

La grotte ornée de Pergouset

(Saint-Géry, Lot)

Michel Lorblanchet

dAf

Documents d'Archéologie Française

Ministère de la Culture et de la Communication
Ministère de la Recherche
Centre national de la recherche scientifique

ÉDITIONS DE LA MAISON DES SCIENCES DE L'HOMME / PARIS

Analyse de pigments par Microscopie Raman

D. C. Smith, M. Bouchard et M. Lorblanchet

Protocole de prélèvement des pigments

M. L.

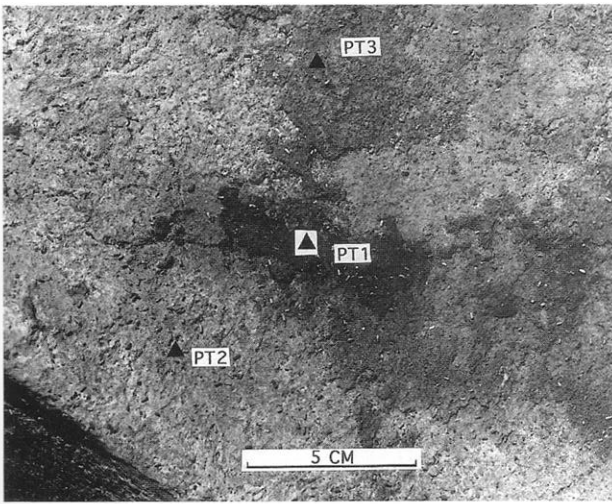
En novembre 1997, j'ai effectué dix prélèvements de pigments pariétaux dans la grotte de Pergouset en présence de M. Bouchard. Le choix de la localisation et du nombre de ces prélèvements a été guidé par l'étude archéologique de l'ensemble pariétal et par la problématique définie par cette étude.

Les prélèvements suivants, chacun dans un but particulier, ont donc été réalisés (fig. Q) :

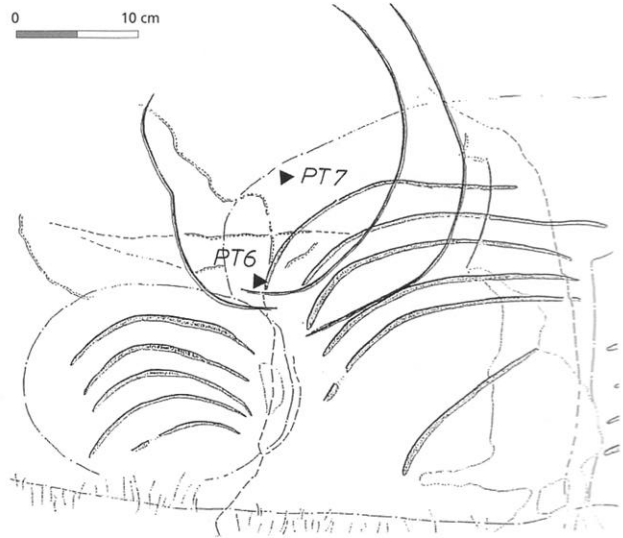
- Pt1 : salle II, panneau IV, au centre du court trait brun-noir (motif n° 43) ;
- Pt2 : salle II, panneau IV, à 4 cm au-dessous à gauche du trait n° 43, sur paroi claire sans peinture (par comparaison avec le pigment précédent et afin de connaître ce que la paroi apporte, étant donné que chaque prélèvement, y compris sur les peintures, emporte involontairement d'infimes particules de la roche-support) ;
- Pt3 : salle II, panneau IV, à 6 cm au-dessus du trait n° 43, sur support recouvert d'un placage brun naturel (par comparaison avec le pigment) ;
- Pt4 : salle II, au pied de la paroi sous le motif n° 43, sur le sol argileux, pour connaître la composition de l'argile et du remplissage sédimentaire de la salle et vérifier si ces éléments se retrouvent dans les pigments ;

- Pt5 : salle IV, sur corniche calcaire au-dessous du panneau I ; à cet endroit nous avons découvert un charbon de bois qui a été daté au radiocarbone des environs de 32 850 BP par H. Valladas et ses collaborateurs ; un nouveau prélèvement minuscule a été effectué sur la trace laissée par ce charbon sur la corniche ;
- Pt6 : salle IV, panneau I, à gauche, sur le signe n° 93, ocre rouge, au niveau du croisement du trait gravé n° 97, avec le signe n° 93 et une fissure verticale ;
- Pt7 : salle IV, panneau I, sur paroi claire sans peinture à 10 cm au-dessus du précédent ;
- Pt8 : salle IV, panneau XI, à la base du signe noir en forme de croix (n° 129) qui est recoupé par la gravure de l'homme (n° 128) ; cette croix noire semble bien être antérieure à la grande figure de l'homme ;
- Pt9 : salle IV, sur paroi claire sans peinture à 8 cm à gauche du précédent ;
- Pt10 : salle IV, panneau VIII, à la base du trait noir n° 125, long de 0,20 m.

