



Programme  
ANR  
MADAPCA

## Chapitre 1 : ANALYSER

### 1b - Analyses non invasives

# Analyse non destructive des pigments préhistoriques : de la grotte au laboratoire

Lucile BECK<sup>(1, 2)</sup>, Matthieu LEBON<sup>(1, 3)</sup>, Sophia LAHLIL<sup>(1, 3)</sup>,  
Sylvain GRÉGOIRE<sup>(1)</sup>, Giliane P. ODIN<sup>(1)</sup>, Hélène ROUSSELIÈRE<sup>(1)</sup>,  
Jacques CASTAING<sup>(1)</sup>, Adrian DURAN<sup>(1)</sup>, Colette VIGNAUD<sup>(1)</sup>, Ina REICHE<sup>(1)</sup>,  
Elsa LAMBERT<sup>(1)</sup>, Hélène SALOMON<sup>(4, 5)</sup>, Dominique GENTY<sup>(6)</sup>,  
Laurent CHIOTTI<sup>(3)</sup>, Roland NESPOULET<sup>(3)</sup>, Frédéric PLASSARD<sup>(7)</sup>,  
Michel MENU<sup>(1)</sup>

**Résumé** : Les développements récents des méthodes d'analyse non destructives portables ou de laboratoire offrent de nouvelles possibilités pour l'étude de l'art préhistorique. Elles permettent maintenant de travailler sur les objets entiers, sans préparation ni prise de microéchantillon. Elles permettent aussi de réaliser des analyses dans les grottes et abris, directement sur les peintures et les dessins. Ces techniques donnent accès à un plus grand nombre de sites et d'objets d'intérêt puisqu'elles n'entraînent aucune destruction. Nous présentons dans cet article les développements analytiques les plus récents.

Des investigations *in situ* ont été entreprises sur deux sites en Dordogne. Les études par fluorescence et diffraction X, spectrométrie Raman et réflectographie infrarouge dans les grottes de Villars et de Rouffignac ont permis de caractériser les pigments des dessins afin de mieux comprendre la réalisation des ensembles de figures et d'appréhender la gestion des matières premières. Certaines de ces techniques ont aussi offert la possibilité de dépister des éléments d'intérêt pour des applications spécifiques, comme par exemple la détection du carbone organique pour datation par radiocarbone. Au laboratoire, ce sont principalement la microdiffraction et l'émission X induite par particules chargées (PIXE) qui ont été employées pour l'étude des objets préhistoriques. Des études sur des objets colorés et blocs de pigments de deux sites ont été menées : la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure (Yonne) et l'abri Pataud (Dordogne). Grâce à l'amélioration des limites de détection des éléments chimiques, il a été possible de différencier plusieurs sources pour la provenance des pigments ou encore de mettre en évidence des relations de composition chimique entre pigments bruts et objets décorés.

**Mots-clés** : Fluorescence X, diffraction X, spectrométrie Raman, PIXE, pigments préhistoriques, grotte de Villars, grotte de Rouffignac, grotte du Renne à Arcy-sur-Cure.

(1) C2RMF, UMR 171 CNRS, Centre de recherche et de restauration des musées de France, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14, quai François Mitterrand, FR-75001 Paris - lucile.beck@cea.fr

(2) CEA, DEN, Service de recherches de métallurgie physique, Laboratoire Jannus, FR-91191 Gif-sur-Yvette

(3) Muséum National d'Histoire Naturelle, département de Préhistoire, UMR 7194, 1 rue René Panhard, FR-75013 Paris

(4) Centre européen d'archéométrie, Institut de Physique nucléaire, atomique et spectrométrie (IPNAS), Université de Liège, Sart Tilman- Bât. 15, B-4000 Liège

(5) Univ. Bordeaux, UMR 5199, PACEA, Avenue des Facultés, FR-33405 Talence cedex

(6) LSCE, UMR CEA/CNRS 8212, L'Orme des Merisiers, CEA Saclay, FR-91191 Gif-sur-Yvette cedex

(7) SARL Grotte de Rouffignac, FR-24580 Rouffignac-Saint-Cernin

**Abstract: Non-destructive analysis of prehistoric pigments, from the cave to the laboratory.** The recent advances in non-destructive analytical methods with portable systems or in laboratory offer new possibilities to study Prehistoric art. First of all, it is possible now to work on whole objects, without preparation or micro-sampling. These non-destructive techniques also allow to carry out *in situ* analyses in caves and shelters on paintings and drawings directly. Consequently, they give access to a large number of sites and objects of interest. We present in this article the most recent analytical developments. *In situ* investigations were undertaken on two Prehistoric sites in Dordogne. In the caves of Villars and Rouffignac, we have characterized pigments by X-Ray fluorescence and diffraction, Raman spectrometry and infrared reflectography. These studies have contributed to a better understanding of the drawing panel organization and to the management of raw materials used as pigments. Some of these techniques have also offered the possibility of detecting elements of interest for specific applications as, for example, the detection of organic carbon for radiocarbon dating purpose. In the laboratory, micro-diffraction and Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE) were mainly used for prehistoric objects. Studies on decorated objects and blocks of raw pigments from the Grotte du Renne in Arcy-sur-Cure (Yonne) and the Pataud Shelter in Les Eyzies (Dordogne) were investigated. Thanks to the improvement of the limits of detection of the chemical elements, it was possible to differentiate various sources for the pigment origin or to highlight chemical composition relationship between raw pigments and decorated objects.

**Key-words:** X-Ray fluorescence (XRF), X-Ray diffraction (XRD), Raman spectrometry, PIXE, Prehistoric pigments, Villars cave, Rouffignac cave, Arcy-sur-Cure cave.

## Introduction

Les premières analyses chimiques des pigments ont commencé au début du XX<sup>e</sup> siècle, dès la découverte de l'art préhistorique (Moissan 1902). Dans les années 1990, des études physico-chimiques ont été entreprises, livrant des résultats significatifs sur la chaîne opératoire suivie par les artistes du Paléolithique. On peut citer les travaux portant sur les grottes ariégeoises, montrant diverses préparations de pigment et de charge (Clottes *et al.* 1990 ; Menu *et al.* 1993), ou encore ceux consacrés à Lascaux où des analyses comparatives entre blocs de colorants et représentations pariétales sont présentées (Chalmin *et al.* 2004a ; Menu *et al.* 2006 ; Vignaud *et al.* 2006). Par ailleurs, l'idée de « pots de peinture » pour l'élaboration des mains de la grotte de Gargas a été avancée (Menu *et al.* 1992). La plupart de ces résultats ont été obtenus sur de petits échantillons prélevés sur des peintures ou sur des blocs de pigment facettés. Même si les prélèvements sont de taille micrométrique, cette mise en œuvre limite le nombre d'échantillons potentiels et s'avère impossible en cas d'objet unique ou particulièrement précieux. De plus, les sources géologiques des pigments employés dans les cavités ont peu été identifiées, de telle sorte que la toute première étape de la chaîne opératoire, à savoir l'acquisition du pigment, est encore peu connue.

Les développements récents des méthodes d'analyse non destructives de laboratoire ou utilisant des appareils portables ont donné l'occasion d'entreprendre de nouvelles approches pour l'étude de l'art préhistorique, en travaillant directement sur les objets ou en analysant *in situ* des peintures ou des dessins (Sanoit *et al.* 2005 ; Guineau *et al.* 2001). Dans le cadre de l'ANR Madapca, deux directions de recherche sur des moyens d'analyse non destructifs des pigments ont été menées : d'une part la mise en œuvre des analyses *in situ* en grotte et d'autre part les développements effectués au laboratoire, au Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF).

