

Nouvelles données sur un pigment noir d'origine cambrienne, utilisé au Paléolithique moyen et découvert dans la grotte Scladina (Andenne, BE)

Dominique BONJEAN, Yves VANBRABANT, Grégory ABRAMS, Stéphane PIRSON, Christian BURLET, Kévin DI MODICA, Marcel OTTE, Jacqueline VANDER AUWERA, Mark GOLITKO, Rhy MCMILLAN, Philippe STEEMANS & Éric GOEMAERE

1. Introduction

En parallèle à leur abondante production d'outils domestiques et de chasse, les Néandertaliens sont les auteurs de nombreuses actions symboliques (Chase & Dibble, 1987 ; Otte, 1996, 1997, 2001 ; Soressi & d'Errico, 2007 ; Vandermeersch & Maureille, 2007 ; d'Errico *et al.*, 2010 ; Caron *et al.*, 2011 ; Salomon *et al.*, 2012 ; Bodu *et al.*, 2013). Les aspects spirituels de leur mode de vie ont été surtout documentés par des sépultures (Maureille & Vandermeersch, 2007) et par l'importation de curiosités géologiques parfois sommairement façonnées (Otte, 1996) qui traduisent la détermination d'un comportement à forte charge symbolique et/ou esthétique. Ces traits se retrouvent aussi dans le raffinement technique du façonnage de certains outils, créant l'élégance (pointes Levallois, bifaces) au-delà de l'utilité, sur des roches choisies pour leur brillance ou leurs couleurs chatoyantes (Slimak, 2008). Le comportement néandertalien est une grammaire complexe, où le langage, la beauté, la musique (flûte de Divje Babe ; Turk, 2014) et les mythes créent une harmonie entre l'Homme, sa cognition et son environnement (Otte, 2015). Sont également attestées l'utilisation de coquilles (Zilhão *et al.*, 2010 ; Peresani *et al.*, 2013), de plumes et de serres d'oiseaux (Peresani *et al.*, 2011 ; Morin & Laroulandie, 2012), les gravures et les incisions organisées sur des ossements et des plaquettes en pierre (Soressi & d'Errico, 2007 ; Peresani *et al.*, 2014) et la collecte de pigments minéraux noirs, rouges et jaunes (Leroi-Gourhan, 1971 ; Mellars, 1996 ; Soressi *et al.*, 2002 ; Soressi & d'Errico, 2007 ; Roebroeks *et al.*, 2012 ; Bodu *et al.*, 2013 ; Dayet *et al.*, 2014).

Des sites archéologiques comme Arcy-sur-Cure, en Bourgogne (Baffier, 1999 ; Soressi & d'Errico, 2007), le Pech de l'Azé I, en Dordogne (Soressi & d'Errico, 2007) ou encore Maastricht-Belvédère, dans le Limburg néerlandais (Roebroeks *et al.*, 2012) ont livré des fragments d'oxydes de manganèse et de fer qui ont souvent été interprétés comme des pigments, quoique leur utilisation exacte demeure encore inconnue (Roebroeks *et al.*, 2012). Qu'ils furent à valeur symbolique et/ou fonctionnelle, les pigments ont généré des hypothèses aussi variées que nombreuses sur la motivation des préhistoriques à les exploiter (p. ex. Soressi & d'Errico, 2007 ; Wadley *et al.*, 2009 ; Peresani *et al.*, 2014).

Récemment, un nouveau type de pigment noir a été mis en évidence à la grotte Scladina (Sclayn/Andenne, Belgique ; Fig. 1). L'identification et les provenances géographique et géologique de ce matériau ont été décrites par Bonjean *et al.* (2015). Cet article met l'accent sur la démarche suivie par les chercheurs pour déterminer la nature de cette matière inédite puis la recherche de son origine. Cette contribution fournit aussi de nouvelles données analytiques permettant non seulement de mieux caractériser le matériau mais aussi de permettre les comparaisons ultérieures avec du matériel similaire qui serait également trouvé en sites préhistoriques.

En Europe, près de 70 sites (*sensu* Depaepe, 2010) datés des Paléolithiques inférieur et moyen ont permis la découverte de pigments, parfois accompagnés d'objets ayant servi

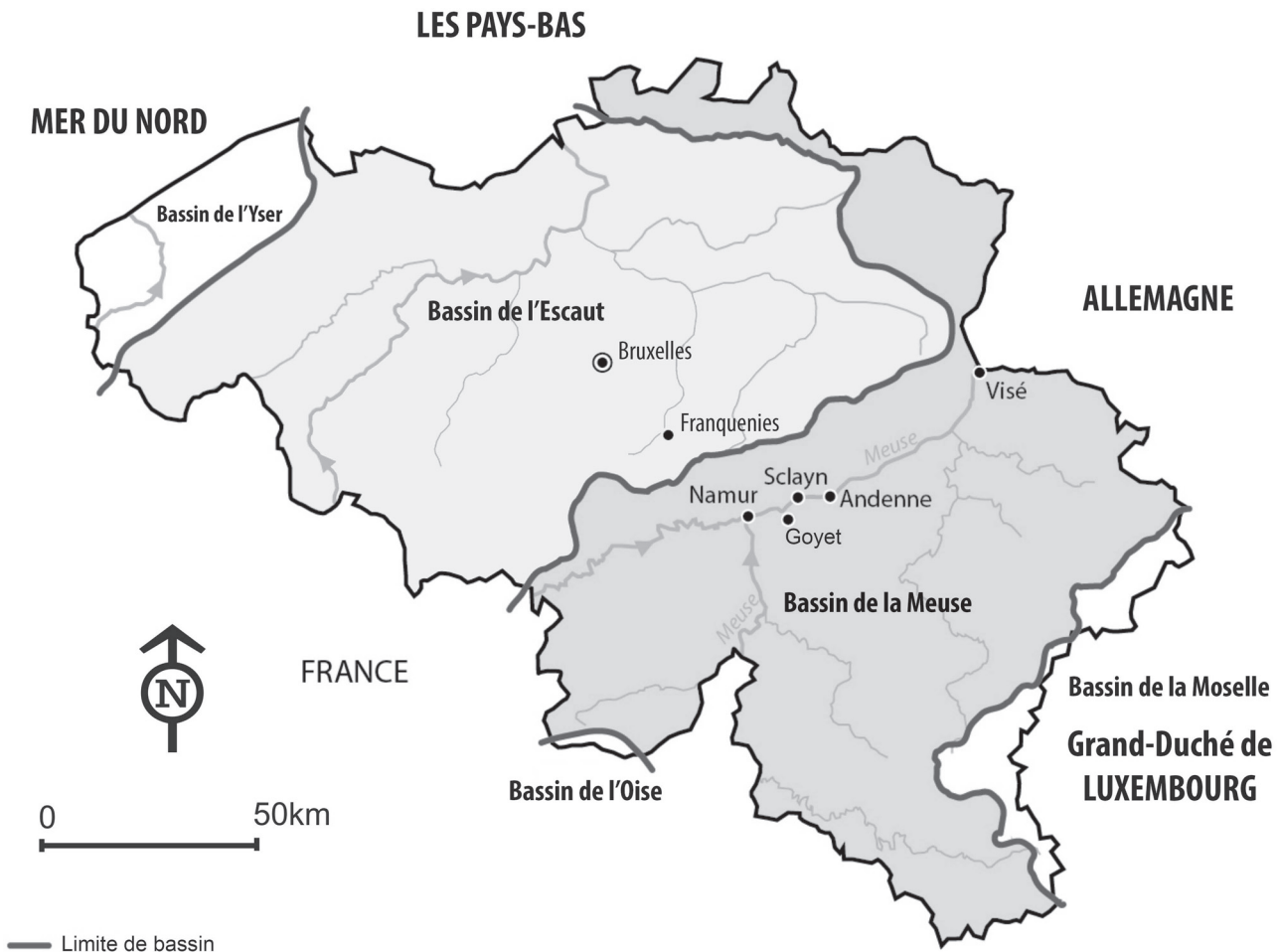


Fig. 1 – Carte de la Belgique. Sclayn et Franquénies, distants de 40 km, sont situés dans des bassins hydrogéologiques distincts.

à les transformer (meules, artefacts en silex...). La plupart des gisements concernés sont datés de la fin du Paléolithique moyen, entre 60 000 et 40 000 BP (Soressi & d'Errico, 2007). De loin, le pigment noir est le plus abondant : il est rencontré sous la forme de blocs d'oxydes de manganèse. Plus rares, quelques fragments d'ocre rouge et jaune sont également mentionnés par les découvreurs. La plus importante collection de pigments noirs collectée à ce jour provient du Pech de l'Azé 1 (Dordogne) qui a livré plus de 500 petits blocs de dioxyde de manganèse, dont 250 portent des traces évidentes d'utilisation (Soressi & d'Errico, 2007).

En Belgique, dès la fin du 19^e siècle, A. Rucquoy (1886-1887, 323) mentionne la présence de fragments de peroxyde de manganèse à la grotte de Spy, à proximité de vestiges archéologiques. Hélas, en l'absence d'une localisation stratigraphique précise, la preuve de l'origine anthropique du matériau colorant ne peut être établie (Di Modica *et al.*, 2013 ; Pirson *et al.*, 2013).

À la grotte Scladina, 52 fragments d'une siltite noire friable, mesurant de quelques millimètres à quelques centimètres (Fig. 2a & b), ont été trouvés étroitement associés à un assemblage archéologique riche en artefacts lithiques du Paléolithique moyen. Ce matériau colorant jusqu'alors non déterminé, a gardé par facilité son appellation familière de « Noir de Sclayn ». À l'échelle européenne, le Noir de Sclayn constitue actuellement l'occurrence la plus septentrionale de l'usage d'un pigment noir par les Néandertaliens. L'étude du contexte archéologique de la découverte du Noir de Sclayn et l'identification



Fig. 2 – Deux échantillons du Noir de Sclayn :
a) Sc-1989-107-1 (L = 16 mm, l = 12,6 mm, h = 6,4 mm) ;
b) Sc-1982-219-1 (L = 45,4 mm, l = 22,9 mm, h = 13,3 mm).

de ses origines géologique et géographique permettent d'assurer l'importation du matériau à la grotte Scladina par les Néandertaliens. Plusieurs échantillons ont été analysés pour déterminer la nature et l'homogénéité de la roche.

Dans cet article, les échantillons de Noir de Sclayn ont été étudiés par différents outils pétrologiques et analytiques, comme l'examen en lames minces au microscope optique polarisant, l'observation de surfaces fraîches au microscope électronique à balayage (MEB), l'analyse par diffraction des rayons X sur poudres désorientées de roche totale, les

analyses géochimiques (LA-ICP-MS et fluorescence-X), les analyses EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry*) de certaines phases observées au MEB ainsi que l'analyse des matières carbonées par microspectrométrie Raman. Toutes ces méthodes permettent de dresser une carte d'identité du Noir de Sclayn, mais aussi de le comparer avec du matériel géologique lui ressemblant macroscopiquement et provenant de séries constituées à l'occasion de collectes spécifiques sur le terrain.