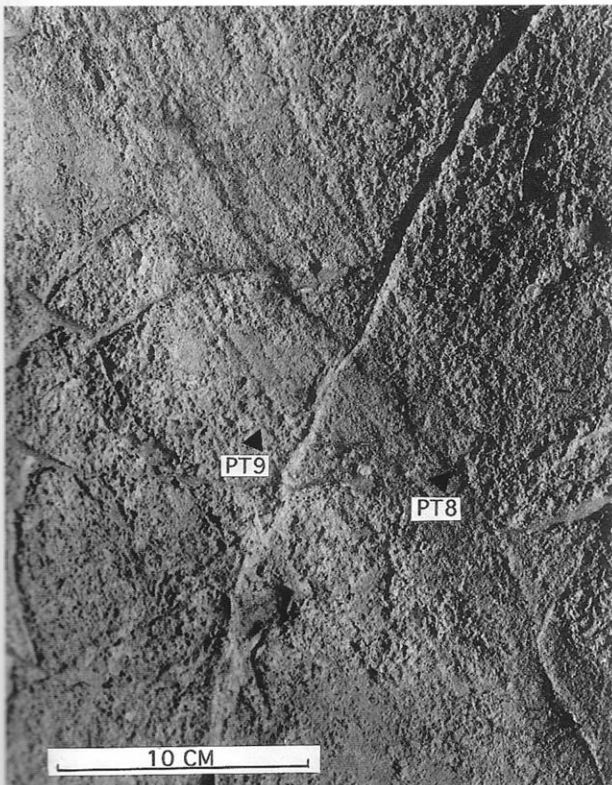
Les prélèvements sur traits noirs de la salle IV (Pt8 et Pt10) ont pour but de tenter d'établir éventuellement une relation entre les quelques rares tracés noirs pariétaux et le charbon de bois sur la corniche qui a donné une date aurignacienne. Les 153 décors pariétaux de Pergouset sont par excellence des gravures. Les motifs rouges ou noirs sont très rares. Les possibilités de datation directe sont donc extrêmement réduites. Par ailleurs, le prélèvement Pt6 sur trait rouge a pour but de tenter d'identifier la composition exacte du pigment malgré la réduction extrême de l'échantillon prélevé. Si une composition peut être établie, d'autres prélèvements et d'autres analyses pourraient



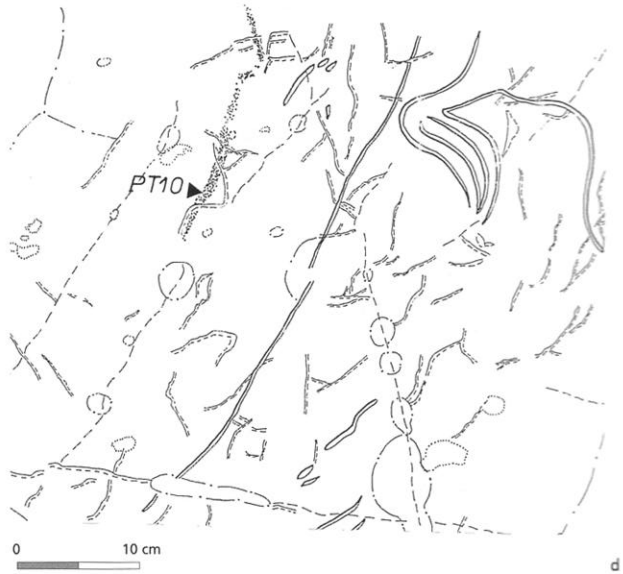
a



b



c



d

Fig. Q

a Salle II, panneau IV : prélèvements sur le trait noir n° 43 et aux environs.

b Salle IV, partie gauche du panneau I : prélèvement sur le signe rouge n° 93.

c Salle IV, panneau XI : croix noire (n° 129) tracée par un bâton

charbonneux ayant laissé sur la paroi des stries et des particules de charbon. Le trait gravé de l'homme acéphale n° 128 se superpose à cette croix.

d Salle IV, panneau VIII : prélèvement sur le trait noir n° 125.

