définitivement que la teneur en Ba n'est pas suffisante pour décrire les matériaux employés comme matières colorantes, ni pour faire des comparaisons entre différents sites, car l'ajout de données pétrographique et de composition élémentaire donne une signature bien plus précise. Cette étude montre également une grande variabilité des matières colorantes disponibles dans la région, ainsi que parmi celles qui ont été employées. En outre, elle démontre que plusieurs phases d'occupation d'un site impliquent généralement la collecte de matières colorantes à différentes sources.

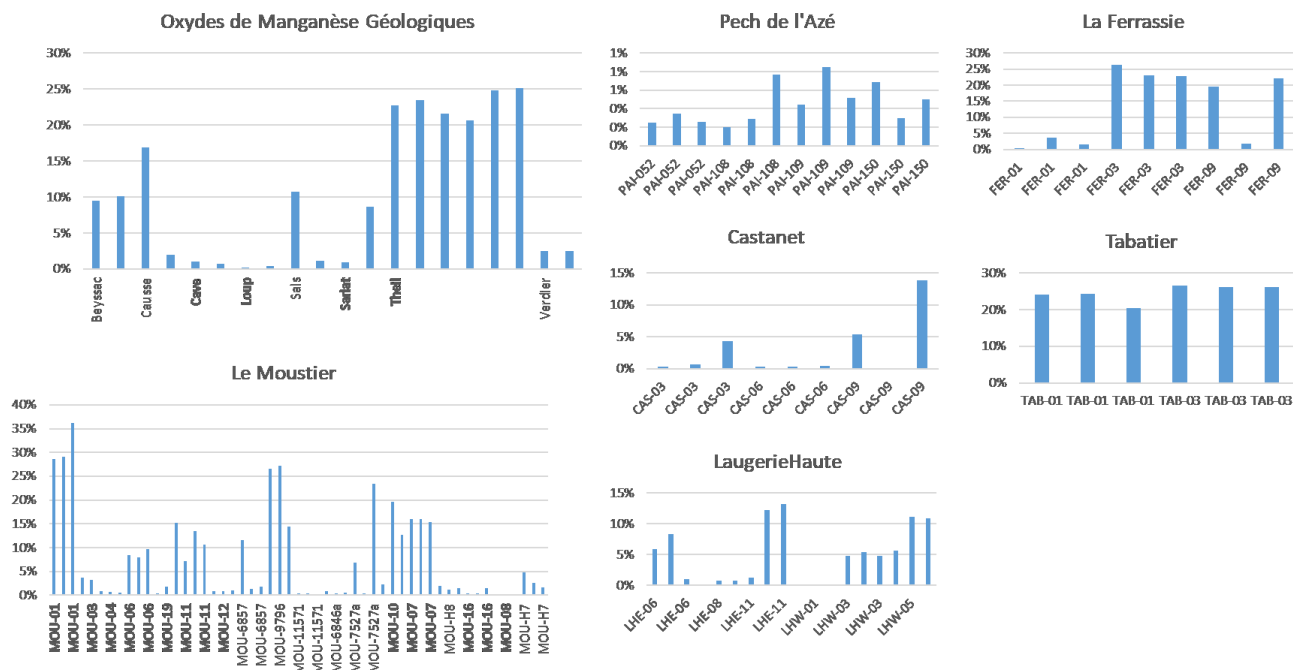


Figure 70 : Ratio Ba/Mn calculé pour les concentrations PIXE données pour les blocs de matière colorante à base d'oxyde de Mn issus de différents sites naturels et géologiques étudiés par Pitarch Martí et al.

Figure A : Ratio Ba/Mn calculé pour les concentrations PIXE données pour les blocs de matière colorante à base d'oxyde de Mn issus de différents sites naturels et géologiques étudiés par Pitarch Martí et al.

Ces comparaisons rejoignent chacune les différentes hypothèses proposées pour expliquer la répartition des groupes d'oxydes de Mn déterminés à Font-de-Gaume. Toutefois, il ressort majoritairement que pour atteindre un niveau de lecture à l'échelle régionale, il est indispensable de travailler avec des données de composition élémentaires plus fines, avec plus d'éléments, ce qui implique une meilleure sensibilité et précision des analyses. Pour cela, il est ainsi essentiel de mener des travaux de développement instrumental ou méthodologique.

Chapitre 9 : Conclusion et perspectives

I. Conclusion

Durant ce travail de doctorat nous avons pu déterminer différentes matières colorantes minérales constituées d'oxydes de Mn dans le décor de la grotte de Font-de-Gaume d'une façon non-invasive par pXRF. Deux phases différentes ont été identifiées par l'équipe : la pyrolusite et la romanéchite qui, mélangés au sein des roches employées comme matières colorantes, constituent trois groupes correspondant à trois teneurs en Ba. Quant aux rouges, les méthodes existantes ne permettaient pas de dépasser les limites techniques ou matérielles, de ce fait nous ne disposons que de pistes pour de futures recherches.

Nous avons pu démontrer que des figures dont l'aspect est similaire, par exemple lorsqu'elles appartiennent aux mêmes « phases » définies par Breuil, ne sont pas nécessairement constituées des mêmes matériaux, tels que les bisons 42 et 43. De même, des figures qui offrent un rendu différent, comme les bisons 45 et 14, peuvent appartenir au même groupe de matière colorante noire et donc être possiblement réalisés à partir du même matériau.

En revanche, malgré ces premiers jalons, il n'y a pas encore assez d'informations tant sur les matériaux en eux-mêmes qu'en terme de taille du corpus étudié pour pouvoir discuter la relation entre « styles » et matière colorante employée. En particulier, la discussion menée à Rouffignac ne peut être reproduite ici pour le moment. Pour les mêmes raisons, une discussion des phases de fréquentations possibles est pour l'instant hors de portée. De même, la question des mélanges intentionnels ou de choix de matière première ne pourra être traitée qu'avec une composition chimique plus complète et surtout des données complémentaires sur la composition minéralogique et la morphologie des phases minérales des matières colorantes. Enfin, aucune comparaison avec du mobilier conservé en musées ne peut être raisonnablement menée sans disposer de la composition des matières colorantes utilisées. Pour répondre à ces questions, il est indispensable de travailler d'abord à mettre en place de nouvelles méthodes ou techniques d'analyses pouvant apporter plus d'informations sur la composition chimique des matières colorantes. Cette partie a été abordée avec la proposition d'un protocole permettant de séparer le signal de la paroi de celui de la matière colorante. Il est encore expérimental et ne résout pas toutes les difficultés mais permet de se défaire d'un verrou majeur de l'analyse par pXRF des peintures rupestres.

II. Perspectives techniques

Ce travail de thèse ouvre la voie à la poursuite des innovations techniques et méthodologiques pour les analyses physicochimiques *in-situ* de la matière colorante. Ces développements permettront d'aller plus loin dans la caractérisation des matières colorantes utilisées dans les peintures rupestres, en particulier dans le contexte des grottes ornées. Cette partie propose une série de pistes de développement et énonce aussi celles qui sont déjà mise en œuvres.

a) Protocole de préconcentration

En premier lieu, l'un des apports les plus notable de ce travail est la proposition d'une méthodologie tout à fait originale pour traiter les données XRF dans le cas où on cherche à séparer le signal de deux composants stratifiés selon un système non-idéal. Il s'agit bien sûr du protocole de préconcentration. Pour autant, ce dernier est toujours au début de son développement, qui n'a pas pu être poursuivi par manque de temps. Les résultats qu'il affiche sont prometteurs car dans le cas des éprouvettes et des simulations étudiées, il remplit l'objectif fixé. Il semble donc avantageux de poursuivre son développement.

De nombreuses potentialités sont ouvertes. Sur le plan de la performance, l'utilisation de spectromètres plus puissants utilisés à leurs conditions optimums pourraient d'abord permettre de disposer de spectres plus détaillés, avec la détection d'éléments moins concentrés se traduisant aussi par des pics de fluorescence plus résolus. Il a pu être constaté que l'intensité du signal des pics joue sur la faculté du protocole à séparer les signaux, ainsi augmenter ce paramètre mènera à une meilleure justesse du protocole. D'autre part, la mise en place de coefficients τ décrivant mieux le système, prenant en compte plusieurs éléments dans la composition de la paroi et celle de la matière colorante, et l'introduction d'itérations visant à ajuster ces coefficients pourrait permettre de constituer des courbes *Bullet Nose* plus régulière. Il a été démontré que l'échelle n'avait pas d'importance dès lors que le nombre de points était suffisant et comprenait des analyses réalisées sur des tracés épais. Or on a également pu constater que cela n'est pas toujours le cas sur le terrain, c'est pourquoi disposer d'une échelle évoluant régulièrement avec l'épaisseur pourrait donner lieu à de meilleures courbes *Bullet Nose*, donc à des modélisations plus sûres et une meilleure justesse.

Sur le plan métrologique, la régularité de ces courbes pourrait précisément être évaluée à l'aide d'un indicateur pour suivre la qualité du jeu de données, et éventuellement adapter celui-ci au fur et à mesure qu'il est constitué. Cet indicateur pourrait en outre être déterminé pour un grand nombre de cas de figures différents, afin de disposer d'un référentiel précis sur le nombre d'analyses nécessaires et la quantité de matière colorante requise pour faire converger le protocole. Dans un second temps, il serait même possible de relier la valeur prise par cet indicateur pour estimer l'incertitude des intensités élémentaires en fonction de l'ordre de grandeur de leur concentration dans la matière colorante. L'établissement d'un référentiel aussi précis pourrait mener à prévoir le nombre de points nécessaires ayant estimé l'épaisseur des tracés et un

ordre de grandeur grossier des éléments d'intérêts. Pour finir, l'évaluation détaillée des autres paramètres jouant sur la convergence du protocole pourrait permettre de mieux cerner ses conditions d'application. Pour toutes ces ouvertures, cela nécessite de nombreuses analyses supplémentaires.

Enfin, il reste le plan théorique à compléter. En effet, on a pu constater empiriquement que le protocole fonctionne pour un certain nombre de cas, et mettre en exergue certains de ses mécanismes. Toutefois, aucune description théorique n'est encore fournie, avec un modèle physique bien déterminé et relié aux équations des paramètres fondamentaux. Cet aspect est important à prendre en compte pour assoir l'intérêt de ce protocole.

b) Utilisation de XRF en mode confocal

Une autre stratégie a été proposée pour contourner les difficultés liées au système complexe des peintures en grottes décrites dans le chapitre 4. Au lieu d'aborder le problème par le traitement des données (Préconcentration), il serait également possible de le faire via un développement instrumental. En particulier, la mise au point d'un appareil de fluorescence X en mode confocal (C-XRF) pourrait solutionner les problèmes de séparation du signal de la paroi et de la matière colorante. En effet cette technique a pour principe de circonscrire le volume d'analyse, contrairement à une XRF conventionnelle, au moyen d'optiques de rayons X. Le principe est de focaliser le rayonnement incident en un point à une certaine distance de la tête de mesure, et d'utiliser une seconde lentille pour ne transmettre au détecteur que le signal issu de ce même point de focalisation. On dispose donc d'une analyse limitée à un volume bien défini.

Cette méthode n'est bien entendu pas exempte de défis, en particulier le volume va varier en fonction de la longueur d'onde des rayonnements considérés, et donc une fois de plus en fonction des éléments pris en compte. De plus, l'analyse d'un volume au sein d'un matériau nécessite de caractériser au préalable les portions de matériau plus proches de la tête de mesure. De plus le volume défini par les lentilles n'est pas tout à fait délimité, il s'agit en réalité d'une intensité décroissante du signal lorsqu'on s'éloigne du point focal, que l'on peut comparer à un effet de « flou » du volume d'analyse. La limite de la profondeur maximale sondée dépend de la source de rayons X d'excitation et de la composition chimique de la matrice de l'échantillon et se situe généralement autour de quelques centaines de microns. Dans le cas de la peinture de chevalet, la stratigraphie de couches de peinture peut alors être identifiée par le profilage en profondeur C-XRF (Laclavetine 2015) lorsque les couches de peinture adjacentes sont de composition différente et que les couches de peinture ne sont pas trop fines ($\geq 15\text{-}20\ \mu\text{m}$). Pour l'analyse des matières colorantes rupestres, il n'y aurait pas besoin de faire un profil élémentaire de profondeur très élevée, il faudrait plutôt effectuer des pas très petits pour bien observer le passage de la couche d'air à la matière colorante puis au substrat. La taille des couches de matières colorantes appliquées dans les grottes ornées peut être très superficielle et inadaptée à cette technique, mais ce n'est pas toujours le cas, on peut donc être confronté à des couches de

20 à 170µm et jusqu'à 750µm pour les plus fortes épaisseurs (Emilie Chalmin and Michel Menu and Colette Vignaud 2003).

Cette technique est expérimentée depuis plus de dix ans à l'étude des matériaux du patrimoine. Les premières installations C-XRF appliquées à l'étude des matériaux utilisaient le rayonnement synchrotron (Birgit Kanngießer, Malzer, et Reiche 2003; Laszlo Vincze et al. 2004; Janssens et Grieken 2004) et ont été peu après adaptées aux environnements de laboratoire en utilisant des tubes à rayons X compacts (Malzer et Kanngießer 2005; Nakano et Tsuji 2010). Depuis lors, le C-XRF a été utilisé dans le domaine du patrimoine culturel pour étudier de manière non invasive, avec une haute résolution latérale et en profondeur, la succession des couches de peinture (Woll et al. 2008; Mantouvalou et al. 2010; Reiche et al. 2012; Eveno et al. 2016) et les phénomènes d'altération (Faubel et al. 2011; B. Kanngießer et al. 2008). Plusieurs dispositifs stationnaires ont été développés pour étudier le patrimoine (Alfeld et de Viguerie 2017). De nouvelles installations portables ont également vu le jour (Laclavetine et al. 2016; Trojek et al. 2017) mais limité à du travail plus exploratoire que de routine. De ce fait, j'ai co-construit avec Ina Reiche et Thomas Calligaro un programme ANR Depth Paint (IRCP - FR New AGLAE CNRS/C2RMF) qui a été financé visant à construire un nouvel appareil dont l'un des objectifs spécifiques est l'analyse des matières colorantes sur les parois de grottes ornées. La nouveauté de ce projet est de développer un appareil très mobile, stable et adaptable dont les caractéristiques lui permettront de réaliser des analyses dans l'environnement contraignant des cavernes. D'autre part, un effort important du développement sera porté sur le traitement des données. Enfin, ce projet comprend l'application de la C-XRF à Font-de-Gaume, et fait l'objet d'une thèse débutée en 2021 par José Tapia Reguera au C2RMF.

III. Perspectives archéologiques

Du côté de l'application, ce travail de thèse est un maillon dans l'étude de la grotte de Font-de-Gaume et de son art pariétal.

a) Poursuite des analyses physicochimiques

Ici, un certain nombre d'ouvertures sur le projet d'étude de Font-de-Gaume par des analyses physicochimiques non invasives vont être proposées et leurs avantages seront discutés. Tout d'abord, l'ensemble des figures accessibles n'ont pas toutes été analysées en XRF, ni en Raman. De ce fait, compléter le corpus pourrait permettre de poursuivre la discussion amorcée dans cette thèse. D'autre part, certaines figures sont non accessibles mais conservent un intérêt scientifique et un degré de conservation qui rend attractive la perspective de les traiter également. Pour certaines d'entre elles, il serait envisageable d'installer un échafaudage démontable mais stable et solide, comme cela a pu être mis en place dans d'autres grottes. Le gestionnaire du site et son équipe serait toutefois plus à même de discuter de cette possibilité, connaissant mieux le sol, les parois et les contraintes du site.

En termes d'analyses XRF, nous avons pu constater qu'il est crucial de disposer de données les plus précises et détaillées possibles. Ainsi, outre l'application d'une XRF en mode confocal ou encore du traitement des données par préconcentration, employer des conditions plus favorables aux analyses augmenterait le potentiel informatif de ces dernières. De plus, l'utilisation de matériel plus puissant que le spectromètre XRF dont nous disposons actuellement, un Elio de Bruker, est une piste à ne pas négliger dans le cas où le protocole de préconcentration fonctionne. On pourrait alors procéder à des quantifications rendant comparables les données des différents appareils. Un appareil plus puissant a l'avantage de pouvoir émettre un rayonnement plus intense et d'enregistrer plus de signal, menant ainsi à une meilleure détection des éléments lourds comme légers.

De même, il serait également possible de compléter l'approche multi instrumentale avec l'ajout d'autres techniques donnant des informations différentes. Ainsi, la DRX portable pourrait identifier les phases minérales présentes sur la paroi, et ce sur un volume et non à l'échelle d'un spot comme le Raman. Du côté de l'imagerie, il pourrait être intéressant de mettre en œuvre de la colorimétrie, et de l'imagerie UV a été testée. Concernant la spectrométrie Raman, une méthodologie d'analyse quantitative des spectres Raman a été étudiée au cours d'un stage au C2RMF, et comme pour le protocole de préconcentration, le passage des matériaux de laboratoire aux données récoltées *in-situ* a montré les difficultés de cette approche.

b) Analyse de mobilier

Cette possibilité d'analyse sur du mobilier pourrait également se développer dans le cadre des recherches physicochimiques de Font-de-Gaume. En effet, il est très probable que l'opacité qui entoure la composition chimique des matières colorantes rouges, et noires dans une moindre mesure, de Font-de-Gaume soit bientôt dissipée, et ce grâce à la Préconcentration ou la XRF en mode confocal. Dans ces conditions il deviendrait possible de déterminer une composition ou au moins une signature chimique suffisamment détaillée pour la relier à celle que l'on pourrait déterminer pour des objets tels que des blocs de matière colorante avec ou sans trace d'utilisation ou des artefacts archéologiques portant des traces de couleur (lampe, parure, outils de préparation des pigments, silex...). De tels objets pourraient être intéressants à associer aux figures de Font-de-Gaume car d'une part, cela ferait le lien entre la stratigraphie et le « décor » de la grotte, et d'autre part les analyses que l'on peut leur faire subir sont plus sensibles et offrent d'autres perspectives (études de provenance, chauffage...). En particulier, trois objets ont été pour le moment exhumés des fouilles ou collectes à Font-de-Gaume : deux blocs et une lampe avec des traces de colorant. D'autre part, une hypothèse plus improbable mais néanmoins tentante, qui déjà transpirait dans la monographie des inventeurs de la grotte, serait que les matières colorantes employées à Font-de-Gaume ont été préparées à la grotte Richard dite des Eyzies. En effet, une grande quantité de matières colorantes ou d'objets colorés ont été trouvés dans cette cavité située sur le versant face à Font-de-Gaume. Cela expliquerait de surcroît pourquoi Font-de-Gaume a livré si peu de matières colorantes brutes et qu'aucune trace de leur préparation n'a pu être mise au jour.

Conclusions générales

Lors de cette thèse, deux aspects ont pu être développés : l'étude de l'art pariétal d'un site (le décor de la grotte de Font-de-Gaume) au moyen de méthodes déjà existantes d'analyses physicochimiques non-invasives par pXRF, et le développement d'une nouvelle manière de traiter ces données. Ce type d'approche non-invasive limite les informations obtenues à cause des contraintes à prendre en compte. Ces informations, si elles sont assez riches, peuvent prendre tout leur intérêt lorsqu'on les met en perspective avec les autres données archéologiques d'un site. A Font-de-Gaume, les outils et les connaissances des matériaux du site ont progressé grâce au travail réalisé durant ma thèse. Pour les tracés noirs, trois groupes de matières colorantes contenant des oxydes de Mn ont été déterminés. Pour les tracés rouges, aucun élément marqueur n'a permis d'établir ce type de classement, sauf que le Zn et le Si ont été identifiés comme éléments marqueurs potentiels. De plus, un protocole original a été proposé pour isoler le signal de la matière colorante de celui de la paroi, ce qu'il était impossible de faire auparavant et qui limitait fortement le potentiel de la XRF appliquée aux peintures préhistoriques. Ce protocole semble être efficacement applicable aux tracés rouges, noirs et aux autres teintes, pourvu que les tracés soient suffisamment épais et homogènes. Toutefois, il n'est pas encore pleinement développé et doit encore être amélioré et son potentiel mieux cerné.

Bibliographie

- Aitchison, John. 1994. « Principles of Compositional Data Analysis ». *Lecture Notes-Monograph Series* 24: 73-81.
- Alfeld, M., et L. de Viguerie. 2017. « Recent Developments in Spectroscopic Imaging Techniques for Historical Paintings - A Review ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 136 (octobre): 81-105. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.08.003>.
- Alfeld, Matthias, Victor Gonzalez, et Annelies van Loon. 2021. « Data Intrinsic Correction for Working Distance Variations in MA-XRF of Historical Paintings Based on the Ar Signal ». *X-Ray Spectrometry* 50 (4): 351-57. <https://doi.org/10.1002/xrs.3198>.
- Aramendia, Julene, Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo, Maite Maguregui, Irantzu Martinez-Arkarazo, Anastasia Giakoumaki, Africa Pitarch Martí, Juan Manuel Madariaga, et Juan Francisco Ruiz. 2020. « Long-term in situ non-invasive spectroscopic monitoring of weathering processes in open-air prehistoric rock art sites ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 412 (29): 8155-66. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02949-2>.
- Arias, Pablo, Eric Laval, Michel Menu, César González Sainz, et Roberto Ontañón. 2011. « Les colorants dans l'art pariétal et mobilier paléolithique de La Garma (Cantabrie, Espagne) ». *L'Anthropologie, Art préhistorique*, 115 (3): 425-45. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2011.05.005>.
- Armand, Dominique, Frédéric Plassard, et François Prat. 2004. « L'ours de Font-de-Gaume III et le problème de l'exploitation de l'ours des cavernes ». *Publications du musée des Confluences* 2 (1): 103-10.
- Attard Montalto, Nicola, Andrew Shortland, et Keith Rogers. 2012a. « The provenancing of ochres from the Neolithic Temple Period in Malta ». *Journal of Archaeological Science* 39 (4): 1094-1102. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.12.010>.
- . 2012b. « The Provenancing of Ochres from the Neolithic Temple Period in Malta ». *Journal of Archaeological Science* 39 (4): 1094-1102. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.12.010>.
- Aujoulat, Norbert, Christian Archambeau, Claude Archambeau, et Philippe Jugie. 1994. « Corpus des entités graphiques pariétales de l'entrée au Rubicon ». Inventaire. Les Eyzies, France: Centre National de Préhistoire, Ministère de la Culture.
- Baffier, D, M Girard, Michel Menu, et Colette Vignaud. 1999. « Color at the Grande Grotte, Arcy-Sur-Cure (Yonne, France). » *L'Anthropologie* 103 (janvier): 1-21.
- Balbín Behrmann, Rodrigo de, et José Javier Alcolea González. 2009. « Les colorants de l'art paléolithique dans les grottes et en plein air ». *L'Anthropologie, Représentations préhistoriques. Images du sens* (1/3), 113 (3): 559-601. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2009.09.012>.
- Ballet, Olivier, Aimé Bocquet, R. Bouchez, Aimé Cornu, et J. Michael D. Coey. 1979. « Étude technique de poudres colorées de Lascaux ». *Gallia Préhistoire* 12 (1): 170-74.
- Barrière, Claude. 1969. « Une scène anthropomorphe à Font-de-Gaume ». *Bulletin de la société préhistorique ariégeoise*, n° 24: 39-53.

- Beck, L., M. Lebon, L. Pichon, M. Menu, L. Chiotti, R. Nespoulet, et P. Paillet. 2011. « PIXE Characterisation of Prehistoric Pigments from Abri Pataud (Dordogne, France) ». *X-Ray Spectrometry* 40 (3): 219-23. <https://doi.org/10.1002/xrs.1321>.
- Beck, L., H. Rousselière, J. Castaing, A. Duran, M. Lebon, B. Moignard, et F. Plassard. 2014. « First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art ». *Talanta* 129 (novembre): 459-64. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.043>.
- Beck, L., H. Salomon, S. Lahlil, M. Lebon, G. P. Odin, Y. Coquinot, et L. Pichon. 2012. « Non-destructive provenance differentiation of prehistoric pigments by external PIXE ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 20th International Conference on Ion Beam Analysis, 273 (février): 173-77. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.07.068>.
- Beck, Lucile, Dominique Genty, Sophia Lahlil, Matthieu Lebon, Florian Tereygeol, Colette Vignaud, Ina Reiche, et al. 2013. « Non-Destructive Portable Analytical Techniques for Carbon In Situ Screening Before Sampling for Dating Prehistoric Rock Paintings ». *Radiocarbon* 55 (2): 436-44. <https://doi.org/10.1017/S003382220005757X>.
- Beck, Lucile, Carolina Gutiérrez Neira, J SALOMON, Philippe Walter, et Michel Menu. 2007. « Characterization of white pigments and paint layers by simultaneous PIXE and Backscattering Spectrometry ». In .
- Beck, Lucile, Matthieu Lebon, Sophia Lahlil, Sylvain Grégoire, Giliane P. Odin, Hélène Rousselière, Jacques Castaing, et al. 2014. « Analyse non destructive des pigments préhistoriques : du laboratoire à la grotte ». *Paleo* special issue. <https://orbi.uliege.be/handle/2268/126861>.
- Beck, Lucile, Hélène Rousselière, Jacques Castaing, Adrian Duran, Matthieu Lebon, Sophia Lahlil, et Frédéric Plassard. 2012. « Analyse in situ des dessins préhistoriques de la grotte de Rouffignac par fluorescence X et diffraction X portable ». *ArcheoSciences. Revue d'archéométrie*, n° 36 (décembre): 139-52.
- Beckhoff, Burkhard, Birgit Kanngießer, Norbert Langhoff, Reiner Wedell, et Helmut Wolff, éd. 2006a. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. [//www.springer.com/la/book/9783540286035](http://www.springer.com/la/book/9783540286035).
- , éd. 2006b. « Quantitative Analysis ». In *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. [//www.springer.com/la/book/9783540286035](http://www.springer.com/la/book/9783540286035).
- Bernatchez, Jocelyn A. 2008. « Geochemical Characterization of Archaeological Ochre at Nelson Bay Cave (Western Cape Province), South Africa ». *The South African Archaeological Bulletin* 63 (187): 3-11. <https://doi.org/10.2307/20474986>.
- Birgé, Lucien, et Yves Rozenholc. 2006. « How many bins should be put in a regular histogram ». *ESAIM: Probability and Statistics* 10: 24-45.
- Bouchard-Abouchacra, Michel. 2001. « Evaluation des capacités de la microscopie Raman dans la caractérisation minéralogique et physico-chimique de matériaux archéologiques : métaux, vitraux & pigments ». These de doctorat, Paris, Muséum national d'histoire naturelle. <http://theses.fr/2001MNHN0035>.

Breuil, Abbe Henri. 1948. « The White Lady of Brandberg, South-West Africa, Her Companions and Her Guards ». *The South African Archaeological Bulletin* 3 (9): 2-11. <https://doi.org/10.2307/3886881>.

Breuil, Henri. 1908. « Traces laissées par l'ours des cavernes dans certaines grottes a peintures et a gravures ». *Revue préhistorique*, n° 3.