2. La grotte Scladina

Découverte en 1971, la grotte Scladina (50°29'03" N et 5°01'30" E ; altitude = 137,7 m) est située dans le village de Sclayn (commune d'Andenne, Belgique) sur la rive droite de la Meuse, à 14 km en aval de Namur. Elle est localisée dans un vallon adjacent à la Meuse et s'ouvre en direction de l'est, à environ 7 m sous le plateau et à une trentaine de mètres au-dessus de la plaine alluviale du Ri de Pontainne. Entièrement comblée de sédiments à sa découverte, elle a fait l'objet de fouilles scientifiques à partir de 1978 (Otte, 1992). Actuellement, la grotte se présente sous la forme d'un boyau d'une longueur de 40 m. La hauteur de la galerie est régulière, de l'ordre de 6 m, sa largeur est variable, de 6 à 12 m (Pirson, 2007). À environ 35 m du porche, un aven met la grotte en communication avec le plateau sur lequel se développe une doline d'environ 60 m² (Bonjean et al., 2002). À l'ouverture de l'aven, il y a environ 60 000 ans, les dépôts du plateau ont été incorporés dans la stratigraphie de la grotte (Pirson, 2007). À partir de ce moment, deux séquences sédimentaires se sont développées en parallèle : pendant que la sédimentation se poursuivait au départ de la terrasse de la grotte (Fig. 3a), une autre séquence contemporaine se développait à l'aplomb de l'aven (Fig. 3b).

La grotte Scladina est un des sites d'occupation majeurs du Paléolithique du nord-ouest de l'Europe et est classée « Patrimoine exceptionnel de Wallonie » depuis 1996. La stratigraphie de la grotte a enregistré une séquence sédimentaire exceptionnelle du Pléistocène supérieur composée de plus de 120 couches, répertoriées dans 28 ensembles sédimentaires (Pirson, 2007, 2014 ; Pirson et al., 2008). Ces dépôts contiennent plusieurs assemblages archéologiques. Si certains ne sont composés que de quelques artefacts lithiques (Di Modica & Bonjean, 2004), deux assemblages majeurs sont représentés par plusieurs milliers de vestiges. L'assemblage archéologique 5 est situé dans l'ensemble sédimentaire 5 (Otte et al., 1998 ; Bonjean et al., 2011 ; Di Modica, 2011) dont l'âge est évalué à environ 110 000 BP. L'assemblage archéologique 1A est situé dans l'ensemble sédimentaire 1A (Fig. 3a ; Loodts & Bonjean, 2004 ; Bonjean et al., 2009 ; Di Modica, 2010) et dans son équivalent sous l'aven, l'ensemble sédimentaire Z-INF (Fig. 3b). L'âge de cet assemblage est connu précisément (Pirson et al., 2012). Dans l'ensemble sédimentaire 1A, 1A-GL est la première couche qui livre les vestiges archéologiques (Fig. 3a). Elle est datée entre 40 210 +400/-350 BP (= date de la couche sous-jacente 1A-GK; Gr-32635; Pirson, 2007) et 37 300 +370/-320 BP (= date de la couche sus-jacente T-GV; GrA-32633; Pirson, 2007). Les deux assemblages ont été étudiés sous des angles variés : stra-

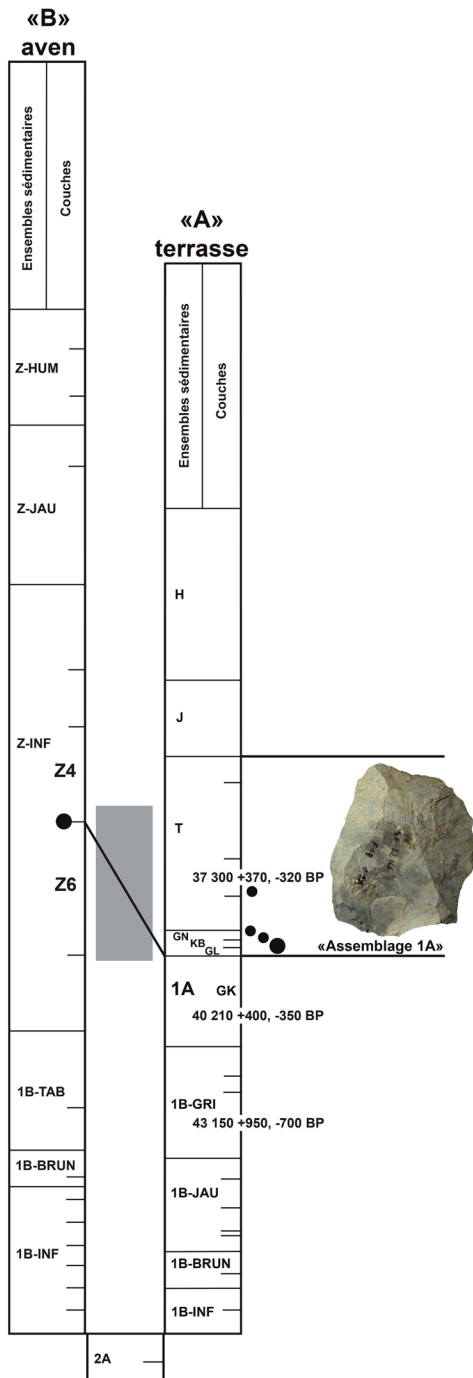


Fig. 3 – Partie supérieure du log stratigraphique de Scladina composé de : A) la séquence sédimentaire mise en place depuis l'entrée et B) la séquence provenant de l'aven. Les remontages attestent que les artefacts lithiques des ensembles sédimentaires 1A et Z-INF constituent un même assemblage archéologique. Les points noirs figurent la position stratigraphique des fragments de Noir de Sclayn (modifié d'après Pirson, 2007).

N°	Carré	Ensemble sédimentaire	Couche	X	Y	Z	L	l	h	g	Analyses
				cm	cm	cm	mm	mm	mm		
Sc-1982-219-1	E20	1A				224-256	45,4	22,9	13,3	13,4	
Sc-1982-219-2	E20	1A				224-256					XRF, LA-ICP-MS, TS, Raman
Sc-1982-219-3	E20	1A				224-256	30,6	25,4	8,9	4,7	
Sc-1982-345-1	G22	1A				225-244	19,5	15,5	8,1	1,8	
Sc-1982-352-1	G21	1A				255-293	23,1	20,2	10,3	3,8	
Sc-1983-152-1	F23	1A				200-240	32,1	16,7	15,3	6,5	
Sc-1983-152-2	F23	1A				200-240	33,6	21,8	12,2	4,6	
Sc-1983-152-3	-1	F23	1A			200-240	33,4	16,1	10,3	4,2	LA-ICP-MS, TS, Raman
	-2										
Sc-1987-25-1	I26	1A				240-250	38	33,8	12,3	14,4	
Sc-1987-85-1	F26	T				238-251	22,6	16,2	8,9	2,6	
Sc-1989-107-1	J28	1A				248-260	16	12,6	6,4	0,6	
Sc-1989-123-1	F29	bioturb.				282-295	20	14,3	7,4	1,3	
Sc-1999-27-1	D43	Z INF	Z6/Z4			254					XRD, N-C-H, TS, Raman
Sc-1999-27-2	D43	Z INF	Z6/Z4			254					
Sc-1999-27-3	D43	Z INF	Z6/Z4			254					XRF
Sc-1999-27-4	D43	Z INF	Z6/Z4			254					Palynologie
Sc-1999-27-5	D43	Z INF	Z6/Z4			254	14,1	10,9	4,9	0,5	
Sc-1999-27-6	D43	Z INF	Z6/Z4			254	10,1	5,8	5,2	0,2	
Sc-1999-27-7	D43	Z INF	Z6/Z4			254	8,1	6,1	5	< 0,1	
Sc-1999-27-8	D43	Z INF	Z6/Z4			254	15,5	8,6	8,4	0,8	
Sc-1999-27-9	D43	Z INF	Z6/Z4			254	10	6,4	2,6	0,1	
Sc-1999-27-10	D43	Z INF	Z6/Z4			254	7,4	4,1	3,1	< 0,1	Raman
Sc-1999-27-11	D43	Z INF	Z6/Z4			254				0,1	LA-ICP-MS
Sc-1999-27-12	D43	Z INF	Z6/Z4			254	12,1	8,1	6	0,2	
Sc-1999-27-13	D43	Z INF	Z6/Z4			254	20,5	13,3	7,4	1,2	
Sc-1999-27-14	D43	Z INF	Z6/Z4			254	19,1	14,8	5,3	1,2	
Sc-1999-27-15	D43	Z INF	Z6/Z4			254	20,8	10,3	7,5	1,1	
Sc-1999-27-16	D43	Z INF	Z6/Z4			254	17,9	11	4,4	0,7	
Sc-1999-27-17	D43	Z INF	Z6/Z4			254	16,9	15,6	5,2	0,9	
Sc-1999-27-18	D43	Z INF	Z6/Z4			254	7,3	5,9	2,4	< 0,1	
Sc-1999-27-19	D43	Z INF	Z6/Z4			254	15,6	8,6	5,1	0,7	
Sc-1999-27-20	D43	Z INF	Z6/Z4			254	10,7	8,6	4,9	0,2	
Sc-1999-27-21	D43	Z INF	Z6/Z4			254	15,5	11,3	6,4	0,6	
Sc-1999-27-22	D43	Z INF	Z6/Z4			254	9	7,6	4,7	0,1	
Sc-2000-101-1	G33	1A				262-264	11,6	11,4	6,1	0,8	Raman
Sc-2007-458-2	J27	1A	1A-GL			251	4,9	3,7	2,5	< 0,1	
Sc-2008-179-1	J26	1A	1A-GL	25	50	252	6,9	5,4	4,5	< 0,1	
Sc-2008-202-12-1	J26	1A	1A-GL			246-264	6,6	3,6	3,4	< 0,1	
Sc-2008-202-12-2	J26	1A	1A-GL			246-264	4,3	4,2	1,9	< 0,1	
Sc-2008-202-13	J26	1A	1A-GL	35	25	246	14,5	9,5	7	0,6	Raman
Sc-2008-202-14	J26	1A	1A-GL	38	33	252	3,6	3,5	3	< 0,1	
Sc-2008-202-15	J26	1A	1A-GL	39	19	250	9	7,7	5,7	0,2	
Sc-2008-224-1	J26	1A	1A-GN	30	40	246	8,2	7,9	4,4	0,2	Raman
Sc-2009-18-3	J26	1A	1A-GL	45	63	253	20	13,1	6	1,1	
Sc-2009-338-16-1	J26	1A	1A-KB	69	91	241	7,6	6,1	3,6	< 0,1	
Sc-2009-338-16-2	J26	1A	1A-KB	69	91	241	8,8	5,3	2,4	< 0,1	Raman
Sc-2009-359-9	K24	1A ou T		20	60	244	2,7	1,6	1	< 0,1	
Sc-2009-362-1	J26	1A	1A-GL	57	28	248	9,8	6	5,8	0,1	
Sc-2009-362-2	J26	1A	1A-GL	58	30	249	12,4	8,6	5,3	0,2	
Sc-2009-362-9	J26	1A	1A-GL	70	28	247	3,5	2	1,3	< 0,1	
Sc-2009-362-16-1	J26	1A	1A-GL	58	82	247	12,8	10,7	9,2	0,7	
Sc-2009-362-16-2	J26	1A	1A-GL	58	82	247	9,3	6,2	4,3	0,1	

Tab. 1 – Les 52 fragments de pigments noirs de Scladina : numéros d'identification, localisations spatiales et stratigraphiques, mesures et analyses réalisées. Les ensembles sédimentaires 1A et Z-INF sont des équivalents stratigraphiques. XRF : X-Ray Fluorescence ou analyse chimique par fluorescence-X ; LA-ICP-MS : Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ; TS : Thin Section ou lame mince ; XRD : X-Ray Diffraction ou diffraction des rayons X ; N-C-H : dosage des teneurs en azote, carbone et hydrogène par la technique du four à graphite. En grisé : l'échantillon récemment retrouvé dans les collections et ne figurant pas dans Bonjean *et al.*, 2015.

tigraphique, faunique, palynologique, typologique, technologique, pétrographique et statistique (Otte, 1990, 1992 ; Otte et al., 1998 ; Pirson, 2007 ; Pirson et al., 2008 ; Bonjean et al., 2009 ; Di Modica, 2011 ; Abrams et al., 2014).