Localisation	Motif	Échantillon	Observations au microscope et espèce minérale supposée ou confirmée (*)	Spectres
salle II	premier trait noir	Pt1	nodules de calcite (*) nombreux cristaux rouges : « goethite désordonnée » (*) cristaux noirs : bixbyite (*), gris métallisés de structure différente de celle du carbone (Pt8) AWUN04 BHMN05
	paroi à proximité	Pt2, Pt3	nodules de calcite de 0,7 à 1,3 mm et nanocristaux de calcite (*) cristaux rouges/noirs 25 µm : hématite (*) cristaux oranges/rouges 12 µm : « goethite désordonnée » (*) AWHT13 AWPR14
	argile à proximité, par terre	Pt4	nombreuses phases minérales : calcite (*), hématite (*), rutile (*), quartz...	AWHT20 AWUN21
salle IV	charbon de bois	Pt5	calcite (*) cristaux rouges 11 µm : hématite (*) cristaux noirs très finement divisés ~ 7 µm : carbone (*) rares grains de rutile (*) rares grains de quartz (*) AUHT15 AUBL11 AURU19 AUQZ18
	traits rouges	Pt6	macrocristaux de calcite (*) translucide 0,3 mm et microcristaux de calcite 0,5-1 µm quelques rares cristaux rouges : hématite (*) et « goethite désordonnée » (*) rares grains de quartz (*) APHT14 APUN09 APQZ12
	paroi à proximité	Pt7	calcite (*) présence de cristaux rouges : « goethite désordonnée » (*) AQUN11
	croix noire sous figure humaine gravée	Pt8	beaucoup de calcite (*) cristaux rouges foncés : hématite (*) cristaux oranges 17 µm : « goethite désordonnée » (*) très peu de cristaux noirs : carbone (*) ATHT09 ATUN08 AWBL12
	paroi à proximité	Pt9	nanocristaux de calcite (*) quelques rares cristaux de ~17 µm : « goethite désordonnée » (*) AWPR19

Tabl. VII
Échantillons analysés par
Microscopie Raman

être effectués sur les autres rares ponctuations ou traits rouges de la grotte, dans la perspective d'une vérification de l'homogénéité du dispositif pariétal.

Analyses des pigments

D. C. S. et M. B.

Introduction

Depuis peu, la Microscopie Raman trouve des applications dans l'analyse physico-chimique non destructive de géomatériaux ou biomatériaux provenant d'objets archéologiques (Smith, Edwards 1998). Ainsi, un projet visant à déterminer la composition minéralogique de peintures

pariétales préhistoriques de différentes grottes du Quercy a récemment vu le jour (Bouchard 1998; Smith *et al.* 1999); une partie de cette étude concerne l'analyse des peintures de la grotte de Pergouset.

Bien que l'objet des futures études soit l'analyse sans prélèvement et *in situ* à l'aide de fibres optiques, le projet actuel a nécessité des microprélèvements invisibles à l'œil nu.

Les analyses prouvant la présence de carbone ou d'oxydes/hydroxydes de fer ou de manganèse dans les peintures pariétales préhistoriques sont somme toute assez courantes. Cependant, elles présentent en général le défaut majeur de ne

pas préciser l'espèce minérale exacte du pigment (c'est-à-dire sa structure cristalline et sa composition chimique), alors que la microscopie Raman fournit simultanément ces deux données essentielles. C'est pourquoi la présente étude s'est basée sur l'utilisation de la seule et unique méthode de la Microscopie Raman appliquée sur des échantillons n'ayant encore jamais fait l'objet d'analyses physico-chimiques.

Microscopie Raman

L'instrumentation

L'appareillage utilisé consiste en une microsonde Raman DILOR XY®. Après une calibration de l'appareil par le

diamant (bande à $1332 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$), les échantillons sont directement placés sous le faisceau du laser, sur la platine du microscope. Ainsi, la répartition des grains peut être convenablement examinée sous plusieurs grossissements afin de choisir les cristaux individuels à analyser. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes : un laser rouge He/Ne à 632.8 nm de longueur d'onde excitatrice ; une puissance de 30 mW à la source du laser (considérablement réduite par différents filtres) ; des objectifs de x 10, x 50 ou x 100 ; la largeur des fentes du spectromètre est fixée à 300 µm ; un détecteur CCD multicanaux ; des temps

d'analyse de 50 à 400 s et des accumulations de 2 à 7 fois. En ce qui concerne les pigments noirs, un laser vert à Ar⁺ avec une bande excitatrice à 514.5 nm a été utilisé avec des puissances réduites afin de ne pas endommager l'échantillon. La précision instrumentale est de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Certains spectres présentés sont issus de l'addition de spectres d'une même analyse, mais avec des polarisations du laser différentes, de façon à tenir compte des diverses orientations cristallographiques des minéraux. Enfin, les spectres présentés dans les fig. R, S, T, U ont été traités par une légère correction de la ligne de base et/ou par un faible lissage.

Les échantillons

Les différents motifs, ou échantillons de paroi, analysés à Pergouset sont reportés dans le tabl. VII.

Les pigments rouges

L'hématite

L'hématite « classique » ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a été observée dans l'échantillon Pt6 (trait rouge); celle-ci est identifiée grâce à ses huit bandes Raman caractéristiques: 225, 244, 293, 299 (épaulement), 410, 494, 610 et 661 cm^{-1} avec d'infimes variations dues aux limites expérimentales (Smith, Edwards 1998; Bell et al. 1997; Pinet et al. 1992). Le spectre de la fig. R présente une orientation convenable des cristaux permettant d'observer la totalité des bandes Raman de l'hématite sauf l'épaulement. L'hématite fut également détectée dans des échantillons de pigments noirs (Pt5, Pt8) et, occasionnellement, sur la paroi à proximité des peintures (échantillon Pt3). Signalons enfin que la plupart des grains associés sont constitués de calcite, caractérisée par les bandes

Raman à 156, 282, 714 et 1086 cm^{-1} . Occasionnellement le quartz (échantillon Pt6), caractérisé par sa principale bande Raman à 467 cm^{-1} a aussi été observé.