### - Analyses *in situ* :

Ces dernières années, des avancées importantes ont été réalisées dans la mise au point de systèmes portables. Ils utilisent différentes sources de rayonnements non destructifs (rayons X, infrarouges, laser de lumière visible). Grâce à ces systèmes d'analyse, il est maintenant possible d'étudier un très grand nombre de peintures et de dessins dans des abris ou des grottes. Les appareils développés ou utilisés par le C2RMF pour les musées (fluorescence et diffraction X, spectrométrie Raman et réflectographie IR), ainsi qu'un dispositif commercial de fluorescence X, ont été testés avec succès dans les grottes de Villars et de Rouffignac. Ils ont été utilisés à plusieurs fins :

- caractérisation des pigments pour aider à la compréhension de la réalisation d'ensembles de figures et dessins et à l'appréhension de la gestion des matières premières dans la grotte de Rouffignac ;

- dépistage d'éléments d'intérêt pour des applications spécifiques, comme par exemple la détection du carbone pour datation par carbone 14 (voir Genty *et al.* 2014, ce volume).

### - Analyses au laboratoire :

Les rayons X sont utilisés depuis près d'un siècle pour l'étude des œuvres d'art en raison de leur innocuité à l'échelle macroscopique (Beck 2011). Il existe différents moyens de les mettre en pratique, qui conduisent à l'obtention d'informations complémentaires. C'est le cas des deux méthodes utilisées au C2RMF pour la caractérisation de pigments préhistoriques prélevés ou présents sur des objets qui peuvent être déplacés :

- la diffraction des rayons X (XRD pour *X-Ray diffraction*) donne accès à la structure cristalline du (ou des) minéral (minéraux) formant le pigment. L'appareil de microdiffraction (micro-XRD) récemment développé au C2RMF permet la caractérisation des pigments sur objet entier, évitant ainsi les prélèvements et la préparation d'échantillons ;

- l'émission de rayons X, quant à elle, permet de connaître la composition élémentaire du pigment, c'est-à-dire la nature et la quantité des éléments chimiques présents. Elle peut être induite par divers types de rayonnements ; dans le cas des faisceaux d'ions, il s'agit alors de la technique PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*). Dans le cadre de l'ANR Madapca, cette technique a été adaptée aux objets préhistoriques avec d'une part, le développement de l'imagerie chimique (Pichon *et al.* 2010) et d'autre part, l'amélioration des limites de détection des éléments qui peuvent constituer des marqueurs de l'origine des pigments (Beck *et al.* 2011, 2012a).

Des études menées sur des objets colorés et blocs de pigment provenant de deux sites sont présentées dans cet article : la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure, datée du Châtelperronien (environ 34 000 BP), et l'abri Pataud, daté du Gravettien final (22 000 BP).

## 1 - Études de parois ornées par analyses *in situ*

Dans le cadre de l'ANR Madapca, une première campagne de mesure *in situ* dans la grotte de Villars (Dordogne) a été menée à l'aide d'un appareil de fluorescence X du commerce, petit et très maniable. Il a permis de déterminer les constituants principaux des pigments et ainsi de sélectionner les prélèvements contenant du carbone en vue d'une datation radiocarbone (Genty *et al.* 2014, ce volume). Cependant, cet appareil simple ne permet pas d'effectuer des analyses quantitatives ni d'obtenir des informations sur les phases minérales. Il a donc été décidé dans un second temps de mettre en œuvre dans la grotte de Rouffignac (Dordogne) plusieurs instruments déjà utilisés pour l'analyse d'œuvres d'art exposées dans des musées : un appareil développé au C2RMF (Gianoncelli *et al.* 2008) combinant la fluorescence des rayons X (XRF) et la diffraction des rayons X (XRD) (Beck *et al.* 2012b), un microspectromètre Raman (Horiba, Jobin-Yvon) (Lahlil *et al.* 2012) ainsi qu'un système de réflectographie infrarouge. Dans le cadre de cette étude, le potentiel de ces instruments pour l'analyse des pigments préhistoriques a été testé dans un environnement karstique (95 % d'humidité, 13 °C). La grotte de Rouffignac a été choisie notamment pour l'intérêt de ses représentations préhistoriques, son accessibilité et par l'existence d'une étude préalable du pigment de certaines figures par XRF (Sanoit *et al.* 2005). Deux sites ont été sélectionnés pour cette étude : la galerie Henri-Breuil (frise des Dix Mammouths et frise des Trois Rhinocéros) et le Grand Plafond. Des analyses en microspectrométrie Raman ont également été réalisées sur les mammouths dits « affrontés », situés dans un petit diverticule à proximité de la galerie Henri-Breuil.

### 1.1 - Analyse élémentaire et structurale des pigments par DRX + XRF portable

Par l'association des deux techniques, il est possible d'accéder simultanément à la composition chimique par la fluorescence des rayons X et à l'identification des phases

minéralogiques grâce à la diffraction de rayons X. L'appareil comprend une source (30 W, 40 keV et 700  $\mu$ A) de IFG (iMOX microfoyer) constituée d'un tube avec une anode en cuivre (raie K- $\alpha$  du cuivre à E = 8,05 keV) isolé à l'aide d'une fenêtre en béryllium de 0,01 mm et équipée de deux filtres (nickel ou aluminium), des optiques polycapillaires qui permettent d'obtenir un faisceau parallèle, un support d'*imaging plate* enregistrant les diffractogrammes, un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) de 7 mm<sup>2</sup> collectant les rayons X de fluorescence et situé perpendiculairement à la paroi, et un scanner (DenOptix GENDEX) utilisé pour numériser les *imaging plates*.

L'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur la paroi est d'environ 10°, ce qui permet une analyse en réflexion de la couche picturale. L'impact du faisceau de rayons X a une taille d'environ 3 mm de diamètre. Les rayons diffractés sont émis dans un cône 2 $\theta$  enregistré sur l'*imaging plate* d'où l'on extrait le diffractogramme. L'acquisition d'un spectre de fluorescence X est d'une durée de 5 min, effectuée simultanément avec l'impression des anneaux de diffraction sur l'*imaging plate* pendant 20 à 30 min.

Cet appareillage a été utilisé pour la première fois *in situ* dans une grotte ornée pour identifier la nature des pigments et ainsi aider à la compréhension de la réalisation des représentations (fig. 1). Au total, quinze figures de la grotte de Rouffignac ont été étudiées : les dix mammouths de la galerie Henri-Breuil (numérotés de 190 à 199) formant un groupe *a priori* homogène qu'il a semblé pertinent de comparer aux rhinocéros de la même galerie (deux analysés, numérotés 183 et 185), ainsi qu'aux dessins du Grand Plafond (quatre figures ont pu être analysées : bison 100, bouquetin 102, mammouth 66, mammouth 107). Compte tenu de la difficulté d'accès de certaines représentations, il n'a pas toujours été possible d'atteindre des figures qui offraient pourtant un intérêt certain.

Les résultats de fluorescence X sont en accord avec ceux obtenus par Sanoit *et al.* (2005), confirmant ainsi les éléments manganèse, fer et baryum comme étant les principaux constituants des pigments. D'autres éléments ont pu cependant être associés au pigment, notamment le potassium (K), le titane (Ti), le chrome (Cr), le fer (Fe), le zinc (Zn) et le silicium (Si). L'augmentation du corpus a permis de mettre en évidence des variations significatives de compositions en fonction de la zone ornée : la frise des Dix Mammouths forme un ensemble relativement homogène, distinct des deux rhinocéros de la même galerie et des dessins du Grand Plafond. On notera, sur le Grand Plafond, le bouquetin 102, qui se démarque des autres figures analysées par une teneur en baryum élevée.