La mandibule, un fragment de maxillaire droit et 16 dents isolées appartenant à un Néandertalien de 8 ans (Smith et al., 2007) ont été mis au jour dans le complexe sédimentaire 4A. Daté approximativement de 86 000 à 88 000 BP (Toussaint & Bonjean, 2014), ce fossile a livré un des plus vieux ADN néandertaliens (Orlando et al., 2006).

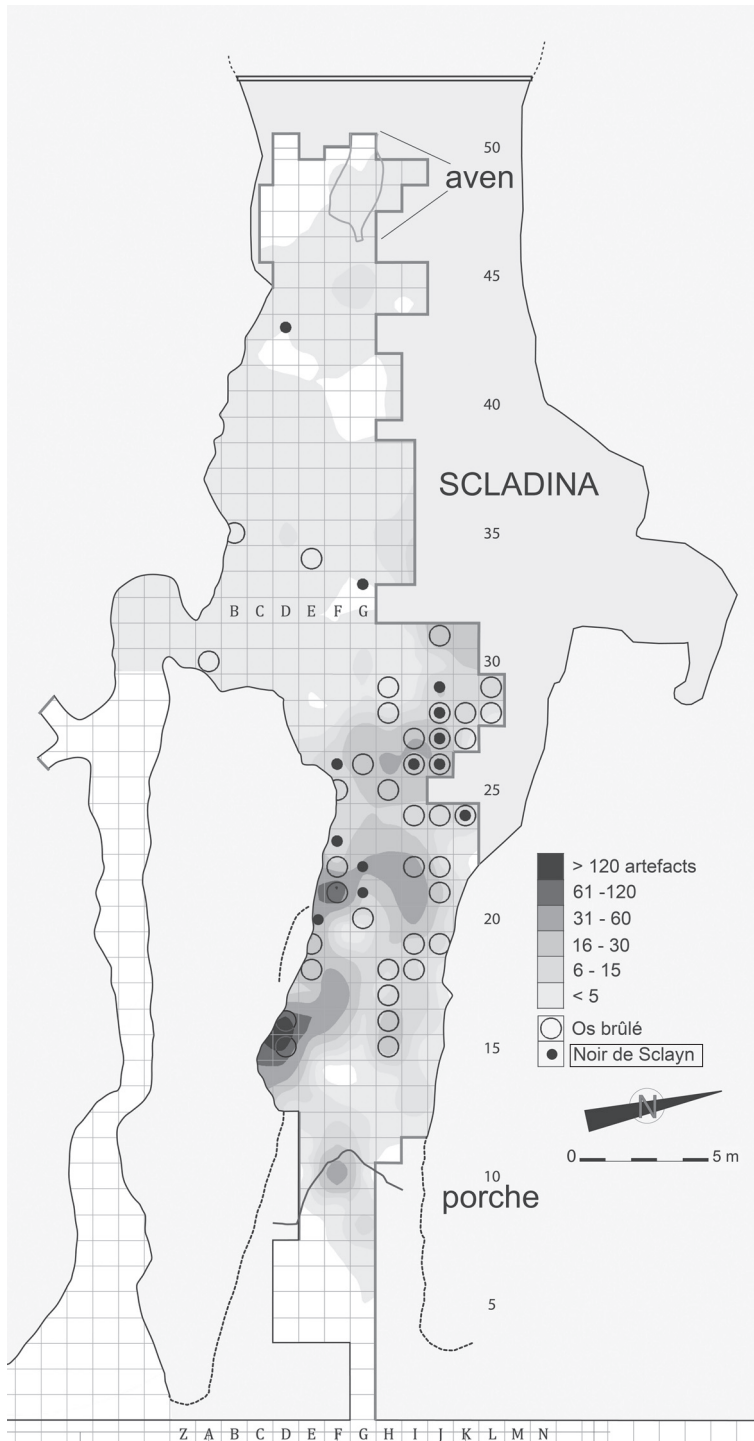


Fig. 4 – La grotte Scladina. Répartition spatiale des fragments de Noir de Sclayn, des os brûlés et des concentrations d'artefacts lithiques dans les ensembles sédimentaires 1A, T et Z-INF.

3. Le Noir de Sclayn

Globalement, l'ensemble sédimentaire 1A (Fig. 3a) a livré 27 fragments de Noir de Sclayn, environ 4500 artefacts essentiellement en silex, quartz, quartzite (Otte et al., 1998 ; Di Modica, 2010, 2011) et quelques milliers de dents et d'ossements d'animaux. Parmi les fragments osseux, 194 sont brûlés, parfois calcinés, suggérant leur utilisation comme combustible (Abrams et al., 2010). Lors de la mise en place des sédiments de l'ensemble 1A dans la grotte, les artefacts lithiques, les restes fauniques et les fragments de Noir de Sclayn ont été remaniés sur une distance maximale d'une vingtaine de mètres au départ de l'entrée. L'ensemble sédimentaire 1A est subdivisé en 4 couches (Bonjean et al., 2009 ; Pirson et al., 2012) : la couche 1A-GK qui est presque stérile d'un point de vue archéologique ; la couche 1A-GL qui constitue le premier dépôt sédimentaire amenant par remaniements dans la grotte les artefacts lithiques, les os brûlés et les fragments de Noir de Sclayn ; enfin les couches 1A-KB et 1A-GN qui ont érodé la couche 1A-GL et remanié les artefacts lithiques, les os brûlés et les fragments de Noir de Sclayn.

Dans le détail, 11 fragments de Noir de Sclayn ont été récoltés dans la « couche 1A » (= ancienne appellation avant la révision stratigraphique de 2007), à proximité de 5 fragments d'os brûlés et 205 artefacts lithiques (Tab. 1 & Fig. 4). Après la révision de 2007 qui a précisé le découpage stratigraphique, 13 fragments de Noir de Sclayn ont été enregistrés précisément dans la couche 1A-GL (voir figure 11 dans Bonjean et al., 2015), dans les carrés J26 et J27, à côté de 43 fragments d'os brûlés et 62 artefacts li-

thiques (Tab. 2). Les couches 1A-KB et 1A-GN (contenant les vestiges archéologiques remaniés de la couche sous-jacente 1A-GL) ont également livré, en J26, 3 fragments de Noir de Sclayn accompagnés de 44 artefacts lithiques (Tab. 2).

Dans cette partie de la grotte (entre les mètres 20 et 33), 3 fragments de Noir de Sclayn ont encore été récoltés (Tab. 1). Le premier (Sc-1987-85-1) a été trouvé dans l'ensemble sédimentaire T (correspondant à la « couche 39 », avant la révision stratigraphique) qui remanie les couches sous-jacentes 1A-GL, 1A-GN et 1A-KB. Dans le carré K24, un second fragment de Noir de Sclayn (Sc-2009-359-9) et 4 artefacts en silex ont été recueillis dans une couche (code stratigraphique temporaire 2009 AT 61, ne figurant pas dans la Fig. 3) qui contient du matériel archéologique remanié depuis la couche 1A-GL. Finalement, un troisième fragment de Noir de Sclayn (Sc1989-123-1) est celui retrouvé dans un terrier en F29 (Tab. 2).

Dans la séquence sédimentaire sous l'aven (Fig. 3b), une centaine d'artefacts en silex, quartz et quartzite a été repérée dans l'ensemble Z-INF, à l'interface des couches Z4 et Z6 et à la base de Z4 (Fig. 3b). À l'interface des mêmes couches, en D43 (Fig. 4), une concentration de 22 fragments de Noir de Sclayn (Tab. 1) a été mise au jour sur un quart de mètre carré, à proximité d'un éclat de silex (Tab. 2). La centaine d'artefacts issue de cette zone présente des caractéristiques pétrographiques et technologiques très similaires à celles observées sur l'assemblage de l'ensemble sédimentaire 1A. Une étude combinée des deux séries d'artefacts (provenant des ensembles sédimentaires 1A et Z-INF) a été entreprise et a permis le remontage technique de 2 éclats de quartzite, attestant la contemporanéité des deux occupations (Di Modica, 2010 ; Bonjean *et al.*, 2011).

4. Matériel et méthodes d'analyse

Jusqu'à présent (30/10/2015), 52 fragments de Noir de Sclayn ont été récoltés à Scladina. Leur position stratigraphique a été enregistrée et leurs caractéristiques décrites (Tab. 1). Au moment de leur mise au jour dans la grotte, le contact entre le matériau et le sédiment

Carré	Ensemble sédimentaire	Couche	Pigment noir		Os brûlés		Artefacts lithiques		
			N	Total	N	Total	N	Total	
E20	1A	1A	3	11		5	37	205	
G21	1A	1A	1						25
G22	1A	1A	1						94
F23	1A	1A	3						11
I26	1A	1A	1		3				29
J28	1A	1A	1		2				9
G33	1A	1A	1						
J26	1A	1A-GL	12	13	37	43	35	62	
J27	1A	1A-GL	1		6				27
J26	1A	1A-KB	2	3			38	44	
J26	1A	1A-GN	1				6		
D43	Z INF	Z6/Z4	22	22			1	1	
F26	T		1	2				4	
K24	1A ou T	2009 AT 61	1				4		
		<i>Total</i>		51		48		316	
F29	Bioturbation		1						

Tab. 2 – Distribution géographique et stratigraphique des 52 fragments de Noir de Sclayn. Les pigments noirs sont étroitement associés aux artefacts lithiques et aux ossements brûlés.

a été observé : il est net, sans trace de diffusion de l'objet vers la gangue sédimentaire et réciproquement, ni d'altération zonale de l'objet. Ceci suggère que le matériau n'est pas devenu friable pendant son séjour dans les sédiments de la grotte Scladina mais qu'il fut incorporé au site dans un état similaire à celui que nous observons actuellement. Vu le faible état d'agrégation de la matière, la gangue argileuse est difficile à éliminer pour faire apparaître la forme originelle des blocs. Le nettoyage des pièces génère une perte de matière et empêche la recherche de traces anthropiques et le remontage des pièces. Sept échantillons ont été utilisés à des fins analytiques (Tab. 1) et ont été en tout ou partiellement détruits.