Ainsi cette méthode d'analyse a pu facilement mettre en évidence la présence d'hématite, pigment rouge qui deviendra un des plus courants dans les siècles qui ont suivi ces premières manifestations artistiques. De plus, les nombres d'onde des spectres révèlent qu'il s'agit d'une hématite « normale » bien cristallisée, sans indication de désordre cristallin, ce qui est compatible avec une origine géologique ou un chauffage anthropique mais poussé, afin d'éliminer le désordre cristallin dû à une transformation de phase.

Une phase curieuse

Une autre espèce minéralogique est quelquefois présente avec les grains d'hématite dans l'échantillon

Pt6. Cette phase est constituée de cristaux de couleur rouge orangé, dispersés et de très petite taille; ceci implique une quasi-impossibilité de détecter cette espèce par d'autres méthodes d'analyse.

Toutefois, on retrouve cette phase, plus sporadiquement, dans les microprélèvements provenant de la paroi de la grotte (Pt3, Pt7, Pt9), à proximité des peintures, ainsi que dans des peintures noires (Pt1, Pt8). Signalons enfin que, bien que minoritaire, cette phase est d'une signification certaine sur un plan aussi bien géologique qu'archéologique. En effet, il est fort probable qu'il s'agisse d'un phénomène d'hydratation/déshydratation des oxydes/hydroxydes de fer. Les spectres Raman de cette phase présentent des bandes à 92 (large), 245 (faible), 299 (large), 400 (très large), 485 (faible), 559 (très large) et $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ (faible et large) (fig. S). Les bandes à 92, 299 et 400 sont les plus significatives

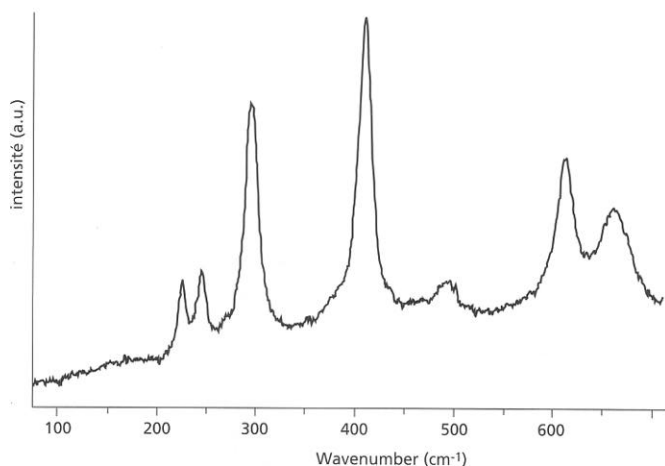


Fig. R
Spectre Raman d'une hématite (Pt6-APHT14LD).

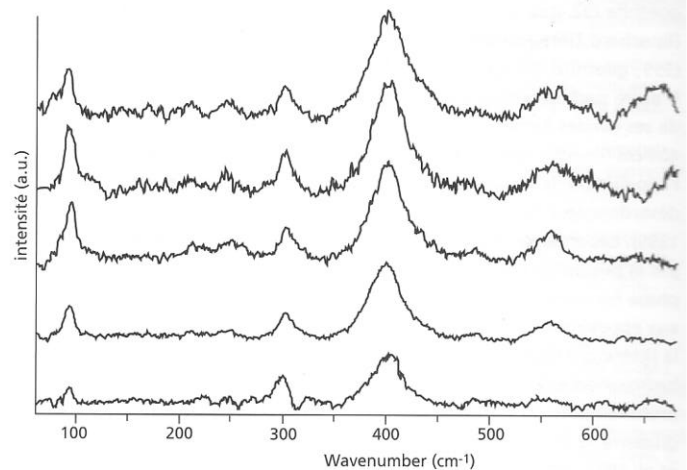


Fig. S
Différents spectres correspondant à la « goéthite désordonnée » à Pergouset (Pt9-AWPR19BU, Pt9-ATUN07BU, Pt1-AWUN04BU, Pt3-AWPR14BU, Pt7-AQUN11BU).