———. 1952. *Quatre cents siècles d'art pariétal : les cavernes ornées de l'âge du renne. Réalisation Fernand Windels*. Centre d'études et de documentation préhistoriques.

Brunet, Jacques, et Pierre Vidal. 1981. « Font-de-Gaume aux Eyzies. Les derniers travaux de conservation ». *Archeologia*, n° 161 (décembre): 19-32.

Buisson, Dominique, Michel Menu, Geneviève Pinçon, et Philippe Walter. 1989. « Les objets colorés du Paléolithique supérieur : cas de la grotte de La Vache (Ariège) ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 86 (6): 183–192. <https://doi.org/10.3406/bspf.1989.9384>.

Callaway, Ewen. 2019. « Is This Cave Painting Humanity's Oldest Story? » *Nature*, décembre. <https://doi.org/10.1038/d41586-019-03826-4>.

Calligaro, Thomas, Manon Castelle, Matthieu Lebon, et Guilhem Mauran. 2019. « Spectrométrie de fluorescence des rayons X portable : quantification, imagerie, où en est-on ? » In *Instrumentation portable. Quels enjeux pour l'archéométrie?* CNRS Editions.

Capitan, Louis, et Henri Breuil. 1903. « Les figures peintes à l'époque paléolithique sur les parois de la grotte de Font-de-Gaume (Dordogne) ». *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres* 47 (2): 117-29. <https://doi.org/10.3406/crai.1903.19308>.

———. 1905. « Les signes tectiformes sur les parois de a grotte de Font-de-Gaume ». *Association française pour l'avancement des sciences*, n° 34 (août): 756-59.

Capitan, Louis, Henri Breuil, et Denis Peyrony. 1905. « Figurations du lion et de l'ours des cavernes et du rhinocéros tichorhinus sur les parois des grottes par l'homme de l'époque du renne ». *Revue mensuelle de l'École d'anthropologie de Paris*, 237-38.

———. 1910. *La Caverne de Font-de-Gaume aux Eyzies Dordogne*. Vol. 1 vol. Monaco : Impr. A. Chêne.

Capitan, Louis, Henri Breuil, Denis Peyrony, et Henri Moissan. 1901. « Une nouvelle grotte avec des figures peintes sur les parois à l'époque paléolithique ». *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, Gallica, , n° 133 (juillet): 478-80.

Cartailhac, Emile. 1902. « Mea culpa d'un sceptique ». *L'Anthropologie* 13: 348-54.

Castets, Géraldine. 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) ». Thesis, Grenoble Alpes. <http://www.theses.fr/2017GREAA030>.

Castets, Geraldine, E Chalmin, Bruno David, Jean-Michel Geneste, Jean-Jacques Delannoy, Robert Gunn, Fayçal Soufi, et al. 2014. « Rock paintings in Jawoyn country, Arnhem Land (Australia): An integrated study ». In , 379-405.

- Chadefaux, Celine, Colette Vignaud, Michel Menu, et Ina Reiche. 2008. « Multianalytical Study of Palaeolithic Reindeer Antler. Discovery of Antler Traces in Lascaux Pigments by Tem* ». *Archaeometry* 50 (3): 516-34. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2008.00373.x>.
- Chalmin, E. 2008. « Analyse de pigments préhistoriques : des méthodes aux stigmates de traitement thermique ». In *Préhistoire, Art et société ; L'art des sociétés préhistoriques*.
- Chalmin, E., F. Farges, C. Vignaud, J. Susini, M. Menu, et G. E. Brown. 2007. « Discovery of Unusual Minerals in Paleolithic Black Pigments from Lascaux (France) and Ekain (Spain) ». *AIP Conference Proceedings* 882 (1): 220-22. <https://doi.org/10.1063/1.2644480>.
- Chalmin, E, Michel Menu, et J Altuna. 2002. *Les matières picturales de la grotte d'Ekain (Pays Basque, Espagne)*. Vol. 54.
- Chalmin, E., F. d'Orlyé, L. Zinger, L. Charlet, R. A. Geremia, G. Oriol, M. Menu, D. Baffier, et I. Reiche. 2007. « Biotic versus abiotic calcite formation on prehistoric cave paintings: the Arcy-sur-Cure 'Grande Grotte' (Yonne, France) case ». *Geological Society, London, Special Publications* 279 (1): 185. <https://doi.org/10.1144/SP279.15>.
- Chalmin, E., E. Sansot, G. Oriol, F. Bousta, et I. Reiche. 2008. « Microanalysis and synthesis of calcite. Growth mechanisms on prehistoric paintings in the Large Cave, Arcy-sur-Cure (Yonne, France) ». *X-Ray Spectrometry* 37 (4): 424-34. <https://doi.org/10.1002/xrs.1072>.
- Chalmin, E., C. Vignaud, et M. Menu. 2004. « Palaeolithic Painting Matter: Natural or Heat-Treated Pigment? ». *Applied Physics A* 79 (2): 187-91. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2542-0>.
- Chalmin, E., C. Vignaud, H. Salomon, F. Farges, J. Susini, et M. Menu. 2006. « Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure ». *Applied Physics A* 83 (2): 213-18. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3510-7>.
- Chalmin, Emilie. 2003a. « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur ». PhD Thesis, Université de Marne la Vallée. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00120355/document>.
- . 2003b. « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur ». Phdthesis, Université de Marne la Vallée. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00120355/document>.
- Chalmin, Émilie, Géraldine Castets, Jean-Jacques Delannoy, Bruno David, Bryce Barker, Lara Lamb, Fayçal Soufi, et al. 2017. « Geochemical analysis of the painted panels at the “Genyornis” rock art site, Arnhem Land, Australia ». *Quaternary International*, With the back to the art. Context of Pleistocene cave art, 430 (février): 60-80. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.04.003>.
- Chalmin, Emilie, Stéphane Hoerlé, Géraldine Castets, Elisa Boche, Jean-Jacques Delannoy, Jean-Michel Geneste, Bruno DAVID, Bryce Barker, Lara Lamb, et Ray L. Whar. 2013. « Etude des pigments rouges du panneau de Genyornis, terre d'Arnhem, Australie : origine de l'hématite ? Red pigment study of Genyornis panel, Arnhem land, Australia: hematite origin? ». In *Table ronde internationale : Autour de l'hématite. Circulation et transformation au cours de la Préhistoire récente - Méthodes d'analyse Table ronde internationale*, édité par coédition ERAUL (université de Liège)-Service géologique de Belgique, à paraître. Namur, Belgium: coédition ERAUL (université de Liège) - Service géologique de Belgique. <https://hal.archives-ouvertes.fr/halsde-00866780>.

- Chalmin, Emilie, Stéphane Hoerlé, et Ina Reiche. 2019. « Taphonomy on the Surface of the Rock Wall ». In *The Oxford Handbook of the Archaeology and Anthropology of Rock Art*, Oxford University Press, 2018. Bruno David and Ian J. McNiven. <https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780190607357.013.47>.
- Chalmin, Emilie, et Jillian Huntley. 2017. « Characterizing Rock Art Pigments ». In *The Oxford Handbook of the Archaeology and Anthropology of Rock Art*, 1-38. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780190607357.013.48>.
- Chalmin, Emilie, Michel Menu, Marie-Pierre Pomiès, Colette Vignaud, Norbert Aujoulat, et Jean-Michel Geneste. 2004. « Les blasons de Lascaux ». *L'Anthropologie* 108 (5): 571-92. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2004.12.001>.
- Chalmin, Emilie, et Ina Reiche. 2010. « New synchrotron X-ray data on biotic synthetic and natural calcium carbonates from the Large cave of Arcy-sur-Cure (Yonne, France) ». In *IFRAO*. Tarascon-sur-Ariège, France. <https://hal.archives-ouvertes.fr/halsde-00587869>.
- . 2013. « Synchrotron X-Ray Microanalysis and Imaging of Synthetic Biological Calcium Carbonate in Comparison With Archaeological Samples Originating from the Large Cave of Arcy-sur-Cure (28000-24500 BP, Yonne, France) ». *Microscopy and Microanalysis* 19 (6): 1523-34. <https://doi.org/10.1017/S1431927613013342>.
- Chanteraud, Claire. 2020. « Matières colorantes et grottes ornées des gorges de l'Ardèche. Méthodes d'analyse des ressources et liens culturels au Paléolithique supérieur. : application à la grotte aux Points (Aiguèze, Gard, France) ». Phdthesis, Université Savoie Mont Blanc. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03184877>.
- Chanteraud, Claire, Emilie Chalmin, S. Hoerlé, Hélène Salomon, et J. Monney. 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*, n° 67. <https://hal-sde.archives-ouvertes.fr/hal-01756858>.
- Chanteraud, Claire, Emilie Chalmin, Stéphane Hoerlé, Hélène Salomon, et Julien Monney. 2019. « Première étude comparative des matières colorantes issues des fouilles et des parois ornées de la Grotte aux Points ». *KARSTOLOGIA*, La Grotte aux Points d'Aiguèze (Gard) : Petite sœur de la Grotte Chauvet, , n° 73. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01957657>.
- Chanteraud, Claire, Émilie Chalmin, Matthieu Lebon, Hélène Salomon, Kevin Jacq, Camille Noûs, Jean-Jacques Delannoy, et Julien Monney. 2021. « Contribution and Limits of Portable X-Ray Fluorescence for Studying Palaeolithic Rock Art: A Case Study at the Points Cave (Aiguèze, Gard, France) ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 37 (juin): 102898. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.102898>.
- Chiotti, Laurent, Laurent Crépin, Matthieu Lebon, Elena Man-Estier, Patrick Paillet, Carole VERCOUTÈRE(f, et Lucile Beck. 2016. « Statut des scapulas ornées du Gravettien final de l'abri Pataud (Les Eyzies-de-Tayac, Dordogne, France) : contexte archéologique, analyses techniques et physico-chimiques Partie 2-Méthodologies et interprétations ».
- Cleyet-Merle, Jean-Jacques. 2014. *La grotte de Font-de-Gaume*. Paris: Ed. du Patrimoine - Centre des Monuments Nationaux.

- Clot, A, Michel Menu, et Philippe Walter. 1995. « Manières de peindre des mains à Gargas et Tibiran (Hautes-Pyrénées) ». *Anthropologie (L')* 99, 2-3 (janvier).
- Clottes, J, Michel Menu, et Philippe Walter. 1990. « New light on the Niaux paintings ». *Rock Art Research* 7 (janvier).
- Clottes, Jean. 1993. « Paint Analyses from Several Magdalenian Caves in the Ariège Region of France ». *Journal of Archaeological Science* 20 (2): 223-35. <https://doi.org/10.1006/jasc.1993.1015>.
- . 1995. « L'originalité de la grotte Chauvet-Pont-d'Arc, à Vallon-Pont-d'Arc (Ardèche) (information) ». *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres* 139 (2): 563-68. <https://doi.org/10.3406/crai.1995.15496>.
- . 1996. « Recent Studies on Palaeolithic Art ». *Cambridge Archaeological Journal* 6 (2): 179-89. <https://doi.org/10.1017/S0959774300001700>.
- . 2003. « De « l'art pour l'art » au chamanisme : l'interprétation de l'art préhistorique ». *La revue pour l'histoire du CNRS*, n° 8 (mai). <https://doi.org/10.4000/histoire-cnrs.553>.
- . 2008. *L'art des cavernes préhistoriques*. Beaux-arts - thèmes. PHAIDON.
- Clottes, Jean, Michel Menu, et Philippe Walter. 1990. « La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégeoises ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 87 (6): 170–192. <https://doi.org/10.3406/bspf.1990.10434>.
- Couraud, Claude. 1983. « Pour une étude méthodologique des colorants préhistoriques ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 80 (4): 104-10. <https://doi.org/10.3406/bspf.1983.5429>.
- . 1988. « Pigments utilisés en Préhistoire. Provenance, préparation, mode d'utilisation ». *Pigments utilisés en Préhistoire. Provenance, préparation, mode d'utilisation* 92 (1): 17-28.
- . 1991. « Les pigments des grottes d'Arcy-sur-Cure (Yonne) ». *Gallia Préhistoire* 33 (1): 17–52. <https://doi.org/10.3406/galip.1991.2284>.
- Couraud, Claude, et Marie-Louise Inizan. 1977. « Couleur et technique préhistoire - ethnologie. » *Journal des Africanistes* 47 (2): 105-7. <https://doi.org/10.3406/jafr.1977.2203>.
- Couraud, Claude, et Annette Laming-Empeire. 1979. « Les colorants ». *Gallia Préhistoire* 12 (1): 153-70.
- Creagh, D. C., M. E. Kubik, et M. Sterns. 2007. « On the feasibility of establishing the provenance of Australian Aboriginal artefacts using synchrotron radiation X-ray diffraction and proton-induced X-ray emission ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Proceedings of the 10 th International Symposium on Radiation Physics, 580 (1): 721-24. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.134>.
- Daniel, Raoul. 1972. « La grotte classique des Eyzies (dite grotte Richard) commune de Tayac (Dordogne) Un aperçu de son contenu archéologique ». *Bulletin de la Société préhistorique française. Comptes rendus des séances mensuelles* 69 (6): 172-77.
- David, Bruno, Eric Clayton, et Alan Watchman. 1993. « Initial Results of Pixe Analysis on Northern Australian Ochres ». *Australian Archaeology*, n° 36: 50-57.

- Dayet, L., F.-X. Le Bourdonnec, F. Daniel, G. Porraz, et P.-J. Texier. 2016. « Ochre Provenance and Procurement Strategies During The Middle Stone Age at Diepkloof Rock Shelter, South Africa ». *Archaeometry* 58 (5): 807-29. <https://doi.org/10.1111/arc.12202>.
- Dayet, L., P.-J. Texier, F. Daniel, et G. Porraz. 2013. « Ochre resources from the Middle Stone Age sequence of Diepkloof Rock Shelter, Western Cape, South Africa ». *The Middle Stone Age at Diepkloof Rock Shelter, Western Cape, South Africa* 40 (9): 3492-3505. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.01.025>.
- Dayet, Laure. 2012. « Matériaux, transformations et fonctions de l'ocre au Middle Stone Age : le cas de Diepkloof Rock Shelter dans le contexte de l'Afrique australe ». <http://www.theses.fr/2012BOR30048/document>.
- Dayet, Laure, Floréal Daniel, et Pierre-Jean Texier. 2014. *Stratégies d'approvisionnement et utilisation de l'ocre au Middle Stone Age en Afrique du Sud*. MADAPCA.
- Dayet, Laure, Francesco d'Errico, et Renata Garcia-Moreno. 2014. « Searching for consistencies in Châtelperronian pigment use ». *Journal of Archaeological Science* 44 (avril): 180-93. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.01.032>.
- Defrasne, Claudia, Ludovic Bellot-Gurlet, Emilie Chalmin, et Thirault Eric. 2017. « Analyses physico-chimiques des peintures rupestres du Rocher du Château ». *La rubrique des patrimoines de Savoie. Conservation Départementale du Patrimoine.*, juillet. <https://halshs.archives-ouvertes.fr/halshs-01767755>.
- Ebel, Horst. 1999. « X-ray tube spectra ». *X-Ray Spectrometry* 28 (4): 255-66. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4539\(199907/08\)28:4<255::AID-XRS347>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(199907/08)28:4<255::AID-XRS347>3.0.CO;2-Y).
- Eiselt, B. Sunday, Rachel S. Popelka-Filcoff, J. Andrew Darling, et Michael D. Glascock. 2011. « Hematite sources and archaeological ochres from Hohokam and O'odham sites in central Arizona: an experiment in type identification and characterization ». *Journal of Archaeological Science* 38 (11): 3019-28. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.06.030>.
- Elias, Mady, C. Chartier, G. Prévôt, H. Garay, et Colette Vignaud. 2006. « The Colour of Ochres Explained by Their Composition ». *Materials Science and Engineering: B* 127 (1): 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.09.061>.
- Emilie Chalmin and Michel Menu and Colette Vignaud. 2003. « Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters ». *Measurement Science and Technology* 14 (9): 1590. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/14/9/310>.
- Erlandson, Jon M., J. D. Robertson, et Christophe Descantes. 1999. « Geochemical Analysis of Eight Red Ochres from Western North America ». *American Antiquity* 64 (3): 517-26. <https://doi.org/10.2307/2694149>.
- Errico, Francesco d', Laure Dayet Bouillot, Marcos García-Diez, Africa Pitarch Martí, Daniel Garrido Pimentel, et João Zilhão. 2016. « The technology of the earliest European cave paintings: El Castillo Cave, Spain ». *Journal of Archaeological Science* 70 (juin): 48-65. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.03.007>.

- Errico, Francesco d', Hélène Salomon, Colette Vignaud, et Chris Stringer. 2010. « Pigments from the Middle Palaeolithic levels of Es-Skhul (Mount Carmel, Israel) ». *Journal of Archaeological Science* 37 (12): 3099-3110. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.07.011>.
- Eveno, Myriam, Erin Mysak, Katharina Müller, Gilles Bastian, Nathalie Pincas, et Ina Reiche. 2016. « Confocal XRF depth profiling non-destructively reveals the original blue pigments in a Renaissance painting by Caroto ». *Studies in Conservation* 61: 102-12. <https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1142059>.
- Farges, Francois, E Chalmin, Colette Vignaud, I Pallot-Frossard, Jean Susini, John Bargar, G E Brown Jr, et Michel Menu. 2006. *Archeological Applications of XAFS: Prehistorical Paintings and Medieval Glasses*. Vol. 2005. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2005/T115/264>.
- Faubel, Werner, Rolf Simon, Stefan Heissler, Frank Friedrich, Peter G. Weidler, Hans Becker, et Wolfhardt Schmidt. 2011. « Protrusions in a Painting by Max Beckmann Examined with Confocal μ -XRF ». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (5): 942-48. <https://doi.org/10.1039/C0JA00178C>.
- Garate, Diego, Éric Laval, et Michel Menu. 2004. « Étude de la matière colorante de la grotte d'Arenaza (Galdames, Pays Basque, Espagne) ». *L'Anthropologie* 108 (2): 251-89. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2004.06.001>.
- Garrido, Cabrera, et José Mariá. 1978. « Les matériaux de peinture de la Caverne D'Altamira ». *ICOM Committee for Conservation. 5th Triennial Meeting, Zagreb, 1 - 8 Oct. 1978. Preprints*, 78/15/3/1-9.
- Gay, M., M. Alfeld, M. Menu, E. Laval, P. Arias, R. Ontañón, et I. Reiche. 2015. « Palaeolithic Paint Palettes Used at La Garma Cave (Cantabria, Spain) Investigated by Means of Combined in Situ and Synchrotron X-Ray Analytical Methods ». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (3): 767-76. <https://doi.org/10.1039/C4JA00396A>.
- Gay, M., K. Müller, F. Plassard, J.-J. Cleyet-Merle, P. Arias, R. Ontañón, et I. Reiche. 2016. « Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence – Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 10 (décembre): 878-86. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.06.008>.
- Gay, Marine. 2015. « Développement de nouvelles procédures quantitatives pour une meilleure compréhension des pigments et des parois des grottes ornées préhistoriques ». <http://www.theses.fr/2015PA066236/document>.
- Gay, Marine, Emilie Chalmin, et Ina Reiche. 2013. « Synchrotron X-ray spectromicroscopy mapping of synthetic and natural calcite samples from the Large Cave of Arcy-sur-Cure (24500-28000 BP, Yonne) ». In *8th SOLEIL Users' Meeting*. France. <https://hal.archives-ouvertes.fr/halsde-00866786>.
- Gay, Marine, Katharina Müller, Frédéric Plassard, et Ina Reiche. 2015. « Les pigments et les parois des grottes préhistoriques ornées. Apport des développements analytiques récents à l'identification et à l'évaluation de leur évolution dans le temps ». *Les nouvelles de l'archéologie*, n° 138 (janvier): 14-18. <https://doi.org/10.4000/nda.2684>.
- Gay, Marine, Frédéric Plassard, Katharina Müller, et Ina Reiche. 2020. « Relative Chronology of Palaeolithic Drawings of the Great Ceiling, Rouffignac Cave, by Chemical, Stylistic and

Superimposition Studies ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 29 (février): 102006. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102006>.

Gil, M., M. L. Carvalho, A. Seruya, A. E. Candeias, J. Mirão, et I. Queralt. 2007. « Yellow and red ochre pigments from southern Portugal: Elemental composition and characterization by WDXRF and XRD ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Proceedings of the 10 th International Symposium on Radiation Physics, 580 (1): 728-31. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.131>.

Groenen, Marc. 2011. « Images de mains dans la préhistoire ». *La part de l'œil - Revue de pensée des arts plastiques*, L'art et la fonction symbolique, , n° 25-26: 56-69.

———. 2013. « Faire parler l'image paléolithique dans la première moitié du XXe siècle ». *Cahiers du Musée National d'Art Moderne*, n° 126: 48.

Guineau, B., M. Lorblanchet, B. Gratuze, L. Dulin, P. Roger, R. Akrich, et F. Muller. 2001. « Manganese Black Pigments in Prehistoric Paintings: The Case of the Black Frieze of Pech Merle (France) ». *Archaeometry* 43 (2): 211-25. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00015>.

Guy, Emmanuel. 1998. « Évolution des formes dans l'art figuratif paléolithique occidental : introduction à une grammaire stylistique ». These de doctorat, Paris 1. <https://www.theses.fr/1998PA010635>.

Hameau, Philippe, Virginia Cruz, Eric Laval, Michel Menu, et Colette Vignaud. 2001. « Analyse de la peinture de quelques sites postglaciaires du Sud-Est de la France ». *L'Anthropologie* 105 (4): 611-26. [https://doi.org/10.1016/S0003-5521\(01\)80054-6](https://doi.org/10.1016/S0003-5521(01)80054-6).

Hameau, Philippe, Marie-Pierre Pomies, Michel Menu, et Philippe Walter. 1995. « Les peintures schématiques postglaciaires du Sud-Est de la France : analyses pigmentaires ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 92 (3): 353–362. <https://doi.org/10.3406/bspf.1995.10036>.

Harlé, Edouard. 1881. « La grotte d'Altamira, près de Santander (Espagne) ». *Matériaux pour l'histoire primitive et naturelle de l'homme* 12: 275-83.

Henry-Gambier, Dominique, Francis Houët, et Anne-Marie Tillier. 1990. « Dents de Font-de-Gaume (Chatelperronien et Aurignacien) et de La Ferrassie (Aurignacien ancien) en Dordogne ». *Paléo, Revue d'Archéologie Préhistorique* 2 (1): 143-52. <https://doi.org/10.3406/pal.1990.994>.

Hernanz, Antonio, José M. Gavira-Vallejo, Juan F. Ruiz-López, Santiago Martin, Ángel Maroto-Valiente, Rodrigo de Balbín-Behrmann, Mario Menéndez, et Jose J. Alcolea-González. 2012. « Spectroscopy of Palaeolithic Rock Paintings from the Tito Bustillo and El Buxu Caves, Asturias, Spain ». *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (11): 1644-50. <https://doi.org/10.1002/jrs.3145>.

Hernanz, Antonio, Juan F. Ruiz-López, José M. Gavira-Vallejo, Santiago Martin, et Egor Gavrilenko. 2010. « Raman Microscopy of Prehistoric Rock Paintings from the Hoz de Vicente, Minglanilla, Cuenca, Spain ». *Journal of Raman Spectroscopy* 41 (11): 1394-99. <https://doi.org/10.1002/jrs.2582>.

Hoerlé, Stéphane, Loïc Bertrand, Siyakha Mguni, et Leon Jacobson. 2010. « Microanalysis and dating for rock art studies: Towards a common analytical strategy ». *The South African Archaeological Bulletin* 65 (192): 221-24.

- Hoerlé, Stéphane, Frederic Huneau, Adrian Salomon, et Alain Denis. 2007. « Using the ground-penetrating radar to assess the conservation condition of rock-art sites » 339 (juillet). <https://doi.org/10.1016/j.crte.2007.07.001>.
- Hoerlé, Stéphane, Stéphane Konik, et Emilie Chalmin. 2011. « Les vermiculations de la grotte de Lascaux : identification de sources de matériaux mobilisables par microanalyses physico-chimiques ». *Karstologia* 58 (1): 29-40.
- Hovers, Erella, Shimon Ilani, Ofer Bar-Yosef, et Bernard Vandermeersch. 2003. « An Early Case of Color Symbolism: Ochre Use by Modern Humans in Qafzeh Cave ». *Current Anthropology* 44 (4): 491-522. <https://doi.org/10.1086/375869>.
- Huntley, J., M. Aubert, J. Ross, H. E. A. Brand, et M. J. Morwood. 2015. « 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. <https://doi.org/10.1111/arc.12073>.
- Huntley, Jillian. 2012. « Taphonomy or paint recipe: In situ portable x-ray fluorescence analysis of two anthropomorphic motifs from the Woronora Plateau, New South Wales ». *Australian Archaeology*, n° 75: 78-94.
- Huntley, Jillian, Steven George, Mary-Jean Sutton, et Paul Taçon. 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 (février): 163-72. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.10.009>.
- Ilmi, Moh. Mualliful, Nadya Nurdini, Evi Maryanti, Chatree Saiyasombat, Pindi Setiawan, Grandprix Thomryes Marth Kadja, et Ismunandar. 2020. « Multi-Analytical Characterizations of Prehistoric Rock Art Pigments from Karim Cave, Sangkulirang–Mangkalihat Site, East Kalimantan, Indonesia ». *Microchemical Journal* 155 (juin): 104738. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104738>.
- Iriarte, E., A. Foyo, M. A. Sánchez, C. Tomillo, et J. Setién. 2009. « The Origin and Geochemical Characterization of Red Ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo Caves (Northern Spain)* ». *Archaeometry* 51 (2): 231-51. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2008.00397.x>.
- Janssens, K., et R. Van Grieken. 2004. *Non-Destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials*. Elsevier.
- Jaubert, Jacques, Catherine Ferrier, Valérie Feruglio, Nathalie Fourment, Camille Bourdier, Stéphane Konik, et Sébastien Villotte. 2018. « La grotte de Cussac (Dordogne). Étude pluri et interdisciplinaire d’un sanctuaire orné et sépulcral d’âge gravettien ». *Les nouvelles de l’archéologie*, n° 154 (décembre): 16-24. <https://doi.org/10.4000/nda.5152>.
- Jercher, M., A. Pring, P. G. Jones, et M. D. Raven. 1998. « Rietveld X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence Analysis of Australian Aboriginal Ochres* ». *Archaeometry* 40 (2): 383-401. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1998.tb00845.x>.
- Jezequel, Pierre, Guillaume Wille, Claire Beny, Fabian Delorme, Veronique Jean-Prost, Roger Cottier, Jean Breton, Frederic Dure, et Jacky Desprée. 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 ». *Journal of Archaeological Science* 38 (6): 1165-72. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.12.014>.