La diffraction a permis d'identifier la présence de trois oxydes de manganèse différents : la pyrolusite (dioxyde de manganèse), la romanéchite et la hollandite, ces deux derniers composés étant des oxydes mixtes de manganèse et de baryum. Là encore, nous avons pu observer la variation de la nature de ces composés en fonction de l'emplacement des figures : les mammouths de la frise de la galerie Henri-Breuil sont tous constitués d'un mélange de

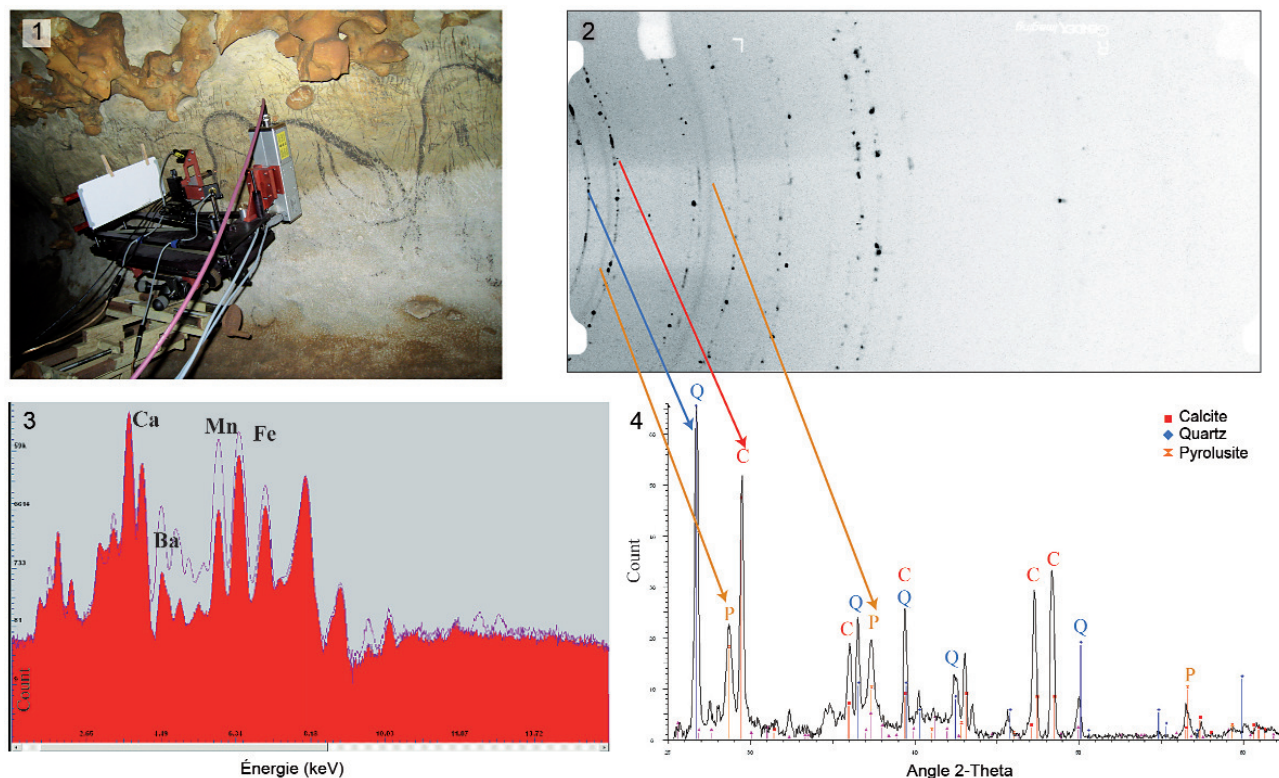


Figure 1 - 1 : Appareil de fluorescence et diffraction des rayons X au cours d'une mesure sur un mammouth de la frise de la grotte de Rouffignac ; 2 : Les anneaux de diffraction recueillis sur l'imaging plate sont transformés en un diffractogramme (4) permettant l'identification des phases cristallines ; 3 : Les spectres de fluorescence X (en violet, le pigment ; en rouge, la paroi) indiquent les éléments chimiques détectés.

Figure 1 - 1 : Fluorescence and X-ray diffraction device during a measurement on a mammoth from Rouffignac cave ; 2 : the diffractions circles of the imaging plate are transformed into a diffractogram (4) permitting identification of the cristaline phases; 3 : The X-ray fluorescence spectra (in purple, the pigment, in red, the wall) shows the chemical elements detected.

pyrolusite et de romanéchine, mélange très probablement naturel, tandis que les figures du Grand Plafond sont formées à partir de composés plus purs mais variés : pyrolusite seule (bison 100), romanéchine seule (bouquetin 102) et hollandite ou pyrolusite (mammouth 66). De plus, les résultats montrent la présence systématique de grains de quartz dans le pigment.

En résumé, les résultats obtenus dans cette étude, couplés à ceux obtenus par Sanoit *et al.* (*ibid.*), montrent que :

- certaines zones de la grotte offrent un ensemble de composition chimique relativement homogène, en cohérence avec la composition stylistique ; c'est le cas de la frise des Dix Mammouths ;
- les figures du Grand Plafond sont en revanche de compositions chimiques plus variables, mais différentes de celle de la frise des Dix Mammouths ;
- la frise des Trois Rhinocéros de la galerie Henri-Breuil est plus proche en composition des dessins du Grand Plafond (mammouth 66, mammouth 107, bison 100 et mammouth 121) que de la frise des Dix Mammouths pourtant située dans la même galerie ;
- enfin, le bouquetin 102 présente une composition singulière qu'il sera intéressant de comparer à toutes les

figurations de bouquetins qui se trouvent exclusivement sur le Grand Plafond (Plassard à paraître).

Cette campagne a démontré la possibilité d'effectuer des mesures de diffraction des rayons X en environnement difficile (accès aux parois, température, humidité) et a permis de réaliser les premiers diffractogrammes *in situ* directement sur des représentations préhistoriques (Beck *et al.* 2012b).

## 1.2 - Analyse structurale par micro-Raman portable

Les analyses micro-Raman ont été réalisées en utilisant un instrument commercial HE532 de Horiba Scientific (Jobin Yvon), équipé d'une source laser Nd:YAG à 532 nm (puissance maximum 100 mW) et d'un détecteur CCD (1024 x 256 pixels). Des fibres optiques relient ces deux modules à la tête d'analyse munie d'un objectif 50x Nikon à longue distance de travail (15 mm, taille du spot 5 x 5 µm), permettant ainsi de se placer au plus près de la paroi sans la toucher (fig. 2.1). Afin d'éviter toute altération des pigments, les spectres ont été enregistrés à faible puissance laser (10 mW) avec des temps d'acquisition de 20-40 s et en

moyennant 4-20 accumulations. Au total, douze figures ont pu être étudiées (Lahlil *et al.* 2012).

En ce qui concerne le Grand Plafond, trois figures ont été analysées : les mammouths 66 et 107, ainsi que le bouquetin 102. Pour l'ensemble de ces figures, aucun signal clairement attribuable à un oxyde de manganèse n'a pu être observé, ce qui est dû à la faible cristallinité des pigments et à la forte fluorescence du laser. Il a cependant été possible de mettre en évidence l'utilisation de charbon pour la réalisation du trait traversant le front du mammouth 66 par l'observation des deux bandes caractéristiques à 1381 et 1584  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 2.3).

Plusieurs spectres Raman ont été obtenus pour le mammouth 180, qui fait partie du groupe des « mammouths affrontés ». Ils présentent deux faibles et larges bandes autour de 580 et 650  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de la présence d'oxydes de manganèse (fig. 2.3). La présence très locale de carbone a également été observée pour les deux mammouths (179 et 180). Des analyses complémentaires sont à réaliser pour déterminer si le carbone est associé aux pigments à base d'oxyde de manganèse ou s'il s'agit de contamination.

Des analyses Raman ont également été réalisées dans la galerie Henri-Breuil, au niveau de la frise des Dix Mammouths et de celle des Trois Rhinocéros. Deux bandes vers 580 et 650  $\text{cm}^{-1}$  attestent la présence d'oxydes de manganèse pour le rhinocéros 185, identifiés comme étant de la pyrolusite par la XRD.

Quatre des dix mammouths de la galerie Henri-Breuil ont été analysés par spectrométrie Raman (mammouths 195, 196, 197, 199). Les spectres obtenus pour le mammouth 199 montrent la présence de deux bandes bien résolues à 580 et 633  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 2.4). La comparaison de ces spectres avec les données de la littérature (Julien *et al.* 2004) et des spectres de référence obtenus sur des composés purs permet d'attribuer ces bandes à la romanéchite ( $(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ ). Pour certains spectres, l'élargissement de la bande à 630  $\text{cm}^{-1}$  pourrait indiquer la présence minoritaire d'autres phases d'oxyde de manganèse (pyrolusite, hausmannite, ramsdellite ou hollandite). Des spectres similaires ont été obtenus pour les autres mammouths étudiés sur cette frise. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par XRF/XRD.