La recherche des sources géologiques et géographiques du Noir de Sclayn a nécessité la collecte sur le terrain de matériel géologique de référence. Les roches sédimentaires « hypersiliceuses », fines et noires dont certaines laissent une trace noire par frottement sur une surface abrasive sont peu fréquentes dans les séries géologiques et sont mal connues dans le détail. Certaines sont disponibles dans un rayon de 10 à 15 km autour de la grotte Scladina (voir figure 3 dans Bonjean et al., 2015) : a) les cherts nodulaires noirs des séries carbonatées dinantiennes (Tournaisien et Viséen, Carbonifère inférieur, Paléozoïque supérieur) et b) les phtanites noirs et les schistes carbonatés noirs et siliceux de la base de Namurien. Ces roches éonamuriennes (Formation de Chokier, Serpukhovien, Namurien A, Carbonifère supérieur, Paléozoïque supérieur) sont constituées de shales noirs siliceux lités contenant parfois des radiolaires (Verniers et al., 2001). Le premier type de roches (1 à 15 m d'épaisseur) affleure le plus largement dans la partie nord de l'Allochtone ardennais (autrefois dénommé Synclinorium de Dinant) et dans le

cœur du Parautochtone de Namur (autrefois appelé Synclinal ou Synclinorium de Namur et plus récemment renommé Parautochtone brabançon *sensu* Belanger et al., 2012), tandis que le second type affleure dans le cœur du Parautochtone de Namur, c'est-à-dire dans l'axe suivant la Sambre, puis la Meuse au-delà de la confluence des deux rivières, entre la frontière française et Visé. On pouvait encore penser aux silex crétacés noirs mais ceux-ci ne laissent jamais de traces noires. La dissolution du ciment calcitique des shales siliceux namuriens rend le matériau légèrement pulvérulent qui laisse alors une trace noire par frottement. L'aspect pulvérulent du Noir de Sclayn est très proche des shales siliceux et des phtanites altérés namuriens et en faisaient les meilleurs candidats. La « logique » de recherche des sources visant à choisir les sites géologiques les plus proches inclinait à privilégier les roches de la base du Namurien affleurant largement dans l'entité ardennaise et donc à proximité immédiate du site de la grotte. Ce sont les premières roches à avoir été analysées.

Il faut y ajouter les shales/siltites gris foncés et noirs et les roches hypersiliceuses (phtanites) noires de la Formation de Mousty* (Cambrien supérieur, Paléozoïque inférieur) du Massif de Brabant. Cette formation géologique affleure très peu et dans une zone géographique restreinte entre Court-Saint-Etienne et Ottignies, dans la

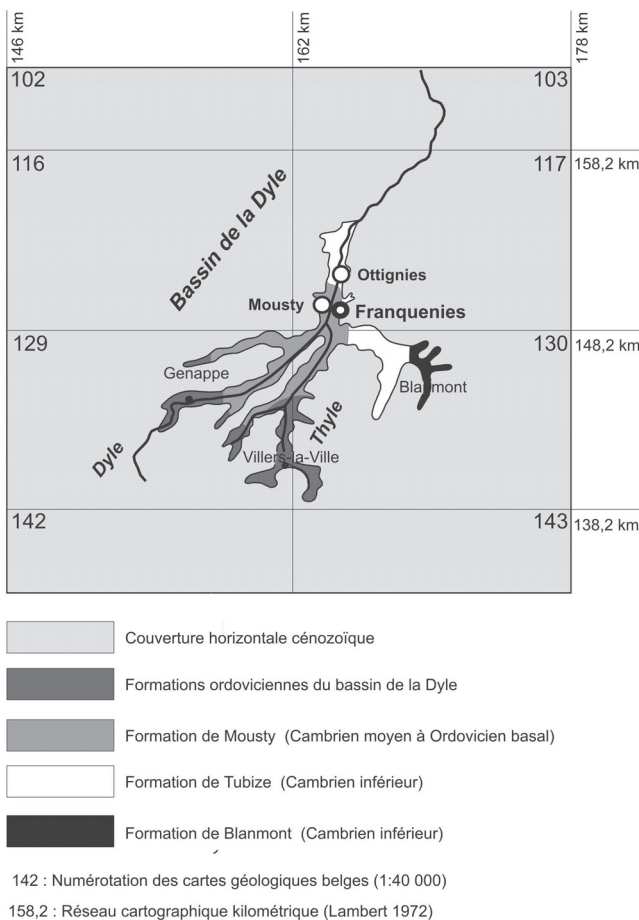


Fig. 5 – Carte géologique du bassin de la Dyle avec la localisation de la formation cambrienne de Franquénies, près d'Ottignies (modifié d'après Herbosch & Lemonne, 2000).

vallée de la Dyle (Herbosch & Lemonne, 2000 ; Verniers et al., 2001) et plus précisément à Franquénies, près de Mousty (Fig. 5). Aujourd'hui, la carrière abandonnée de Franquénies expose des couches et lentilles de lydienes au sein de shales noirs graphiteux du Membre de Franquénies (Formation de Mousty) qui ont été prélevés pour analyse. La carrière est située en arrière d'une maison et d'un hangar, à 400 m à l'est de l'ancienne station ferroviaire de Céroux-Mousty, juste au flanc sud de la vallée du Ry Angon, à son point d'arrivée dans la vallée de la Dyle. Le géologue C. Malaise (1834-1916) décrit une ampélite graphiteuse noire avec rognons de quartzite ou de phtanite noir à Franquénies, au N-E de la ferme (archives du Service géologique de Belgique, Pl. Wavre description non datée n° 117W48). Les ampélites altérées sous forme de terres noires y ont été exploitées et utilisées comme matières colorantes.

Les méthodes analytiques utilisées sont décrites sommairement ci-dessous :

- *Microscopie optique polarisante*. Trois lames minces de Noir de Sclayn ont été réalisées. Les échantillons ont été séchés à 40°C en étuve puis imprégnés par de la résine époxy. Ils ont ensuite été préparés de manière conventionnelle au laboratoire de paléontologie du Prof. É. Poty (ULg). Les lames minces d'épaisseur de 30 µm ont été couvertes et numérotées. L'examen vise à étudier la structure et la texture du matériau et identifier d'éventuels microfossiles.
- *Microscopie électronique* (MEB FEI Quanta 200) avec le module d'analyse EDS (*Energy-Dispersive X-ray analysis*). L'équipement du laboratoire de minéralogie attaché à l'IRSNB a été utilisé pour obtenir des images de la texture du matériau et la composition élémentaire des phases minéralogiques présentes dans le Noir de Sclayn et les échantillons de Franquénies-Mousty. Les échantillons n'ont pas été métallisés.
- *Diffraction des Rayons X*. Des spectres de diffraction X de poudres désorientées de roches totales ont été enregistrés sur le diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical du laboratoire de minéralogie du Service géologique de Belgique (Dr É. Goemaere) monté avec une géométrie Bragg-Brentano et équipé d'une anticathode au cuivre (40 KV, 30 mA) en vue de déterminer et de quantifier les phases minérales cristallisées. Les échantillons séchés en étuve (105°C durant 2 heures) ont été broyés modérément dans un mortier en agate, puis des agrégats orientés ont été préparés et soumis à la diffraction dans les conditions standards du laboratoire.
- *Recherche des palynomorphes*. Cette recherche a été effectuée par le Dr P. Steemans sur 2 échantillons de Noir de Sclayn au Laboratoire de Paléobiogéologie, Paléobotanique et Paléopalynologie, de l'ULg. Les échantillons ont été traités en accord avec les méthodes standards du laboratoire. Chaque échantillon a été broyé et déminéralisé dans de l'HCl à 10 % suivi par de l'HF à 40 %. Le résidu a été oxydé dans HNO₃ à 65 % et KClO₃, puis filtré à travers un tamis à mailles de 10 µm. Ensuite, un bain chaud d'HCl à 25 % a permis d'éliminer les fines particules résiduelles. Les résidus ont ensuite été montés sur lames palynologiques dans une résine Euparal.
- *Analyse chimique par fluorescence-X*. Les éléments majeurs ont été dosés à l'aide d'un ARL 94000 XP (Thermo Fisher) équipé d'un tube au Rh (ULg – Prof. J. Vander Auwera) dans 2 échantillons de Noir de Sclayn. Les éléments majeurs ont été mesurés sur des perles fondues qui ont été préparées avec du tetra- et meta-borate de lithium mélangé

* Formation de Mousty (acronyme : MST). Origine du nom : du village de Mousty, dans la vallée de la Dyle entre Court-St-Etienne et Ottignies. D'après C. Malaise, d'abord informellement (1883, p. 200) : «couches noires de Mousty», puis formellement (1900) comme une assise de l'Ordovicien : «Phyllades et schistes noirs ou graphiteux, avec phtanites, de Mousty». Schistes ou shales, parfois mudstones de teinte gris-bleu à gris-noir graphiteux (tache les doigts) et pyriteux. La structure est souvent massive (pas de stratification), plus rarement finement laminaire comme dans les black shales typiques (variations rythmiques des teneurs en argiles et matière organique). La stratification est également assez souvent marquée par des lits ou lamines plus silteux (plus clairs ou parfois verdâtres) ou encore par des variations zonaires de la couleur. Parfois aussi siltites plus ou moins argileuses grises à pyrite (Herbosch & Lemonne, 2000).

à 0,35 g d'échantillon préalablement séché au four pendant 2 heures. Les effets de matrice ont été corrigés avec le programme Trail-Lachance. Les analyses répétées de deux standards internationaux et d'un standard interne permettent d'estimer l'exactitude et la reproductibilité de la méthode. L'exactitude est meilleure que $\pm 2,0$ % pour tous les éléments majeurs excepté le TiO_2 ($\pm 3,2$ %), Na_2O ($\pm 5,6$ %) et P_2O_5 ($\pm 7,8$ %). La reproductibilité (1Σ) est meilleure que 1 % pour tous les éléments majeurs excepté le Na_2O ($\pm 1,3$ %) et P_2O_5 ($\pm 3,2$ %). La composition chimique des échantillons est corrélée au contenu minéralogique.

- *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICP-MS ; Varian quadrupole ICP-MS couplé à un système d'ablation laser New Wave UP213). - Cette méthode a été utilisée au laboratoire d'analyses chimiques élémentaires du *Field Museum (Elemental Analysis Facility* ou EAF, Chicago) par le Dr M. Golitko sur 3 échantillons de Noir de Sclayn et 1 échantillon de Franquenes-Mousty. Dix spots de 100 μm (flux de 2,47 J/ cm^2 et fréquence de 15Hz) ont été analysés par échantillon et les valeurs moyennées et calibrées au moyen d'une série de standards (NIST SRM 679 – *Brick Clay* ; NIST SRM 610 – *Trace Elements in Glass*) pour calculer les concentrations de 58 éléments majeurs, mineurs et en traces. Ces analyses permettent de définir la signature chimique du matériau mais aussi de connaître les teneurs en plomb et en manganèse, candidats possibles comme agents pigmentant le matériau.
- *Microspectrométrie Raman*. La méthode a été appliquée sur la fraction carbonée de l'échantillon et vise à quantifier le degré d'évolution thermique (température) de la matière organique en lien direct avec l'histoire géodynamique des bassins sédimentaires et des unités structurales qui la renferment (géothermomètre). Plus de détails sur la méthode peuvent être trouvés dans Wopenka & Pasteris (1993), Beyssac et al. (2003), Lahfid et al., (2010) et Bonjean et al. (2015). Les spectres ont été acquis sur le microspectromètre Senterra (Bruker) du laboratoire de minéralogie du Service géologique de Belgique (Dr Y. Vanbrabant). Le faisceau laser incident avait une longueur d'onde de 532 nm (lumière monochromatique). La puissance du laser a varié d'un échantillon à l'autre entre 5 et 20 mW de manière à optimiser le rapport signal-bruit du signal Raman sans altérer l'échantillon. Les temps d'acquisition par spectre ont varié entre 10 et 30 co-additions de 60 secondes. La calibration spectrale utilise une source Néon. Un objectif de 100 x a été utilisé pour focaliser le faisceau laser incident sur les seules particules carbonées se trouvant en-dessous des cristaux transparents de quartz, de manière à obtenir un signal sur du matériel non perturbé par les opérations de polissage. La méthode est considérée comme non destructive si elle n'est pas précédée d'un polissage. Ce dernier s'avère utile pour s'affranchir d'une altération de surface et des contaminations éventuelles. L'approche quantitative suit Beyssac et al. (2003). Les conditions co-focales sont obtenues par l'insertion d'une fenêtre (*pinhole*) sur le chemin du faisceau. Les mesures ont porté sur 3 échantillons de Noir de Sclayn et sur 5 références géologiques (calcaire dinantien, schistes noirs siliceux et phanites du Namurien inférieur prélevés dans l'entité andennaise et à proximité de la grotte Scladina et du matériel siliceux noir de la Formation de Mousty, Cambrien, Paléozoïque inférieur, issu de la carrière de Franquenes). Les échantillons archéologiques ont été préparés sous forme de lames minces non couvertes et les échantillons géologiques sous forme de surfaces polies. Dix à quinze spectres ont été enregistrés par échantillon pour assurer une bonne représentativité de la variabilité naturelle des composés carbonés.