- Kanngießer, B., I. Mantouvalou, W. Malzer, T. Wolff, et O. Hahn. 2008. « Non-Destructive, Depth Resolved Investigation of Corrosion Layers of Historical Glass Objects by 3D Micro X-Ray Fluorescence Analysis ». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (6): 814-19. <https://doi.org/10.1039/B717286A>.
- Kanngießer, Birgit, Wolfgang Malzer, et Ina Reiche. 2003. « A New 3D Micro X-Ray Fluorescence Analysis Set-Up – First Archaeometric Applications ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 211 (octobre): 259-64. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01321-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01321-1).
- Kiehn, Adam V., George A. Brook, Michael D. Glascock, Jonathan Z. Dake, Lawrence H. Robbins, Alec C. Campbell, et Michael L. Murphy. 2007. « Fingerprinting Specular Hematite from Mines in Botswana, Southern Africa ». *ACS Symposium Series*, 460-79.
- Koenig, C. W., A. M. Castañeda, C. E. Boyd, M. W. Rowe, et K. L. Steelman. 2014. « Portable X-Ray Fluorescence Spectroscopy of Pictographs: A Case Study From the Lower Pecos Canyonlands, Texas ». *Archaeometry* 56 (S1): 168-86. <https://doi.org/10.1111/arc.12060>.
- Konik, Stéphane, et Dominique Lafon-Pham. 2018. « Physics and arts / Physique et arts: Apports de la colorimétrie et de la spectroradiométrie à la caractérisation in situ des peintures paléolithiques de la grotte Chauvet (Ardèche, France) ». *Comptes rendus - Physique* 19 (7): 612-612-24. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.10.011>.
- Konik, Stéphane, Dominique Lafon-Pham, Joëlle Riss, Norbert Aujoulat, Catherine Ferrier, Bertrand Kervazo, Frédéric Plassard, et Ina Reiche. 2014. « Etude des vermiculations par caractérisation morphologique, chromatique et chimique. L'exemple des grottes de Rouffignac et de Font-de-Gaume (Dordogne, France) ». *PALEO Revue d'Archéologie Préhistorique*, n° n° spécial, "Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique". <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01842720>.
- Laclavetine, Kilian. 2015. « Non-Destructive Techniques for in Situ Studies of Easel Paintings: Development and Application of a Confocal X-Ray Micro-Fluorescence System ». Universidad de Sevilla. <https://digital.csic.es/handle/10261/159156>.
- Laclavetine, Kilian, Francisco J. Ager, Joaquin Arquillo, Miguel Ángel Respaldiza, et Simona Scrivano. 2016. « Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA: μ XRF-CONCHA ». *Microchemical Journal* 125 (mars): 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.013>.
- Lahlil, Sophia, Matthieu Lebon, Lucile Beck, Hélène Rousselière, Colette Vignaud, Ina Reiche, Michel Menu, Patrick Paillet, et Frédéric Plassard. 2012. « The First in Situ Micro-Raman Spectroscopic Analysis of Prehistoric Cave Art of Rouffignac St-Cernin, France ». *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (11): 1637-43. <https://doi.org/10.1002/jrs.4115>.
- Lebon, M., X. Gallet, M. Bondetti, S. Pont, G. Mauran, P. Walter, L. Bellot-Gurlet, et al. 2019. « Characterization of Painting Pigments and Ochres Associated with the Hoabinhian Archaeological Context at the Rock-Shelter Site of Doi Pha Kan (Thailand) ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 26 (août): 101855. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.05.020>.
- Lebon, M., L. Pichon, et L. Beck. 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, PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION 15th International Conference on Particle Induced X-ray Emission, 417 (février): 91-95. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.10.010>.

Lebon, Matthieu, Lucile Beck, Sylvain Grégoire, Laurent Chiotti, Roland Nespoulet, Michel Menu, et Patrick Paillet. 2014. « Prehistoric Pigment Characterisation of the Abri Pataud Rock-Shelter (Dordogne, France) ». *Open Journal of Archaeometry* 2 (1). <https://doi.org/10.4081/arc.2014.5456>.

Leroi-Gourhan, André. 1958a. « La fonction des signes dans les sanctuaires paléolithiques ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 55 (5): 307-21. <https://doi.org/10.3406/bspf.1958.3664>.

———. 1958b. « Le symbolisme des grands signes dans l'art pariétal paléolithique ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 55 (7): 384-98. <https://doi.org/10.3406/bspf.1958.3675>.

———. 1958c. « Répartition et groupement des animaux dans l'art pariétal paléolithique ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 55 (9): 515-28. <https://doi.org/10.3406/bspf.1958.3692>.

———. 1964. « Deux gravures énigmatiques de Font-de-Gaume ». *Bulletin de la Société Historique et Archéologique du Périgord*, n° XCI: 79-82.

———. 1965. *Préhistoire de l'art occidental*. L'art et les grandes civilisations 1. Paris: L. Mazenod.

Lévêque, François, et Vivien Mathé. 2015. « Prospection magnétique 3D à haute résolution. Du site à l'objet ». *Les nouvelles de l'archéologie*, n° 138 (janvier): 19-23. <https://doi.org/10.4000/nda.2697>.

Lorblanchet, Michel, Michel Labeau, J.-L. Vernet, P. Fitte, H. Valladas, H. Cachier, et M. Arnold. 1990. « Palaeolithic Pigments in the Quercy, France ». *Rock Art Research* 7 (1): 4-20.

Macdonald, B. L., R. G. V. Hancock, A. Cannon, F. McNeill, R. Reimer, et A. Pidruczny. 2013. « Elemental Analysis of Ochre Outcrops in Southern British Columbia, Canada ». *Archaeometry* 55 (6): 1020-33. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2012.00719.x>.

MacDonald, Brandi Lee, William Fox, Laure Dubreuil, Jazmin Beddard, et Alice Pidruczny. 2018. « Iron oxide geochemistry in the Great Lakes Region (North America): Implications for ochre provenance studies ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 19 (juin): 476-90. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.02.040>.

MacDonald, Brandi Lee, R. G. V. Hancock, Aubrey Cannon, et Alice Pidruczny. 2011. « Geochemical Characterization of Ochre from Central Coastal British Columbia, Canada ». *Journal of Archaeological Science* 38 (12): 3620-30. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.08.032>.

Malzer, Wolfgang, et Birgit Kanngießer. 2005. « A Model for the Confocal Volume of 3D Micro X-Ray Fluorescence Spectrometer ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (9): 1334-41. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.07.006>.

Mantouvalou, Ioanna, Kathrin Lange, Timo Wolff, Daniel Grötzsch, Lars Lühl, Michael Haschke, Oliver Hahn, et Birgit Kanngießer. 2010. « A Compact 3D Micro X-Ray Fluorescence Spectrometer with X-Ray Tube Excitation for Archaeometric Applications ». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (4): 554-61. <https://doi.org/10.1039/B915912F>.

Martel, Edouard-Alfred. 1903. « Sur la grotte de Font-de-Gaume (Dordogne) et l'âge du creusement des cavernes ». *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, n° 136 (juin): 1491-93.

- Mathis, François, Pierre Bodu, Olivier Dubreuil, et Hélène Salomon. 2014. « PIXE Identification of the Provenance of Ferruginous Rocks Used by Neanderthals ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms* 331. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.11.028>.
- Mauran, G., M. Lebon, O. Lapauze, A. Nankela, F. Detroit, J. LESUR, J.-J. Bahain, et D. Pleurdeau. 2020. « Archaeological ochres of the rock art site of Leopard Cave (Erongo, Namibia): looking for Later Stone Age socio-cultural behaviours ». *African Archaeological Review*. <https://doi.org/10.1007/s10437-020-09394-7>.
- Mauran, Guilhem. 2019. « Caractérisation des matières colorantes utilisées dans l'art rupestre en Namibie ». <http://www.theses.fr/s216661>.
- Mauran, Guilhem, Benoît Caron, Florent Détroit, Alma Nankela, Jean-Jacques Bahain, David Pleurdeau, et Matthieu Lebon. 2021. « Data Pretreatment and Multivariate Analyses for Ochre Sourcing: Application to Leopard Cave (Erongo, Namibia) ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 35 (février): 102757. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102757>.
- Mauran, Guilhem, Matthieu Lebon, Florent Détroit, Benoît Caron, Alma Nankela, David Pleurdeau, et Jean-Jacques Bahain. 2019. « First in Situ PXRf Analyses of Rock Paintings in Erongo, Namibia: Results, Current Limits, and Prospects ». *Archaeological and Anthropological Sciences* 11 (8): 4123-45. <https://doi.org/10.1007/s12520-019-00787-7>.
- Medina-Alcaide, M^a Ángeles, Diego Garate-Maidagan, Aitor Ruiz-Redondo, et José Luis Sanchidrián-Torti. 2018. « Beyond art: The internal archaeological context in Paleolithic decorated caves ». *Journal of Anthropological Archaeology* 49 (mars): 114-28. <https://doi.org/10.1016/j.jaa.2017.12.005>.
- Menu, Michel. 1996. « Cave Paintings: Structure and Analysis ». *MRS Bulletin* 21 (12): 48-53. <https://doi.org/10.1557/S0883769400032115>.
- . 2009. « L'analyse de l'art préhistorique ». *Représentations préhistoriques. Images du sens* (1/3) 113 (3): 547-58. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2009.09.011>.
- Menu, Michel, et Philippe Walter. 1989. « Analyse des matériaux et systèmes de production ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 86 (10): 347-350. <https://doi.org/10.3406/bspf.1989.9888>.
- . 1992. « Prehistoric cave painting PIXE analysis for the identification of paint “pots” ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 64 (1): 547-52. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(92\)95531-U](https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)95531-U).
- Menu, Michel, Philippe Walter, Daniel Vigears, et Jean Clottes. 1993. « Façons de peindre au Magdalénien ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 90 (6): 426-432. <https://doi.org/10.3406/bspf.1993.9672>.
- Moissan, Henri. 1902. « Sur les matières colorantes des figures de la grotte de Font-de-Gaume ». *Compte-rendu de l'académie des sciences*, n° 134: 1539-40.
- . 1903. « Sur une matière colorante des figures de la grotte de la Mouthe ». *Compte-rendu de l'académie des sciences*. <https://www.lrmh.fr/Default/doc/SYRACUSE/91454/sur-une-matiere-colorante-des-figures-de-la-grotte-de-la-mouthe>.

- Mooney, S. D, C Geiss, et M. A Smith. 2003. « The Use of Mineral Magnetic Parameters to Characterize Archaeological Ochres ». *Journal of Archaeological Science* 30 (5): 511-23. [https://doi.org/10.1016/S0305-4403\(02\)00181-4](https://doi.org/10.1016/S0305-4403(02)00181-4).
- Moyo, Stanley, Dikeledi Mphuthi, Ewa Cukrowska, Christopher S. Henshilwood, Karen van Niekerk, et Luke Chimuka. 2016. « Blombos Cave: Middle Stone Age ochre differentiation through FTIR, ICP OES, ED XRF and XRD ». *The African Quaternary: environments, ecology and humans Inaugural AFQUA conference* 404 (juin): 20-29. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.09.041>.
- Nakano, Kazuhiko, et Kouichi Tsuji. 2010. « Development of Laboratory Confocal 3D-XRF Spectrometer and Nondestructive Depth Profiling ». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (4): 562-69. <https://doi.org/10.1039/B916974A>.
- Nel, P., P. A. Lynch, J. S. Laird, H. M. Casey, L. J. Goodall, C. G. Ryan, et R. J. Sloggett. 2010. « Elemental and mineralogical study of earth-based pigments using particle induced X-ray emission and X-ray diffraction ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Frontiers in radiation physics and applications: Proceedings of the 11th International Symposium on Radiation Physics*, 619 (1): 306-10. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.12.003>.
- Newman, Bonita, et Lawrence Loendorf. 2005. « Portable X-Ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments ». *Plains Anthropologist* 50 (195): 277-83. <https://doi.org/10.1179/pan.2005.025>.
- Nuevo, M. J., A. Martín Sánchez, C. Oliveira, et J. de Oliveira. 2012. « In Situ Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments from the ‘Abrigo Dos Gaiões’ and ‘Igreja Dos Mouros’ Caves (Portugal) ». *X-Ray Spectrometry* 41 (1): 1-5. <https://doi.org/10.1002/xrs.1373>.
- Nurdini, Nadya, Evi Maryanti, Moh. Mualliful Ilmi, Pindi Setiawan, Chatree Saiyasombat, Grandprix T. M. Kadja, et Ismunandar. 2020. « Physicochemical Investigation of Prehistoric Rock Art Pigments in Tewet Cave, Sangkulirang-Mangkalihat Site, East Kalimantan-Indonesia ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 31 (juin): 102345. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102345>.
- Olivares, M., K. Castro, M.S. Corchón, D. Gárate, X. Murelaga, A. Sarmiento, et N. Etxebarria. 2013. « Non-invasive portable instrumentation to study Palaeolithic rock paintings: the case of La Peña Cave in San Roman de Candamo (Asturias, Spain) ». *Journal of Archaeological Science* 40 (février): 1354-60. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.10.008>.
- Onoratini, Gérard, et G. Perinet. 1985. « Données minéralogiques sur les colorants rouges préhistoriques de Provence: démonstration que certains d’entre eux ont été obtenus par calcination de goethite ». *Comptes rendus de l’Academie des Sciences, Paris, Série II* 301 (2): 119-24.
- Ospitali, Francesca, David C. Smith, et Michel Lorblanchet. 2006. « Preliminary Investigations by Raman Microscopy of Prehistoric Pigments in the Wall-Painted Cave at Roucadour, Quercy, France ». *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (10): 1063-71. <https://doi.org/10.1002/jrs.1611>.
- Otte, Marcel, et Laurence Remacle. 2000. « Réhabilitation des styles paléolithiques ». *L’Anthropologie*, n° 104: 365-71.
- Paillet, Elena. 2018. « « Pour être utile à la science ». Denis Peyrony et l’art préhistorique, de la découverte à la protection ». *PALEO. Revue d’archéologie préhistorique*, n° 29 (décembre): 151-78. <https://doi.org/10.4000/paleo.4058>.

Paillet, Patrick. 1993. « Les traitements magdaleniens de l'image du bison dans l'art pariétal et mobilier du Périgord. Nouvelle approche d'un thème du bestiaire paléolithique ». Thèse, Paris, Muséum national d'histoire naturelle. <http://www.theses.fr/1993MNHN0007>.

———. 2014. « Le programme ANR MADAPCA : “Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique” ». *PALEO Revue d'Archéologie Préhistorique*, n° Numéro Spécial (janvier): 13-16.

Pakhunov, A. S., et Vladislav Zhitenev. 2015. « New Data on Upper Palaeolithic Paint Recipes: Scientific Examination of Massive Paint Remains from Kapova Cave, Southern Ural, Russia / Результаты естественнонаучных исследований скопления красочной массы: новые данные о рецептуре изготовления красок в Каповой пещере » 1 (janvier).

Penvern, Isabelle. 2004. « Le mammouth laineux (*Mammuthus primigenius* Blum.) dans le bestiaire paléolithique pariétal en Périgord : Étude comparative des grottes de Rouffignac, Font-de-Gaume, Combarelles I et II et Bernifal ». Thèse de doctorat, Paris, Muséum national d'histoire naturelle. <https://www.theses.fr/2004MNHN0028>.

Pepe, Claude, J Clottes, Michel Menu, et Philippe Walter. 1991. « Le liant des peintures paléolithiques ariégeoises ». *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 312: 929-34.

Pettitt, Paul, et Alistair Pike. 2007. « Dating European Palaeolithic Cave Art: Progress, Prospects, Problems ». *Journal of Archaeological Method and Theory* 14 (1): 27-47.

Pigeaud, Romain, Florian Berrouet, et Estelle Bougard. 2018. « Les constructions symboliques : l'art préhistorique comme support de communication ». In *Signes et communication dans les civilisations de la parole*, édité par Olivier Buchsenschutz, Christian Jeunesse, Claude Mordant, et Denis Vialou, 54-69. Actes des congrès nationaux des sociétés historiques et scientifiques. Paris: Éditions du Comité des travaux historiques et scientifiques. <http://books.openedition.org/cths/1761>.

Pitarch, Àfrica, Juan Ruiz, Silvia Fernandez-Ortiz de Vallejuelo, Antonio Hernanz, Maite Maguregui, et Juan Madariaga. 2014. « In situ characterization by Raman and X-ray fluorescence spectroscopy of post-Paleolithic blackish pictographs exposed to the open air in Los Chaparros shelter (Albalate del Arzobispo, Teruel, Spain) ». *Analytical Methods*, 2014, 6, 6641-6650 2014, 6, 6641-6650 (juin). <https://doi.org/10.1039/C4AY00539B>.

Pitarch Martí, Àfrica, et Francesco d'Errico. 2018. « Seeking black. Geochemical characterization by PIXE of Palaeolithic manganese-rich lumps and their potential sources ». *Journal of Anthropological Archaeology* 50 (juin): 54-68. <https://doi.org/10.1016/j.jaa.2018.03.004>.

Plassard, Frédéric. 2005. « Les grottes ornées de Combarelles, Font-de-Gaume, Bernifal et Rouffignac : contexte archéologique, thèmes et style des représentations ». <http://www.theses.fr/2005BOR12973/document>.

Pomiès, M. P., M. Menu, et C. Vignaud. 1999. « TEM observations of goethite dehydration: application to archaeological samples ». *Journal of the European Ceramic Society* 19 (8): 1605-14. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00254-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00254-4).

Pomiès, Marie-Pierre. 1997. « Pigments rouges préhistoriques : goethite chauffée ou hématite nanocristalline naturelle ? »

- Pomiès, M.-P., Michel Barbaza, Michel Menu, et Colette Vignaud. 1999. « Preparation of red prehistoric pigments by heating ». *L'Anthropologie* 103: 503-18.
- Pomiès, M.P., G. Morin, et C. Vignaud. 1998. « XRD study of the goethite-hematite transformation: Application to the identification of heated prehistoric pigments ». *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 35 (1): 9-25. [https://doi.org/10.1016/S0992-4361\(98\)80011-8](https://doi.org/10.1016/S0992-4361(98)80011-8).
- Popelka-Filcoff, R. S., J. D. Robertson, M. D. Glascock, et Ch. Descantes. 2007. « Trace Element Characterization of Ochre from Geological Sources ». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 272 (1): 17-27. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-6836-x>.
- Popelka-Filcoff, Rachel S. 2006. « Applications of Elemental Analysis for Archaeometric Studies : Analytical and Statistical Methods for Understanding Geochemical Trends in Ceramics, Ochre and Obsidian ». Thesis, University of Missouri--Columbia. <https://doi.org/10.32469/10355/4495>.
- Popelka-Filcoff, Rachel S., Claire E. Lenehan, Michael D. Glascock, John W. Bennett, Attila Stopic, Jamie S. Quinton, Allan Pring, et Keryn Walshe. 2012. « Evaluation of Relative Comparator and K0-NAA for Characterization of Aboriginal Australian Ochre ». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 291 (1): 19-24. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1236-2>.
- Popelka-Filcoff, Rachel S., Elizabeth J. Miksa, J. David Robertson, Michael D. Glascock, et Henry Wallace. 2008. « Elemental analysis and characterization of ochre sources from Southern Arizona ». *Journal of Archaeological Science* 35 (3): 752-62. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2007.05.018>.
- Pradeau, Jean-victor, Hélène Salomon, François Bon, Romain Mensan, Mathieu Lejay, et Martine Regert. 2014. « Les matières colorantes sur le site aurignacien de plein air de Régismont-le-Haut (Poilhes, Hérault) : acquisition, transformations et utilisations ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 111 (4): 631-58. <https://doi.org/10.3406/bspf.2014.14460>.
- Prat, François, et Denise Sonnevile-Bordes (de). 1969. « Découvertes récentes de Paléolithique supérieur à la grotte de Font-de-Gaume (Dordogne) ». *Quaternaria* 11: 115-32.
- Prinsloo, Linda C., Aurélie Tournié, Philippe Colomban, Céline Paris, et Stephen T. Bassett. 2013. « In Search of the Optimum Raman/IR Signatures of Potential Ingredients Used in San/Bushman Rock Art Paint ». *Journal of Archaeological Science* 40 (7): 2981-90. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.02.010>.
- Queffelec, Alain, Francesco d'Errico, et Marian Vanhaeren. 2017. « Analyse des blocs de matière colorante de Praileaitz I (Deba, Gipuzkoa) ». In *Munibe Monographs. Anthropology and Archaeology Series*, 1:493-503. <https://doi.org/10.21630/mmaas.2017.1.19>.
- Quellec, Jean-Loïc Le, Jon Harman, Claudia Defrasne, et Frédérique Duquesnoy. 2013. « DStretch® et l'amélioration des images numériques: applications à l'archéologie des images rupestres ». *Les Cahiers de l'AARS* 16: 177.
- Quiles, Anita, Hélène Valladas, Hervé Bocherens, Emmanuelle Delqué-Količ, Evelyne Kaltnecker, Johannes van der Plicht, Jean-Jacques Delannoy, et al. 2016. « A High-Precision Chronological Model for the Decorated Upper Paleolithic Cave of Chauvet-Pont d'Arc, Ardèche, France ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113 (17): 4670-75. <https://doi.org/10.1073/pnas.1523158113>.

- Regert, Martine. 1996. « Les composés organiques en préhistoire : nouvelles approches analytiques ».
- Reiche, Ina, E Chalmin, F d'Orlyé, E Sansot, Michel Menu, Laurent Charlet, G Oriol, Roberto Geremia, D Baffier, et M Girard. 2006. « Study of calcite formation on Palaeolithic cave paintings: the case of Arcy-sur-Cure “Grande Grotte” (28000 BC, Yonne, France) » 7 (janvier).
- Reiche, Ina, Emilie Chalmin, Geneviève Oriol, Faycl Boustia, et Dominique Baffier. 2009. « Calcite formations on prehistoric paintings : the case of the Large cave of Arcy-sur-Cure (28000 - 24500 BP, Yonne, France) ». In *IFRAO, Parc National Serra da Capivara*, 521-34. Piaui, Brazil. <https://hal.archives-ouvertes.fr/halsde-00589138>.
- Reiche, Ina, Michel Menu, Emilie Chalmin, Laurent Charlet, Geneviève Oriol, F. Boustia, et Dominique Baffier. 2008. « Formation de calcite dans les grottes préhistoriques ornées : caractérisation et évaluation de l'impact sur les peintures rupestres La “Grande Grotte” d'Arcy-sur-Cure, Yonne, France ». In *PNRC*, Chap . 16:118-27. Paris, France. <https://hal.archives-ouvertes.fr/halsde-00452368>.
- Reiche, Ina, Katharina Müller, Myriam Eveno, Estelle Itié, et Michel Menu. 2012. « Depth Profiling Reveals Multiple Paint Layers of Louvre Renaissance Paintings Using Non-Invasive Compact Confocal Micro-X-Ray Fluorescence ». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (10): 1715-24. <https://doi.org/10.1039/C2JA30157A>.
- Reiche, Ina, Antoine Trosseau, Katharina Müller, Marine Gay, David Strivay, et Jean-Jacques Cleyet-Merle. 2020. « Analyses non invasives in situ des œuvres préhistoriques de la grotte de Font-de-Gaume pour une meilleure connaissance du décor pariétal polychrome et de son organisation ». *PALEO. Revue d'archéologie préhistorique*, n° 30-2 (septembre): 262-69. <https://doi.org/10.4000/paleo.5707>.
- Rifkin, Riaan F., Linda C. Prinsloo, Laure Dayet, Magnus M. Haaland, Christopher S. Henshilwood, Enrique Lozano Diz, Stanley Moyo, Ralf Vogelsang, et Fousy Kambombo. 2016. « Characterising Pigments on 30 000-Year-Old Portable Art from Apollo 11 Cave, Karas Region, Southern Namibia ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 5 (février): 336-47. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2015.11.028>.
- Rivière, Émile. 1897. « La grotte de la Mouthe (Dordogne) ». *Bulletins et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris* 8 (1): 302-29. <https://doi.org/10.3406/bmsap.1897.5702>.
- Robert, Éric. 2006. « Les signes et leurs supports pariétaux : analyse comparée des rapports entre les représentations abstraites et les reliefs naturels dans les grottes ornées du Paléolithique supérieur au sein de l'espace franco-cantabrique ». Thèse de doctorat, Paris 1. <http://www.theses.fr/2006PA010679>.
- Robinson, David, Matthew J. Baker, Clare Bedford, Jennifer Perry, Michelle Wienhold, Julienne Bernard, Dan Reeves, Eleni Kotoula, Devlin Gandy, et James Miles. 2015. « Methodological Considerations of Integrating Portable Digital Technologies in the Analysis and Management of Complex Superimposed Californian Pictographs: From Spectroscopy and Spectral Imaging to 3-D Scanning ». *Digital Applications in Archaeology and Cultural Heritage*, Digital imaging techniques for the study of prehistoric rock art, 2 (2): 166-80. <https://doi.org/10.1016/j.daach.2015.06.001>.

- Rodet, Joël. 1987. « Le karst, milieu conservateur ». In *Géologie de la préhistoire: méthodes, techniques, applications*, 168-87. Paris, France: Association pour l'étude de l'environnement de la préhistoire.
- Roldán, Clodoaldo, Sonia Murcia-Mascarós, José Ferrero, Valentín Villaverde, Esther López, Inés Domingo, Rafael Martínez, et Pere Miquel Guillem. 2010. « Application of Field Portable EDXRF Spectrometry to Analysis of Pigments of Levantine Rock Art ». *X-Ray Spectrometry* 39 (3): 243-50. <https://doi.org/10.1002/xrs.1254>.
- Román, Romualdo Seva, Cristina Biete Bañón, et M^a Dolores Landete Ruiz. 2015. « Analysis of the red ochre of the El Mirón burial (Ramales de la Victoria, Cantabria, Spain) ». « *The Red Lady of El Mirón Cave* »: *Lower Magdalenian Human Burial in Cantabrian Spain* 60 (août): 84-98. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2015.03.033>.
- Rosso, Daniela eugenia. 2017. « Caractérisation physico-chimique et analyse technologique des pigments Middle Stone Age de la grotte du Porc-Épic (Dire Dawa, Éthiopie) ». Thesis, Bordeaux. <http://www.theses.fr/2017BORD0668>.
- Roussot, Alain. 1984. « Grotte de Font-de-Gaume ». In *L'Art des Cavernes. Atlas des grottes ornées paléolithiques françaises*, 129-34.
- Roussot, Alain, Norbert Aujoulat, et Paulette Daubisse. 1983. « Grotte de Font-de-Gaume. Les peintures de la galerie d'accès ». *Bulletin de la société préhistorique de l'Ariège*, n° 38: 151-63.
- Roussot-Larroque, Julia. 1969. « Vestiges de l'âge du Bronze dans la grotte de Font-de-Gaume (Dordogne) ». *Quaternaria*, n° 11: 133-40.
- Ruiz, Juan F., et José Pereira. 2014. « The colours of rock art. Analysis of colour recording and communication systems in rock art research ». *Journal of Archaeological Science* 50 (octobre): 338-49. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.06.023>.
- Ryan, C. G., E. Clayton, W. L. Griffin, S. H. Sie, et D. R. Cousens. 1988. « SNIP, a statistics-sensitive background treatment for the quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 34 (3): 396-402. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90063-8).
- Salomon, H., C. Vignaud, Y. Coquinot, L. Beck, C. Stringer, D. Strivay, et F. D'errico. 2012. « Selection and Heating of Colouring Materials in the Mousterian Level of Es-Skhul (c. 100 000 Years Bp, Mount Carmel, Israel) ». *Archaeometry* 54 (4): 698-722. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2011.00649.x>.
- Salomon, Hélène. 2009. « Les matières colorantes au début du paléolithique supérieur : sources, transformations et fonctions ». PhD Thesis. <http://www.theses.fr/2009BOR13971/document>.
- Salomon, Hélène, Yvan Coquinot, Lucile Beck, Colette Vignaud, Matthieu Lebon, Giliane Odin, François Mathis, et Michèle Julien. 2014. « Stratégies spécialisées d'acquisition de pigments rouges durant le Châtelperronien de la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure (Yonne, France) ». *Paléo - Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation Actes du colloque « Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique », MADAPCA - Paris, 16-18 novembre 2011* 125 (janvier): 125-33.