Par ailleurs, plusieurs spectres obtenus sur des figures de la galerie Henri-Breuil présentent deux faibles bandes à 1140 et 1510  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 2.4). Ces bandes, identifiées très localement, sont typiques de caroténoïdes (C=C et C-C). Ces substances sont très répandues dans la nature et sont notamment produites par des bactéries photosynthétiques, algues et agents fongiques (Hernanz *et al.* 2008, p. 972). La présence de caroténoïdes n'a pas été détectée au niveau de la paroi ; ils pourraient donc entrer dans la composition du pigment.

### 1.3 - Imagerie par réflectographie infrarouge

Des essais de prise de vue à l'aide d'une caméra de réflectographie infrarouge ont été réalisés dans la grotte de Rouffignac (fig. 3.1). Cette opération a été l'occasion de tester son efficacité et d'envisager les adaptations nécessaires à l'étude des parois (les parois, contrairement aux tableaux et fresques, possèdent une géométrie complexe). L'intérêt potentiel de cette technique est de différencier l'emploi de noir de charbon de celui de noir de manganèse et de permettre la mise en évidence des tracés difficilement identifiables sous les couches de calcite plus ou moins épaisses.

Différentes figures ont pu être analysées : les bouquetins 101 et 102, le mammouth 66 ainsi que les « mammouths affrontés » et le mammouth de la Double Voie. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus sur le mammouth 66 puisque cette technique s'est avérée très efficace pour distinguer les traits réalisés au charbon de bois (plus clairs) de ceux réalisés avec de l'oxyde de manganèse (plus sombres), comme on peut le constater en comparant les photographies classiques et les prises de vue en réflectographie infrarouge (fig. 3.2 et 3.3).

### 1.4 - Bilan et perspectives des analyses *in situ* à Rouffignac

À travers l'étude des pigments de la grotte de Rouffignac, il a pu être démontré la possibilité de mettre en œuvre les instruments portables de fluorescence/diffraction des rayons X et de spectrométrie Raman en contexte karstique. Les résultats obtenus s'avèrent prometteurs puisque les méthodes employées ont permis d'obtenir de précieuses informations sur la composition des pigments sans avoir recours aux prélèvements.

Les techniques employées se sont révélées très complémentaires. La XRF/XRD s'est montrée plus efficace que la spectrométrie Raman pour la caractérisation des différentes phases minérales (oxyde de manganèse, calcite, quartz). L'obtention de spectres Raman de bonne qualité a été souvent limitée par la présence de fluorescence importante. Cependant, la spectrométrie Raman a pu être appliquée avec succès à des figures qui n'avaient pas pu être étudiées par XRF/XRD du fait de l'encombrement plus important de cet instrument et la difficulté de le positionner dans une concavité trop importante de la paroi, ou en cas de présence de rognons de silex. De plus, la fluorescence X ne permet pas de détecter les éléments légers tels que ceux contenus dans les phases organiques. À l'inverse, l'utilisation de la microspectrométrie Raman s'est avérée efficace pour la détection de matière organique et notamment de charbon de bois. L'utilisation de cette méthode pour la détection d'échantillons pour datation  $^{14}\text{C}$  s'avère ainsi prometteuse. Il en est de même de la réflectographie infrarouge dont l'application relativement aisée permet de détecter rapidement la présence de carbone sur les parois.

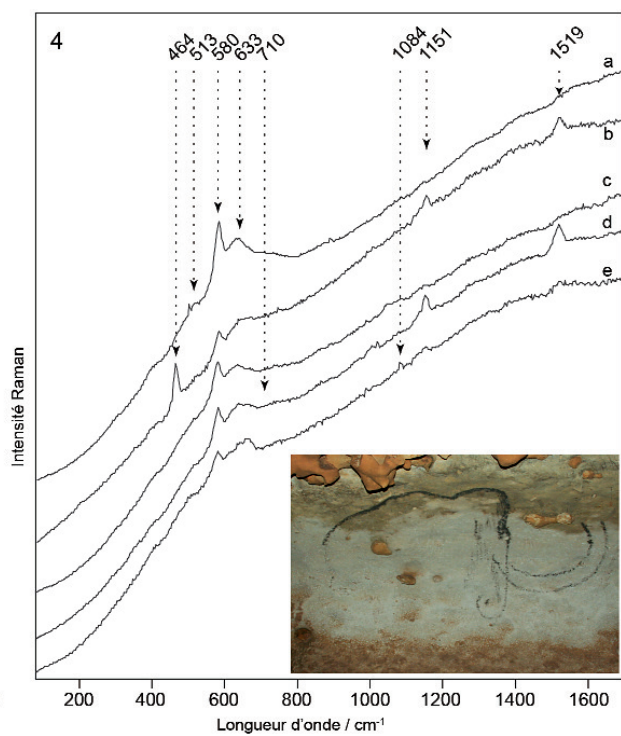
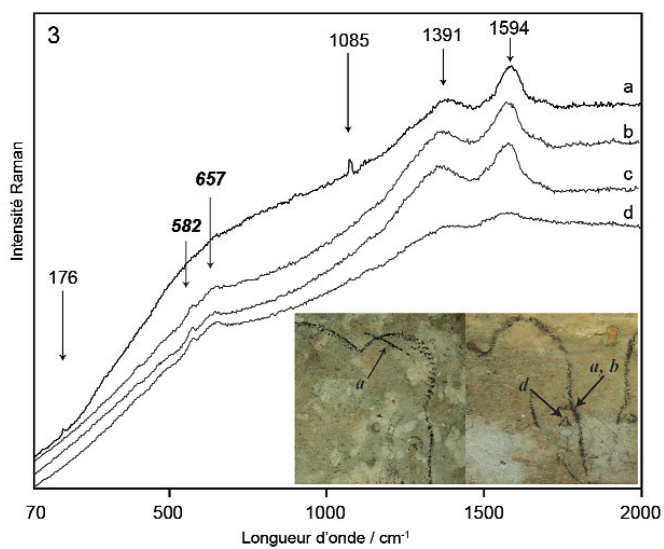
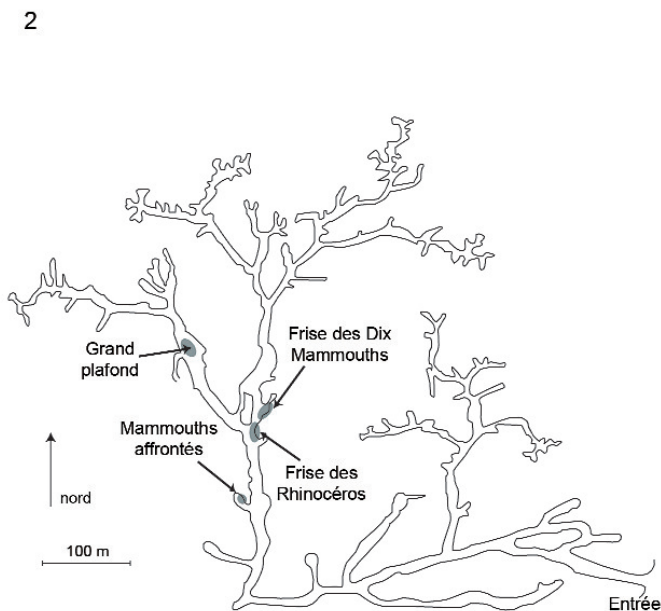
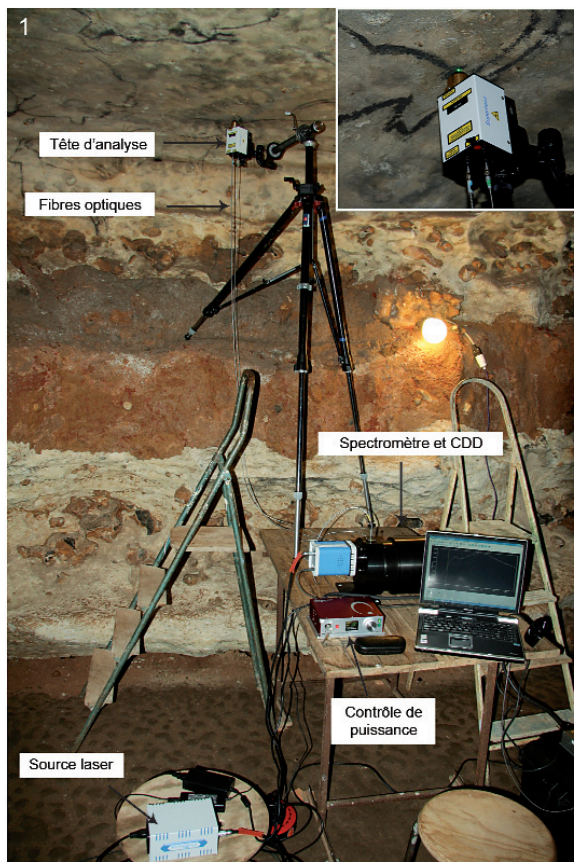