5. Description macroscopique et microscopique du Noir de Sclayn

Le Noir de Sclayn est un matériau d'aspect terreux et tachant (Fig. 2a & b) qui laisse une trace noire facile sur la céramique et le papier. Chaque manipulation en laboratoire s'accompagne d'une érosion de la pièce. La densité apparente est faible et le matériau happe la langue. Il s'imbibe rapidement d'eau à cœur en conservant sa forme et sans perte de cohérence. Il ne réagit pas à l'HCl et ne contient donc pas (ou plus) de carbonates.

Les échantillons ont été mesurés (plus grande longueur, plus grande largeur et épaisseur moyenne) et pesés à l'exception des échantillons ayant fait l'objet d'analyses destructives (Tab. 1). Les pièces ont une taille comprise entre quelques millimètres et moins de 5 cm, donnant des poids de moins de 0,1 g à 15 g. Les fragments se présentent sous la forme de fragments de plaquettes (forme globale subparallélépipédique) et plus rarement de prismes à section subtriangulaire. La taille et la masse de chaque échantillon sont proportionnelles (Fig. 6) attestant une très grande homogénéité du matériau. La distribution des échantillons selon leurs poids, leurs tailles et leur répartition dans les deux ensembles sédimentaires 1A et Z-INF (Fig. 7) est plus irrégulière. Elle correspond en fait à trois phases de l'historique des découvertes du Noir de Sclayn (Tab. 1). Phase 1 : de 1982 à 1989, le chantier de fouilles est situé entre les 20^{ème} et 30^{ème} mètres de la grotte. Le Noir de Sclayn est repéré sur base de grands fragments qui proviennent de l'ensemble sédimentaire 1A. Phase 2 : en 1999, le chantier est sous l'aven et les fouilles ont gagné en résolution. Elle permet la récolte des 22 fragments centimétriques dans l'ensemble sédimentaire Z-INF. Phase 3 : à partir de 2007, la fouille est reprise dans l'ensemble sédimentaire 1A, précisément dans les carrés J26, J27 et K24. La fouille, en recherche de nouveaux échantillons de pigment, est encore plus minutieuse et permet la récolte sur le terrain de fragments millimétriques de Noir de Sclayn.

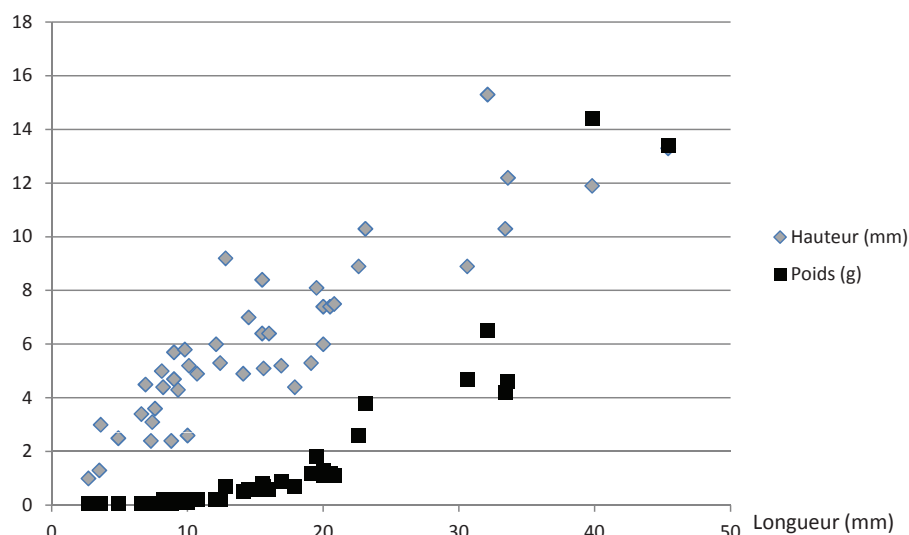


Fig. 6 – La masse et la taille des échantillons de Noir de Sclayn est proportionnelle soulignant la grande homogénéité du matériau.

Tous les échantillons présentent les mêmes caractéristiques macro- et mésoscopiques. Il s'agit d'une siltite (diamètre moyen des grains constitutifs inférieur à 63 μm) fine et poreuse. Sa teinte est gris foncé sur échantillon sec (N3 - dark grey - d'après la charte de couleurs développée pour les roches par Munsell) et gris noir sur échantillon humide (N2 - grayish black). L'observation sous la loupe binoculaire montre l'absence de macrofossiles, d'empreintes de fossiles ou de paillettes de micas. Aucun plan de stratification n'est visible. Les macropores (500 μm –

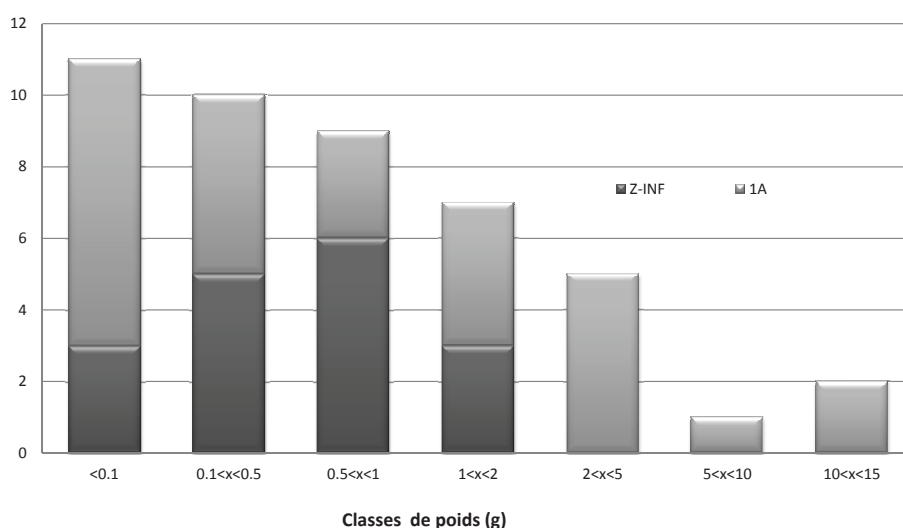


Fig. 7 – La distribution stratigraphique (ensembles sédimentaires 1A vs Z-INF) des échantillons de Noir de Sclayn selon leur masse et leur taille met en évidence la variabilité dans la résolution de la fouille : les plus grands échantillons furent d'abord identifiés ; la fouille plus minutieuse permit ensuite la collecte de plus petits fragments.

2 mm) et mésopores (50 – 500 µm) présentent une section circulaire à elliptique (0,01 à 0,30 mm) et à bords irréguliers. De rares zones millimétriques (macro- et mégapores) correspondent à la coalescence de pores contigus. La faible densité apparente, les pores et la friabilité du matériau qui en découle partiellement, impliquent une dissolution de certaines phases minérales et sont une conséquence de la météorisation de l’affleurement. On n’observe pas non plus de différence macroscopique ou sous la loupe binoculaire selon l’endroit de prélèvement des pièces. La grande homogénéité des échantillons suggère un matériau et une source unique pour la totalité des fragments.

La fine granulométrie et surtout la couleur noire du matériau sont des obstacles à de bonnes observations au microscope optique polarisant, nécessitant le recours au MEB. Les diverses techniques utilisées montrent que le matériau est une roche poreuse dont la matrice est composée majoritairement de grains de quartz xénomorphes (gamme granulométrique des argiles) et subautomorphes (gamme granulométrique des silts). Quelques mésopores sont partiellement colmatés par des grains de quartz à extinction ondulante. Ces nombreux pores sont interprétés comme le résultat de la dissolution d’une ou de plusieurs phases minérales comme des carbonates et/ou des sulfures. Aucun microfossile n’est observé.

Les surfaces fraîches obtenues par fractionnement des échantillons sélectionnés pour l’étude analytique ont été observées au MEB de l’IRSNB. Ces observations ont été combinées avec des analyses chimiques ponctuelles (semi-quantitatives) par EDS pour identifier les phases amorphes ou cristallines. Trois phases principales sont reconnues (Bonjean et al., 2015, fig. 7).

- Des grains de quartz de différentes tailles, dont une majorité est de taille micrométrique (classe granulométrique des argiles) et des cristaux subautomorphes de quelques dizaines de microns (classe granulométrique des silts).
- La deuxième phase, non identifiée au microscope optique polarisant, est constituée par des aiguilles (cristaux automorphes) de rutile (TiO_2) de taille micrométrique.
- Enfin, la troisième phase est constituée d’une fraction carbonée sans forme spécifique. Les phyllosilicates qui représentent habituellement les fractions fines des roches n’ont pas été détectés.

D’où vient le rutile ? Ce minéral peut être d’origine détritique, formé au cours du métamorphisme ou issu de l’altération de minéraux ferrotitanés comme l’ilménite (FeTiO_3), la titanomagnétite et les hémioilménites, minéraux qui peuvent eux-aussi être détritiques ou formés par métamorphisme. La première hypothèse est à rejeter car le minéral ne se présente pas en grains (sub-)arrondis mais en fines aiguilles micrométriques. L’ilménite en forme de grains de riz et de taille inframillimétriques est connue dans les auréoles métamorphiques de l’Ardenne et dans le Massif de Brabant (Herbosch & Lemonne, 2000 ; Goemaere & Dejonghe, 2005). Cependant les altérations en conditions réductrices des ferrotitanés laissent des structures caractéristiques (Goemaere & Hurford, 1997) non observées dans le Noir de Sclayn. L’hypothèse privilégiée ici pour la formation du rutile est donc le métamorphisme.

6. Résultats analytiques

Un matériel fin, noir, tachant les doigts pouvait être interprété comme une roche altérée, un sédiment ou même un matériau manufacturé. La couleur noire pouvait être attribuée à de la matière organique évoluée, de la poussière de charbon de terre, de charbon de bois, d’oxydes de manganèse (manganite, pyrolusite...) ou même de galène (PbS) broyée. Diverses analyses (Tab. 1 à 5) ont été réalisées en vue 1) d’identifier la nature exacte du matériau et en donner ses caractéristiques physico-chimiques principales, 2) d’expliquer

le caractère tachant de la roche, 3) de comparer les échantillons de Noir de Sclayn entre eux pour vérifier l'homogénéité du matériau et enfin 4) de tracer l'origine géologique et géographique du matériau en le comparant avec des roches d'aspect similaire.