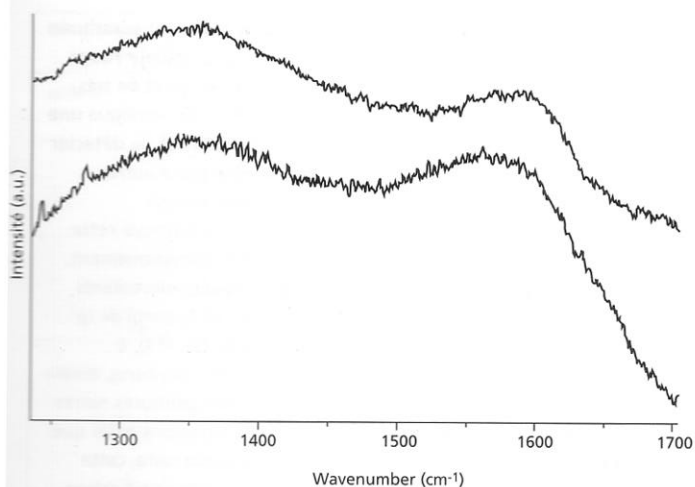


Fig. T
Spectres Raman du carbone à Pergouset : le motif noir (Pt8-AWBL12BU) [haut] ; et la pièce de charbon de bois découverte sur une pierre à proximité (Pt5-AUBL17BU) [bas].

et les plus représentatives de cette phase, alors que les bandes à 245, 485, 559 et 670 cm^{-1} sont plus ou moins reproductibles.

Bien que cette phase présente quelques rares bandes proches de l'hématite, ses principales bandes sont nettement identiques à celles de la goéthite (92, 299 cm^{-1}) (Bouchard 1998), ou proches (559 ; goéthite : 553 cm^{-1}). D'autre part, la relative largeur de ses bandes Raman (ex. : 400 cm^{-1}) nous conforte dans l'appellation de « goéthite désordonnée » (Smith *et al.* 1999). Cependant, ceci n'exclut pas la possibilité que cette phase corresponde également aux appellations données dans la littérature telles que : hydroxyhématite, protohématite ou ferrihydrite (Kustova *et al.* 1992 ; De Faria *et al.* 1997 ; Waychunas 1991 ; Kryukova *et al.* 1991).

En conséquence, la « goéthite désordonnée » présente deux propriétés importantes : elle est, d'une part, homogène à

travers les différents échantillons analysés) dans son spectre et donc dans sa structure et, d'autre part, elle existe dans la plupart des échantillons de Pergouset (tabl. VII). On peut donc supposer que cette phase est plutôt d'origine géologique qu'anthropique.

Les pigments noirs

Le carbone

Les échantillons Pt8 (croix noire) et Pt5 (morceau de charbon de bois à proximité) de Pergouset sont tous deux très noirs sans aucun reflet métallique (observation au microscope, x1000) ; ceci favorise l'hypothèse d'une composition organique (charbon de bois), mais d'autres composants sont également possibles. L'analyse par Microscopie Raman révèle un spectre à deux larges massifs correspondant aux positions caractéristiques des liaisons sp^2 (~ 1580 cm^{-1}) et sp^3 (~1330 cm^{-1}) du carbone (fig. T) (Smith, Edwards 1998 ;

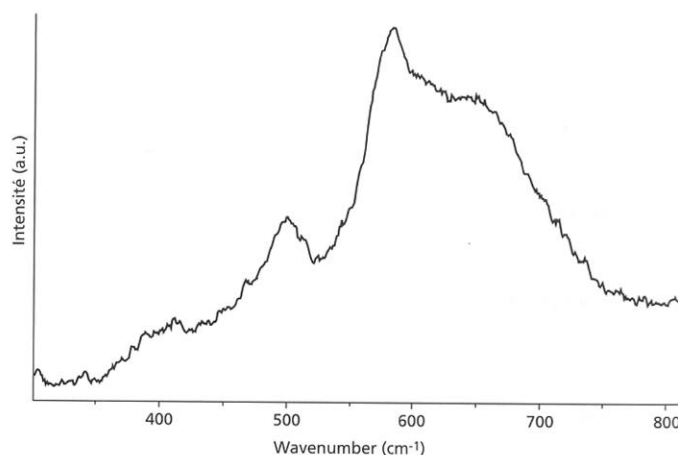


Fig. U
Spectre Raman d'un pigment noir correspondant aux oxyde/hydroxyde de Mn à Pergouset (Pt1-BHMN05LE).

Bell *et al.* 1997 ; Smith, Barbet 1999 ; MacMillan, Hofmeister 1988). L'absence de la bande à ~ 961 cm^{-1} , typique du groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$ et présente dans l'apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$, appuie l'idée qu'on se trouve en présence de bois végétal et non en présence d'os brûlés. D'autre part, l'analyse de la paroi (Pt9) à proximité du motif Pt8 ne révèle aucune trace de carbone.

L'échantillon Pt5 présente, outre une prépondérance de carbone, des traces de quartz (SiO_2), caractérisées par les bandes à 128 et 467 cm^{-1} et de rutile (TiO_2), avec les bandes à 144, 239, 446 et 613 ± 3 cm^{-1} (Smith, Edwards 1998 ; Pinet *et al.* 1992). Ces espèces correspondraient à des contaminations par la boue et proviennent fort probablement du sol de la grotte ; on les retrouve également dans un échantillon de boue prélevé sur le sol, à proximité (Pt4). Le fait que l'hématite existe aussi dans ces pigments noirs à carbone (voir *supra*) est une donnée importante.