Figure 2 - 1 : Système de microspectrométrie Raman ; 2 : Plan de la grotte de Rouffignac ; 3 : Spectres Raman obtenus pour le mammoth 66 du Grand Plafond et le mammoth affronté 180 ; 4 : Spectres Raman obtenus pour le mammoth 189, caractérisant la présence d'oxydes de manganèse et de caroténoïdes.

Figure 2 - 1 : Raman microspectrometric system; 2 : Map of Rouffignac cave; 3 : Raman spectra obtained for mammoth 66 from Grand plafond and mammoth 180; 4 : Raman spectra obtained for mammoth 189, showing manganese oxydes and carotenoids.



Figure 3 - 1 : Système de réflectographie infrarouge mis en œuvre à Rouffignac. Comparaison entre une photographie du mammoth 66 (2) et son image en réflectographie infrarouge (3). On constate que le trait traversant au niveau de la tête, et identifié comme étant du noir de carbone par spectrométrie Raman, apparaît en plus clair que le reste du dessin dont les traits sont composés d'oxyde de manganèse.

Figure 3 - 1 : Infra-red reflectography device used at Rouffignac. Comparison between the photography of mammoth 66 (2) and its image with infrared reflectography (3). We can see that the drawing crossing the head, identified as carbon black by the Raman spectrometry, appears lighter than the others drawings composed of manganese oxide.

## 2 - Étude des pigments en laboratoire

### 2.1 - Méthodes spectrométriques

Avant l'avènement des systèmes portables, les études sur les pigments étaient menées principalement en laboratoire. Outre les travaux pionniers cités en introduction, d'autres études ont été conduites ces dernières années sur les pigments préhistoriques à base d'oxydes de fer (Hradil *et al.* 2003) ou d'oxydes de manganèse. Plusieurs techniques ont été utilisées : diffraction des rayons X (XRD) (Gil *et al.* 2007 ; Herrera *et al.* 2008 ; Iriarte *et al.* 2009), spectroscopie infrarouge (IR) (Darchuk *et al.* 2010 ; Genestar et Pons 2005), spectroscopie Raman (Ospitali *et al.* 2006 ; Tournié *et al.* 2010 ; Zilhão *et al.* 2010), microscopie électronique en transmission (MET) (Chalmin *et al.* 2004b ; Pomiès *et al.* 1999), ICP (Green et Watling 2007 ; Iriarte *et al.* 2009), analyse par activation neutronique (NAA) (Popelka-Filcoff *et al.* 2008) et émission X induite par des particules chargées (PIXE) (Clottes *et al.* 1990 ; Menu et Walter 1992 ; Nel *et al.* 2010). La plupart de ces études portent sur une simple identification ou sur la recherche de « recettes », à l'exception de quelques résultats qui concernent des problématiques de provenance (Genestar et Pons 2005 ; Gil *et al.* 2007 ; Nel *et al.* 2010 ; Popelka-Filcoff *et al.* 2008). Cependant, celles-ci s'appuient essentiellement sur l'analyse de sources géologiques et peu sur du matériel archéologique. De plus, les protocoles employés pour ces analyses ont impliqué la préparation des échantillons (prélèvement et/ou broyage), ce qui exclut l'analyse d'objets rares ou précieux.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes attachés à n'utiliser que des dispositifs permettant de travailler sur des objets entiers, sans les modifier, afin d'identifier les pigments et d'explorer leur provenance par la détection d'éléments traces susceptibles d'être des marqueurs de leur origine géologique.

### 2.2 - Microdiffraction (micro-XRD)

L'appareillage de microdiffraction des rayons X du C2RMF comporte un système de collimation qui permet d'obtenir un faisceau dont le diamètre est de 250  $\mu\text{m}$ . En raison de l'angle d'incidence d'environ  $10^\circ$ , l'impact du faisceau des rayons X est de l'ordre du millimètre sur l'échantillon. L'épaisseur du matériau analysé est d'environ 25  $\mu\text{m}$  sous la surface pour des éléments légers (Al, Si, K) et de 10  $\mu\text{m}$  pour des éléments lourds (Pb, Hg, Sn).

Le système est composé d'un tube au cuivre de longueur d'onde = 1,54 Å. Le détecteur est de type 2D *imaging plate* de marque Rigaku R-lines est réalisée grâce au logiciel Eva.

Ce système permet d'étudier très aisément des échantillons de toute taille et de travailler directement sur l'objet. Ainsi, les phases cristallines composant les blocs facettés provenant d'Arcy-sur-Cure (voir Salomon *et al.*, ce volume) et de l'abri Pataud ont pu être caractérisées.

### 2.3 - Émission de rayons X induite par particules chargées (PIXE)

La technique PIXE fait partie d'un ensemble de méthodes d'analyse mis en œuvre auprès des petits accélérateurs de

particules chargées. Ces méthodes, développées depuis les années 1960 dans le domaine des sciences des matériaux, sont de plus en plus utilisées dans le domaine de l'art et de l'archéologie. Au C2RMF, l'accélérateur Aglaé et son microfaisceau d'ions extrait à l'air ont été spécialement conçus pour l'étude des matériaux du patrimoine culturel (fig. 4). Les méthodes d'analyse par faisceau d'ions reposent sur l'interaction d'ions légers (protons, deutons, particules alpha...), d'énergie de quelques millions d'électron-volt avec les atomes constitutifs des matériaux. L'émission de rayons X induite par particules chargées (PIXE) est produite à la suite de l'ionisation des atomes de l'échantillon par les ions incidents. Les rayons X sont recueillis par un détecteur semi-conducteur au silicium (spectrométrie dispersive en énergie). Tous les éléments de  $Z > 11$  (sodium) peuvent être détectés. Les mesures sont rapides et la technique très sensible, ce qui fait que la méthode PIXE est bien adaptée au dosage des éléments traces. Cette sensibilité peut être encore améliorée en modifiant l'intensité des rayons X émis à l'aide de filtres absorbants qui permettent d'atténuer préférentiellement les rayons X des éléments majeurs pour mettre en valeur ceux des éléments traces. Des limites de

détection inférieures à 10 ppm ont été ainsi obtenues pour les pigments à base d'oxydes de fer ou de manganèse en utilisant des filtres de chrome et de vanadium (Beck *et al.* 2012a). Des éléments traces caractéristiques des origines des oxydes de fer constituant les blocs trouvés à Arcy-sur-Cure et des pigments utilisés à l'abri Pataud ont pu être mis en évidence.