6.1. Matière organique et recherche de palynomorphes

Des micro-fragments de Noir de Sclayn chauffés à 1050°C sous conditions oxydantes se sont décolorés démontrant la présence de matière organique. Cette dernière finement dispersée et donc responsable de la couleur noire nous autorisait à rechercher la présence de palynomorphes pour dater le Noir de Sclayn et d'attribuer celui-ci à un niveau stratigraphique. Malheureusement, les échantillons testés se sont révélés stériles. Les résidus de dissolution ne montrent que des grains informes de matériel carboné, isolés ou groupés ainsi que des cristaux aciculaires micrométriques de rutile (aiguilles isolées ou regroupées en fagots) et quelques rares cristaux subautomorphes de zircon ($ZrSiO_4$) et de tourmaline. Les résidus de dissolution de phtanites namuriens de Seilles et de Visé (ancienne carrière Spirlet) montrent un assemblage identique. Le filtrage des résidus de dissolution élimine les plus petits cristaux de rutile, ce qui ne permet pas d'effectuer des comptages et de calculer les proportions relatives entre le rutile et la tourmaline entre les différents échantillons.

6.2. Analyse chimique par fluorescence-X

L'analyse par fluorescence-X de 2 échantillons de Noir de Sclayn (Tab. 3) montre des résultats comparables et surtout une teneur en silice supérieure à 95 % classant le matériau dans les roches hypersiliceuses (équivalent pour les roches gréseuses : arénite quartzique). Les teneurs en alcalins et alcalino-terreux sont basses et extrêmement faibles en manganèse indiquant que cet élément ne peut être responsable de la pigmentation noire du matériau. L'alumine, le magnésium et le potassium sont à relier à la présence de minéraux argileux en très faible proportion (illite ou muscovite), trop faible pour être détectés par diffraction des Rayons X. La perte au feu (LOI) correspond principalement au contenu en matières carbonées, étant donné la rareté des minéraux argileux et l'absence de carbonates. On observe une teneur élevée en TiO_2 qui est à relier avec l'observation du rutile dans les résidus de dissolution et au MEB, ainsi que par diffraction des Rayons X. Ces résultats peuvent être comparés avec l'analyse d'un phtanite namurien prélevé dans la carrière du Boltry (Seilles, Andenne) qui contient un ciment calcitique. Si ce phtanite devient pulvérulent et traçant (sur papier) après dissolution de la calcite par l'acide chlorhydrique, le contenu en éléments insolubles ne permet pas de rattacher ce matériau au Noir de Sclayn.

6.3. Éléments majeurs, mineurs et traces par LA-ICP-MS

Les analyses faites par LA-ICP-MS ont porté sur 58 éléments chimiques (Tab. 4). Les éléments sont classés par ordre d'importance décroissante et montrent que le titane est le second élément chimique après le silicium. Ces analyses sont conformes à celles obtenues

% Poids	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	K_2O	P_2O_5	Na_2O	MgO	MnO	LOI	Somme
Scladina-1	95,07	1,57	0,46	0,06	0,10	0,02	0,08	0,01	0,01	0,01	3,25	100,63
Scladina-2	95,54	1,68	0,63	0,38	0,11	0,05	0,03	0,01	0,01	0,01	2,45	100,91
Phtanite Seilles	55,33	0,42	4,53	9,17	13,52	1,87	0,12	0,11	0,76	0,21	13,85	99,90

Tab. 3 – Résultats de l'analyse chimique par fluorescence-X. Scladina-1 : Sc-1982-219-2 ; Scladina-2 : Sc-1999-27-3 ; échantillon de phtanite provenant de la base de Formation de Chokier (Namurien inférieur) de la carrière du Boltry à Seilles (Andenne).

Majeurs

% poids d'oxydes	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂	Na ₂ O	MgO	MnO ₂
NDS Sc-1	95,85	1,51	1,74	0,40	0,18	0,07	0,15	0,04	0,03	0,03	0,01
NDS Sc-2	98,19	1,08	0,14	0,26	0,12	0,05	0,07	0,05	0,02	0,02	0,00
NDS Sc-3	97,28	1,64	0,32	0,38	0,18	0,09	0,00	0,04	0,03	0,02	0,02
Franquénies	89,06	1,50	1,61	6,77	0,18	0,40	0,07	0,05	0,05	0,30	0,01

Mineurs

ppm	V	Li	B	Cr	Ba	Sr	Rb	Y	Pb	Ni	Nb	Mo	Cu	As	Sb	Zn
NDS Sc-1	58,80	22,30	21,10	16,90	16,80	5,90	2,27	29,20	197,58	69,16	29,81	21,09	24,02	20,99	19,16	17,93
NDS Sc-2	42,50	17,00	30,80	14,00	10,80	4,30	0,51	24,30	4,17	1,26	22,87	47,39	10,77	11,76	13,27	11,03
NDS Sc-3	81,50	34,30	20,00	36,30	20,50	7,60	1,28	27,60	5,60	4,86	37,76	43,03	10,70	25,36	30,27	16,31
Franquénies	102,30	12,50	186,10	37,00	143,90	168,20	18,22	35,50	72,89	10,08	32,44	6,22	12,16	11,53	26,98	18,00
LD	0,004		0,033		0,005	0,001	0,003	0,001								

Terres Rares

ppm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
NDS Sc-1	3,58	8,01	0,77	3,65	1,42	0,54	2,58	0,65	4,78	1,14	3,06	0,55	4,37	0,72	35,80
NDS Sc-2	3,10	7,40	0,86	3,59	1,40	0,43	2,88	0,49	3,60	0,83	2,54	0,36	3,27	0,45	31,20
NDS Sc-3	3,33	9,63	0,91	3,74	2,14	0,68	3,67	0,74	7,21	1,48	3,55	0,72	5,13	0,83	43,80
Franquénies	36,75	59,30	6,88	25,01	5,26	1,03	4,00	0,97	6,22	1,34	4,27	0,71	4,65	0,73	157,10
LD	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	

Mineurs & Traces

ppm	Th	Sn	Sc	Hf	U	W	Co	Ta	Au	Cd	Bi	Be	Cs	Ag	Cl	In
NDS Sc-1	14,84	10,45	6,97	6,86	6,17	5,21	2,76	1,94	0,56	0,54	0,52	0,51	0,25	0,18	0,00	0,10
NDS Sc-2	9,87	5,31	5,03	5,83	4,33	3,81	0,30	1,43	0,71	0,43	0,31	0,59	0,11	0,20	9,28	0,08
NDS Sc-3	18,11	13,33	8,76	7,43	7,52	7,87	1,54	1,99	0,31	2,38	0,61	1,04	0,20	0,72	2,18	0,19
Franquénies	16,93	6,05	7,37	8,70	5,33	5,79	0,78	2,20	1,05	0,41	0,48	0,55	1,07	0,17	0,00	0,05

Tab. 4 – Composition élémentaire (en % d'oxydes pour les majeurs, en ppm pour les mineurs, traces et Terres Rares) de 3 échantillons de Noir de Sclayn comparée à celle d'un phanite noir de la carrière de Franquénies. Noir de Sclayn Sc-1 : Sc-1982-219-2 ; Noir de Sclayn Sc-2 : Sc-1983-152-3-1 ; Noir de Sclayn Sc-3 : Sc-1999-27-11 ; LD : limite de détection.

nues par fluorescence-X, d'autant plus qu'elles ont été faites sur des aliquotes différentes : elles montrent la très grande parenté chimique des 3 échantillons de Noir de Sclayn que nous interprétons donc comme 3 morceaux issus de la fragmentation d'un bloc unique par les Néandertaliens. L'échantillon géologique de référence de la carrière de Franquénies diffère chimiquement du Noir de Sclayn pour de nombreux éléments. Il présente une teneur élevée en titane mais se distingue par son contenu plus élevé en éléments caractéristiques des minéraux argileux

(Al, K, Mg, V). Le contenu total en terres rares du Noir de Sclayn est faible (31 à 44 ppm) et plus élevé pour l'échantillon de référence moins altéré qui en contient 157 ppm. Les terres rares légères sont plus abondantes dans l'échantillon de Céroux-Mousty alors que les terres rares moyennes et lourdes présentent un profil identique (Fig. 8). La formation de la plupart des « gisements » résulte de la circulation de fluides qui transportent et déposent les métaux. Le fractionnement des terres rares permet de contraindre certains processus géochimiques associés à la genèse de différents types de minéralisations comme les différentes sources, les fractionnements, les conditions température-pression, les variations des conditions redox et les processus d'altération (Bonhoure, 2007). Nos analyses enregistrent les teneurs en terres rares d'une roche à l'histoire géologique complexe (eu égard à sa minéralogie particulière) composée de différentes phases dont les profils de terres rares varient d'un minéral à l'autre. Ces différences se marquent également dans le rapport Th/U qui est plus bas (2,4 vs 3,2) pour le Noir de Sclayn. Nous attribuons ainsi ces différences entre le Noir de Sclayn et l'échantillon de référence à la disparition dans le Noir de Sclayn d'une ou de plusieurs phases plus riches en terres rares légères que les phases résiduelles. La taille micrométrique des grains des matériaux empêche d'analyser les phases prises individuellement pour confirmer cette hypothèse. Il conviendrait dans le futur d'étudier plus spécifiquement les profils d'altération au sein des roches du Membre de Franquénies à la condition de disposer d'un forage carotté proche de la carrière de Franquénies.

6.4. Teneurs en azote, carbone et hydrogène

Les teneurs en azote total (0,1 %), carbone total (3,3 %) et hydrogène total (0,8 %) ont été déterminés par D. Bossiroy au laboratoire de chimie minérale de l'ISSEP par la technique dite du four à graphite sur l'échantillon de Noir de Sclayn Sc-1999-27-1.

6.5. Microspectrométrie Raman

La couleur noire et le caractère tachant des Noirs de Sclayn sont dus à la seule présence de matières organiques non attribuables à des palynomorphes. Il convient alors de les caractériser par microspectrométrie Raman et de les comparer avec celles contenues dans

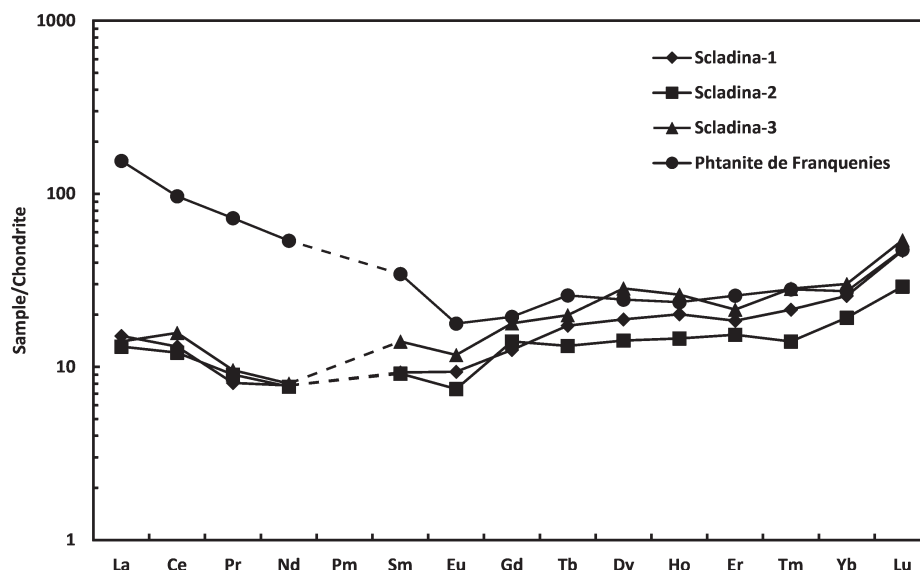


Fig. 8 – Spectres des Terres Rares normalisés par rapport aux chondrites de 3 échantillons de Noir de Sclayn (Scladina-1 : Sc-1982-219-2 ; Scladina-2 : Sc-1983-152-3-1 ; Scladina-3 : Sc-1999-27-11) et 1 échantillon de phtanite de Franquénies. Valeurs normalisées selon Sun & McDonough (1989).

les roches noires siliceuses connues en Belgique. Les roches des deux unités structurales analysées que sont le Parautochtone de Namur et le Massif de Brabant ont subi une évolution géodynamique très différente qui s'exprime dans le contenu minéralogique, le degré de cristallinité des illites et le degré d'évolution des matières carbonées. L'étude de ces caractéristiques permet de replacer une roche détachée de son contexte géologique dans son unité géostratigraphique. La paragenèse minérale montre que les roches du Paléozoïque inférieur du Massif de Brabant, déformées par l'orogénèse brabantienne, ont été soumises à un métamorphisme léger avec des températures qui pourraient avoir dépassé 350°C (André & Deutsch, 1985 ; Fielitz & Mansy, 1999). Les mesures de la cristallinité de l'illite, minéral présent dans les roches cambriennes de la zone centrale du Massif de Brabant (celle correspondant à la zone de Mousty) indiquent également des conditions épizonales (températures supérieures à 300°C). Des minéraux formés par métamorphisme sont également présents dans les faciès appropriés de cette même zone comme les porphyroblastes de grenat manganésifère, l'ilménite (FeTiO_3), la biotite (« mica brun »), l'andalousite (Al_2SiO_5), la monazite $\{(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4\}$ et la magnétite (Fe_3O_4).