San Juan, Cristina. 1990. « Les matières colorantes dans les collections du Musée National de Préhistoire des Eyzies ». *Paléo, Revue d'Archéologie Préhistorique* 2 (1): 229-42. <https://doi.org/10.3406/pal.1990.1002>.

Sanoit (de), Jacques, Dominique Chambellan, et Frédéric Plassard. 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. Revue d'archéométrie* 29 (29): 61-68. <https://doi.org/10.4000/archeosciences.614>.

Sarradet, Max. 1968. « Font-de-Gaume en Périgord, Périgueux, Fanlac ».

Scadding, Rachel, Vicky Winton, et Vivienne Brown. 2015. « An LA-ICP-MS trace element classification of ochres in the Weld Range environ, Mid West region, Western Australia ». *Journal of Archaeological Science* 54 (février): 300-312. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.11.017>.

Schoonjans, Tom, Vicente Armando Solé, Laszlo Vincze, Manuel Sanchez del Rio, Karen Appel, et Claudio Ferrero. 2013. « A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers — Part 6. Quantification through iterative simulations ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 82 (avril): 36-41. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.12.011>.

Schoonjans, Tom, Laszlo Vincze, Vicente Armando Solé, Manuel Sanchez del Rio, Philip Brondeel, Geert Silversmit, Karen Appel, et Claudio Ferrero. 2012. « A general Monte Carlo simulation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers — Part 5: Polarized radiation, stratified samples, cascade effects, M-lines ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 70 (avril): 10-23. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.03.011>.

Sepúlveda, Marcela, Sebastian Gutierrez, José Carcamo, Adrian Oyaneder, Daniela Valenzuela, Indira Montt, et Calogero M. Santoro. 2015. « IN SITU X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF ROCK ART PAINTINGS ALONG THE COAST AND VALLEYS OF THE ATACAMA DESERT, NORTHERN CHILE ». *Journal of the Chilean Chemical Society* 60 (1): 2822-26. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072015000100010>.

Sepúlveda, Marcela, Eric Laval, Lorena Cornejo, et Jorge Acarapi. 2012. « Elemental Characterisation of Pre-Hispanic Rock Art and Arsenic in Northern Chile ». *Rock Art Research* 29 (1): 93.

Seva Román, Romualdo, M^a. Dolores Landete Ruiz, Jerónimo Juan-Juan, Cristina Biete Bañón, Lawrence G. Straus, et Manuel R. González Morales. 2019. « Sources of the ochres associated with the Lower Magdalenian “Red Lady” human burial and rock art in El Mirón Cave (Cantabria, Spain) ». *Journal of Archaeological Science: Reports* 23 (février): 265-80. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.10.024>.

Silva, A., G. Mauran, T. Rosado, J. Mirão, A. Candeias, C. Carpetudo, et A. Teresa Caldeira. 2017. « a arte rupestre da gruta do escoural – novos dados analíticos sobre a pintura paleolítica ». In . Greca – Artes Gráficas, Lda. <http://dspace.uevora.pt/rdpc/handle/10174/22410>.

Smith, David C., Michel Bouchard, et Michel Lorblanchet. 1999. « An Initial Raman Microscopic Investigation of Prehistoric Rock Art in Caves of the Quercy District, S. W. France ». *Journal of Raman Spectroscopy* 30 (4): 347-54.

- Solé, V. A., E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, et J. Susini. 2007. « A Multiplatform Code for the Analysis of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectra ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (1): 63-68. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.002>.
- Steenstrup, S. 1981. « A Simple Procedure for Fitting a Background to a Certain Class of Measured Spectra ». *Journal of Applied Crystallography* 14 (4): 226-29. <https://doi.org/10.1107/S0021889881009242>.
- Thosibo, A., N. H. Soekamto, A. Duli, et Y. Mulyadi. 2019. « Broken Painting in the Prehistoric Cave and Chemical Content of Paint Used in Maros Regency, South Sulawesi ». *Journal of Physics: Conference Series* 1341 (octobre): 032047. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1341/3/032047>.
- Tournié, Aurélie, Linda C. Prinsloo, Céline Paris, Philippe Colomban, et Benjamin Smith. 2011. « The First in Situ Raman Spectroscopic Study of San Rock Art in South Africa: Procedures and Preliminary Results ». *Journal of Raman Spectroscopy* 42 (3): 399-406. <https://doi.org/10.1002/jrs.2682>.
- Trojek, Tomáš, Radek Prokeš, Radka Šefců, Hana Bilavčíková, et Tomáš Čechák. 2017. « Confocal X-Ray Fluorescence Spectrometer for in-Situ Analyses of Paintings ». *Radiation Physics and Chemistry, Proceedings of the 13th International Symposium on Radiation Physics*, 137 (août): 238-42. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.02.031>.
- Trosseau, Antoine, Anne Maignet, Yvan Coquinot, et Ina Reiche. 2021. « In Situ XRF Study of Black Colouring Matter of the Palaeolithic Figures in the Font-de-Gaume Cave ». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, octobre. <https://doi.org/10.1039/D1JA00202C>.
- Vekemans, B., K. Janssens, L. Vincze, F. Adams, et P. Van Espen. 1995. « Comparison of several background compensation methods useful for evaluation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (2): 149-69. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(94\)00118-F](https://doi.org/10.1016/0584-8547(94)00118-F).
- Verez, Mélanie, Laurent Chiotti, Dominique Henry-Gambier, Lucile Beck, et Matthieu Lebon. 2013. « Les écailles ornées ». In *Le Gravettien final de l'abri Pataud (Dordogne, France) : fouilles et études 2005-2009*, édité par R. Nespoulet, L. Chiotti, et Dominique Henry-Gambier, 2458:127-34. BAR. International Series. Archaeopress. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01841480>.
- Vialou, D., et A. Vilhena Vialou. 2014. « Font-de-Gaume : le site des tectiformes. » *PALEO : Revue d'Archéologie Préhistorique*, P. Paillet (dir) Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation, , 219-30.
- Vialou, Denis. 2003. « Images préhistoriques : écritures par défaut ? » *Actes du forum international d'inscriptions, de calligraphies et d'écritures dans le monde à travers les âges*, 25-42.
- Vicenzi, Edward P., Stephen Eggins, Amelia Logan, et Richard Wysoczanski. 2002. « Microbeam Characterization of Corning Archeological Reference Glasses: New Additions to the Smithsonian Microbeam Standard Collection ». *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 107 (6): 719-27. <https://doi.org/10.6028/jres.107.058>.
- Vidal, Pierre. 1967a. « Grottes et abris ornés de la vallée de la Vézère ». *Spelunca* 7 (3): 194-201.
- . 1967b. « Le problème de la conservation des grottes préhistoriques : l'exemple de Font-de-Gaume ». *Bulletin de la SHAP*, n° 94: 154-65.

- Vignaud, Colette, Hélène Salomon, Emilie Chalmin, Jean-Michel Geneste, et Michel Menu. 2006. « Le groupe des “bisons adossés” de Lascaux. Étude de la technique de l’artiste par analyse des pigments ». *L’Anthropologie, Art préhistorique*, 110 (4): 482-99. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2006.07.008>.
- Vincze, L, K Janssens, B Vekemans, et F Adams. 1999. « Monte Carlo simulation of X-ray fluorescence spectra: Part 4. Photon scattering at high X-ray energies ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 54 (12): 1711-22. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00094-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00094-4).
- Vincze, Laszlo, Koen Janssen, et Fred Adams. 1993. « A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers—I: Unpolarized radiation, homogeneous samples ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 48 (4): 553-73. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(93\)80060-8](https://doi.org/10.1016/0584-8547(93)80060-8).
- Vincze, László, Koen Janssens, Fred Adams, et K. W. Jones. 1995. « A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers. Part 3. Polarized polychromatic radiation, homogeneous samples ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (12): 1481-1500. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01361-X](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01361-X).
- Vincze, László, Koen Janssens, Fred Adams, M. L. Rivers, et K. W. Jones. 1995. « A General Monte Carlo Simulation of ED-XRF Spectrometers. II: Polarized Monochromatic Radiation, Homogeneous Samples ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (2): 127-47. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(94\)00124-E](https://doi.org/10.1016/0584-8547(94)00124-E).
- Vincze, Laszlo, Bart Vekemans, Frank E. Brenker, Gerald Falkenberg, Karen Rickers, Andrea Somogyi, Michael Kersten, et Freddy Adams. 2004. « Three-Dimensional Trace Element Analysis by Confocal X-ray Microfluorescence Imaging ». *Analytical Chemistry* 76 (22): 6786-91. <https://doi.org/10.1021/ac0492741>.
- Vouvé, Jean, Jacques Brunet, et Frédérique Vouvé. 1992. « De l’usage des minéraux de manganese par les artistes de la grotte préhistorique de Lascaux, sud-ouest de la France ». *Studies in Conservation* 37 (3): 185-92. <https://doi.org/10.1179/sic.1992.37.3.185>.
- Vouvé, Jean, Florence Vouvé, Jacques Brunet, et Philippe Malaurent. 2000. « Apport de l’analyse colorimétrique à propos de la caractérisation in situ des peintures préhistoriques dans une démarche conservatoire: cas de la grotte Chauvet (Ardèche, France) Contribution of in situ colorimetric determination for the characterisation of the prehistorical paintings before the elaboration of a conservation process: the case of the Chauvet cave (Ardèche, France). » *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 331 (novembre): 627-32. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)01459-2](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(00)01459-2).
- Wadley, Lyn. 2005. « Putting ochre to the test: Replication studies of adhesives that may have been used for hafting tools in the Middle Stone Age ». *Journal of human evolution* 49 (décembre): 587-601. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2005.06.007>.
- Watts, Ian. 2010. « The Pigments from Pinnacle Point Cave 13B, Western Cape, South Africa ». *Journal of Human Evolution* 59 (3): 392-411. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2010.07.006>.
- Wesley, Daryl, Tristen Jones, et Christian Reepmeyer. 2014. « Pigment geochemistry as chronological marker: The case of lead pigment in rock art in the Urrmarning ‘Red Lily Lagoon’

rock art precinct, western Arnhem Land ». *Australian Archaeology* 78 (1): 1-9.
<https://doi.org/10.1080/03122417.2014.11681993>.

Wojdyr, M. 2010. « Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program ». *Journal of Applied Crystallography* 43 (5): 1126-28. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>.

Woll, Arthur R., Jennifer Mass, Christina Bisulca, Matt Cushman, Carol Griggs, Tomasz Wazny, et Noelle Ocon. 2008. « The Unique History of The Armorer's Shop: AN APPLICATION OF CONFOCAL X-RAY FLUORESCENCE MICROSCOPY ». *Studies in Conservation* 53 (2): 93-109. <https://doi.org/10.1179/sic.2008.53.2.93>.

Zipkin, A. M., J. M. Hanchar, A. S. Brooks, M. W. Grabowski, J. C. Thompson, et E. Gomani-Chindebvu. 2015. « Ochre Fingerprints: Distinguishing among Malawian Mineral Pigment Sources with Homogenized Ochre Chip LA-ICPMS ». *Archaeometry* 57 (2): 297-317.
<https://doi.org/10.1111/arcm.12090>.

Zipkin, Andrew M., Stanley H. Ambrose, John M. Hanchar, Philip M. Piccoli, Alison S. Brooks, et Elizabeth Y. Anthony. 2017. « Elemental fingerprinting of Kenya Rift Valley ochre deposits for provenance studies of rock art and archaeological pigments ». *Quaternary International*, With the back to the art. Context of Pleistocene cave art, 430 (février): 42-59.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.08.032>.

Table des figures

Figure 1 : Bisons 21 et 26 du Cabinet des Bisons, Grotte de Font-de-Gaume, Dordogne, France. © C2RMF, Anne Maigret.....	11
Figure 2 : Définition du vocabulaire employé par des exemples de la grotte de Font-de-Gaume	17
Figure 3 : Entrée de la grotte de Font-de-Gaume. © C2RMF, Anne Maigret.....	25
Figure 4 : Plan de la grotte de Font-de-Gaume, avec l'indication de la zone principale d'ornementation et des photos du boyau d'accès et de la zone ornée	26
Figure 5 : Plan de la zone ornée	32
Figure 6 : Atténuation massique des rayons X par la calcite selon l'énergie du rayonnement incident	60
Figure 7 : Estimations par analyse d'image des pourcentages de quartz (SiO ₂) sur plusieurs zones du calcaire coniacien, correspondant à la taille du faisceau (1mm de diamètre) à partir d'images BSE.....	61
Figure 8 : Photographie macro d'un tracé à Font-de-Gaume. La matière colorante est sous forme de poudre répandue dans les anfractuosités de la paroi.	62
Figure 9 : Schéma descriptif de l'organisation de la thèse.....	65
Figure 10 : Spectre d'excitation de l'ELIO, doté d'un tube à rayons X au Rh alimenté à 40kV. Les pics sont dus à la XRF du Rh du tube et la partie continue au Bremsstrahlung.....	69
Figure 11 : Spectre XRF acquis avec l'Elio de Berlin à la grotte de Font-de-Gaume sur la paroi calcaire.	70
Figure 12 : Spectromètre XRF utilisé lors de la thèse : Elio de XG Lab/Brucker. Ici en analyse dans la grotte. 73	
Figure 13 : Interface de PyMca. Les flèches symbolisent les itérations que doit faire l'utilisateur pour ajuster les paramètres afin de bien quantifier les pics de XRF.....	78
Figure 14 : Spectre XRF obtenu par simulation Monte-Carlo à l'aide du logiciel XMI-MSIM	80
Figure 15 : Interface du logiciel Fityk.....	81
Figure 16 : Eprouvette Ep7_FdGTV_1-5	82
Figure 17 : Images MEB en mode BSE des coupes de deux éprouvettes colorées Ep5_ATV, l'une avec une faible quantité de matière colorante, l'autre avec une grande quantité de matière colorante, qui apparaît en clair.	87
Figure 18 : Appareils utilisés lors des missions d'analyse à Font-de-Gaume par l'équipe de recherche du C2RMF/IRCP. De gauche à droite : Spectromètre Raman, Spectromètre XRF, Installation photographique... 89	
Figure 19 : Photographies du bison 15 dans le carrefour (zone PIV), de gauche à droite en lumière directe, en IR et en IRFC.....	89
Figure 20 : Spectre Raman acquis sur le bison 43 noir.....	90
Figure 21 : Intensité de Ba en fonction de celle de Mn des analyses XRF sur éprouvettes avec droite et équation de régression linéaire.....	93
Figure 22 : Spectre XRF de (a) le substrat et spectres XRF traités avec le protocole Standard Interne des éprouvettes réalisée avec (b) psilomelane, (c) romanechite, (d) hollandite.	96
Figure 23 : Courbe d'intensité du Fe dans les spectres XRF simulés d'un substrat calcaire recouvert par une couche de matière colorante ferrugineuse. Evolution de l'intensité du Fe en fonction de l'épaisseur de la couche de matière colorante	117
Figure 24 : Evolution du coefficient $\tau = \ln(1+I_{Fe}/I_{Ca})$ en fonction de l'épaisseur de la couche de matière colorante	117
Figure 25 : Courbe d'évolution de l'intensité du fer après préconcentration en fonction du coefficient τ ...	117
Figure 26 : Schéma du déroulement du protocole Préconcentration	117
Figure 27 : Schéma de l'étape de transformation des spectres XRF du protocole Préconcentration	117
Figure 28 : Exemple de ajustement d'une fonction Bullet nose avec le logiciel Fityk.....	117
Figure 29 : Schéma d'une expérience de pensée comparant le résultat de l'application du protocole préconcentration selon le nombre de points.....	117

Figure 30 : Erreur sur l'intensité des éléments de la matière colorante en fonction de leur rapport de concentration dans la matière colorante et au sein du substrat	117
Figure 31 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Ca de la paroi	120
Figure 32 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Si de la paroi	121
Figure 33 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Fe de la paroi	121
Figure 34 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Mn de la paroi	122
Figure 35 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Zn de la paroi	123
Figure 36 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Ti de la paroi	123
Figure 37 : Graph de l'intensité XRF du Ti en fonction de celle du Fe dans les points d'analyses sur les parois de Font-de-Gaume	124
Figure 38 : Graph de l'intensité XRF (a) du Fe en fonction du Ca et (b) du Si en fonction du Ca dans la paroi de Font-de-Gaume	124
Figure 39 : Photographies d'observation sous loupe binoculaire du calcaire du Coniacien de Font-de-Gaume (a) sans préparation et (b) en coupe polie.	124
Figure 40 : Observation au MEB d'une coupe polie du calcaire du Coniacien de Font-de-Gaume, avec sélection d'énergie pour observer les minéraux	127
Figure 41 : Observation au MEB de plusieurs zones d'une coupe polie du calcaire du Coniacien de Font-de-Gaume, avec sélection d'énergie du Ca (à gauche) et du Si (à droite).....	128
Figure 42 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Ca de la paroi et de la matière colorante	130
Figure 43 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Mn de la paroi et de la matière colorante	131
Figure 44 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Si de la paroi et de la matière colorante	131
Figure 45 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Fe de la paroi et de la matière colorante	132
Figure 46 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Zn de la paroi et de la matière colorante	132
Figure 47 : Distribution de la concentration massique calculée pour le Ti de la paroi et de la matière colorante	133
Figure 48 : Graph de la concentration massique de Mn en fonction de celle de Ba dans la matière colorante de Font-de-Gaume	134
Figure 49 : Concentration de massique de Fe en fonction de celle du Mn dans les tracés de matières colorantes noires	135
Figure 50 : Graph de la concentration massique de Zn et Ti en fonction du Fe dans les tracés de matières colorantes noires	135
Figure 51 : Diagramme ternaire de la concentration massique de Fe, Mn et Ba (en oxydes) dans les matières colorantes noires	137
Figure 52 : Distribution des ratio de concentration massique du Fe / Ca, dans la paroi et les tracés de matière colorante noire	138
Figure 53 : Distribution des ratio de concentration massique du Si / Ca, dans la paroi et les tracés de matière colorante noire	139
Figure 54 : Concentration massique de Mn dans les analyses des tracés, normalisée par Ca	139
Figure 55 : Rapport de la concentration massique de Si / Ca dans les analyses des tracés (couleurs), et des parois adjacentes (orange).....	140
Figure 56 : Concentration massique du Ba sur celle du Mn pour les points d'analyses des tracés.....	140

Figure 57 : Rapports d'intensité Ba/Mn des spectres pXRF in-situ recueillis dans la grotte. Le rectangle gris définit la limite des rapports, où les figures se trouvant uniquement à l'intérieur ne peuvent être attribués à aucun groupe.....	142
Figure 58 : ratio d'intensité IBa/IMn des spectres des tracés noirs de la grotte présentant trois groupes de matières colorantes avec la régression linéaire correspondante.	143
Figure 59 : Histogramme de l'erreur commise sur l'intensité par la régression linéaire pour les trois groupes de matières colorantes déterminées	144
Figure 60 : Localisation des figures analysées dans la grotte de Font-de-Gaume avec leur attribution aux groupes déterminés	145
Figure 61 : Spectre Raman traité acquis sur les figures B4, R11 et B14	147
Figure 62 : (a) Spectres de XRF de différents tracés noirs et de la paroi calcaire acquis dans la grotte de Font-de-Gaume. (b) Photographies du microscope correspondant à ces spectres.	148
Figure 63 : Photographies macro de l'Elio sur les points d'analyse des matières colorantes rouges de la grotte (à gauche) et des éprouvettes (à droite).....	152
Figure 64 : Courbe Bullet Nose du Fe du B45-J	152
Figure 65 : Image IRFC du bison 10, où du carbone et du Mn sont mis en évidence dans les tracés.....	156
Figure 66 : Ratio Ba/Mn calculé pour les concentrations PIXE données pour les blocs de matière colorante à base d'oxyde de Mn issus de différents sites naturels et géologiques étudiés par Pitarch Martí et al.....	159

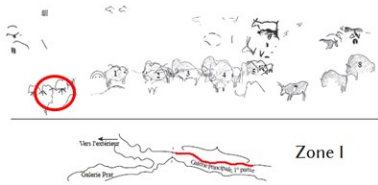
Table des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques minéralogiques des phases minérales retrouvées en contexte préhistoriques..	23
Tableau 2 : Décompte des sujets représentés à Font-de-Gaume, d'après Plassard [Plassard2005]	30
Tableau 3 : Liste des études de sites ornés (α) ou de leurs objets colorés (*). Les analyses font systématiquement usage de la microscopie optique.....	55
Tableau 4 : Eprouvettes réalisées.....	85
Tableau 5 : Récapitulatif des missions effectuées lors de la thèse	88
Tableau 6 : Estimation de la différence de résultats entre la matière première et les échantillons en utilisant le protocole du rapport élémentaire.....	94
Tableau 7 : Estimation de la différence d'intensité entre les matières premières et les échantillons du protocole de l'étalon interne.....	96
Tableau 8 : Tableau des intensités des spectres préconcentrés réalisés à partir des spectres simulés d'hématite sur calcaire ferrugineux	117
Tableau 9 : Pourcentage d'éléments majeurs et mineurs des matériaux utilisés dans les simulations Monte-Carlo.....	117
Tableau 10 : Concentration (ppm) d'éléments traces des matériaux utilisés dans les simulations Monte-Carlo	117
Tableau 11 : Composition élémentaire des différents matériaux utilisés pour les échantillons. Données en concentration massique d'oxydes pour les éléments majeurs et en µg/g pour les éléments en traces (en italique).....	117
Tableau 12 : Différence entre l'intensité calculée par le protocole et celle simulée dans la composition de la matière colorante pure pour les quatre expériences simulées : Sim1 : {Calcaire à entroques ferruginisé + Calcaire du coniacien}, Sim2 : {Bauxite + Calcaire}	117
Tableau 13 : Différence entre l'intensité calculée par le protocole et celle analysée directement sur la matière colorante seule pour les trois expériences sur les échantillons	117
Tableau 14 : Rapport d'intensités calculées avec le protocole entre plusieurs expériences pour chaque élément	117
Tableau 15 : Erreur moyenne sur les intensités en fonction de l'épaisseur du point le plus épais analysé, données obtenues à partir de l'expérience Sim1.....	117
Tableau 16 : Erreur moyenne sur les intensités en fonction du nombre de points utilisés pour modéliser la fonction Bullet Nose, données obtenues à partir de l'expérience Sim1	117
Tableau 17 : Résultat de quantification PyMca du standard NIST610 comparé avec sa composition réelle .	119
Tableau 18 : Concentration massique des éléments constituant le calcaire de la grotte de Font-de-Gaume, en oxydes pour les éléments majeurs. Les valeurs proches des limites de détection sont en italique.....	125
Tableau 19 : Avantages, limites et informations obtenues via les différentes méthodes de traitement.....	141
Tableau 20 : Classification des figures analysées en fonction de leur rapport d'intensité Ba/Mn	143
Tableau 21 : Phases détectées en Raman sur la figure 7	147
Tableau 22 : Points d'analyse en XRF des missions 2019-21 pour lesquels du carbone par absence de signal de Mn est suspecté.....	149
Tableau 23 : Points d'analyse en XRF des missions 2013-17 pour lesquels du carbone par absence de signal est suspecté.....	150
Tableau 24 : Répartition des figures analysées dans différentes catégories de matières discernables	156

Annexes

I. Description des figures de Font-de-Gaume

NOTE : Des modèles de fiches descriptives des figures sont présentés à la suite, de manière non exhaustive. L'ensemble des figures analysées seront présentées dans les articles à venir.



Panneau 0

Zone : Galerie Principale
1^{ère} section, paroi gauche



© Anne Maigret, C2RMF

● Analyse XRF ● Analyse Raman

Superposition : Non

Tectiformes (2)

Dessinés en pointillés, Rouge
Décolorés



Panneau 1

Zone : Galerie Principale 1^{ère}
section, paroi gauche



© Anne Maigret, C2RMF

● Analyse XRF ● Analyse Raman

Superposition : Oui

Bison

Peint et gravé, Polychrome (rouge, noir et brun), Contours dessinés en brun et gravés, Peinture globale en rouge et brun avec dégradé, Utilisation du relief mural.
Dirigé vers la droite.
Très décoloré - Gravure moderne - Poussière noire

Forme circulaire

Peint/Gravé, noir, incisions profondes
Bien conservé

Bison et mammoths

Effacés



Panneau 2

Zone : Galerie principale, 1^{ère} section, paroi gauche.



© Anne Majgret, C2RMF

● Analyse XRF ● Analyse Raman

Superposition : Oui

Bison

Peint et gravé, Bichromique (Noir/Brun), Contours dessinés en noir et tête gravée, Peinture globale en brun avec dégradé, Utilisation du relief mural.

Représenté en position statique, tête sur le côté gauche.
Partiellement décoloré- Gravure moderne - Voile de Calcite

Renne

Gravé, gravure fine.
Tête sur le côté gauche.
Bien conservé, gravure moderne.

Elephant

Gravé.
Tête sur le côté gauche.
Bien conservé, gravure moderne.



Panneau 3

Zone : Galerie principale, 1^{ère} section, paroi gauche.



© Anne Maigret, C2RMF

● Analyse XRF

Superposition : Oui

Mammouth

Gravé. Ses défenses dépassent sur la figure 2.
Bien conservé, gravure moderne.

Bison

Gravé.
Tête dirigée vers la droite.
Endommagé par la superposition du Mammouth.

Renne

Peint en brun.
Représenté en position statique, la tête sur le côté gauche.
Très délavé - Gravure moderne - Abîmé par la superposition du Mammouth.



Panneau 4

Zone : Galerie principale, 1^{ère} section, paroi gauche.



● Analyse XRF ● Analyse Raman

Superposition : Oui

Modern graffiti and gravure, black dust.

Bison

Peint et gravé, Polychrome (noir, rouge, brun), Contours dessinés en rouge et noir mais aussi gravés, Peinture générale en rouge avec dégradé de brun et noir, Utilisation du relief mural, Détails finement gravés (tête, cheveux...).

Représenté en position statique, vers la droite.
Bien conservé, couvert par un Mammouth.

Cheval

Peint et gravé, couleur brune.

Sous le bison, la tête a disparu et a été remplacée par les jambes du bison.

Très effacé.