Un oxyde de manganèse

Contrairement aux échantillons Pt5 et Pt8, Pt1 présente une coloration gris métallisé. Ne présentant pas de spectre du carbone, il est fort possible que l'échantillon Pt1 soit constitué de manganèse, comme cela est le cas dans une grande partie des peintures noires préhistoriques. Cependant, de nombreuses données spécifiques aux oxydes/hydroxydes de manganèses viennent complexifier le problème. – La couleur très foncée de ces pigments augmente l'absorption de la lumière ; la taille des grains, fort petite, réduit quant à elle considérablement la conductivité thermique ; ainsi ces deux phénomènes réunis peuvent aller jusqu'à provoquer une photodégradation de ces pigments.

– Les nombreuses valences du manganèse multiplient les possibilités d'existence d'espèces minérales, dont

certaines possèdent plusieurs formes polymorphes (ex : MnO_2).

– Les structures des oxydes/hydroxydes de Mn présentent souvent des « tunnels » favorables à l'occupation par des ions tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Pb^{2+} , créant ainsi des espèces minérales supplémentaires (birnessite, romanéchite, todorokite...) susceptibles de se trouver dans les pigments analysés.

L'utilisation du laser vert, combinée à une immersion de l'échantillon dans une microquantité d'eau nous a permis d'obtenir des résultats significatifs (cette astuce [Bernard *et al.* 1993] a le mérite de réduire le chauffage de l'échantillon par le laser, sans modification chimique du pigment et sans gêner l'acquisition ou l'interprétation du spectre Raman).

La fig. U présente le spectre d'un pigment du microprélèvement Pt1. Bien que de nombreuses espèces d'oxydes/hydroxydes de manganèse présentent des bandes Raman dans la gamme des 350-650 cm^{-1} (Bernard *et al.* 1993), il semble que les bandes de la bixbyite (Mn_2O_3) (509 [large], 581 [forte], 650 cm^{-1} [épaulement]) soient les plus proches de celles de l'échantillon analysé (498 [large], 580 [forte] et 650 cm^{-1} [épaulement]). Quoi qu'il en soit, il est probable que le pigment de la fig. U soit constitué de Mn^{3+} -oxyde, où la bixbyite serait le constituant majeur et où des impuretés telles que Mn^{2+} ou Mn^{4+} seraient présentes (Smith *et al.* 1999).

Signalons également qu'il est fort possible que la bixbyite ne soit pas nécessairement la phase minérale originelle utilisée par l'Homme préhistorique car elle est assez

rare à l'état naturel. Il est possible que l'Homme préhistorique ait, intentionnellement ou non, créé la bixbyite par chauffage ou déshydratation d'espèces telles que la groutite ou la manganite ($MnOOH$ toutes les deux), dans les mêmes intentions que celles recherchées lors du chauffage de la goéthite (Kustova *et al.* 1992), c'est-à-dire un changement de la couleur des pigments.

Conclusions

Cette étude des pigments préhistoriques par Microscopie Raman est la première dans ce domaine (Bouchard 1998; Smith *et al.* 1999). La prochaine étape sera donc d'effectuer des analyses *in situ*, à l'aide de fibres optiques reliées à une nouvelle génération de spectromètres Raman portables (Smith *et al.* 2000). Il est toutefois nécessaire d'effectuer certaines opérations préalables, telles que l'acquisition de spectres de référence de produits susceptibles d'être présents dans les peintures préhistoriques, ou telles que la standardisation des différentes appellations utilisées par les grandes disciplines concernées : art, archéologie, ethnologie et minéralogie, géologie, physique, chimie. Ceci éviterait par exemple l'appellation abusive « d'ocre rouge » pour des peintures à base uniquement d'hématite et, inversement, l'appellation « d'hématite » attribuée à un pigment à base de fer qui n'a fait l'objet d'aucune analyse structurale, ni d'aucune distinction entre les valences (Fe^{2+} , Fe^{3+}).

Outre ces différents problèmes de terminologie, ces premières analyses non destructives par Microscopie Raman de peintures préhistoriques

prouvent que cette méthode permet de distinguer fiablement des pigments tels que l'hématite de la « goéthite désordonnée », ou le carbone des oxydes/hydroxydes de manganèse (ainsi la caractérisation du carbone par Microscopie Raman peut contribuer à choisir efficacement les échantillons susceptibles d'être datés par ^{14}C). Aussi est-il facile d'identifier des substrats tels que la calcite, ou des minéraux à l'état de traces tels que le quartz ou le rutile.

La Microscopie Raman a non seulement permis d'identifier les différentes phases minéralogiques en présence, mais aussi d'obtenir des informations utiles sur la répartition de ces phases. Ainsi, alors que nous avons observé la « goéthite désordonnée » dans la quasi-totalité des échantillons, nous n'avons trouvé l'hématite que dans les traits rouges et dans les échantillons de charbon ; elle est jusqu'à présent absente dans les échantillons de bixbyite. Seul le nombre limité d'échantillons empêche d'acquiescer des conclusions statistiquement plus solides sur l'origine géologique ou anthropique de telle ou telle phase.