À l'opposé, les roches namuriennes du Parautochtone de Namur, telles que celles que l'on trouve dans l'entité andennaise, ont subi la seule orogénèse hercynienne et appartiennent au domaine diagénétique avec des températures inférieures à 200°C. Ces différences sont donc mises à profit pour différencier les deux sources et attribuer le Noir de Sclayn à l'une d'entre elles. Les spectres Raman obtenus ainsi que leur interprétation sont largement décrits dans Bonjean et al. (2015). Nous ne reprenons ici que les conclusions.

Les spectres des échantillons de Noir de Sclayn sont identiques à ceux enregistrés pour l'échantillon de Franquénies et très différents de ceux enregistrés pour les terrains carbonifères du Parautochtone de Namur (Fig. 9). Les températures enregistrées pour le matériel cambrien de Mousty et le Noir de Sclayn sont de l'ordre de 430-440°C (Tab. 5) correspondant à un faciès métamorphique de type schistes verts alors que les échantillons namuriens, avec une température inférieure à 200°C, appartiennent à des conditions thermiques nettement plus basses (zone diagénétique). Les échantillons de Noir de Sclayn ne peuvent venir que d'une zone ayant été affectée par un métamorphisme en faciès schistes verts.

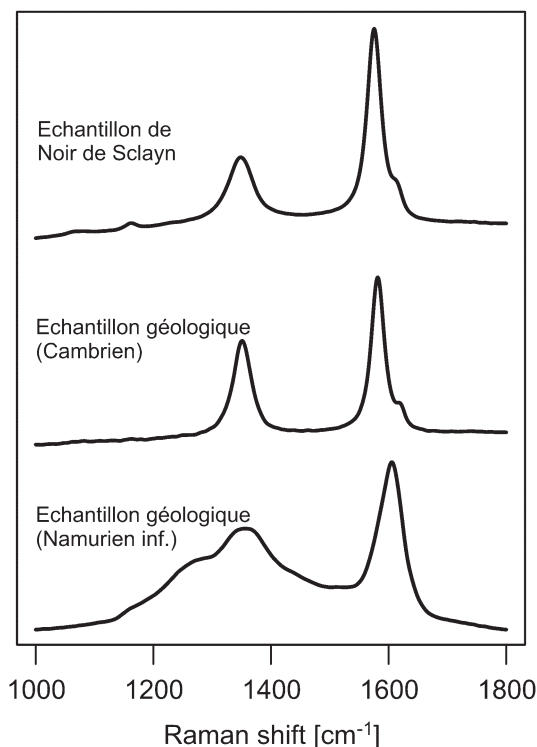


Fig. 9 – Spectres Raman de référence du Noir de Sclayn, d'un échantillon provenant de la carrière de Franquénies (Cambrien) et d'un shale siliceux namurien (Carbonifère) de Seilles. Noter la grande similitude entre les spectres du Noir de Sclayn et de l'échantillon cambrien.

7. Synthèse

7.1. Identification du matériau

L'ensemble des observations et des résultats analytiques indique que le Noir de Sclayn est une roche sédimentaire fine, « hypersiliceuse », graphiteuse, particulièrement riche en titane et affectée par un métamorphisme en faciès schiste vert. Les analyses montrent une compatibilité avec les schistes graphiteux du Membre de Franquénies (Formation de Mousty, Cambrien) affleurant dans une zone très restreinte de la vallée de la Dyle. Elles suggèrent également que tous les échantillons de Noir de Sclayn présentent une ressemblance physique, texturale et chimique telle qu'ils sont vraisemblablement issus d'une même couche, voire d'un même bloc. La haute porosité et le faible degré de cohérence implique que le matériel a subi une altération (atmosphérique) assez forte, compatible avec une collecte directement sur l'affleurement.

7.2. Le Noir de Sclayn et le matériel archéologique sont associés

La distribution spatiale et stratigraphique des fragments de Noir de Sclayn et du matériel archéologique de Scladina révèle une association systématique. L'abondance du matériau dans l'assemblage archéologique et son absence de tous les autres ensembles sédimentaires de la grotte confortent l'hypothèse de l'origine anthropique du pigment. Sur les 52 fragments de Noir de Sclayn, 51 sont clairement associés aux artefacts lithiques de l'ensemble sédimentaire 1A, de l'ensemble Z-INF (qui est son équivalent sous l'aven) et de l'ensemble T (qui remanie 1A). Dans 49 cas (94,2 %), des fragments de Noir de Sclayn et des artefacts lithiques ont été trouvés à l'intérieur d'un même mètre carré. Dans 15 cas (28,8 %), des fragments de Noir de Sclayn accompagnaient des os brûlés à l'intérieur d'un même mètre carré (Tab. 2 & Fig. 4). Ceci constitue une preuve archéologique indiquant que les échantillons de Noir de Sclayn sont strictement associés à l'assemblage lithique des ensembles sédimentaires 1A et Z-INF. Les deux séries d'artefacts ont été déposées au même moment dans le site : l'une sur la terrasse ou à l'entrée de la grotte, où les Néandertaliens débitèrent les roches siliceuses, utilisèrent de l'os comme combustible et manipulèrent du Noir de Sclayn, et l'autre, au fond de la cavité sous l'aven, où eut aussi lieu du débitage lithique et l'usage de Noir de Sclayn (Bonjean et al., 2011).

7.3. Un acheminement par voie naturelle est inconcevable

Nous avons déterminé l'origine géologique de cette siltite graphitique friable : elle est attribuée exclusivement à une unité stratigraphique du Cambrien supérieur qui n'affleure qu'à Franquénies. L'absence, aux alentours de Scladina, de ce type de formation exclut

Partie I

Échantillons archéologiques									
N° de référence	Nb. Spectra	Bande D1				Bande G			
		Position	sd	FWHM	sd	Position	sd	FWHM	sd
Sc-1982-219-2	4	1347,5	3,5	63,1	17,0	1576,0	3,9	32,9	3,4
Sc-1983-152-3-1	16	1351,6	1,0	57,7	9,6	1580,0	1,8	30,6	2,4
Sc-1999-27-1	11	1352,4	1,9	46,3	1,4	1582,2	1,3	27,6	1,2

Échantillon géologique									
N° de référence	Nb. Spectra	Bande D1				Bande G			
		Position	sd	FWHM	sd	Position	sd	FWHM	sd
Franquénies	11	1351,8	0,8	39,7	1,9	1582,4	0,6	28,1	1,2

Partie II

Échantillons archéologiques										
N° de référence	Bande D2				R1		R2		Température	
	Position	sd	FWHM	sd	Ratio	sd	Ratio	sd	Valeur (°C)	sd
Sc-1982-219-2	1614,2	2,8	20,7	5,1	0,506	0,111	0,506	0,111	436	41
Sc-1983-152-3-1	1618,2	1,4	19,2	1,0	0,485	0,056	0,462	0,039	435	17
Sc-1999-27-1	1618,8	1,7	21,1	2,6	0,549	0,098	0,455	0,044	438	20

Échantillon géologique										
N° de référence	Bande D2				R1		R2		Température	
	Position	sd	FWHM	sd	Ratio	sd	Ratio	sd	Valeur (°C)	sd
Franquénies	1620,8	1,1	16,7	5,6	0,628	0,127	0,448	0,036	442	16

Tab. 5 – Résultats du traitement des courbes obtenues par microspectrométrie Raman appliquée à 3 échantillons de Noir de Sclayn et un échantillon de phtanite cambrien de Franquénies.

la possibilité d'une incorporation du Noir de Sclayn dans la grotte par des processus sédimentaires naturels lors de la formation du site.

De plus, l'absence de réseau hydrologique entre Franquénies et Scladina exclut la possibilité d'un transport par voie naturelle du Noir de Sclayn vers la grotte. À vol d'oiseau, Franquénies et Scladina sont distantes de 40 km. L'affleurement de siltite de Franquénies se trouve à une altitude de 80 m au-dessus du niveau de la mer ; il est localisé dans le bassin de l'Escaut dont le cours se dirige vers le nord. La grotte Scladina culmine à une altitude de 137,7 m et est située dans le bassin de la Meuse, coulant vers l'est. Du point de vue topographique, les deux bassins sont séparés par un relief, le bas-plateau de Hesbaye qui présente une élévation variant entre 150 m et 210 m. Enfin, l'état du matériau est incompatible avec tout transport par voie naturelle : le Noir de Sclayn, par sa fragilité, ne peut pas supporter l'érosion générée par un tel acheminement sur une telle distance.

7.4. Transport anthropique avéré et utilisation potentielle du Noir de Sclayn

L'importation au site par les Néandertaliens de matières premières lithiques provenant des anciennes terrasses de la Meuse (proches de la grotte) est attestée par la découverte des outils et déchets de fabrication (en silex, quartz et quartzite) retrouvés par milliers dans les ensembles sédimentaires 1A, T et Z-INF. Le débitage des matières siliceuses est ainsi l'activité la mieux documentée au site. Ensuite, la présence de 194 fragments d'os brûlés illustre la dernière étape d'un ensemble d'actions menées sur le gibier. Avec la preuve de l'importation du Noir de Sclayn, le panel des activités menées sur le site par les Néandertaliens est considérablement enrichi. Le transport des pigments noirs sur une telle distance (40 km) traduit incontestablement l'intérêt des Néandertaliens pour ce matériau et induit l'intention d'en user, même si aucune preuve d'utilisation n'a encore été repérée à Scladina. Ce comportement est annonciateur de l'exploitation intense du paysage et du transport des matières sur de longues distances qui se généralisent au Paléolithique supérieur (Féblot-Augustins, 1997).

Le pouvoir colorant et tachant du Noir de Sclayn invite spontanément à le considérer comme un pigment. Bien que leur utilisation exacte soit inconnue au Paléolithique moyen, les pigments sont souvent interprétés comme éléments intervenant dans la décoration corporelle. Par sa friabilité naturelle, proche de celle de la craie, le Noir de Sclayn se prête facilement à cet usage car il ne nécessite aucune préparation (contrairement aux oxydes de manganèse qui doivent être abrasés ou broyés). Le simple toucher du matériau suffit à obtenir une coloration intense.