Renne

Peint et gravé, Couleur brun foncé, Contours gravés

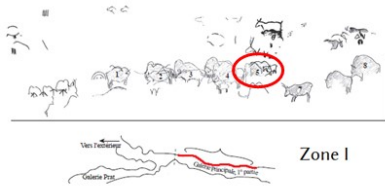
Les pattes et la croupe sont partagées avec le bison.

Délavé- Recouvert par une autre peinture

Mammouth

Gravure, grattage ainsi que de fins détails gravés. Réalisé sur le bison.

Bien conservé



Panneau 5

Zone : Galerie Principale 1^{ère} section, paroi gauche



© Anne Maigret, C2RMF

● Analyse XRF ● Analyse Raman

Superposition : Oui

Cheval

Peint et gravé, Coloration unie en noir, Contours finement gravés, Détails fins gravés.

Dirigé vers la gauche. Certaines parties du corps dépassent sur d'autres figures. Semble suivre le second cheval.

Bien conservé - Recouvert par une autre figure.

Cheval

Peint, Coloration unie en noir avec de l'argile.

Dirigé vers la gauche.

Légèrement décoloré- Recouvert par une autre peinture.

Bison

Peint et gravé, Principalement Rouge, Contours dessinés en rouge et gravé/raclés, Peinture globale en rouge, Détails fins gravés.

Représenté vers la droite.

Décoloré - Gravure moderne - Poussière noire

Mammouth

Peint et gravé, Contours raclés et trompe peinte en rouge. Empiète sur le panneau 4

Dirigé vers la gauche.

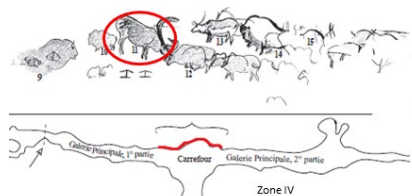


Figure 11

Zone : Intersection



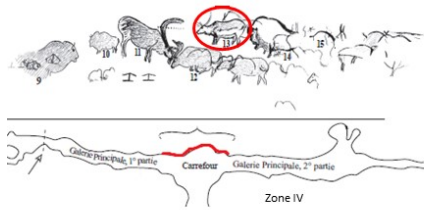
© Anne Maigret, C2RMF

● Analyse XRF ● Analyse Raman

Superposition : Non

Renne

Peint et gravé, Bichromique (noir et rouge), Détails profondément gravés, Contours dessinés en rouge et gravés, Peinture générale en noir avec dégradé, Utilisation du relief mural.
 Représenté face à un autre Renne de la figure 12 et lèche son museau.
 Dirigé vers la droite.
 Partiellement efface.



Panneau 13

Zone : Intersection



© Anne Maigret, C2RMF

● Analyse XRF

Superposition : Oui

Renne

Peint en noir et finement gravé, Contours dessinés en noir épais et partiellement gravé et intérieur peint avec un dégradé. La tête pourrait être gravée.

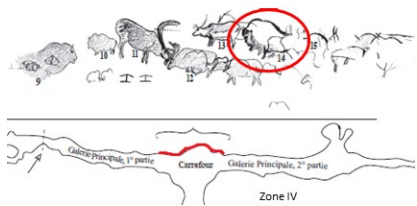
Dirigé vers la gauche, Premier animal d'une frise noire.

Bien conservé, sauf la tête.

Cheval

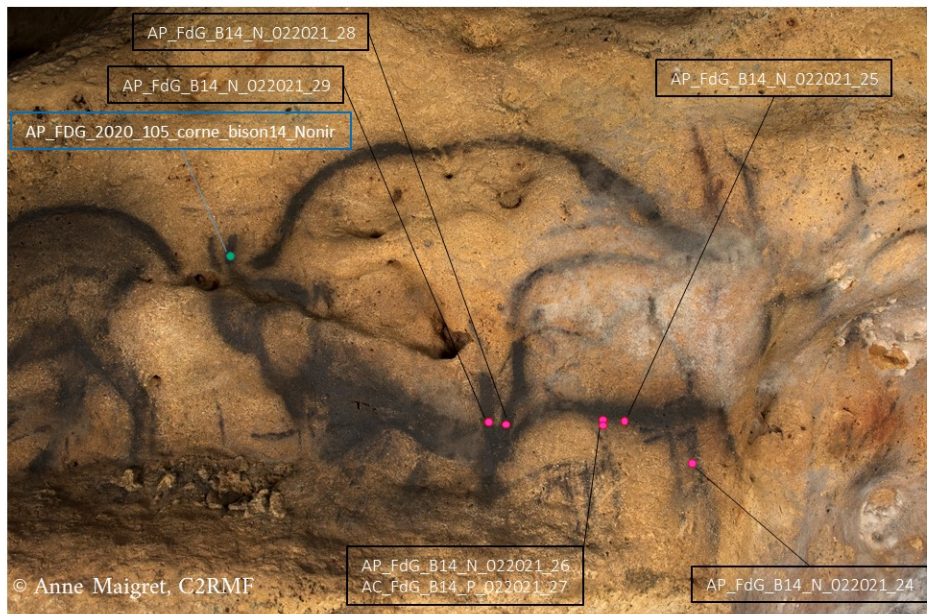
Finement gravé.

Au-dessus du Renne, couvre une partie de la figure 14. Dirigé vers la droite.



Panneau 14

Zone : Intersection



● Analyse XRF ● Analyse Raman

Superposition : Oui

Calcite veil

Bison

Dessiné en noir et partiellement gravé.
Suit le Renne de la figure 13, le dos n'est pas représenté.
Bien préservé.

Renne

Dessiné en noir.
Partage sa patte arrière avec le bison. Semble tourné en perspective de trois quarts.
Bien preserve mais recouvert d'un voile de calcite.

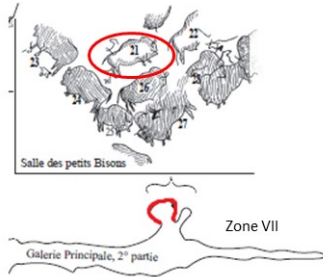


Figure 21

Zone : Chambre des bisons



© Anne Maigret, C2RMF

● Analyse XRF

Superposition : Non

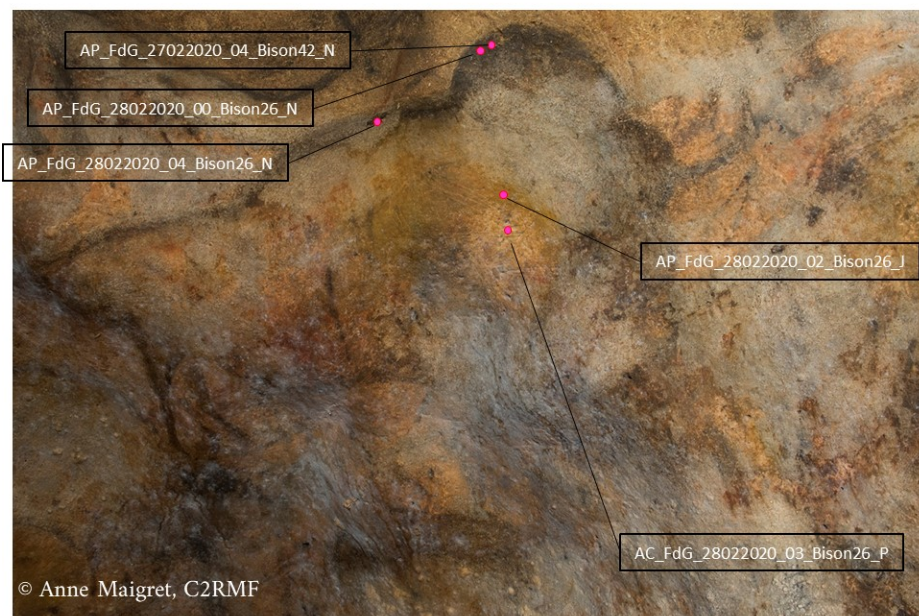
Bison

Peint et gravé, Contours profondément gravés et partiellement dessinés en noir avec un dégradé vers l'intérieur du bison. Forte utilisation du relief mural.
Partiellement effacé



Panneau 26

Zone : Chambre des bisons



● Analyse XRF

Superposition : Oui

Calcite veil

Bison

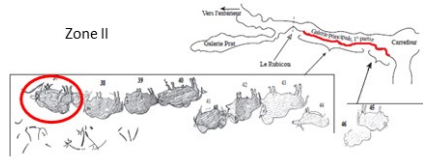
Peint et gravé, Polychrome (noir, rouge et jaune), Contours dessinés en noir et finement gravés, Intérieur peint en jaune et rouge. Voile de calcite

Boeuf

Gravé, seulement la tête. Dans le bison.

Symboles

Trois tectiformes finement gravés. Dans le bison.



Panneau 37

Zone : Galerie principale, 1^{ère} section, paroi droite.



● Analyse XRF

Superposition : Oui

Bison

Peint et gravé, Polychrome (noir et rouge), Contours inégalement gravés et dessinés en noir avec un dégradé vers l'intérieur de l'animal, Peinture globale en rouge, Utilisation du relief mural. Représenté sur l'autre Bison, dirigé vers la droite. Effacé - Gravure moderne - Poussière noire

Bison

Peint et gravé, Polychrome (noir et rouge), Contours gravés et dessinés en noir, Peinture globale en rouge. Représenté sur l'autre Bison, dirigé vers la gauche. Très effacé - Gravure moderne - Poussière noire

Autres

Gravure indistinctes de Cheval(aux)/Mammouth/Renne(s)

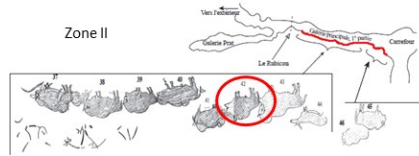


Figure 42

Zone : Galerie principale, 1^{ère} section, paroi droite.



● Analyse XRF

Superposition : Non

Bison

Peint et gravé, Polychrome (noir, rouge, brun), Contours dessinés en noir et grattés, Peinture d'ensemble en rouge et brun, Utilisation du relief mural.

Représenté en opposition au bison de la figure 41, dirigé vers la droite.

Bien preserve – Légèrement effacé

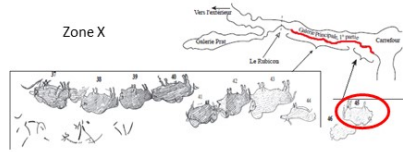
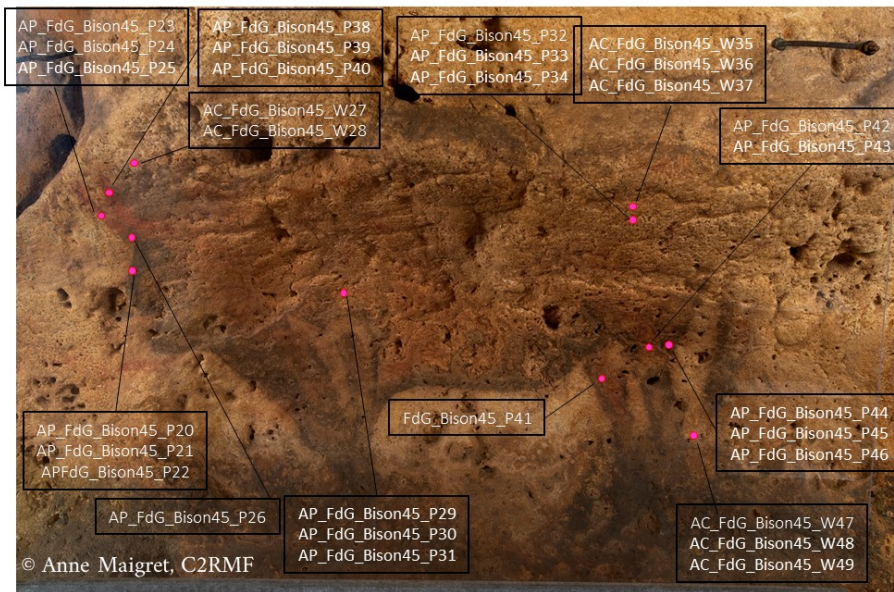


Figure 45

Zone : Galerie principale, 1^{ère} section, paroi droite.



● Analyse XRF

Superposition : Non

Bison

Peint et légèrement gravé, Polychrome (Noir/Rouge/Marron), Contours dessinés en noir, Peinture globale en rouge et marron, Fins détails gravés, Utilisation du relief mural. Dirigé vers la gauche. Bien préservé

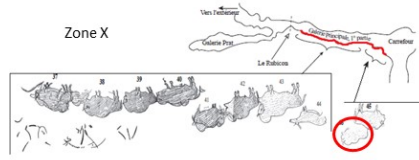


Figure 46

Zone : Galerie principale, 1^{ère} section, paroi droite.



● Analyse XRF

Superposition : Non

Bison

Peint et gravé, Polychrome (Noir/Rouge), Contours dessinés en rouge et noir, Fins détails gravés (tête, œil). Utilisation du relief. Dirigé vers la droite. Très effacé – Gravure moderne – Poussière noire

II. Programme informatique

Tout d'abord, le programme demande à l'utilisateur de renseigner la matrice du filtre. Pour ce faire, l'utilisateur doit entrer la formule chimique des phases composant le filtre, puis le programme traduit les symboles des éléments en numéro atomique et les stocke dans une variable ainsi que leur quantité. A partir d'une base de données, le programme calcule la fonction d'absorption des rayons X du filtre. L'utilisateur doit ensuite entrer l'épaisseur et la densité de ce dernier. Le programme charge ensuite un spectre d'émission du tube sous format .txt préalablement déposé par l'utilisateur dans un répertoire spécifique. Avant de pouvoir procéder au calcul du spectre atténué, le programme va faire correspondre l'échelle d'énergie du spectre du tube avec celle de la fonction d'absorption du filtre. Le nouveau spectre est enregistré sous format .txt, ainsi que la fonction d'absorption du filtre. Enfin, le programme demande à l'utilisateur un élément à tester. Celui-ci va alors calculer l'influence du filtre sur la quantité de rayons X absorbés par l'élément désigné en comparant la fonction d'absorption de l'élément facteur du spectre du tube avec et sans filtre, et un pourcentage d'atténuation est calculé. Il est à noter qu'aucune notion d'intensité est abordée, et seuls des rapports sont considérés.

```
#ETAPE 0 : Initialisation
```

```
#####
```

```
#####
```

```
Importation des modules nécessaires
```

```
import csv
import os
import math
import datetime
from pathlib import Path
p = Path('.') #Déclaration du directory de travail
```

```
#####
```

```
Dictionnaire des éléments chimiques
```

```
#Numéro atomique renvoie au nom anglais
```

```
Dico = {'1':'Hydrogen', '2':'Helium', '3':'Lithium', '4':'Beryllium', '5':'Boron', '6':'Carbon', '7':'Nitrogen',
'8':'Oxygen', '9':'Fluorine', '10':'Neon', '11':'Sodium', '12':'Magnesium',
'13':'Aluminum', '14':'Silicon', '15':'Phosphorus', '16':'Sulfur', '17':'Chlorine', '18':'Argon', '19':'Potassium',
'20':'Calcium', '21':'Scandium', '22':'Titanium', '23':'Vanadium',
'24':'Chromium', '25':'Manganese', '26':'Iron', '27':'Cobalt', '28':'Nickel', '29':'Copper', '30':'Zinc',
'31':'Gallium', '32':'Germanium', '33':'Arsenic', '34':'Selenium',
'35':'Bromine', '36':'Krypton', '37':'Rubidium', '38':'Strontium', '39':'Yttrium', '40':'Zirconium',
'41':'Niobium', '42':'Molybdenum', '43':'Technetium', '44':'Ruthenium',
'45':'Rhodium', '46':'Palladium', '47':'Silver', '48':'Cadmium', '49':'Indium', '50':'Tin', '51':'Antimony',
'52':'Tellurium', '53':'Iodine', '54':'Xenon', '55':'Caesium', '56':'Barium',
'57':'Lanthanum', '58':'Cerium', '59':'Praseodymium', '60':'Neodymium', '61':'Promethium',
'62':'Samarium', '63':'Europium', '64':'Gadolinium', '65':'Terbium', '66':'Dysprosium',
'67':'Holmium', '68':'Erbium', '69':'Thulium', '70':'Ytterbium', '71':'Lutetium', '72':'Hafnium',
'73':'Tantalum', '74':'Tungsten', '75':'Rhenium', '76':'Osmium', '77':'Iridium',
'78':'Platinum', '79':'Gold', '80':'Mercury', '81':'Thallium', '82':'Lead'}
```

```
#Numéro atomique renvoie au symbole
```

```
NumToSymb = {'2':'He', '3':'Li', '4':'Be', '10':'Ne', '11':'Na', '12':'Mg', '13':'Al', '14':'Si', '17':'Cl',
```

```

'18': 'Ar', '20': 'Ca', '21': 'Sc', '22': 'Ti', '23': 'V', '24': 'Cr', '25': 'Mn', '26': 'Fe', '27': 'Co', '28': 'Ni', '29': 'Cu', '30': 'Zn',
'31': 'Ga', '32': 'Ge', '33': 'As',
'34': 'Se', '35': 'Br', '36': 'Kr', '37': 'Rb', '38': 'Sr', '40': 'Zr', '41': 'Nb', '42': 'Mo', '43': 'Tc', '44': 'Ru', '45': 'Rh',
'46': 'Pd', '47': 'Ag', '48': 'Cd', '49': 'In',
'50': 'Sn', '51': 'Sb', '52': 'Te', '54': 'Xe', '55': 'Cs', '56': 'Ba', '57': 'La', '58': 'Ce', '59': 'Pr', '60': 'Nd', '61': 'Pm',
'62': 'Sm', '63': 'Eu', '64': 'Gd', '65': 'Tb',
'66': 'Dy', '67': 'Ho', '68': 'Er', '69': 'Tm', '70': 'Yb', '71': 'Lu', '72': 'Hf', '73': 'Ta', '75': 'Re', '76': 'Os', '77': 'Ir',
'78': 'Pt', '79': 'Au', '80': 'Hg', '81': 'Tl',
'82': 'Pb', '1': 'H', '6': 'C', '5': 'B', '7': 'N', '8': 'O', '9': 'F', '15': 'P', '16': 'S', '19': 'K', '39': 'Y', '53': 'I', '74': 'W'}
#Symbole renvoie au numéro atomique (inversion de NumToSymb)
SymbToNum = {v: k for k, v in NumToSymb.items()}
#Numéro atomique renvoie a la masse (g/mol) (source : IUPAC)
NumToMass = {'1': '1.008', '2': '4.0026', '3': '6.94', '4': '9.0122', '5': '10.81', '6': '12.011', '7': '14.007', '8': '15.999',
'9': '18.998', '10': '20.180', '11': '22.990', '12': '24.305',
'13': '26.982', '14': '28.085', '15': '30.374', '16': '32.06', '17': '35.45', '18': '39.95', '19': '39.098', '20': '40.078',
'21': '44.956', '22': '47.867', '23': '50.942',
'24': '51.996', '25': '54.938', '26': '55.845', '27': '58.933', '28': '58.693', '29': '63.546', '30': '65.38', '31': '69.723',
'32': '72.630', '33': '74.922', '34': '78.971',
'35': '79.904', '36': '83.798', '37': '85.468', '38': '87.62', '39': '88.906', '40': '91.224', '41': '92.906', '42': '95.95',
'43': '99', '44': '101.07',
'45': '102.91', '46': '106.42', '47': '107.87', '48': '112.41', '49': '114.82', '50': '118.71', '51': '121.76',
'52': '127.60', '53': '126.90', '54': '131.29', '55': '132.91', '56': '137.33',
'57': '138.91', '58': '140.12', '59': '140.91', '60': '144.24', '61': '145', '62': '150.36', '63': '151.96', '64': '157.25',
'65': '158.93', '66': '162.50',
'67': '164.93', '68': '167.26', '69': '168.93', '70': '173.05', '71': '174.97', '72': '178.49', '73': '180.95',
'74': '183.84', '75': '186.21', '76': '190.23', '77': '192.22',
'78': '195.08', '79': '196.97', '80': '200.59', '81': '204.38', '82': '207.2'}
MassAt = [1.008, 4.0026, 6.94, 9.0122, 10.81, 12.011, 14.007, 15.999, 18.998, 20.180, 22.990, 24.305, 26.982,
28.085, 30.374, 32.06, 35.45, 39.95, 39.098, 40.078, 44.956, 47.867, 50.942,
51.996, 54.938, 55.845, 58.933, 58.693, 63.546, 65.38, 69.723, 72.630, 74.922, 78.971, 79.904, 83.798,
85.468, 87.62, 88.906, 91.224, 92.906, 95.95, 99, 101.07,
102.91, 106.42, 107.87, 112.41, 114.82, 118.71, 121.76, 127.60, 126.90, 131.29, 132.91, 137.33, 138.91,
140.12, 140.91, 144.24, 145, 150.36, 151.96, 157.25, 158.93,
162.50, 164.93, 167.26, 168.93, 173.05, 174.97, 178.49, 180.95, 183.84, 186.21, 190.23, 192.22, 195.08,
196.97, 200.59, 204.38, 207.2]
DensityList = [8.9870E-05, 1.6640E-04, 5.3300E-01, 1.8450, 2.3400, 2.2600, 1.1650E-03, 1.3310E-03, 1.1080,
8.3910E-04, 9.6900E-01, 1.7350, 2.6941, 2.3200, 1.8200, 2.0700, 1.5600, 1.6600E-03,
8.6000E-01, 1.5500, 2.9800, 4.5300, 6.1000, 7.1800, 7.4300, 7.8600, 8.9000, 8.8760, 8.9400, 7.1120,
5.8770, 5.3070, 5.7200, 4.7800, 3.1100, 3.4840E-03, 1.5290, 2.5400, 4.4560,
6.4940, 8.5500, 95.95, 99, 101.07,
102.91, 106.42, 107.87, 112.41, 114.82, 118.71, 121.76, 127.60, 126.90, 131.29, 132.91, 137.33, 138.91,
140.12, 140.91, 144.24, 145, 150.36, 151.96, 157.25, 158.93,
162.50, 164.93, 167.26, 168.93, 173.05, 174.97, 178.49, 180.95, 183.84, 186.21, 190.23, 192.22, 195.08,
196.97, 200.59, 204.38, 207.2]

```

#ETAPE 1 : Filtrage

#####

#####

#lecture spectre d'excitation et enregistrement dans une liste

```

EnergySpectrum=[] #liste des énergies
CoefSpectrum=[] #liste du poids de chaque énergie
Spectrum=[EnergySpectrum,CoefSpectrum] #liste regroupant les 2 précédentes

with open("spectre.txt") as file: #Ouverture d'un fichier "spectre.txt" dans le même répertoire que le script
    reader = csv.reader(file, delimiter=',') #lecture du fichier (DOIT ETRE EN CSV ;)
    for row in reader: #pour chaque ligne du .csv
        try:
            EnergySpectrum.append(float(row[0])) #enregistrement de la valeur de première colonne dans une
variable énergie
            CoefSpectrum.append(float(row[1])) #enregistrement de la valeur de deuxième colonne dans une
variable poids
        except:
            EnergySpectrum.append(row[0])
            CoefSpectrum.append(row[1])
            if type(EnergySpectrum[0]) is str: #suppression de l'header si présent
                del(EnergySpectrum[0])
                del(CoefSpectrum[0])

#####
#Entrée des caractéristiques du filtre

FilterCharacteristics=[] #Enregistre les données entrées par l'utilisateur en str

#Épaisseur
Thick = input('Please enter the filter thickness in  $\mu\text{m}$  : ') #l'utilisateur entre l'épaisseur du filtre, dans la variable
Thick
while type(Thick) is not float: #vérification que l'épaisseur est un réel
    try:
        Thick=float(Thick) #Conversion des nombre en str vers des nombres en float
    except:
        Thick = input('Please. Enter the filter thickness ! ') #si caractères dans Thick, nouvelle entrée
FilterCharacteristics.append('Thickness = '+str(Thick))

#Densité
Density = input('Please enter the density (if 0, calculated automatically) : ') #l'utilisateur entre la densité du filtre,
dans la variable Density
while type(Density) is not float: #vérification que l'épaisseur est un réel
    try:
        Density=float(Thick) #Conversion des nombre en str vers des nombres en float
    except:
        Density = input('Please. Enter the filter density ! ') #si caractères dans Density, nouvelle entrée
FilterCharacteristics.append('Density = '+str(Density))

#Composition du filtre

##L'utilisateur entre un composé qui est ensuite découpé en deux listes de symboles chimiques et nombres
stoechiométriques associés
##Ces listes servent à entrer le nombre stoechiométrique dans une 3e liste à la position du numéro atomique
correspondant
##La proportion du composé est demandée

```

```

##L'opération est répétée pour plusieurs composés
##Les listes contenant les nombres stoechiométriques à la position du numéro atomique de chaque composés
sont pondérées par la proportion du composé
##Elles sont ensuite additionnées et le résultat est normalisé
##SORTIE : Une liste contenant la concentration des éléments dans la mixture entrée

```

```

print('please enter the filter composition :') #Instructions pour l'user
print('First enter the raw chemical formula of the compound in the form of (Fe2O3)')
print('Then enter the propotion of the compound in the form of (0.5) for 50% in mass')

```

```

FilterCompNum = [0] #liste pour stocker les nombres stoechiométrique des composés
FilterCompElem = [] #liste pour stocker les Z des éléments consitutifs
MCoefFilterList=[] #Liste globale de comptage de la concentration MASSIQUE pour chaque élément dans le
filtre
Proportion = [] #Liste de comptage des proportions molaires des différents composés

```

```

LoicRaison = 'Yes' #Entree de differents composes
while LoicRaison == 'Yes':

```

```

    TestError = True #Variable pour sonder le blocage du programme

```

```

    while TestError is not False: #Loop pour vérifier que le programme fonctionne correctement et détecter les
erreurs de frappe

```

```

        FilterCompNum = [0]

```

```

        FilterCompElem = []

```

```

        ZCoefFilter=[float(0) for x in range(82)] #Liste de comptage pour le composé de la concentration pour
chaque élément dans le filtre

```

```

        MCoefFilter=[float(0) for x in range(82)] #Liste de comptage pour le composé de la concentration
MASSIQUE pour chaque élément dans le filtre

```

```

            #Entrée du composé

```

```

            FilterComp = input('please enter a compound (raw formula) : ') #Entrée par l'user de la formule chimique
brute du premier composé

```

```

            FilterCharacteristics.append(FilterComp) #Enregistrement de la formule donnée

```

```

            try:

```

```

                #Recherche des nombres stoechiométriques

```

```

                x=0 #Variable d'itération dans la liste FilterCompNum

```

```

                Multix = False #Variable de test des nombres à plusieurs chiffres

```

```

                for y in range(len(FilterComp)): #pour chaque caractère du composé entré ; y variable d'itération
(position dans le str)

```

```

                    y2=y #y2 variable d'itération (position dans le str) à partir du y actuel

```

```

                    #Recherche de chiffres à la position y2 = y, si plusieurs chiffres à suivre y2 = y + 1,2,3... définit la
position du dernier chiffre de la même série

```

```

                    if Multix is False:

```

```

                        while (FilterComp[y2] == '1') ^ (FilterComp[y2] == '2') ^ (FilterComp[y2] == '3') ^ (FilterComp[y2]
== '4') ^ (FilterComp[y2] == '5') ^ (FilterComp[y2] == '6') ^ (FilterComp[y2] == '7') ^ (FilterComp[y2] == '8') ^
(FilterComp[y2] == '9') ^ (FilterComp[y2] == '0'): #recherche des chiffres

```

```

                            FilterCompNum[x] = float(FilterComp[y:y2+1]) #enregistre le nombre en réel dans
FilterCompNum

```

```

                            if y2+1 < len(FilterComp): #Evite l'erreur 'string index out of range'

```

```

        y2=y2+1 #itération de y2
    else:
        break #Cas où le dernier str est un chiffre, on ne test pas la présence d'autres chiffres après lui
    if FilterCompNum[-1] != 0: #Si présence d'un chiffre à la position w
        x=x+1 #Itération de x
        FilterCompNum.append(0)#Augmentation de la taille de FilterCompNum
    #Teste si le nombre contient plusieurs chiffres :
    if (FilterComp[y] == '1') ^ (FilterComp[y] == '2') ^ (FilterComp[y] == '3') ^ (FilterComp[y] == '4') ^
(FilterComp[y] == '5') ^ (FilterComp[y] == '6') ^ (FilterComp[y] == '7') ^ (FilterComp[y] == '8') ^ (FilterComp[y]
== '9') ^ (FilterComp[y] == '0'):
        Multix=True
    else:
        Multix=False
    del(FilterCompNum[-1])

    #Traduction des symboles chimiques en numéro Z
    x=0 #Variable d'itération
    for x in range(10): #Remplacement des chiffres par des espaces
        FilterComp=FilterComp.replace(str(x), ' ')
    FilterCompElem=FilterComp.split() #Segmentation de la formule avec espaces en liste de symboles
chimiques
    for w in FilterCompElem: #Traduction des symboles en numero atomique, (!NE FONCTIONNE PAS SI
DEUX FOIS LE MEME SYMBOLE : a priori c'est bon)
        FilterCompElem[FilterCompElem.index(w)]=int(w.replace(w,SymbToNum[w]))

    #Traduction en composition
    y=0
    for x in FilterCompElem:
        ZCoefFilter[x-1] = float(ZCoefFilter[x-1] + FilterCompNum[y])
        y=y+1

    #Controle de la formule
    if FilterCompElem != []:
        TestError = False #Permet de passer à l'étape suivante

except:
    del(FilterCharacteristics[-1])
    TestError = True #Relance la boucle

    #Conversion en %massique
    for y in range(82):
        MCoefFilter[y]= ZCoefFilter[y]*MassAt[y]
        #Bouclage à 1 des concentrations
    Bouclage1 = float(0) #Variable de comptage
    for y in range(82):
        Bouclage1 = Bouclage1 + MCoefFilter[y] #Somme des nombres dans MCoefFilter
    for y in range(82):
        MCoefFilter[y] = MCoefFilter[y]/Bouclage1 #Normalisation

    #Proportion des composés

```

```

Prop = input('Please enter the massic proportion of the compound : ') #l'utilisateur entre la proportion du
composé dans la variable Prop
while type(Prop) is not float: #vérification que l'épaisseur est un réel
    try:
        Prop=float(Prop) #Conversion des nombre en str vers des nombres en float
    except:
        Prop = input('Please enter the massic proportion of the compound : ') #si caractères dans Thick, nouvelle
entrée
Proportion.append(Prop)

FilterCharacteristics.append(str(Prop))#Enregistrement de la proportion donnée pour ce composé

MCoefFilterList.append(MCoefFilter)

LoicRaison = input('Another compound ? (Yes/No) ')

#Somme des proportions
Prop=0
for x in Proportion:
    Prop = Prop + x

#Normalisation des composés par leur proportion
MCoefFilter=[float(0) for x in range(82)]
for x in range(len(MCoefFilterList)):
    for y in range(82):
        MCoefFilterList[x][y] = MCoefFilterList[x][y]*(Proportion[x]/Prop)
        MCoefFilter[y] = MCoefFilter[y] + MCoefFilterList[x][y]

#Recherche des index des MCoefFilter non nuls
IndexNN=[i for i, e in enumerate(MCoefFilter) if e != 0] #liste d'index non nuls
RIndexNN = len(IndexNN)

## #Bouclage à 1 des concentrations
##Bouclage1 = float(0) #Variable de comptage
##for y in range(82):
## Bouclage1 = Bouclage1 + ZCoefFilter[y] #Somme des nombres dans ZCoefFilter
##for y in range(82):
## ZCoefFilter[y] = ZCoefFilter[y]/Bouclage1 #Normalisation
##print(MCoefFilter)

##### Coefficient d'absorbtion du filtre

#Importation de la base de données de  $\mu(E)$  dans AbsTot

q = p / 'Ressources' / 'Tables' / 'Coefficients' / 'AbsTot' #Directory des coefficients d'absorption
AbsTot=[[[],[]]] #Liste des coefficients d'absorptions massiques
y=int(0) #Compteur du nombre d'index de AbsTot
for x in IndexNN: #Pour chaque fichier correspondant au coefficient d'absorption massique en fonction de
l'énergie d'un élément
    AbsTot.append([[[],[]]]) #Ajout d'une ligne à la liste de  $\mu$ 
    w = str(x+1)+'.txt' #Recherche du nom du fichier actuel

```

```

q2 = q / w #Chemin pour le fichier actuel
with open(q2) as file: #Ouverture du fichier de la base de donnée correspondant au numéro atomique x
    reader = csv.reader(file, delimiter=',') #lecture du fichier
    for row in reader: #pour chaque ligne du .csv
        AbsTot[y][0].append(float(row[0])) #enregistrement de l'énergie
        AbsTot[y][1].append(float(row[1])) #enregistrement de  $\mu(E)$ 
    y=y+1
del AbsTot[-1]

#Calcul de la fonction  $\mu=f(E)$  et enregistrement dans une liste

AbsFuncEnergy=[] #liste des énergies
AbsFuncNu=[] #liste des coefficients d'absorption X de chaque énergie
AbsFuncTemp = [] #liste utilitaire
AbsFunc=[AbsFuncEnergy,AbsFuncNu] #liste regroupant les 3 précédentes

#Etablissement d'une liste d'énergies

for x in range(RIndexNN):
    AbsFuncTemp=AbsFuncTemp + AbsTot[x][0] #Concaténation des listes d'énergies, utilisation temporaire de
AbsFuncNu
AbsFuncTemp.sort() #Tri par ordre croissant
for x in AbsFuncTemp: #Suppression des doublons
    if x not in AbsFuncEnergy:
        AbsFuncEnergy.append(x)

#Calcul des coefficients d'absorption massique

AbsFuncTemp=[[]] #Vidage et mise en forme de cette liste
for x in range(RIndexNN-1):
    AbsFuncTemp.append([])

for y in range(len(AbsFuncTemp)): #Calcul des  $\mu$  pour les elements purs à chaque énergies
    z=0 #Variable d'index dans AbsTot[][][z]
    for x in AbsFuncEnergy:
        if x == AbsTot[y][0][z]:
            AbsFuncTemp[y].append(AbsTot[y][1][z])
            z=z+1
        elif z<len(AbsTot[y][1]):
            AbsFuncTemp[y].append(AbsTot[y][1][z]+((AbsTot[y][1][z+1]-AbsTot[y][1][z])/(AbsTot[y][0][z+1]-
AbsTot[y][0][z]))*(x-AbsTot[y][0][z])) #Interpolation

for x in range(len(AbsFuncEnergy)): #Calcul du  $\mu$  pour le mélange de composés
    AbsFuncNu.append(0)
    z=0
    for y in IndexNN:
        AbsFuncNu[x]=AbsFuncNu[x]+AbsFuncTemp[z][x]*MCoefFilter[y]
        z=z+1

###Recherche dans la base de données du NIST :
###os.startfile('https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html')

```



```

##os.startfile('https://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html')

##### ECRITURE DU  $\mu(E)$  DANS UN FICHER .csv

#Date
Maintenant = str(datetime.datetime.now())[0:10]

# field names
fields = ['Energy (keV)', ' $\mu(\text{cm}^2/\text{g})$ ', FilterCharacteristics]

# data rows of csv file
rows = [AbsFuncEnergy , AbsFuncNu]

# name of csv file
filename = Maintenant + "CoefAbsorptionX_" + "_" + str(FilterCharacteristics) + ".csv"
q = p / 'Results'
q2 = q / filename #Chemin pour le fichier actuel

# writing to csv file
with open(filename, 'w') as csvfile:
    # creating a csv writer object
    csvwriter = csv.writer(csvfile)

    # writing the fields
    csvwriter.writerow(fields)

    # writing the data rows
    csvwriter.writerows(rows)

##### CALCUL DU SPECTRE APRES FILTRAGE

FilteredCoefSpectrum = list(CoefSpectrum) #Liste contenant les coefficients de chaque énergie du spectre
après filtrage
Nu = float(0) #Variable : coefficient d'absorbtion utilisé pour chaque énergie
x = int(0) #Variable d'itération
y = int(0) #Variable d'itération

while AbsFuncEnergy[0] > EnergySpectrum[0]: #Suppression des basses energies du spectre
    del(EnergySpectrum[0])
    del(CoefSpectrum[0])

#####BONNE MANIERE DE FAIRE : INTEGRER AUTOUR DU POINT DU SPECTRE (Voir notes)
##AbsFuncNu2 = EnergySpectrum #Liste avec Nu moyen aux énergies du spectre d'excitation
##
##for x in range(len(EnergySpectrum)):
##    if x=0:
##        AbsFuncNu2[x]= AbsFuncNu[0]
##    elif (x+1)<len(EnergySpectrum):
##        Half=((EnergySpectrum[x+1]-EnergySpectrum[x])/2)
##        z=x
##        while AbsFuncEnergy[y] > EnergySpectrum[z]:

```

```

##      z=z+1
##
##      y=y+1
###... A FINIR

#Calcul de la densité
if Density == 0:
    for y in IndexNN:
        Roh= MCoefFilter[y]*(1/DensityList[y])
        Density = Density+Roh
    Density = 1/Density
#passage en  $\mu$  linéaire
for y in range(len(AbsFuncTemp)):
    AbsFuncNu[x]=Density*AbsFuncNu[x]
#Calcul du spectre filtré
for EnergySpec in EnergySpectrum:
    if AbsFuncEnergy[-2] > EnergySpec:
        while AbsFuncEnergy[y] < EnergySpec:
            y = y+1
        if AbsFuncEnergy[y] == EnergySpec:
            Nu = AbsFuncNu[y]
        elif AbsFuncEnergy[y] > EnergySpec:
            Nu = AbsFuncNu[y]+(AbsFuncNu[y]-AbsFuncNu[y-1])*(EnergySpec-AbsFuncEnergy[y-1])/(AbsFuncEnergy[y]-AbsFuncEnergy[y-1])
        FilteredCoefSpectrum[x]=CoefSpectrum[x]*((math.exp(-Nu*Thick*(10**(-4))))))
        x=x+1

##### ECRITURE DU SPECTRE FILTRE DANS UN FICHER .csv

#Date
Maintenant = str(datetime.datetime.now())[0:10]

# field names
fields = ['Energy (keV)', 'Coefficient(-)', FilterCharacteristics]

# data rows of csv file
rows1 = [EnergySpectrum , FilteredCoefSpectrum]
rows=list(zip(*rows1))

# name of csv file
filename = Maintenant + "SpectreApresFiltre_" + "_" + str(FilterCharacteristics) + ".csv"
q = p / 'Results'
q2 = q / filename #Chemin pour le fichier actuel

# writing to csv file
with open(filename, 'w') as csvfile:
    # creating a csv writer object
    csvwriter = csv.writer(csvfile)

```

```

# writing the fields
csvwriter.writerow(fields)

# writing the data rows
csvwriter.writerows(rows)

#ETAPE 2 : Efficacité du filtre
#####

##### Données de l'élément à tester

ElemTestText = input("Please enter the symbol of the target element : ")
ElemTest = int(ElemTestText.replace(ElemTestText,SymbToNum[ElemTestText]))

#lecture de la fonction  $\mu(\text{phot})=f(E)$  et enregistrement dans une liste
PhotoFuncEnergy=[] #liste des énergies
PhotoFuncNu=[] #liste des coefficients d'absobtion PHOTOELECTRIQUE X de chaque énergie
PotoFunc=[PhotoFuncEnergy,PhotoFuncNu] #liste regroupant les 2 précédentes

q = p / 'Ressources' / 'Tables' / 'Coefficients' / 'AbsPhotEI' #Directory des coefficients d'absorption
PHOTOELECTRIQUES
w = str(ElemTest)+' .txt' #Recherche du nom du fichier
q2 = q / w #Chemin pour le fichier
with open(q2) as file: #Ouverture du fichier de la base de donnée
    reader = csv.reader(file, delimiter=';') #lecture du fichier
    for row in reader: #pour chaque ligne du .csv
        PhotoFuncEnergy.append(float(row[0])) #enregistrement de l'énergie
        PhotoFuncNu.append(float(row[1])) #enregistrement de  $\mu(E)$ 

##### Calcul du spectre sans filtre

PhotoCoefSpectrum1 = list(CoefSpectrum) #Liste contenant les coefficients de chaque énergie du spectre
après filtrage
Photo = float(0) #Variable : coefficient d'absorbtion PHOTOELECTRIQUE utilisé pour chaque énergie
x = int(0) #Variable d'itération
y = int(0) #Variable d'itération

while PhotoFuncEnergy[0] > EnergySpectrum[0]: #Suppression des basses energies du spectre
    del(EnergySpectrum[0])
    del(CoefSpectrum[0])

for EnergySpec in EnergySpectrum:
    if PhotoFuncEnergy[-2] > EnergySpec:
        while PhotoFuncEnergy[y] < EnergySpec:
            y = y+1
        if PhotoFuncEnergy[y] == EnergySpec:
            Photo = PhotoFuncNu[y]
        elif PhotoFuncEnergy[y] > EnergySpec:

```

```

    Photo = PhotoFuncNu[y]+(PhotoFuncNu[y]-PhotoFuncNu[y-1])*(EnergySpec-PhotoFuncEnergy[y-1])/(PhotoFuncEnergy[y]-PhotoFuncEnergy[y-1])
    PhotoCoefSpectrum1[x]=CoefSpectrum[x]*((math.exp(-Photo*(10**(-4))))))
    #PhotoCoefSpectrum1[x]=CoefSpectrum[x]*(1-((math.exp(-Photo*DensityList[ElemTest+1]*(10**(-4))))))
    x=x+1

```

Calcul du spectre avec filtre

```

PhotoCoefSpectrum2 = list(FilteredCoefSpectrum) #Liste contenant les coefficients de chaque énergie du spectre après filtrage
Photo = float(0) #Variable : coefficient d'absorbtion PHOTOELECTRIQUE utilisé pour chaque énergie
x = int(0) #Variable d'itération
y = int(0) #Variable d'itération

```

```

while PhotoFuncEnergy[0] > EnergySpectrum[0]: #Suppression des basses energies du spectre
    del(EnergySpectrum[0])
    del(CoefSpectrum[0])

```

```

for EnergySpec in EnergySpectrum:
    if PhotoFuncEnergy[-2] > EnergySpec:
        while PhotoFuncEnergy[y] < EnergySpec:
            y = y+1
        if PhotoFuncEnergy[y] == EnergySpec:
            Photo = PhotoFuncNu[y]
        elif PhotoFuncEnergy[y] > EnergySpec:
            Photo = PhotoFuncNu[y]+(PhotoFuncNu[y]-PhotoFuncNu[y-1])*(EnergySpec-PhotoFuncEnergy[y-1])/(PhotoFuncEnergy[y]-PhotoFuncEnergy[y-1])
            PhotoCoefSpectrum2[x]= FilteredCoefSpectrum[x]*((math.exp(-Photo*(10**(-4))))))
            x=x+1

```

Calcul de l'efficacité du filtre

```

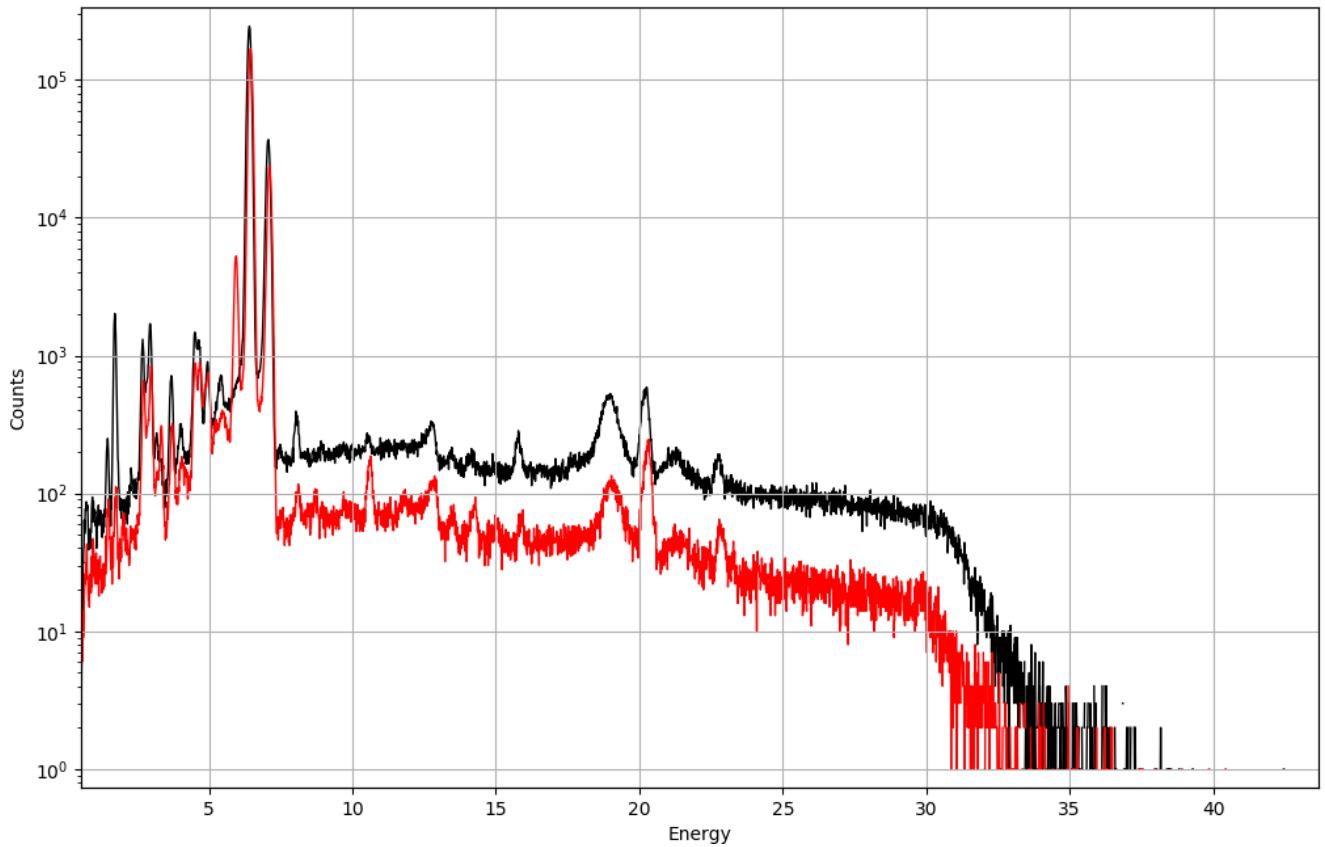
S1=float(0)
S2=float(0)
Efficacite=float(0)
for x in range(len(EnergySpectrum)):
    S1=S1+PhotoCoefSpectrum1[x]
    S2=S2+PhotoCoefSpectrum2[x]

Efficacite = 100*(S1-S2)/S1
Efficacite2 = 100*S2/S1
print("Filter efficacy : " , Efficacite , " % of excitation energy is depleted" )
print("Filter efficacy : " , Efficacite2 , " % of excitation energy arrived on the target" )

```

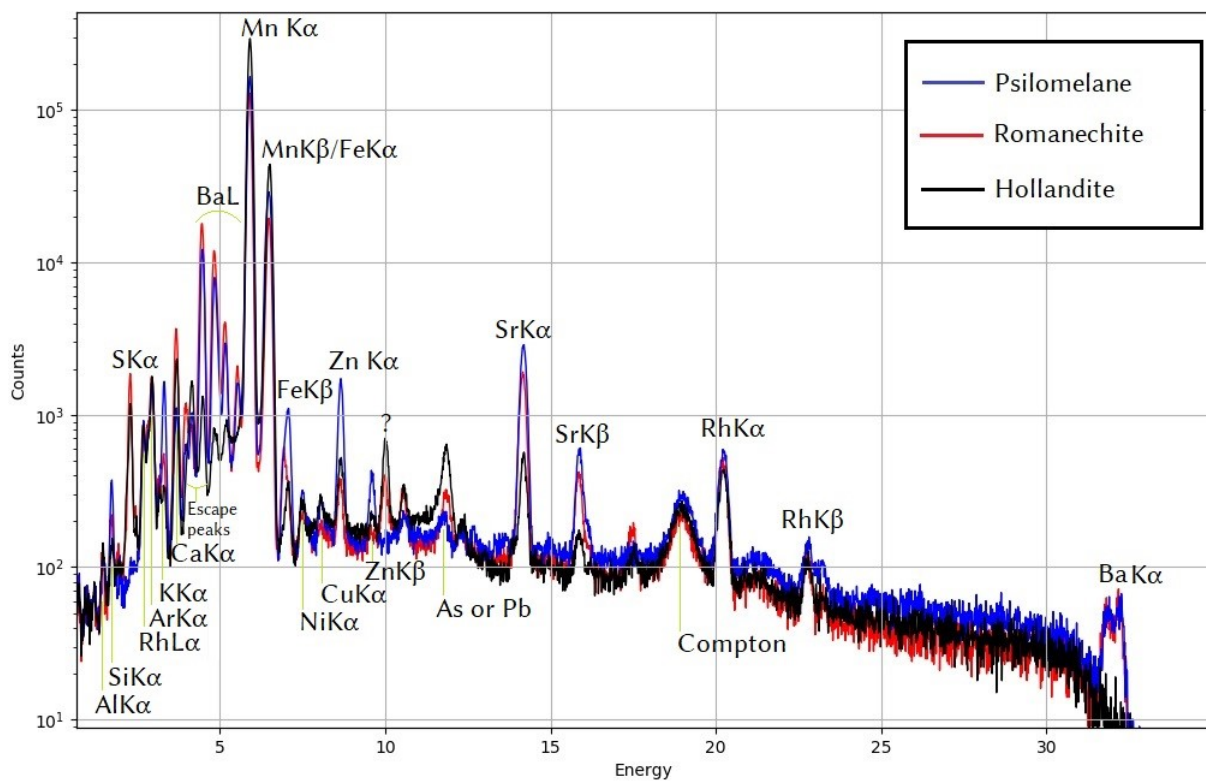
III. Spectres XRF des matières colorantes brutes utilisées pour les éprouvettes

Matières colorantes rouges

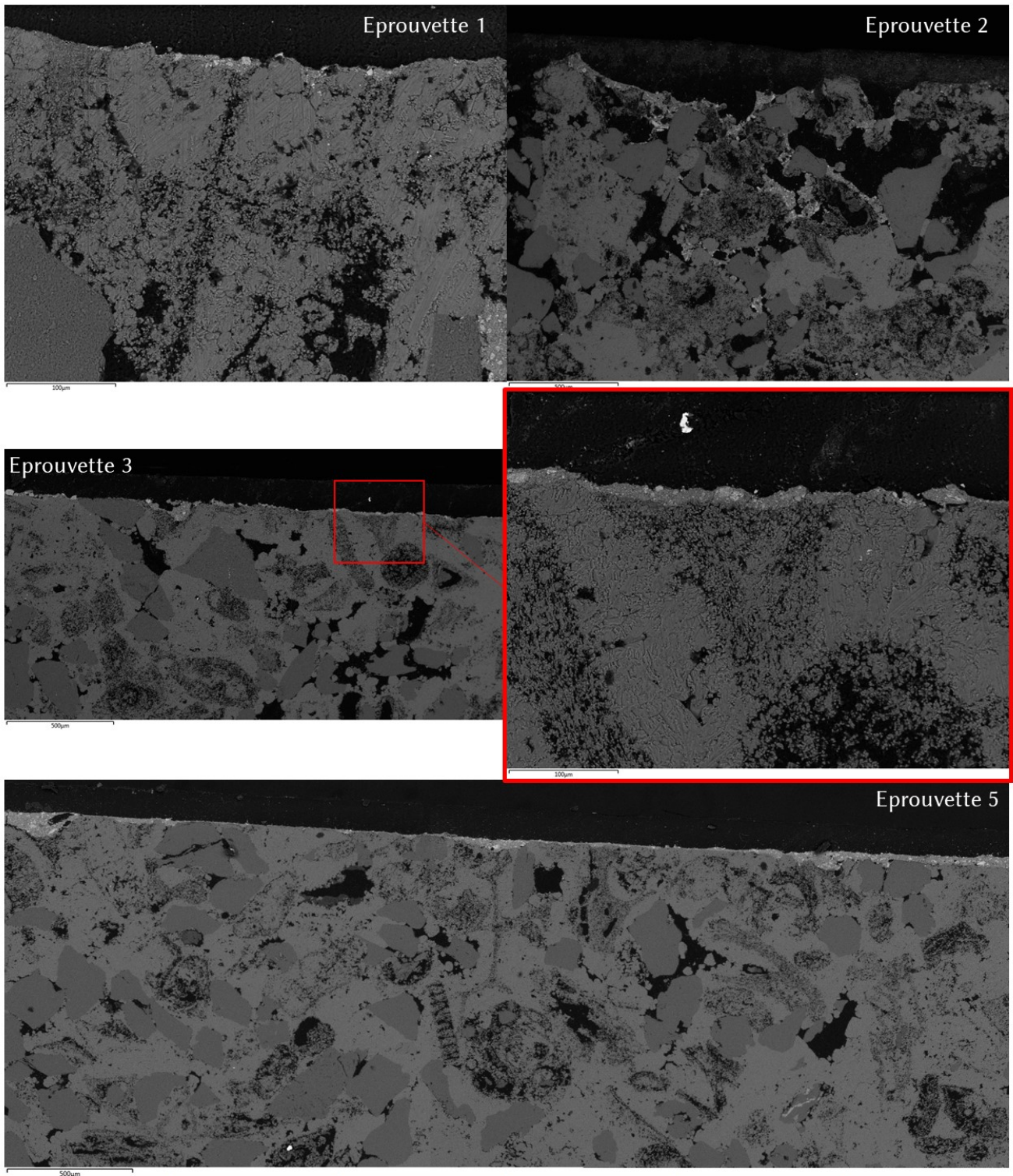


En noir : Ocre de Pyusaie, En rouge : Calcaire ferruginisé à entroques de Thostes.