## 2.4 - Résultats

### 2.4.1 - Discrimination chimique des pigments de la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure (Yonne). Mise en relation avec les différentes provenances géologiques

Les niveaux châtelperroniens de la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure, dans l'Yonne (38 000-32 000 BP), ont révélé d'abondantes matières colorantes travaillées, certaines présentant des facettes formées par abrasion, activité qui visait à produire de la poudre colorante. La caractérisation de ces matériaux s'est faite dans un premier temps par des méthodes de pétrographie traditionnelle (prélèvement réduit en poudre pour la diffraction des rayons X, lames

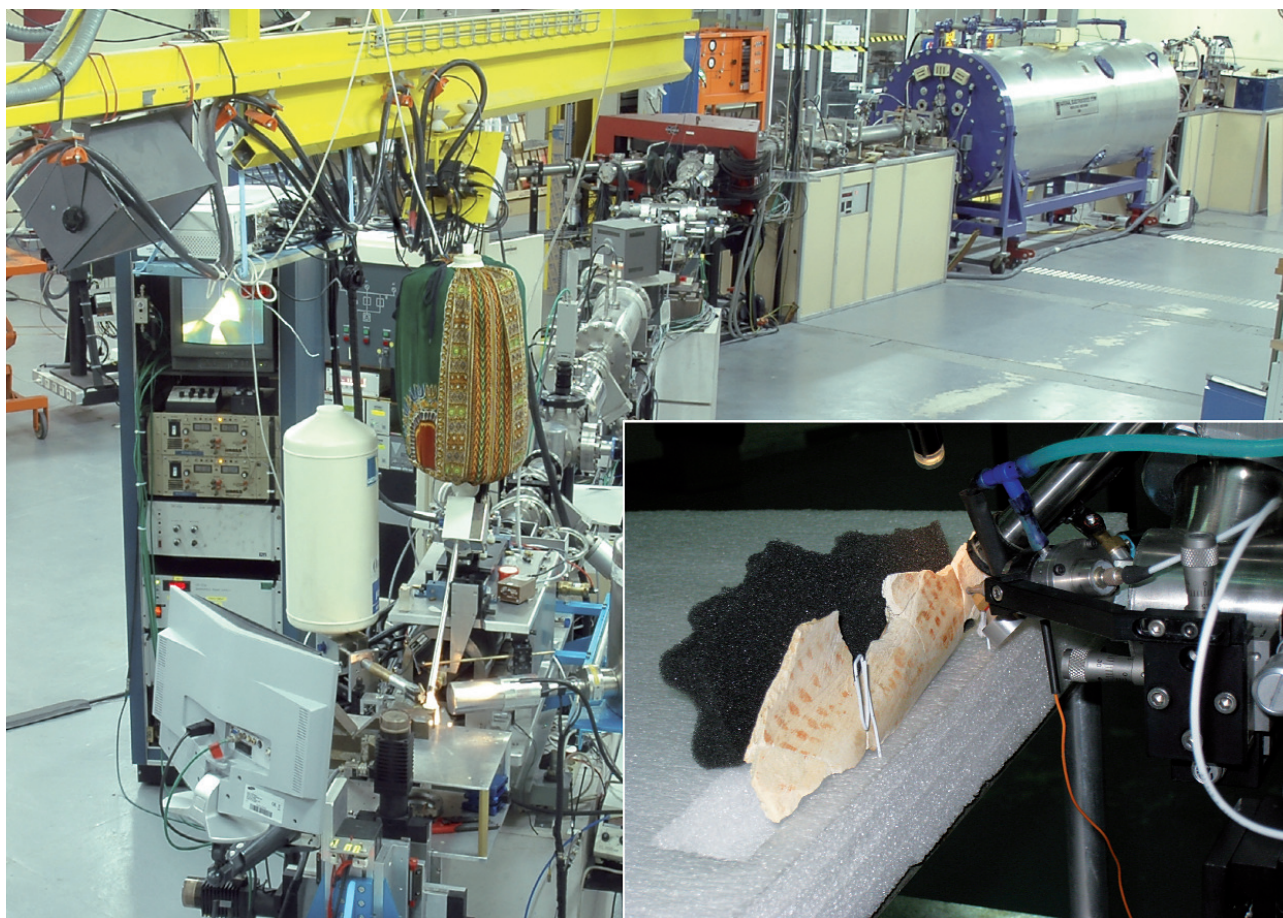


Figure 4 - Accélérateur Aglaé. En insert : scapula ornée de l'abri Pataud en cours d'analyse par faisceau d'ions.

Figure 4 - AGLAÉ accelerator with in detail the scapula of Abri Pataud during ion beam analysis.



minces observées au microscope pétrographique) impliquant le prélèvement parfois conséquent dans les matières colorantes archéologiques (voir Salomon *et al.* 2014, ce volume). Quatre catégories de matériaux colorants rouges ont été distinguées et rapprochées de formations géologiques documentées par les cartes du BRGM :

- A- hématite pure ;
- B- grès ferrugineux du Mio-Pliocène ;
- C- calcaire ferruginisé de l'Hettangien ;
- D- sable argileux ferrugineux dans les alluvions anciennes de la Cure, rivière en contrebas de la grotte.

Dans un second temps, un protocole visant à distinguer les différentes sources de matières premières par des analyses chimiques non invasives par micro-XRD et PIXE a été mis en place. Ce protocole de caractérisation a permis de compléter le corpus caractérisé précédemment en analysant, sans que le moindre prélèvement ne soit fait, les nombreux objets facettés par la main de l'homme, sur lesquels aucune analyse n'avait été pratiquée pour éviter d'altérer les stries et les facettes.

Les analyses PIXE de vingt-sept échantillons, dont treize objets facettés, ont permis d'identifier les éléments traces dépendant uniquement du fer (et non des autres phases minérales présentes dans la roche ferrugineuse) et présentant par conséquent la même co-évolution de concentration.

Parmi les quinze éléments traces identifiés, trois d'entre eux (molybdène, arsenic et antimoine) sont bien corrélés au fer et permettent de distinguer les groupes d'origine géologique différente. Le groupe C (calcaire ferruginisé) est caractérisé par des valeurs moyennes d'antimoine et d'arsenic. Le groupe A (hématite) présente des teneurs élevées de molybdène, d'antimoine et d'arsenic. Quant au groupe B (grès ferrugineux), il présente les teneurs faibles, proches ou inférieures aux limites de détection de ces éléments. Ces résultats montrent que nous avons pu établir une méthode reproductible et non invasive pour discriminer les différentes provenances et origines géologiques de matériaux riches en fer, utilisés intensément durant le Châtelperronien à Arcy-sur-Cure (Beck *et al.* 2012a).

#### **2.4.2 - Analyse des pigments de l'abri Pataud (Les Eyzies-de-Tayac, Dordogne) : écailles ornées, crayons, scapula ornée et pigments découverts en stratigraphie**

Plusieurs objets de l'abri Pataud présentent des traces de coloration (Nespoulet *et al.* 2008). Les niveaux 2 à 5 ainsi que les éboulis 2/3 et 3/4 ont livré des écailles peintes qui suggèrent que l'abri aurait été orné à différentes périodes de son occupation (voir Chiotti *et al.* 2014, ce volume). De plus, il a été aussi trouvé dans ces mêmes niveaux des pigments bruts. Ces derniers se présentent soit sous forme d'amas (poudres), soit sous forme de blocs facettés (« crayons »). Du pigment présent en couche assez épaisse a aussi été découvert à la surface d'un galet mis au

jour dans le niveau 3. Enfin, une scapula de boviné, provenant du niveau 2, est décorée de points rouges alignés (Chiotti *et al.* 2009). Toutes ces traces de pigment ont été analysées par PIXE (Beck *et al.* 2011 ; Lebon *et al.* sous presse).

Les résultats établissent des relations de composition chimique entre les différents objets. Les concentrations en éléments mineurs ou traces tels que le manganèse (fig. 5), l'arsenic et le zinc, sont corrélées à celle du fer. Ces éléments font donc partie intégrante de la phase minérale d'oxyde de fer et permettent de discriminer les échantillons entre eux. Ils ont permis de montrer que :

- les pigments recouvrant les écailles provenant des niveaux 2 d'une part, de l'éboulis 2/3 d'autre part, sont de compositions différentes, suggérant une origine géologique distincte ;

- parmi les pigments bruts, un échantillon trouvé dans le niveau 2 présente une composition similaire à celle des écailles découvertes dans le même niveau. Ce résultat suggère que le décor est contemporain de l'habitat du Gravettien final ;

- les autres pigments bruts, et notamment les « crayons » du niveau 3, n'ont pas été utilisés pour décorer les parois de l'abri.