Bibliographie

Bell *et al.* 1997 : BELL (I.), CLARK (R. J. H.), GIBBS (P. J.). — Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~ 1850 AD). *Spectrochimica Acta*, part A 53, 1997, p. 2159-2179.

Bernard *et al.* 1993 : BERNARD (M.-C.), HUGOT-LE-GOFF (A.), VU THI (B.), CORDOBA DE TORRESI (S.). — Electrochromic Reactions in Manganese Oxides. *Journ. Electrochemical Soc.* 140/11, 1993, p. 3065-3070.

Bouchard 1998 : BOUCHARD (M.). — *Étude de grottes ornées du Paléolithique supérieur par Microscopie Raman* : DEA. Paris : Museum national d'histoire naturelle, 1998.

De Faria *et al.* 1997 : DE FARIA (D. L. A.), VENÂNCIO SILVA (S.), DE OLIVEIRA (M. T.). — Raman Microspectroscopy of some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *Jour. Raman Spectr.* 28, 1997, p. 873.

Guineau *et al.* à paraître : GUINEAU (B.), LORBLANCHET (M.), GRATUZE (B.), DULIN (L.), ROGER (P.), AKRICH (R.), MULLER (F.). — Analyse comparée de peintures noires d'époque préhistorique et de pigments noirs d'origines diverses pris comme étalons pour les mesures. Oxford : *Archeometry*; Paris : *Paleo*, à paraître.

Kryukova *et al.* 1991 : KRYUKOVA (G. N.), TSYBULYA (S. V.), SOLOVYVEVA (L. P.), SADYKOV (V. A.), LITVAK (G. S.), ANDRIANOVA (M. P.). — Effect of heat increment on mineral structure evolution of haematite derived from synthetic goethite. *Material Sciences and Engineering*, A149, 1991, p. 121.

Kustova *et al.* 1992 : KUSTOVA (G. N.), BURGINA (E. B.), SADYKOV (V. A.), PORYVAEV (S. G.). — Vibrational Spectroscopic Investigation of the Goethite Thermal Decomposition Products. *Phys. Chem. Minerals* 18, 1992, p. 379.

Lorblanchet *et al.* 1990 : LORBLANCHET (M.), LABEAU (M.), VERNET (J.-L.), FITTE (P.), VALLADAS (H.), CACHIER (H.), ARNOLD (M.). — Palaeolithic pigments in the Quercy, France. *Rock Art Research*, 1990, 7, 1, p. 4-20.

MacMillan, Hofmeister 1988 : MACMILLAN (P. F.), HOFMEISTER (A. M.). — Infrared and Raman Spectroscopy. In : *Spectroscopy Methods in Mineralogy and Geology. Reviews in Mineralogy*, 18. Washington : Mineralogical Society of America, 1988, p. 99-159.

Pinet et al. 1992 : PINET (M.), SMITH (D. C.), LASNIER (B.). — Utilité de la microsonde Raman pour l'identification non-destructive des gemmes, avec une sélection représentative de leurs spectres Raman. In : *La Microsonde Raman en Gemmologie*, Chap. II. *Revue de Gemmologie*, 1992, p. 11-61. (N° spécial h.s.).

Smith et al. 1999 : SMITH (D. C.), BOUCHARD (M.), LORBLANCHET (M.). — An Initial Raman Microscopic Investigation of Prehistoric Rock Art in Caves of the Quercy District, S.W. France. *Jour. Raman Spectrosc.* 30, 1999, p. 347-354.

Smith et al. 2000 : SMITH (D. C.), EDWARDS (H. G. M.), BOUCHARD (M.), BRODY (R. H.), RULL-PEREZ (F.), WITHNALL (R.), COUPRY (C.). — MRM (Mobile Raman Microscopy): a powerful *in situ* non-destructive polyvalent archaeometric tool for microspectrometrical analysis of cultural heritage in the next millennium (ARCHAEORAMAN): geomaterials, biomaterials and pigments. In : *Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin: Proceedings, CNR/CNRS, 2nd International Congress, 7 July 1999, University of Paris-X (Nanterre)*. Amsterdam: Elsevier, 2000 (sous presse).

Smith, Barbet 1999 : SMITH (D. C.), BARBET (A.). — A Preliminary Raman Microscopic Exploration of Pigments in Wall Paintings in the Roman Tomb Discovered at Kertch, Ukraine, in 1891. *Jour. Raman Spectrosc.* 30, 1999, p. 319-324.

Smith, Edwards 1998 : SMITH (D. C.), EDWARDS (H. G. M.). — A Wavenumber-searchable tabular indexed catalogue for ARCHAEORAMAN: Raman spectra of geomaterials and biomaterials of interest in archaeology (sensu lato). In : HEYNS (A.M.). — *ICORS Capetown '98*. Chichester: John Wiley, 1998, p. 510.