Matières colorantes noires



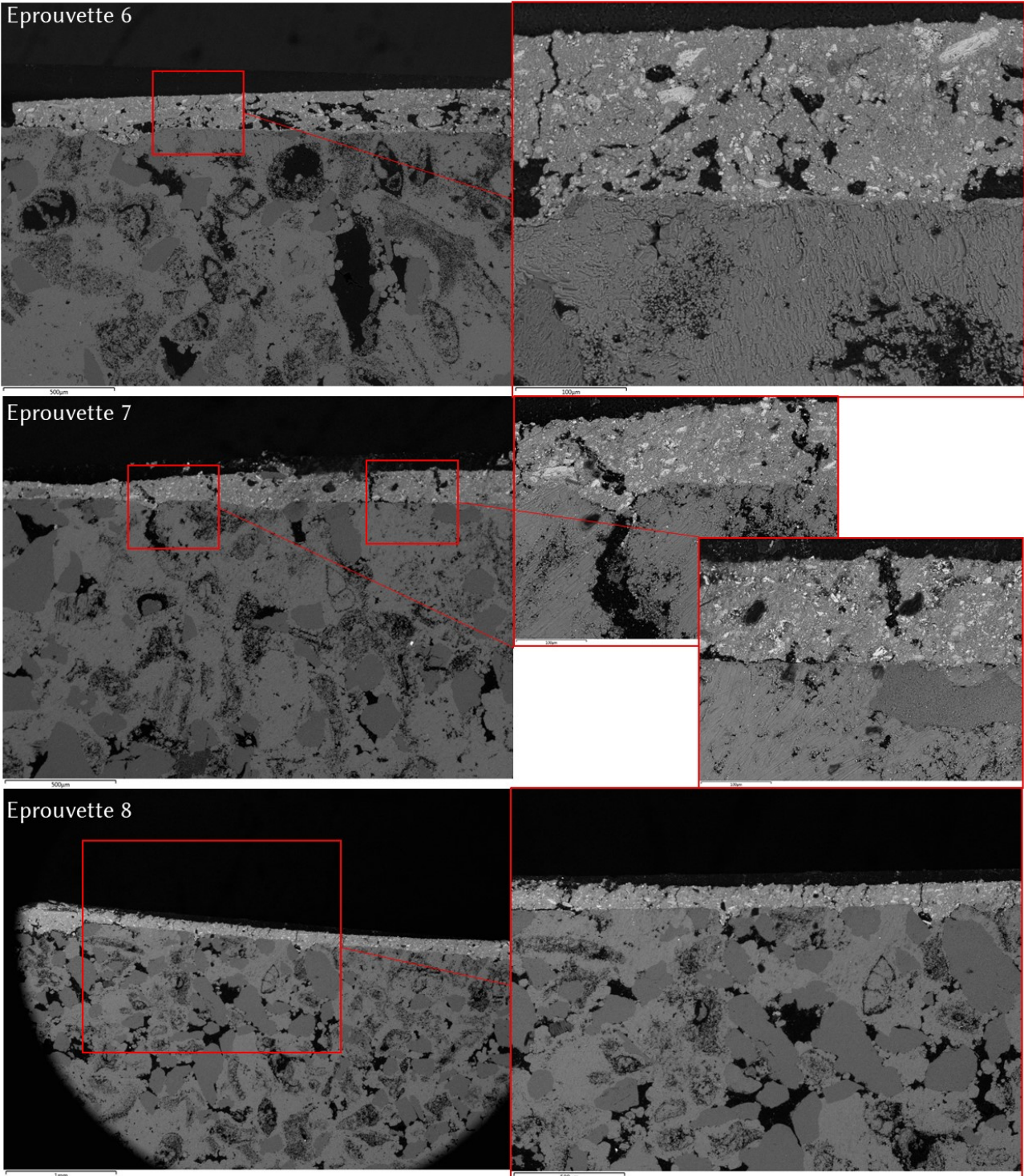
IV. Observation MEB des éprouvettes Ep5_ATV



Images MEB et mesures d'épaisseur : ©Yvan Coquino, C2RMF ; Montage : Antoinette Trosseau

Epaisseur (µm)	Ep5_ATV_1	Ep5_ATV_2	Ep5_ATV_3	Ep5_ATV_4	Ep5_ATV_5
minimum	<2	<2	<2	<2	5
maximum	100	80	100	100	100
moyenne	5<<10	<10	10<<30	10<<30	30<<50

Éprouvettes de faible épaisseur



Epaisseur (µm)	Ep5_ATV_6	Ep5_ATV_7	Ep5_ATV_8
minimum	50	80	<2
maximum	400	250	30-180
moyenne	140-180	150	100

Eprouvettes de faible épaisseur

V. Liste des analyses par XRF à Font-de-Gaume

Zone de la grotte	Panneau	Nombre de points XRF				
		Noirs	Rouges	Jaunes	Bruns	Paroi
Galerie principale paroi gauche	Bison 1	1	6		1	1
	Mammoth 2	2	1			1
	Mammoth 3	2			1	2
	Bison 4	2	4			2
	Bison 9		14			1
Galerie principale paroi droite	Bison 37	3				1
	Bison 38					
	Bison 42	4				1
	Bison 43					
	Tâche sous B9		2			
Carrefour	Renne 11	5			2	4
	Renne 12	9	4			3
	Cerf 13	2				
	Cerf 14	2			1	2
	Bison 14	5				1
	Bison 15	3				2
	Bison 46	2				1
Cabinet des bisons	Bison 21	1				
	Bison 26	3		1		1
TOTAL		46	31	1	5	23
		106				
Standards chimiques		15				

VI. Résultats de quantification, données 2013-2017

Point d'analyse	Si	P	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr	Ba
AC_FdG_pt3	2,9E-02	N.D.	9,6E-01	7,6E-04	N.D.	5,7E-04	7,2E-03	N.D.	N.D.	N.D.	4,6E-04	N.D.	N.D.
AC_FdG_pt7	1,6E-01	N.D.	7,9E-01	3,7E-03	N.D.	1,9E-03	4,0E-02	N.D.	3,5E-04	6,1E-04	N.D.	N.D.	N.D.
AC_FdG_pt8	6,3E-02	N.D.	9,2E-01	1,6E-03	2,7E-04	1,8E-03	1,3E-02	N.D.	2,7E-04	8,2E-04	N.D.	N.D.	N.D.
AC_FdG_pt11	3,8E-01	N.D.	5,3E-01	8,3E-03	2,2E-03	5,9E-03	6,5E-02	N.D.	N.D.	2,4E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AC_FdG_pt12	9,4E-02	N.D.	8,9E-01	1,7E-03	N.D.	1,5E-03	1,6E-02	N.D.	N.D.	4,3E-04	N.D.	N.D.	N.D.
AC_FdG_pt13	1,4E-01	N.D.	8,1E-01	4,7E-03	N.D.	3,1E-03	3,8E-02	N.D.	3,7E-04	7,0E-04	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt17	3,3E-02	N.D.	9,6E-01	6,6E-04	N.D.	9,9E-04	6,3E-03	N.D.	2,4E-04	6,3E-04	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt18	1,4E-01	N.D.	8,1E-01	4,6E-03	3,9E-04	2,3E-03	4,3E-02	N.D.	3,4E-04	8,9E-04	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt23	1,7E-01	N.D.	8,1E-01	1,0E-03	2,3E-04	4,7E-03	1,3E-02	N.D.	2,5E-04	1,0E-03	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt24	4,1E-02	N.D.	9,2E-01	1,3E-03	N.D.	2,2E-02	1,1E-02	N.D.	3,9E-04	1,8E-03	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt25	4,5E-02	N.D.	9,3E-01	2,2E-03	5,9E-04	2,3E-03	2,1E-02	N.D.	N.D.	6,3E-04	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt33	4,3E-02	N.D.	8,9E-01	3,7E-03	5,4E-04	1,5E-02	4,3E-02	N.D.	3,9E-04	1,7E-03	N.D.	7,9E-04	N.D.
C_FdG_pt34	2,9E-01	N.D.	5,0E-01	1,6E-02	3,4E-03	1,5E-02	1,5E-01	N.D.	6,9E-04	2,2E-02	N.D.	1,2E-03	N.D.
C_FdG_pt38	6,0E-02	N.D.	8,4E-01	4,7E-03	N.D.	1,1E-02	5,6E-02	N.D.	9,5E-04	2,3E-02	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt39	6,9E-02	1,7E-01	7,3E-01	1,0E-03	N.D.	3,7E-03	1,5E-02	N.D.	5,3E-04	1,3E-02	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt41	1,4E-02	N.D.	9,8E-01	4,2E-04	N.D.	5,5E-04	1,1E-03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt43	1,6E-02	N.D.	9,8E-01	N.D.	N.D.	N.D.	9,1E-04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt46	2,3E-01	N.D.	6,8E-01	5,2E-03	6,3E-04	2,3E-02	5,9E-02	N.D.	N.D.	1,8E-03	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt47	5,5E-02	N.D.	9,0E-01	2,8E-03	N.D.	4,2E-03	3,5E-02	N.D.	2,3E-04	9,1E-04	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt48	7,4E-02	N.D.	8,8E-01	7,0E-03	N.D.	5,5E-03	3,7E-02	N.D.	3,6E-04	6,5E-04	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt53	1,2E-01	N.D.	7,8E-01	2,3E-02	7,3E-04	1,1E-02	6,4E-02	N.D.	3,8E-04	1,8E-03	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt54	4,5E-02	N.D.	9,3E-01	3,4E-03	N.D.	8,0E-03	1,6E-02	N.D.	2,6E-04	1,1E-03	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt59	8,4E-02	N.D.	9,0E-01	1,3E-03	N.D.	1,4E-03	1,7E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_pt60	2,0E-01	N.D.	7,8E-01	2,0E-03	N.D.	2,6E-03	1,7E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_pt64	8,9E-02	N.D.	8,9E-01	2,5E-03	N.D.	3,7E-03	1,6E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_3	1,4E-01	N.D.	7,7E-01	6,7E-03	8,9E-04	2,1E-03	7,4E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_7	1,7E-01	N.D.	6,8E-01	1,2E-02	8,3E-04	5,2E-03	1,2E-01	N.D.	3,4E-03	2,3E-03	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_8	1,3E-01	N.D.	8,1E-01	3,2E-03	N.D.	1,4E-03	5,1E-02	N.D.	N.D.	1,1E-03	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_10	1,5E-01	N.D.	7,5E-01	7,6E-03	9,4E-04	4,9E-03	8,5E-02	N.D.	1,3E-03	1,8E-03	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_12	5,0E-02	N.D.	8,9E-01	4,1E-03	N.D.	1,5E-03	5,3E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

C_FdG_16	2,1E-01	N.D.	7,3E-01	1,2E-02	1,5E-03	1,6E-03	4,6E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_19	4,9E-02	N.D.	9,0E-01	3,2E-03	5,9E-04	1,4E-03	4,3E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_20	4,9E-02	N.D.	9,0E-01	3,1E-03	5,9E-04	1,4E-03	4,3E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_23	9,6E-02	N.D.	8,6E-01	3,2E-03	8,3E-04	1,9E-03	3,7E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_28	1,1E-01	N.D.	8,6E-01	1,8E-03	N.D.	5,3E-03	2,6E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_32	1,2E-01	N.D.	8,4E-01	8,4E-03	N.D.	5,9E-03	2,7E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_38	1,7E-01	N.D.	7,7E-01	2,7E-03	N.D.	2,7E-02	3,2E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_43	1,2E-01	N.D.	8,4E-01	1,7E-03	N.D.	2,1E-03	3,2E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_44	2,3E-01	N.D.	7,3E-01	2,3E-03	N.D.	N.D.	3,5E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_47	1,9E-01	N.D.	7,5E-01	8,0E-03	N.D.	1,1E-02	4,0E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_50	1,0E-01	N.D.	8,4E-01	2,6E-03	N.D.	3,0E-03	4,8E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_53	8,9E-02	N.D.	8,7E-01	3,3E-03	N.D.	2,5E-03	3,0E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_58	5,5E-02	N.D.	8,8E-01	2,0E-02	N.D.	1,6E-02	3,4E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_61	1,5E-01	N.D.	8,1E-01	2,8E-03	N.D.	6,2E-03	3,7E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C_FdG_66	1,1E-01	N.D.	8,4E-01	3,1E-03	N.D.	1,5E-02	3,2E-02	N.D.	N.D.	3,4E-03	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_par_07	1,2E-02	N.D.	9,7E-01	1,5E-03	N.D.	1,9E-03	1,0E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_par_09	1,9E-02	N.D.	9,6E-01	1,9E-03	N.D.	3,3E-03	1,8E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_12	3,9E-02	N.D.	8,9E-01	5,5E-03	N.D.	3,9E-03	6,0E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_16	7,0E-02	N.D.	8,8E-01	2,4E-03	N.D.	2,1E-03	4,4E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_17	4,8E-02	N.D.	9,1E-01	3,0E-03	N.D.	2,1E-03	3,1E-02	N.D.	N.D.	1,2E-03	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_21	1,5E-01	N.D.	7,9E-01	3,6E-03	N.D.	2,0E-03	5,3E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_Bison40_W02	1,6E-01	3,0E-01	5,3E-01	1,2E-03	1,1E-04	1,5E-03	4,6E-03	3,5E-04	N.D.	3,7E-04	2,3E-04	2,7E-04	N.D.
FdG_Bison40_W03	1,3E-01	1,9E-01	6,7E-01	3,4E-03	N.D.	3,3E-03	1,4E-02	N.D.	N.D.	9,5E-04	6,6E-04	N.D.	N.D.
FdG_Bison40_W06	3,4E-01	3,2E-03	6,2E-01	4,5E-03	2,2E-03	2,5E-03	1,9E-02	1,2E-03	N.D.	1,4E-03	7,2E-04	N.D.	N.D.
FdG_Bison40_W07	4,1E-01	1,8E-03	5,5E-01	7,2E-03	1,9E-03	N.D.	2,5E-02	1,6E-03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_FriseNoir_W11	1,5E-01	5,9E-02	6,3E-01	1,2E-02	4,3E-03	1,9E-02	1,1E-01	1,1E-03	N.D.	1,1E-02	9,1E-04	N.D.	N.D.
FdG_FriseNoir_W12	1,5E-01	7,8E-02	6,2E-01	1,1E-02	1,2E-03	4,3E-02	8,2E-02	1,3E-03	1,0E-03	1,1E-02	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_Bison12_W16	7,4E-02	2,2E-03	8,9E-01	3,4E-03	5,3E-04	1,5E-03	2,3E-02	4,5E-04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_Bison12_W17	2,5E-01	N.D.	7,0E-01	3,7E-03	2,4E-03	1,3E-03	3,2E-02	1,1E-03	N.D.	N.D.	N.D.	8,7E-04	N.D.
FdG_Bison45_W27	1,2E-01	1,6E-01	6,8E-01	N.D.	N.D.	3,1E-03	2,2E-02	1,0E-03	8,4E-04	9,8E-04	N.D.	N.D.	8,6E-03
FdG_Bison45_W28	2,0E-01	1,4E-01	6,1E-01	1,6E-02	1,7E-03	2,6E-03	2,5E-02	1,6E-03	N.D.	1,6E-03	N.D.	1,8E-03	N.D.
FdG_Bison45_W35	2,9E-01	3,3E-02	5,9E-01	6,8E-03	1,1E-03	5,2E-03	6,3E-02	1,2E-03	N.D.	2,2E-03	N.D.	N.D.	N.D.

FdG_Bison45_W36	2,3E-01	6,9E-03	7,1E-01	4,2E-03	4,3E-03	6,0E-03	4,2E-02	1,1E-03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_Bison45_W37	1,9E-01	5,5E-02	6,7E-01	6,1E-03	N.D.	5,0E-03	7,0E-02	1,1E-03	N.D.	1,2E-03	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_Bison45_W47	3,3E-01	7,2E-03	5,1E-01	1,2E-02	2,1E-03	6,1E-03	1,2E-01	9,9E-04	9,9E-04	2,5E-03	7,7E-04	8,1E-04	N.D.
FdG_Bison45_W48	5,1E-01	1,3E-02	3,2E-01	1,3E-02	2,8E-03	9,6E-03	1,3E-01	1,4E-03	1,2E-03	2,1E-03	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_Bison45_W49	3,5E-01	1,0E-02	4,5E-01	1,7E-02	2,6E-03	1,2E-02	1,5E-01	1,2E-03	N.D.	2,7E-03	6,5E-04	4,8E-04	N.D.
AP_FdG_pt14	2,6E-01	N.D.	4,7E-01	1,2E-02	2,2E-03	6,5E-02	1,8E-01	N.D.	2,7E-03	2,8E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_pt15	3,0E-01	N.D.	5,4E-01	8,6E-03	N.D.	3,2E-02	1,1E-01	6,8E-04	1,3E-03	3,0E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_pt28	1,0E-01	N.D.	5,8E-01	7,1E-03	N.D.	2,7E-01	3,6E-02	1,2E-03	6,2E-04	3,1E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_pt29	6,7E-02	N.D.	4,3E-01	8,1E-03	N.D.	4,4E-01	4,4E-02	3,2E-03	6,1E-04	3,3E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_pt44	1,2E-01	N.D.	8,1E-01	7,3E-03	N.D.	2,7E-02	2,9E-02	N.D.	2,3E-04	1,4E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_pt45	4,8E-02	N.D.	9,1E-01	4,5E-03	N.D.	1,3E-02	2,8E-02	N.D.	2,3E-04	8,3E-04	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_pt49	5,3E-02	N.D.	8,8E-01	5,3E-03	N.D.	2,6E-02	3,4E-02	N.D.	2,2E-04	6,5E-04	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_pt50	5,7E-02	N.D.	8,6E-01	6,6E-03	N.D.	3,2E-02	4,1E-02	N.D.	4,0E-04	8,7E-04	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_pt61	1,5E-01	N.D.	4,3E-01	1,6E-03	N.D.	3,5E-01	1,9E-02	1,8E-04	3,2E-04	5,1E-04	N.D.	N.D.	4,6E-02
AP_FdG_pt62	3,9E-02	N.D.	6,6E-01	1,1E-03	N.D.	2,5E-01	2,0E-02	1,1E-03	3,2E-04	8,1E-04	N.D.	N.D.	2,4E-02
AP_FdG_pt63	2,7E-01	N.D.	5,3E-01	1,8E-03	N.D.	1,5E-01	2,8E-02	3,9E-04	5,4E-04	1,2E-03	N.D.	N.D.	1,5E-02
AP_FdG_25	1,9E-01	N.D.	6,9E-01	1,6E-02	N.D.	6,9E-03	9,6E-02	N.D.	N.D.	2,1E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_26	1,8E-01	N.D.	7,2E-01	3,7E-03	N.D.	5,4E-03	9,1E-02	N.D.	8,4E-04	1,0E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_33	1,1E-01	N.D.	7,4E-01	4,5E-03	N.D.	9,1E-02	5,2E-02	N.D.	8,6E-04	1,3E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_34	1,1E-01	N.D.	7,6E-01	4,4E-03	N.D.	7,3E-02	4,7E-02	N.D.	N.D.	1,2E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_36	1,2E-01	N.D.	8,0E-01	2,6E-03	N.D.	3,1E-02	3,9E-02	N.D.	1,0E-03	9,7E-04	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_39	1,8E-01	N.D.	7,0E-01	3,3E-03	1,2E-03	5,3E-02	5,6E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_40	1,6E-01	N.D.	7,9E-01	3,3E-03	N.D.	2,5E-03	3,5E-02	N.D.	6,8E-04	8,6E-04	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_55	2,0E-01	N.D.	5,7E-01	9,4E-03	N.D.	1,2E-01	1,0E-01	N.D.	N.D.	2,0E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_56	1,7E-01	N.D.	6,5E-01	6,5E-03	N.D.	9,2E-02	8,4E-02	N.D.	N.D.	2,0E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_57	1,4E-01	N.D.	7,0E-01	8,3E-03	7,5E-04	6,2E-02	9,0E-02	N.D.	8,4E-04	1,5E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_59	1,4E-01	N.D.	6,3E-01	1,4E-02	1,2E-03	1,2E-01	9,1E-02	N.D.	7,2E-04	1,5E-03	N.D.	N.D.	N.D.
AP_FdG_60	2,1E-01	N.D.	4,4E-01	9,5E-03	8,4E-04	1,9E-01	1,4E-01	N.D.	8,7E-04	2,1E-03	N.D.	N.D.	1,0E-02
FdG_pig_01	2,2E-02	N.D.	8,8E-01	4,7E-03	N.D.	2,0E-02	7,1E-02	N.D.	N.D.	6,5E-04	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_02	2,4E-02	N.D.	8,4E-01	6,4E-03	N.D.	2,9E-02	9,5E-02	N.D.	N.D.	7,5E-04	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_03	3,0E-02	N.D.	8,6E-01	4,6E-03	1,4E-03	3,0E-02	7,1E-02	N.D.	N.D.	7,0E-04	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_10	3,0E-02	N.D.	9,2E-01	3,5E-03	9,4E-04	3,5E-03	4,2E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

FdG_pig_11	2,8E-02	N.D.	9,1E-01	5,4E-03	1,2E-03	3,1E-03	5,1E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_13	7,6E-02	N.D.	8,4E-01	6,5E-03	1,3E-03	5,0E-03	7,2E-02	N.D.	N.D.	8,9E-04	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_14	1,0E-01	N.D.	8,2E-01	5,2E-03	1,1E-03	3,7E-03	6,6E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_pig_15	7,0E-02	N.D.	8,8E-01	3,4E-03	5,1E-04	2,8E-03	4,2E-02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_FriseNoir_P08	1,0E-01	6,1E-02	6,7E-01	1,4E-02	2,5E-03	2,8E-02	1,0E-01	1,6E-03	2,9E-03	9,5E-03	1,2E-03	1,0E-03	N.D.
FdG_FriseNoir_P09	1,8E-01	3,2E-02	4,5E-01	2,2E-02	1,6E-03	2,1E-02	2,7E-01	1,5E-03	1,2E-03	7,9E-03	1,2E-03	3,7E-03	N.D.
FdG_FriseNoir_P10	1,3E-01	8,1E-02	6,6E-01	1,1E-02	8,6E-04	1,6E-02	8,5E-02	7,2E-04	9,1E-04	9,5E-03	N.D.	N.D.	N.D.
FdG_Bison45_P20	9,8E-02	6,9E-03	4,8E-01	9,6E-03	2,0E-03	2,5E-01	1,1E-01	7,7E-04	4,5E-04	1,9E-03	N.D.	N.D.	4,1E-02
FdG_Bison45_P21	9,2E-02	8,0E-03	6,6E-01	5,5E-03	7,1E-04	1,4E-01	7,3E-02	6,0E-04	4,0E-04	1,4E-03	6,6E-04	N.D.	2,0E-02
FdG_Bison45_P22	9,6E-02	4,4E-03	6,4E-01	6,5E-03	1,3E-03	1,4E-01	7,5E-02	5,7E-04	3,7E-04	1,1E-03	5,6E-04	N.D.	2,9E-02
FdG_Bison45_P26	2,4E-01	1,2E-02	5,2E-01	8,9E-03	2,1E-03	6,6E-02	1,3E-01	1,6E-03	1,8E-03	2,1E-03	8,0E-04	N.D.	1,8E-02
FdG_Bison45_P44	2,4E-01	7,4E-03	4,8E-01	1,1E-02	2,0E-03	7,7E-02	1,4E-01	8,0E-04	8,7E-04	2,0E-03	6,9E-04	7,2E-04	3,3E-02
FdG_Bison45_P45	2,3E-01	3,5E-03	3,7E-01	1,0E-02	2,4E-03	1,4E-01	1,8E-01	9,0E-04	7,9E-04	1,7E-03	N.D.	N.D.	5,9E-02
FdG_Bison45_P46	2,1E-01	5,1E-03	3,0E-01	9,4E-03	2,4E-03	1,6E-01	2,4E-01	4,6E-04	4,4E-04	8,6E-04	4,9E-04	N.D.	6,9E-02

N.D. : Non détecté

AP_FdG_B01_R_022021_36	5,8E+02	8,3E+03	1,5E+02	3,7E+02	2,2E+04	9,1E+03	8,7E+05	3,3E+03	5,1E+02	5,9E+02	4,3E+03	2,0E+05	8,6E+02	N.D.	1,9E+03	N.D.	1,0E+03	1,7E+03	1,4E+03	1,0E+03	1,4E+04	1,4E+04	N.D.	N.D.
AP_FdG_B01_R_022021_37	4,7E+02	6,5E+03	7,7E+03	8,5E+02	1,7E+04	5,4E+03	2,6E+05	4,3E+03	1,1E+03	1,2E+03	6,9E+03	2,6E+05	1,5E+03	6,4E+02	1,4E+04	1,3E+03	9,7E+02	1,2E+03	N.D.	1,6E+03	1,4E+04	1,2E+04	N.D.	N.D.
AP_FdG_B01_R_022021_38	6,0E+02	2,0E+04	8,6E+03	8,7E+02	1,8E+04	1,0E+04	2,7E+05	5,2E+03	1,6E+03	1,1E+03	7,8E+03	1,9E+05	1,8E+03	9,7E+02	9,9E+03	N.D.	1,6E+03	1,7E+03	1,0E+03	5,7E+03	1,6E+04	1,3E+04	N.D.	N.D.
AP_FdG_B01_R_022021_39	5,6E+02	9,8E+03	1,2E+03	5,1E+02	1,8E+04	1,6E+04	3,3E+05	1,4E+04	1,5E+03	1,1E+03	3,9E+03	4,3E+05	1,4E+03	7,4E+02	3,0E+03	1,5E+03	2,0E+03	1,9E+03	1,1E+03	6,3E+03	1,3E+04	1,4E+04	N.D.	N.D.
AP_FdG_B01_R_022021_40	5,5E+02	1,6E+04	1,1E+03	3,4E+02	1,8E+04	1,5E+04	3,0E+05	6,3E+03	1,2E+03	1,2E+03	1,8E+04	5,3E+05	1,7E+03	N.D.	N.D.	N.D.	1,8E+03	2,0E+03	1,1E+03	2,8E+03	1,4E+04	1,4E+04	N.D.	N.D.
AP_FdG_B01_B_022021_41	9,9E+02	1,2E+04	3,5E+03	8,0E+02	1,8E+04	2,2E+04	2,5E+05	1,5E+04	3,2E+03	1,7E+03	1,1E+04	5,3E+05	1,6E+03	1,1E+03	7,1E+03	6,0E+02	2,2E+03	4,9E+03	8,4E+02	2,8E+03	1,4E+04	1,5E+04	N.D.	2,8E+03
AP_FdG_B01_B_022021_41 B	9,9E+02	1,2E+04	3,5E+03	8,0E+02	1,8E+04	2,2E+04	2,5E+05	1,5E+04	3,2E+03	1,7E+03	1,1E+04	5,3E+05	1,6E+03	1,0E+03	7,1E+03	2,0E+03	2,2E+03	4,9E+03	9,4E+02	2,8E+03	1,4E+04	1,5E+04	N.D.	N.D.