## **Conclusion**

L'apport des analyses non destructives n'est plus à démontrer pour l'étude des matériaux du patrimoine culturel. Cependant, on peut rappeler que ces techniques préservent non seulement l'intégrité des œuvres, mais permettent aussi la multiplication des mesures. Elles autorisent l'enregistrement de données sur des objets qui sont non échantillonnables en raison de leur valeur ou de leur rareté.

Au laboratoire, les techniques existantes sont améliorées en permanence par le développement de nouvelles instrumentations ou par l'adaptation des dispositifs. Ces améliorations ont permis d'effectuer des analyses élémentaires et structurales sur des blocs de pigments, des écailles peintes ou des objets décorés sans avoir à prélever d'échantillons. L'accès à ces informations a permis de répondre à des problématiques archéologiques en discriminant l'origine des matériaux colorés de la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure ou en révélant des relations entre différents vestiges de l'abri Pataud.

Les analyses *in situ* en sont à leur début dans les grottes. Elles ont bénéficié de l'essor des dispositifs portables et ont pu fournir des résultats inédits pour les grottes de Villars et de Rouffignac. Elles ouvrent des perspectives nouvelles pour des études systématiques avec des retombées non seulement sur l'histoire des arts pariétaux, mais encore sur leur conservation et leur restauration.

L'ANR Madapca a permis de tester les différentes techniques, de mettre en évidence la complémentarité des

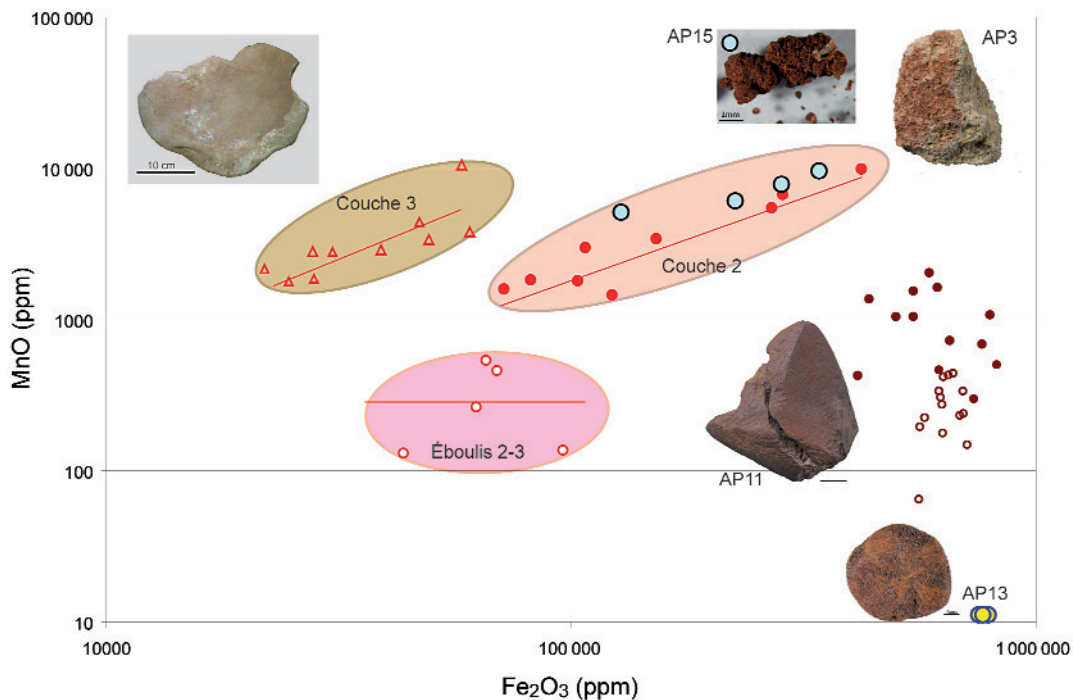


Figure 5 - Discrimination chimique des différents pigments analysés de l'abri Pataud. Comparaison des teneurs en MnO et  $Fe_2O_3$  des écailles et galet (symboles rouges) avec les pigments bruts (crayons : cercles marrons ; fragments : cercles jaunes et bleus). La concordance de composition entre les pigments des écailles de la couche 2 (points rouges) et le pigment brut AP15 (points bleus) est observée.

Figure 5 - Chemical discrimination between different pigments from Abri Pataud. Comparison of the concentrations in MnO and  $Fe_2O_3$  for wall fragments and pebbles (red) with bulk pigments (pencils : brown circle, powder, yellow and blue circles). The concordance of composition between the wall fragment of layer 2 and the bulk pigment AP15 (blue circles) is shown.

méthodes et de démontrer leur intérêt pour l'art préhistorique. Il s'agit d'une première étape de la mise en place d'une stratégie analytique non invasive pour une approche plus globale de l'art pariétal : du site à l'objet et de la grotte au laboratoire.

## Références bibliographiques

BECK L. 2011 - X, UV et particules au service du Patrimoine Culturel, UVX 2010 - 10e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X ; Applications et Développements Récents, Ile de Porquerolles, France, 21-24 septembre 2010, A. Calisti, C. Mossé et S. Ferri (Eds.) ISBN:978-2-7598-0625-6 DOI: 10.1051/uvx/2011002

BECK L., LEBON M., PICHON L., MENU M., CHIOTTI L., NESPOULET R., PAILLET P. 2011 – PIXE Characterisation of Prehistoric Pigments from Abri Pataud (Dordogne, France). *X-Ray Spectrometry*, 40, p. 219-223.

BECK L., SALOMON H., LAHLIL S., LEBON M., ODIN G.P., COQUINOT Y., PICHON L. 2012a – 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*, 273, p. 173-177.

BECK L., ROUSSELIÈRE H., CASTAING J., DURAN A., LEBON M., LAHLIL S., PLASSARD F. 2012b – Analyse *in situ* des dessins préhistoriques de la grotte de Rouffignac par fluorescence X et diffraction X portable. *ArchéoScience*, 36, p. 139-152

CHALMIN É., MENU M., POMIÈS M.-P., VIGNAUD C., AUJOULAT N., GENESTE J.-M. 2004a – Les blasons de Lascaux. *L'Anthropologie*, 108, p. 571-592.

CHALMIN É., VIGNAUD C., MENU M. 2004b – Palaeolithic Painting Matter: Natural or Heat-Treated Pigment? *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 79, p. 187-191.

CHIOTTI L., NESPOULET R., HENRY-GAMBIER D., MORALA A., VERCOUTÈRE C., AGSOUS S., LENOBLE A., MARQUER L., GRIMAUD-HERVÉ D. 2009 – Statut des objets « extra-ordinaires » du Gravettien final de l'abri Pataud (les Eyzies, Dordogne) : objets abandonnés dans l'habitat ou dépôt intentionnel ? In : S. Bonnardin, C. Hamon, M. Lauwers, B. Quilliec (Éd.), *Du matériel au spirituel. Réalités archéologiques et historiques*

des « dépôts » de la Préhistoire à nos jours. XXIX<sup>e</sup> Rencontres internationales d'archéologie et d'histoire d'Antibes à Juan-les-Pins (2008). Antibes : Éditions APDCA, p. 29-46.

CHIOTTI L., NESPOULET R., HENRY-GAMBIER D., VERCOUTÈRE C., CRÉPIN L., LEBON M., BECK L., MÜLLER K., REICHE I. 2014 – Un comportement funéraire original au Gravettien final. Bilan des analyses et études 2005-2011 de la couche 2 de l'abri Pataud (les Eyzies-de-tayac, Dordogne, France). In : Paillet P. dir., *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation*. Actes du colloque « Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique », MADAPCA, Paris, 16-18 novembre 2011, Paleo, numéro spécial, 2014, p. 183-193.

CLOTTES J., MENU M., WALTER P. 1990 – La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégeoises. *Bulletin de la Société préhistorique française*, 87, p. 170-192.