Waychunas 1991 : WAYCHUNAS (G. A.). — Crystal-Chemistry of Oxydes and Oxyhydroxides. In : *Oxide minerals. Reviews in Mineralogy*, 25. Washington: Mineralogical Society of America, 1991.

Discussion des résultats

M. Lorblanchet

L'apport des analyses de D.C. Smith et M. Bouchard et de la méthode MR qu'ils emploient n'est pas seulement important pour la connaissance des pigments de Pergouset. Ce travail pose également quelques questions générales qui devraient dynamiser l'ensemble de la recherche sur les pigments pariétaux paléolithiques. La méthode a permis une identification des échantillons que nous avons prélevés qui paraît plus précise et plus complète que l'analyse élémentaire traditionnelle. Parmi les divers résultats obtenus, il est clair que la calcite, la goethite désordonnée, le rutile et le quartz présents à la fois dans la paroi, le sol et les peintures appartiennent au contexte géologique. Rappelons que la grotte comporte un remplissage limoneux, qu'elle est régulièrement inondée et qu'elle le fut avant même la réalisation des œuvres pariétales. La répartition, la dispersion topographique de tous ces éléments n'a donc rien d'étonnant. Par contre l'hématite, le charbon et un oxyde de manganèse sont des pigments traditionnels signant, bien entendu, des interventions humaines. L'étude de la technique employée pour tracer les signes en arceau du panneau I de la salle IV (fig. nos 92 à 97) nous avait montré qu'un bloc qui devait être compact et dur et devait comporter une pointe mousse avait été utilisé pour produire des cannelures gravées à fond rouge, selon une technique tout à fait inhabituelle dans l'art paléolithique. Les analyses révèlent qu'il s'agissait d'un bloc (ou d'un crayon) façonné dans des cristallisations

d'hématite et de calcite. En outre, les auteurs mentionnent la présence de petites quantités d'hématite à divers endroits dans la paroi ou le sol ainsi que dans le charbon de bois. À notre avis, une telle dispersion montre simplement que, comme la goethite, l'hématite appartient sans doute au contexte géologique local, sa présence dans le charbon pouvant être due aux prélèvements qui emportent involontairement d'infimes particules de la roche-support ou du limon environnant. Il reste à déterminer l'origine exacte de l'hématite ayant permis la fabrication d'un crayon rouge à pointe dure. L'hypothèse d'une fabrication par chauffage anthropique de la goethite, émise par les auteurs, ne fait que déplacer le problème de l'origine de la matière première. Elle nous paraît surtout incompatible avec la consistance nécessaire de l'outil colorant pour obtenir les cannelures à fond rouge. Le chauffage ne durcit pas mais transforme le pigment en poudre. Dans la recherche de l'origine du colorant, il faudrait donc envisager plutôt un concrétionnement rouge naturel de calcite et de cristaux d'hématite que nous n'avons pas remarqué dans les galeries de Pergouset. Quant à l'oxyde de manganèse décelé dans le trait noir Pt1 de la salle II (n° 43), sa détermination semble éloigner toute possibilité de datation directe; nous avons espéré que ce trait épais où le pigment abonde contiendrait une matière organique ouvrant la voie à une datation. Cependant D. C. Smith et M. Bouchard envisagent un chauffage du manganèse pour l'obtention de cette bixbyite qui est « assez rare à l'état naturel ». Dans ce cas le chauffage aurait même entraîné une « modification de

la couleur ». La même hypothèse concernant d'autres sites et d'autres pigments pariétaux manganiques est développée dans une importante étude de B. Guineau qui est en cours de publication (B. Guineau et al. à paraître). À notre avis, cette importante et nouvelle idée de la cuisson des colorants noirs demande à être étayée par l'expérimentation et par une recherche et des analyses systématiques des oxydes de manganèse naturels. Il convient en effet de vérifier ici que la bixbyite n'existe pas à l'état naturel, qu'elle est bien un produit artificiel. Par ailleurs, si le chauffage se confirmait à l'avenir, ne pourrait-on pas envisager de nouvelles possibilités de datation directe par thermoluminescence du pigment contenant des grains de quartz, surtout par la technique OSL (technique du « single grain », qui est malgré tout délicate) ? Nous regrettons que l'identification du charbon de bois (et « non de charbon d'os ») des échantillons Pt5 et Pt8 (salle IV) n'ait pas abouti à la mise en évidence des structures du bois (canaux) : sur les noirs de Cougnac, l'image de ces structures, obtenue au MEB, et leur étude par le paléobotaniste J.-L. Vernet avaient permis l'identification de l'essence végétale utilisée dans la fabrication du charbon (Lorblanchet et al. 1990). Il aurait été intéressant de comparer le charbon de bois daté d'environ 32 850 ans (échantillon Pt5) et la croix noire Pt8 sous-jacente à une gravure d'homme acéphale. La réduction de l'échantillon Pt8 et le manque d'abondance du carbone qu'il contient empêchent en effet, malheureusement, une datation directe de ce motif.