N.D. : Non détecté

VIII. Intensités simulés pour le protocole préconcentration

Thoste-Calcaire

Epaisseur	Al	Si	S	Ar	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	As	Sr	Rh	Rh
0	2,84E+02	6,33E+03	5,32E+02	1,21E+04	3,51E+03	1,02E+06	7,38E+02	1,02E+03	1,48E+04	2,43E+03	1,94E+03	6,43E+02	1,16E+05	6,80E+03	6,14E+03
1 µm	2,03E+02	2,59E+03	3,29E+02	1,16E+04	2,97E+03	8,38E+05	1,84E+03	8,31E+03	3,95E+05	2,29E+03	1,64E+03	1,18E+03	1,09E+05	6,30E+03	5,79E+03
2 µm	1,75E+02	1,46E+03	2,50E+02	1,14E+04	2,66E+03	6,87E+05	3,09E+03	1,52E+04	7,32E+05	2,30E+03	1,45E+03	1,72E+03	1,03E+05	6,03E+03	5,62E+03
3 µm	1,59E+02	1,11E+03	2,06E+02	1,13E+04	2,44E+03	5,63E+05	4,21E+03	2,15E+04	1,03E+06	2,31E+03	1,32E+03	2,23E+03	9,82E+04	5,96E+03	5,53E+03
4 µm	1,52E+02	9,90E+02	1,86E+02	1,12E+04	2,29E+03	4,63E+05	5,21E+03	2,72E+04	1,30E+06	2,32E+03	1,18E+03	2,70E+03	9,55E+04	5,98E+03	5,43E+03
5 µm	1,43E+02	9,41E+02	1,66E+02	1,12E+04	2,16E+03	3,81E+05	6,03E+03	3,23E+04	1,54E+06	2,28E+03	1,03E+03	3,11E+03	9,14E+04	5,91E+03	5,35E+03
10 µm	1,31E+02	9,13E+02	1,37E+02	1,14E+04	1,87E+03	1,48E+05	8,95E+03	5,13E+04	2,41E+06	2,23E+03	6,94E+02	4,87E+03	7,86E+04	5,99E+03	5,10E+03
15 µm	1,42E+02	9,16E+02	1,25E+02	1,18E+04	1,85E+03	6,05E+04	1,07E+04	6,47E+04	2,93E+06	2,26E+03	5,21E+02	6,13E+03	6,79E+04	6,26E+03	5,00E+03
20 µm	1,31E+02	9,13E+02	1,08E+02	1,18E+04	1,85E+03	2,86E+04	1,12E+04	7,10E+04	3,29E+06	2,14E+03	4,23E+02	6,94E+03	5,71E+04	6,13E+03	4,94E+03
25 µm	1,28E+02	9,07E+02	1,01E+02	1,20E+04	1,90E+03	1,57E+04	1,16E+04	7,61E+04	3,52E+06	2,12E+03	3,75E+02	7,51E+03	4,84E+04	6,16E+03	4,90E+03
30 µm	1,37E+02	9,30E+02	9,97E+01	1,19E+04	2,02E+03	1,08E+04	1,25E+04	8,21E+04	3,68E+06	2,19E+03	3,69E+02	7,93E+03	4,07E+04	6,08E+03	4,97E+03
35 µm	1,28E+02	9,21E+02	9,72E+01	1,21E+04	2,00E+03	8,43E+03	1,22E+04	8,22E+04	3,81E+06	2,12E+03	3,55E+02	8,22E+03	3,41E+04	5,92E+03	4,90E+03
40 µm	1,23E+02	9,23E+02	9,53E+01	1,20E+04	2,03E+03	7,57E+03	1,24E+04	8,43E+04	3,90E+06	2,11E+03	3,29E+02	8,40E+03	2,85E+04	5,75E+03	4,99E+03
45 µm	1,23E+02	9,26E+02	9,74E+01	1,21E+04	2,05E+03	7,23E+03	1,26E+04	8,65E+04	3,97E+06	2,12E+03	3,60E+02	8,60E+03	2,42E+04	5,84E+03	4,94E+03
50 µm	1,19E+02	9,30E+02	9,68E+01	1,21E+04	2,05E+03	7,07E+03	1,25E+04	8,63E+04	4,03E+06	2,10E+03	3,42E+02	8,62E+03	2,02E+04	5,56E+03	4,97E+03
70 µm	1,08E+02	9,38E+02	9,85E+01	1,21E+04	2,04E+03	6,98E+03	1,27E+04	8,83E+04	4,15E+06	2,10E+03	3,48E+02	8,86E+03	1,02E+04	5,40E+03	5,03E+03
100 µm	9,95E+01	9,38E+02	9,59E+01	1,17E+04	2,11E+03	7,19E+03	1,30E+04	8,92E+04	4,20E+06	2,09E+03	3,36E+02	8,78E+03	3,46E+03	4,58E+03	5,13E+03
150 µm	8,90E+01	9,37E+02	9,34E+01	1,21E+04	2,07E+03	7,09E+03	1,29E+04	8,92E+04	4,22E+06	2,10E+03	3,51E+02	8,91E+03	5,24E+02	4,89E+03	5,07E+03
200 µm	8,89E+01	9,44E+02	9,28E+01	1,19E+04	2,14E+03	7,28E+03	1,31E+04	8,95E+04	4,22E+06	2,10E+03	3,50E+02	8,75E+03	6,48E+01	4,44E+03	5,06E+03
300 µm	6,55E+01	8,77E+02	8,40E+01	1,14E+04	2,08E+03	7,00E+03	1,28E+04	8,90E+04	4,23E+06	2,08E+03	3,66E+02	8,85E+03	2,25E+02	4,55E+03	5,17E+03
400 µm	5,61E+01	8,17E+02	8,14E+01	1,07E+04	2,07E+03	6,96E+03	1,31E+04	8,97E+04	4,22E+06	2,07E+03	3,74E+02	8,74E+03	2,26E+02	4,36E+03	5,23E+03
500 µm	7,72E+01	9,36E+02	8,91E+01	1,18E+04	2,14E+03	7,31E+03	1,32E+04	8,96E+04	4,22E+06	2,09E+03	3,48E+02	8,74E+03	2,19E+02	4,34E+03	5,13E+03
1mm	6,42E+01	8,99E+02	8,54E+01	1,19E+04	2,06E+03	6,94E+03	1,27E+04	8,98E+04	4,22E+06	2,12E+03	3,83E+02	9,08E+03	2,42E+02	5,24E+03	5,05E+03
1cm	7,32E+01	9,31E+02	8,76E+01	1,18E+04	2,13E+03	7,26E+03	1,31E+04	8,95E+04	4,22E+06	2,09E+03	3,52E+02	8,76E+03	2,14E+02	4,41E+03	5,09E+03
+++	5,56E+01	8,08E+02	8,09E+01	1,15E+04	2,01E+03	6,74E+03	1,27E+04	8,95E+04	4,22E+06	2,13E+03	3,81E+02	9,17E+03	2,33E+02	5,38E+03	5,10E+03

BXN-Calcaire

Epaisseur	Al	Si	P	S	Ar	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	Sr	Rh	Rh
0	2,84E+02	6,33E+03	0	5,32E+02	1,21E+04	3,51E+03	1,02E+06	7,38E+02	1,02E+03	1,48E+04	2,43E+03	1,94E+03	1,16E+05	6,80E+03	6,14E+03
1 µm	1,28E+03	4,24E+03	9,12E+02	4,16E+02	1,18E+04	3,17E+03	9,40E+05	4,53E+03	1,18E+03	6,26E+04	2,37E+03	1,85E+03	1,15E+05	6,74E+03	5,68E+03
2 µm	1,90E+03	3,03E+03	7,91E+02	3,30E+02	1,15E+04	2,86E+03	8,65E+05	8,10E+03	1,37E+03	1,09E+05	2,31E+03	1,78E+03	1,14E+05	6,61E+03	5,29E+03
3 µm	2,27E+03	2,30E+03	7,12E+02	2,59E+02	1,13E+04	2,60E+03	7,97E+05	1,15E+04	1,58E+03	1,54E+05	2,28E+03	1,72E+03	1,13E+05	6,58E+03	5,01E+03
4 µm	2,50E+03	1,88E+03	6,30E+02	2,12E+02	1,11E+04	2,39E+03	7,33E+05	1,49E+04	1,80E+03	1,98E+05	2,24E+03	1,66E+03	1,12E+05	6,54E+03	4,78E+03
5 µm	2,65E+03	1,62E+03	5,76E+02	1,79E+02	1,10E+04	2,21E+03	6,75E+05	1,82E+04	2,04E+03	2,41E+05	2,23E+03	1,64E+03	1,11E+05	6,47E+03	4,63E+03
10 µm	2,86E+03	1,23E+03	3,72E+02	7,34E+01	1,05E+04	1,55E+03	4,47E+05	3,20E+04	3,11E+03	4,38E+05	2,03E+03	1,45E+03	1,06E+05	6,34E+03	4,17E+03
15 µm	2,85E+03	1,17E+03	2,76E+02	3,47E+01	1,03E+04	1,19E+03	2,97E+05	4,28E+04	4,08E+03	6,08E+05	1,83E+03	1,33E+03	1,03E+05	6,34E+03	4,00E+03
20 µm	2,82E+03	1,16E+03	2,17E+02	1,68E+01	1,04E+04	9,83E+02	1,98E+05	5,11E+04	4,86E+03	7,55E+05	1,62E+03	1,21E+03	1,01E+05	6,43E+03	3,89E+03
25 µm	2,79E+03	1,16E+03	1,89E+02	1,03E+01	1,03E+04	8,75E+02	1,33E+05	5,75E+04	5,56E+03	8,84E+05	1,45E+03	1,11E+03	9,80E+04	6,43E+03	3,80E+03
30 µm	2,76E+03	1,16E+03	1,67E+02	9,84E+00	1,04E+04	8,13E+02	9,01E+04	6,23E+04	6,13E+03	9,94E+05	1,26E+03	1,00E+03	9,58E+04	6,51E+03	3,76E+03
35 µm	2,72E+03	1,16E+03	1,48E+02	8,80E+00	1,05E+04	7,85E+02	6,16E+04	6,61E+04	6,59E+03	1,09E+06	1,12E+03	9,43E+02	9,35E+04	6,54E+03	3,67E+03
40 µm	2,69E+03	1,15E+03	1,30E+02	5,41E+00	1,06E+04	7,69E+02	4,27E+04	6,90E+04	7,00E+03	1,17E+06	9,89E+02	8,67E+02	9,11E+04	6,63E+03	3,65E+03
45 µm	2,64E+03	1,15E+03	1,16E+02	1,53E+00	1,07E+04	7,73E+02	3,00E+04	7,11E+04	7,36E+03	1,24E+06	8,88E+02	8,07E+02	8,91E+04	6,71E+03	3,65E+03
50 µm	2,65E+03	1,16E+03	1,06E+02	2,72E+00	1,07E+04	7,77E+02	2,17E+04	7,31E+04	7,64E+03	1,31E+06	7,70E+02	7,34E+02	8,64E+04	6,69E+03	3,68E+03
70 µm	2,63E+03	1,16E+03	8,69E+01	1,14E+01	1,07E+04	8,19E+02	7,87E+03	7,73E+04	8,45E+03	1,50E+06	5,14E+02	5,59E+02	7,72E+04	6,76E+03	3,64E+03
100 µm	2,67E+03	1,17E+03	8,16E+01	1,65E+01	1,07E+04	8,61E+02	4,43E+03	7,97E+04	9,04E+03	1,65E+06	3,28E+02	3,94E+02	6,50E+04	6,65E+03	3,65E+03
150 µm	2,72E+03	1,18E+03	8,11E+01	1,70E+01	1,08E+04	8,75E+02	4,05E+03	8,09E+04	9,39E+03	1,76E+06	2,25E+02	2,69E+02	4,88E+04	6,63E+03	3,68E+03
200 µm	2,76E+03	1,20E+03	8,12E+01	1,74E+01	1,07E+04	8,78E+02	4,06E+03	8,12E+04	9,51E+03	1,80E+06	2,14E+02	2,21E+02	3,67E+04	6,60E+03	3,69E+03
300 µm	2,87E+03	1,22E+03	8,07E+01	1,81E+01	1,06E+04	8,73E+02	4,13E+03	8,18E+04	9,58E+03	1,82E+06	2,06E+02	1,81E+02	2,06E+04	6,35E+03	3,77E+03
400 µm	2,92E+03	1,23E+03	8,07E+01	1,66E+01	1,05E+04	8,69E+02	4,15E+03	8,21E+04	9,60E+03	1,82E+06	1,91E+02	2,02E+02	1,18E+04	6,33E+03	3,80E+03
500 µm	2,94E+03	1,23E+03	8,08E+01	1,72E+01	1,04E+04	8,65E+02	4,18E+03	8,23E+04	9,60E+03	1,82E+06	2,03E+02	2,14E+02	6,88E+03	6,18E+03	3,87E+03
1mm	2,96E+03	1,24E+03	8,34E+01	1,64E+01	1,03E+04	8,65E+02	4,20E+03	8,25E+04	9,61E+03	1,82E+06	1,92E+02	1,92E+02	6,71E+02	6,04E+03	3,89E+03
1cm	2,96E+03	1,24E+03	8,65E+01	1,30E+01	1,03E+04	8,62E+02	4,18E+03	8,24E+04	9,59E+03	1,82E+06	1,94E+02	2,01E+02	2,40E+02	6,13E+03	3,88E+03
+++	2,96E+03	1,24E+03	8,69E+01	1,29E+01	1,03E+04	8,61E+02	4,19E+03	8,24E+04	9,59E+03	1,82E+06	1,98E+02	1,93E+02	2,32E+02	6,10E+03	3,89E+03

Thoste-Granite

Epaisseur	Al	Si	P	S	Ar	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	Zr	Rh	Rh
0	1,01E+03	1,79E+04	5,28E+02	1,18E+01	9,45E+03	4,68E+04	6,12E+03	0	0	1,77E+05	0	0	2,51E+05	8,50E+03	3,31E+03
1 µm	4,10E+02	6,03E+03	2,64E+02	3,65E+01	9,88E+03	3,54E+04	6,41E+03	1,82E+03	8,65E+03	5,46E+05	6,11E+02	3,91E+02	2,44E+05	8,49E+03	4,07E+03
2 µm	3,12E+02	2,59E+03	1,77E+02	7,59E+01	1,02E+04	2,76E+04	6,55E+03	3,06E+03	1,58E+04	8,71E+05	8,43E+02	3,94E+02	2,38E+05	8,40E+03	4,52E+03
3 µm	3,03E+02	1,55E+03	1,46E+02	1,02E+02	1,05E+04	2,18E+04	6,61E+03	4,19E+03	2,22E+04	1,16E+06	1,02E+03	3,50E+02	2,31E+05	8,39E+03	4,74E+03
4 µm	3,06E+02	1,22E+03	1,35E+02	1,19E+02	1,07E+04	1,74E+04	6,63E+03	5,16E+03	2,79E+04	1,42E+06	1,18E+03	3,19E+02	2,26E+05	8,36E+03	4,84E+03
5 µm	3,09E+02	1,11E+03	1,31E+02	1,31E+02	1,09E+04	1,39E+04	6,61E+03	6,00E+03	3,30E+04	1,64E+06	1,33E+03	2,92E+02	2,20E+05	8,33E+03	4,93E+03
10 µm	3,11E+02	1,06E+03	1,32E+02	1,58E+02	1,14E+04	5,44E+03	6,53E+03	8,82E+03	5,20E+04	2,48E+06	1,79E+03	2,40E+02	1,93E+05	8,07E+03	5,00E+03
15 µm	3,02E+02	1,06E+03	1,32E+02	1,69E+02	1,17E+04	2,98E+03	6,54E+03	1,03E+04	6,38E+04	2,99E+06	1,98E+03	2,73E+02	1,69E+05	7,86E+03	5,02E+03
20 µm	2,94E+02	1,06E+03	1,31E+02	1,74E+02	1,18E+04	2,27E+03	6,61E+03	1,12E+04	7,15E+04	3,33E+06	2,05E+03	2,98E+02	1,48E+05	7,60E+03	5,05E+03
25 µm	2,76E+02	1,06E+03	1,24E+02	1,73E+02	1,19E+04	2,07E+03	6,68E+03	1,16E+04	7,66E+04	3,56E+06	2,08E+03	3,03E+02	1,29E+05	7,35E+03	5,08E+03
30 µm	2,43E+02	1,01E+03	1,11E+02	1,65E+02	1,17E+04	1,99E+03	6,50E+03	1,16E+04	7,80E+04	3,69E+06	2,10E+03	2,97E+02	1,13E+05	7,01E+03	5,11E+03
35 µm	2,59E+02	1,04E+03	1,14E+02	1,71E+02	1,20E+04	2,01E+03	6,78E+03	1,22E+04	8,26E+04	3,84E+06	2,10E+03	3,23E+02	9,92E+04	7,01E+03	5,09E+03
40 µm	2,50E+02	1,04E+03	1,09E+02	1,69E+02	1,20E+04	2,02E+03	6,84E+03	1,23E+04	8,43E+04	3,92E+06	2,10E+03	3,27E+02	8,70E+04	6,78E+03	5,08E+03
45 µm	2,57E+02	1,07E+03	1,08E+02	1,76E+02	1,22E+04	2,06E+03	7,06E+03	1,27E+04	8,73E+04	3,98E+06	2,20E+03	3,26E+02	7,55E+04	6,69E+03	5,04E+03
50 µm	2,30E+02	1,03E+03	9,77E+01	1,63E+02	1,21E+04	2,03E+03	6,88E+03	1,25E+04	8,66E+04	4,04E+06	2,11E+03	3,11E+02	6,69E+04	6,52E+03	5,08E+03
70 µm	1,48E+02	9,02E+02	6,35E+01	1,35E+02	1,15E+04	2,01E+03	6,74E+03	1,25E+04	8,86E+04	4,15E+06	2,13E+03	3,59E+02	3,94E+04	6,13E+03	5,18E+03
100 µm	1,27E+02	6,67E+02	6,09E+01	1,10E+02	1,14E+04	2,00E+03	6,11E+03	1,17E+04	9,03E+04	4,19E+06	2,18E+03	4,07E+02	1,60E+04	7,23E+03	4,59E+03
150 µm	1,11E+02	9,06E+02	2,02E+01	1,14E+02	1,09E+04	2,09E+03	7,15E+03	1,33E+04	9,00E+04	4,22E+06	2,07E+03	3,60E+02	4,84E+03	4,30E+03	5,38E+03
200 µm	1,14E+02	9,63E+02	9,31E+00	1,11E+02	1,16E+04	2,13E+03	7,36E+03	1,32E+04	8,96E+04	4,22E+06	2,09E+03	3,63E+02	1,52E+03	4,15E+03	5,29E+03
300 µm	6,64E+01	8,04E+02	5,67E+00	8,87E+01	1,03E+04	2,08E+03	7,04E+03	1,33E+04	8,97E+04	4,22E+06	2,08E+03	3,61E+02	2,64E+02	3,97E+03	5,36E+03
400 µm	8,45E+01	9,35E+02	1,13E+01	9,45E+01	1,17E+04	2,12E+03	7,35E+03	1,33E+04	8,97E+04	4,22E+06	2,10E+03	3,49E+02	1,44E+02	4,26E+03	5,26E+03
500 µm	8,34E+01	9,26E+02	1,07E+01	9,32E+01	1,16E+04	2,11E+03	7,31E+03	1,32E+04	8,96E+04	4,22E+06	2,11E+03	3,50E+02	1,46E+02	4,30E+03	5,28E+03
1mm	7,46E+01	9,30E+02	1,49E+01	8,94E+01	1,17E+04	2,12E+03	7,33E+03	1,32E+04	8,96E+04	4,22E+06	2,09E+03	3,62E+02	1,46E+02	4,39E+03	5,20E+03
1cm	5,52E+01	8,35E+02	7,78E+00	8,20E+01	1,10E+04	2,07E+03	6,99E+03	1,30E+04	8,96E+04	4,22E+06	2,11E+03	3,96E+02	1,58E+02	4,59E+03	5,27E+03

BXN-Granite

Epaisseur	Al	Si	P	Ar	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zr	Rh	Rh
0	1,01E+03	1,79E+04	5,28E+02	9,45E+03	4,68E+04	6,12E+03	0	0	1,77E+05	2,51E+05	8,50E+03	3,31E+03
1 µm	1,79E+03	8,77E+03	4,40E+02	9,54E+03	4,52E+04	6,41E+03	4,46E+03	1,13E+03	2,35E+05	2,70E+05	8,89E+03	3,45E+03
2 µm	2,20E+03	5,70E+03	3,51E+02	9,63E+03	4,01E+04	6,22E+03	8,10E+03	1,38E+03	2,78E+05	2,69E+05	8,87E+03	3,52E+03
3 µm	2,46E+03	3,91E+03	2,91E+02	9,62E+03	3,57E+04	6,08E+03	1,16E+04	1,61E+03	3,20E+05	2,68E+05	8,87E+03	3,56E+03
4 µm	2,63E+03	2,87E+03	2,53E+02	9,67E+03	3,18E+04	5,95E+03	1,50E+04	1,88E+03	3,60E+05	2,66E+05	8,85E+03	3,58E+03
5 µm	2,73E+03	2,25E+03	2,25E+02	9,73E+03	2,84E+04	5,81E+03	1,81E+04	2,11E+03	3,99E+05	2,66E+05	8,84E+03	3,59E+03
10 µm	2,89E+03	1,41E+03	1,80E+02	9,96E+03	1,65E+04	5,19E+03	3,19E+04	3,23E+03	5,79E+05	2,60E+05	8,86E+03	3,62E+03
15 µm	2,92E+03	1,35E+03	1,81E+02	1,02E+04	9,82E+03	4,73E+03	4,24E+04	4,17E+03	7,30E+05	2,54E+05	8,87E+03	3,66E+03
20 µm	2,94E+03	1,34E+03	1,85E+02	1,03E+04	6,08E+03	4,43E+03	5,07E+04	4,97E+03	8,64E+05	2,49E+05	8,83E+03	3,69E+03
25 µm	2,95E+03	1,35E+03	1,93E+02	1,04E+04	3,88E+03	4,22E+03	5,70E+04	5,63E+03	9,80E+05	2,43E+05	8,75E+03	3,71E+03
30 µm	2,96E+03	1,35E+03	1,98E+02	1,05E+04	2,61E+03	4,10E+03	6,21E+04	6,22E+03	1,08E+06	2,38E+05	8,75E+03	3,74E+03
35 µm	2,96E+03	1,35E+03	2,02E+02	1,06E+04	1,87E+03	4,02E+03	6,59E+04	6,67E+03	1,16E+06	2,33E+05	8,74E+03	3,76E+03
40 µm	2,98E+03	1,36E+03	2,06E+02	1,06E+04	1,44E+03	3,98E+03	6,91E+04	7,08E+03	1,24E+06	2,28E+05	8,70E+03	3,78E+03
45 µm	2,97E+03	1,36E+03	2,10E+02	1,07E+04	1,19E+03	3,96E+03	7,14E+04	7,41E+03	1,31E+06	2,23E+05	8,70E+03	3,76E+03
50 µm	2,97E+03	1,36E+03	2,09E+02	1,07E+04	1,04E+03	3,93E+03	7,32E+04	7,66E+03	1,36E+06	2,18E+05	8,62E+03	3,77E+03
70 µm	2,98E+03	1,37E+03	2,13E+02	1,07E+04	8,73E+02	3,96E+03	7,78E+04	8,48E+03	1,53E+06	2,00E+05	8,53E+03	3,82E+03
100 µm	2,97E+03	1,36E+03	2,10E+02	1,08E+04	8,58E+02	4,00E+03	8,00E+04	9,05E+03	1,67E+06	1,75E+05	8,41E+03	3,82E+03
150 µm	2,96E+03	1,35E+03	2,02E+02	1,08E+04	8,73E+02	4,03E+03	8,09E+04	9,41E+03	1,77E+06	1,41E+05	8,24E+03	3,83E+03
200 µm	2,96E+03	1,34E+03	1,94E+02	1,09E+04	8,73E+02	4,05E+03	8,10E+04	9,50E+03	1,80E+06	1,13E+05	7,97E+03	3,83E+03
300 µm	2,96E+03	1,33E+03	1,78E+02	1,07E+04	8,79E+02	4,08E+03	8,14E+04	9,56E+03	1,82E+06	7,32E+04	7,65E+03	3,80E+03
400 µm	2,97E+03	1,32E+03	1,64E+02	1,08E+04	8,67E+02	4,10E+03	8,15E+04	9,56E+03	1,82E+06	4,74E+04	7,30E+03	3,84E+03
500 µm	2,98E+03	1,31E+03	1,54E+02	1,07E+04	8,67E+02	4,12E+03	8,17E+04	9,57E+03	1,82E+06	3,08E+04	7,02E+03	3,86E+03
1mm	3,02E+03	1,28E+03	1,17E+02	1,03E+04	8,55E+02	4,21E+03	8,25E+04	9,60E+03	1,82E+06	3,80E+03	6,10E+03	3,97E+03
1cm	2,97E+03	1,24E+03	8,59E+01	1,02E+04	8,47E+02	4,23E+03	8,27E+04	9,60E+03	1,82E+06	2,29E+02	6,03E+03	3,93E+03
+++	2,83E+03	1,19E+03	8,46E+01	1,04E+04	8,58E+02	4,08E+03	8,16E+04	9,55E+03	1,82E+06	2,50E+02	6,70E+03	3,84E+03



RÉSUMÉ

Dans ce travail de thèse, il s'agit de mettre au point et d'appliquer des méthodes adaptées à l'analyse in-situ des matières colorantes à base d'oxydes de fer ou de manganèse utilisées pour peindre les parois ornées des grottes préhistoriques, notamment à la grotte polychrome de Font-de-Gaume en Dordogne. Ces analyses sont réalisées par microspectrométrie X portable, et s'intègrent dans une stratégie multi-techniques non-invasive permettant un apport concret de la physicochimie aux problématiques archéologiques de Font-de-Gaume. Cette approche représente un réel défi analytique car la paroi calcaire influence les analyses sans qu'il soit aisé de déduire dans quelles proportions. Un nouveau protocole permettant de solutionner ce problème dans une partie des cas a été proposé. En parallèle, l'application et l'optimisation d'approches déjà existantes ont permis de différencier plusieurs matières colorantes noires parmi celles employées dans les figurations animales et d'en discuter le lien avec les données archéologiques.

MOTS CLÉS

Spectrométrie de Fluorescence X, Microanalyses in situ, Oxydes de manganèse, Oxydes de fer, Méthodes de quantification, Non-invasif.

ABSTRACT

In this thesis, the aim is to develop and apply methods adapted to the in-situ analysis of iron oxide or manganese-based coloring materials used to paint the decorated walls of prehistoric caves, in particular at the polychrome cave of Font-de-Gaume in Dordogne. These analyses are carried out by portable X-ray micro-spectrometry, and are part of a non-invasive multi-technique strategy allowing a concrete contribution of physicochemistry to the archaeological problems of Font-de-Gaume. This approach represents a real analytical challenge because the limestone wall influences the analyses without it being easy to deduce in what proportions. A new protocol allowing to solve this problem in a part of the cases has been proposed. In parallel, the application and optimization of already existing approaches have allowed to differentiate several black coloring materials among those used in animal figurations and to discuss the link with archaeological data.

KEYWORDS

X-ray fluorescence spectrometry, In situ microanalysis, Manganese oxides, Iron oxides, Quantification methods, Non invasive.