DARCHUK L., TSYBRII Z., WOROBIEC A., VĂZQUEZ C., PALACIOS O.M., STEFANIAK E.A., GATTO ROTONDO G., SIZOV F., VAN GRIEKEN R. 2010 – Argentinean Prehistoric Pigments' Study by Combined SEM/EDX and Molecular Spectroscopy. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75, p. 1398-1402.

GENESTAR C. et PONS C. 2005 – Earth Pigments in Painting: Characterisation and Differentiation by Means of FTIR Spectroscopy and SEM-EDS Microanalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, p. 269-274.

GIANONCELLI A., CASTAING J., ORTEGA L., DOORYHÉE E., SALOMON J., WALTER P., HODEAU J.-L., BORDET P. 2008 – A Portable Instrument for *in situ* Determination of the Chemical and Phase Compositions of Cultural Heritage Objects. *X-Ray Spectrometry*, 37, p. 418-423.

GIL M., CARVALHO M.L., SERUYA A., CANDEIAS A.E., MIRÃO J., QUERALT I. 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*, 580, p. 728-731.

GREEN R.L. et WATLING R.J. 2007 – Trace Element Fingerprinting of Australian Ocher Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) for the Provenance Establishment and Authentication of Indigenous Art. *Journal of Forensic Sciences*, 52, p. 851-859.

GUINEAU B., LORBLANCHET M., GRATUZE B., DULIN L., ROGER P., AKRISH R. et MULLER F. 2001 – Manganese Black Pigments in Prehistoric Paintings: The Case of the Black Frieze of Pech Merle (France). *Archaeometry*, 43, p. 211-225.

HERNANZ A., GAVIRA-VALLEJO J.M., RUIZ-LÓPEZ J.F., EDWARDS H.G.M. 2008 – A Comprehensive Micro-Raman Spectroscopic Study of Prehistoric Rock Paintings from the Sierra de Las Cuerdas, Cuenca, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39, p. 972-984.

HERRERA L.K., COTTE M., JIMENEZ DE HARO M.C., DURAN A., JUSTO A., PEREZ-RODRIGUEZ J.L. 2008 – Characterization of Iron Oxide-Based Pigments by Synchrotron-Based Micro X-Ray Diffraction. *Applied Clay Science*, 42, p. 57-62.

HRADIL D., GRYGAR T., HRADILOVÁ J., BEZDI KA P. 2003 – Clay and Iron Oxide Pigments in the History of Painting. *Applied Clay Science*, 22, p. 223-236.

IRIARTE E., FOYO A., SÁNCHEZ M.A., TOMILLO C., SETIÉN J. 2009 – The Origin and Geochemical Characterization of Red Ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo Caves (Northern Spain). *Archaeometry*, 51, p. 231-251.

JULIEN C.M., MASSOT M., POINSIGNON C. 2004 – Lattice Vibrations of Manganese Oxides. Part I: Periodic Structures. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, p. 689-700.

LAHLIL S., LEBON M., BECK L., ROUSSELIÈRE H., VIGNAUD C., REICHE I., MENU M., PAILLET P., PLASSARD F. 2012 – The First *In Situ* Micro-Raman Spectroscopic Analysis of Prehistoric Cave Art of Rouffignac St-Cernin, France. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, p. 1637-1643

LEBON M., BECK L., GRÉGOIRE S., CHIOTTI L., NESPOULET R., MENU M., PAILLET P. sous presse – Prehistoric Pigment Characterization of the Abri Pataud Rock-Shelter (Dordogne, France). *Open Journal of Archaeometry*.

MENU M. et VIGNAUD C. 2006 – L'analyse des techniques des peintres de Lascaux. *Monumental*, 2, p. 98-103.

MENU M. et WALTER P. 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, p. 547-552.

MENU M., WALTER P., VIGEARS D., CLOTTES J. 1993 – Façons de peindre au Magdalénien : Niaux (Ariège). *Bulletin de la Société préhistorique française*, 90, p. 426-432.

MOISSAN H. 1902 – Sur les matières colorantes de figures de la grotte de Font-de-Gaume. *Compte rendus de l'Académie des sciences*, 134, p. 1536-1540.

NEL P., LYNCH P.A., LAIRD J.S., CASEY H.M., GOODALL L.J., RYAN C.G., SLOGGETT R.J. 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*, 619, p. 306-310.

NESPOULET R., CHIOTTI L., HENRY-GAMBIER D., AGSOUS S., LENOBLE A., MORALA A., GUILLERMIN P., VERCOUTÈRE C. 2008 – L'occupation humaine de l'abri Pataud (les Eyzies-de-Tayac, Dordogne) il y a 22 000 ans : problématique et résultats préliminaires des fouilles du niveau 2. In : J. Jaubert (Éd.), *Les sociétés paléolithiques d'un grand Sud-Ouest : nouveaux gisements, nouvelles méthodes, nouveaux résultats*. Journées de la Société préhistorique française, Bordeaux, 2006. Paris : Société préhistorique française, p. 325-334 (Mémoire de la SPF ; XLVII).

OSPITALI F., SMITH D.C., LORBLANCHET M. 2006 – Preliminary Investigations by Raman Microscopy of Prehistoric Pigments in the Wall-Painted Cave at Roucadour, Quercy, France. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, p. 1063-1071.

PICHON L., AUCOUTURIER M., BECK L., LEBON M., BOUQUILLON A., LEHUÉDÉ P., POLVORINOS A., CASTAING J. 2010 – Imagerie quantitative en analyses par faisceaux d'ions appliquées aux objets du patrimoine. *Actes de la conférence Matériaux*, Nantes (18-22 octobre 2010).

PLASSARD F. à paraître – Les bouquetins du Grand Plafond de Rouffignac.

POMIÈS M.-P., MENU M., VIGNAUD C. 1999 – Red Palaeolithic Pigments: Natural Hematite or Heated Goethite? *Archaeometry*, 41, p. 275-285.

PEPELKA-FILCOFF R.S., MIKSA E.J., ROBERTSON J.D., GLASCOCK M.D., WALLACE H. 2008 – Elemental Analysis and Characterization of Ochre Sources from Southern Arizona. *Journal of Archaeological Science*, 35, p. 752-762.

SALOMON H., COQUINOT Y., BECK L., VIGNAUD C., LEBON M., ODIN G.P., MATHIS F., JULIEN M. 2014 – Stratégies spécialisées d'acquisition de pigments rouges durant le Châtelperronien de la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure (Yonne, France). In : Paillet P. dir. : *Les arts de la Préhistoire : micro-analyses, mises en contextes et conservation*. Actes du colloque « Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique », Paris, 16-18 novembre 2011, Paleo, numéro spécial, 2014, p. 125-133.

SANOIT J. de, CHAMBELLAN D., PLASSARD F. 2005 – Caractérisation *in situ* du pigment noir de quelques œuvres pariétales de la grotte de Rouffignac à l'aide d'un système portable d'analyse par fluorescence X (XRF). *ArchéoScience*, 29, p. 61-98.

TOURNIÉ A., PRINSLOO L.C., PARIS C., COLOMBAN P., SMITH B. 2010 – The First *in situ* Raman Spectroscopic Study of San Rock Art in South Africa: Procedures and Preliminary Results. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, p. 399-406.

VIGNAUD C., SALOMON H., CHALMIN É., GENESTE J.-M., MENU M. 2006 – Le groupe des « bisons adossés » de Lascaux. Étude de la technique de l'artiste par analyse des pigments. *L'Anthropologie*, 110, p. 482-499.

ZILHÃO J., ANGELUCCI D.E., BADAL-GARCÍA E., D'ERRICO F., DANIEL F., DAYET L., DOUKA K., HIGHAM T.F.G., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ M.J., MONTES-BERNÁRDEZ R., MURCIA-MASCARÓS S., PÉREZ-SIRVENT C., ROLDÁN-GARCÍA C., VANHAEREN M., VILLAVEVERDE V., WOOD R., ZAPATA J. 2010 – Symbolic Use of Marine Shells and Mineral Pigments by Iberian Neandertals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107, p. 1023-1028.