L'intérêt et l'utilisation du pigment noir cambrien du massif brabançon a traversé les millénaires. La petite carrière de Franquénies (actuellement longue de 60 m, large de 30 m, sur une hauteur de 6 m) était exploitée pour ses pigments noirs dès 1836 et jusqu'au début du XX^e siècle (archives non publiées du Service géologique de Belgique, Murlon & Malaise, 1911), gommant du paysage l'affleurement original visité par les Néandertaliens.

8. Conclusions et perspectives

Dans cet article, le Noir de Sclayn découvert à la grotte Scladina a été physiquement et chimiquement caractérisé. Les résultats des analyses pétrographiques et géochimiques ont identifié le matériau : il s'agit d'une siltite graphitique friable très riche en silice. La détermination du degré de maturation thermique de la matière organique par la microspectrométrie Raman s'est révélé l'outil idéal capable de distinguer les différents maté-

riaux géologiques noirs, au caractère traçant et présentant des similitudes d'aspect et de densité avec le Noir de Sclayn. Une identité sans équivoque a été démontrée entre le Noir de Sclayn et le matériel d'étude venant de Franquénies. Le matériau de Franquénies est restreint à une seule unité géologique, limitée dans l'espace et dont les affleurements sont rares. Compte tenu de l'homogénéité du matériel archéologique, il est vraisemblable que tous les fragments récoltés dans la grotte Scladina soient issus d'un même affleurement, probablement de la même couche géologique, peut-être même du même bloc.

L'origine anthropique du Noir de Sclayn à Scladina est assurée par trois arguments de nature orohydrographique, lithologique et stratigraphique. Ce matériau est naturellement absent des alentours de Scladina ; le seul affleurement documenté est situé à 40 km au nord-ouest de la grotte. L'absence de cours d'eau reliant Franquénies à Scladina exclut la possibilité d'un transport par voie naturelle. La précision des observations stratigraphiques lors des fouilles à Scladina permet d'établir que le Noir de Sclayn est étroitement associé aux artefacts lithiques et aux os brûlés de l'assemblage archéologique en relation avec l'occupation néandertalienne. De même, les observations confirment l'absence systématique de Noir de Sclayn de tous les autres ensembles sédimentaires du gisement.

Nos résultats documentent pour la première fois un type de pigment noir collecté par les Néandertaliens qui ne soit pas un oxyde de manganèse mais une matière carbonée. Le Noir de Sclayn constitue actuellement le témoin le plus septentrional de l'usage de pigment noir durant le Paléolithique moyen.

La démonstration du transport anthropique de la siltite de Franquénies sur longue distance est désormais établie et ouvre les possibilités de la présence de ce matériau dans d'autres gisements visités par les Néandertaliens. Cependant, sa friabilité extrême constitue un frein important à sa collecte et à sa conservation. Tous les fragments trouvés à Scladina furent récoltés sur le terrain ; le tamisage à l'eau des sédiments est une manipulation à laquelle la siltite ne résisterait pas. Donc il est vraisemblable qu'elle ait parfois échappé à la vigilance des fouilleurs. Toutefois, un échantillon d'aspect très semblable à ceux découverts à Scladina est enregistré dans les collections de Préhistoire de l'IRSNB et provient des fouilles menées, au XIX^e siècle, aux grottes de Goyet (Gesves) par Éd. Dupont, dans la vallée du Samson, à environ 5 km au sud-ouest de Scladina. L'étude de ce matériel est en cours. Les résultats et leurs implications archéologiques seront présentés ultérieurement.

Remerciements

Les auteurs adressent leurs remerciements aux autorités de la Ville d'Andenne et du Service public de Wallonie pour leur soutien financier. Nos remerciements vont également à Messieurs D. Antenucci et D. Bossiroy (Institut Scientifique de Service Public), Ph. Compère, A.-M. Fransolet, B. Gilbert et Éd. Poty (Université de Liège) qui ont contribué, par leurs analyses, leur expérience et leurs nombreux conseils, aux bases de ce travail d'identification du matériau colorant exploité par les Néandertaliens. Sans l'aide de tous l'étude n'aurait sans doute pas abouti. Les auteurs voudraient aussi exprimer leur gratitude à A. Laurys, P.-Y. Declercq (Service géologique de Belgique) et J.-Fr. Lemaire (Service public de Wallonie) pour leur contribution à l'illustration de cet article.

Bibliographie

- ABRAMS G., BELLO S. M., DI MODICA K., PIRSON S. & BONJEAN D., 2014. When Neanderthals used cave bear remains (*Ursus spelaeus*): Bone retouchers from unit 5 of Scladina Cave (Belgium). *Quaternary International*, 326-327 : 274-287.
- ABRAMS G., BONJEAN D., DI MODICA K., PIRSON S., OTTE M. & PATOU-MATHIS M., 2010. Les os brûlés de l'ensemble sédimentaire 1A de Scladina (Andenne, Belgique) : apports naturels ou restes de foyer(s) néandertalien(s) ? *Notae Praehistoricae*, 30 : 5-13.
- ANDRÉ L. & DEUTSCH S., 1985. Very low-grade metamorphic Sr isotopic resettings of magmatic rocks and minerals: evidence from a late Givetian strike-slip division of the Brabant Massif, Belgium. *Journal of the Geological Society*, 142 : 911-923.
- BAFFIER D., 1999. *Les derniers Néandertaliens : le Châtelperronien*. Paris, Maison des Roches, Histoire de la France préhistorique : 114 p.
- BELANGER I., DELABY S., DELCAMBRE B., GHYSEL P., HENNEBERT M., LALOUX M., MARION J.-M., MOTTEQUIN B. & PINGOT J.-L., 2012. Redéfinition des unités structurales du front varisque utilisées dans le cadre de la nouvelle Carte géologique de Wallonie (Belgique). *Geologica Belgica*, 15/3 : 169-175.
- BEYSSAC O., GOFFÉ B., PETITET J.-P., FROIGNEUX E., MOREAU M. & ROUZAUD J.-N., 2003. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, 59 : 2267-2276.
- BODU P., SALOMON H., LEROYER M., NATON H.-G., LACARRIÈRE J. & DESSOLES M., 2013. An open-air site from the recent Middle Palaeolithic in the Paris Basin (France): Les Bossats at Ormesson (Seine-et-Marne). *Quaternary International*, 331 : 39-59.
- BONHOURE J., 2007. *Géochimie des éléments de terres rares et du plomb dans les oxydes d'uranium naturels*. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine en Géosciences : 390 p.
- BONJEAN D., ABRAMS G., DI MODICA K. & OTTE M., 2009. La microstratigraphie, une clé de lecture des remaniements sédimentaires successifs. Le cas de l'industrie moustérienne 1A de Scladina. *Notae Praehistoricae*, 29 : 139-147.
- BONJEAN D., DI MODICA K., ABRAMS G., PIRSON S. & OTTE M., 2011. La grotte Scladina : bilan 1971-2011. In : M. TOUSSAINT, K. DI MODICA & S. PIRSON (dir.), *Le Paléolithique moyen en Belgique. Mélanges Marguerite Ulrix-Closset*, Hors-série 4 du *Bulletin de la Société royale belge d'Études Géologiques et Archéologiques Les Chercheurs de la Wallonie & Études et Recherches Archéologiques de l'Université de Liège*, 128 : 323-334.
- BONJEAN D., LOODTS I. & LÓPEZ-BAYÓN I., 2002. La doline de Scladina (Sclayn, Andenne, province de Namur). Un second complexe sédimentaire. *Notae Praehistoricae*, 22 : 15-19.
- BONJEAN D., VANBRABANT Y., ABRAMS G., PIRSON S., BURLET C., DI MODICA K., OTTE M., VANDER AUWERA J., GOLITKO M., MCMILLAN R. & GOEMAERE É., 2015. A new Cambrian black pigment used during the late Middle Palaeolithic discovered at Scladina Cave (Andenne, Belgium). *Journal of Archaeological Science*, 55 : 253-265.
- CARON F., D'ERRICO F., DEL MORAL P., SANTOS F. & ZILHÃO J., 2011. The Reality of Neandertal Symbolic Behavior at the Grotte du Renne, Arcy-sur-Cure, France. *PLoS One*, vol. 6 (6), 21545 : <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0021545>
- CHASE P. G. & DIBBLE H. L., 1987. Middle paleolithic symbolism: A review of current evidence and interpretations. *Journal of Anthropological Archaeology*, 6 : 263-296.
- DAYET L., D'ERRICO F. & GARCIA-MORENO R., 2014. Searching for consistences in Châtelperronian pigment use. *Journal of Archaeological Science*, 44 : 180-193.
- DEPAEPE P., 2010. L'apport des fouilles de grande superficie sur la connaissance du Paléolithique moyen. In : N. J. CONARD & A. DELAGNES (éd.), *Settlement Dynamics of the Middle Paleolithic and Middle Stone Age. Volume III*, Tübingen, Kerns Verlag : 357-372.
- D'ERRICO F., SALOMON H., VIGNAUD C. & STRINGER C., 2010. Pigments from the Middle Palaeolithic levels of Es-Skhul (Mount Carmel, Israel). *Journal of Archaeological Science*, 37 : 3099-3110.
- DI MODICA K., 2010. *Les productions lithiques*

du Paléolithique moyen de Belgique : variabilité des systèmes d'acquisition et des technologies en réponse à une mosaïque d'environnements contrastés. Thèse de Doctorat, Liège-Paris, Université de Liège & Muséum National d'Histoire Naturelle : XXXII-788 p.

DI MODICA K., 2011. Variabilité des systèmes d'acquisition et de production lithique en réponse à une mosaïque d'environnements contrastés dans le Paléolithique moyen de Belgique. In : M. TOUSSAINT, K. DI MODICA & S. PIRSON (dir.), *Le Paléolithique moyen en Belgique. Mélanges Marguerite Ullix-Closset*, Hors-série 4 du *Bulletin de la Société royale belge d'Études Géologiques et Archéologiques Les Chercheurs de la Wallonie & Études et Recherches Archéologiques de l'Université de Liège*, 128 : 213-228.

DI MODICA K. & BONJEAN D., 2004. *Scladina* (Sclayn, province de Namur) : ensembles lithiques moustériens méconnus. *Notae Praehistoricae*, 24 : 5-8.

DI MODICA K., JUNGELS C. & HAUZEUR A., 2013. What do we know today about the Middle Palaeolithic of Spy? In : H. ROUGIER & P. SEMAL (éd.), *Spy Cave. 125 years of multidisciplinary research at the Betche-aux-Roches (Jemeppe-sur-Sambre, Province of Namur, Belgium). Volume I*, Bruxelles, Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, Société royale belge d'Anthropologie et de Préhistoire, NESPOS Society (= *Anthropologica et Praehistorica*, 123/2012) : 167-200.

FEBLOT-AUGUSTINS J., 1997. *La circulation des matières premières au Paléolithique. Synthèse des données, perspectives comportementales*. Études et Recherches Archéologiques de l'Université de Liège (ERAUL), 75, 2 vol. : 275 p.

FIELITZ W. & MANSY J.-L., 1999. Pre- and synorogenic burial metamorphism in the Ardenne and neighbouring areas (Rhenohercynian zone, central European Variscides). *Tectonophysics*, 309 : 227-256.

GOEMAERE É. & DEJONGHE L., 2005. Paleoenvironmental reconstruction of the Mirwart Formation (Pragian) at the Lambert Quarry (Flamierge, Ardenne, Belgium). *Geologica Belgica*, 8/3 : 37-52.

GOEMAERE É. & HURFORD A., 1997. Un paléoplaceur dans la Formation d'Evieux (Famennien supérieur) à Durnal, vallée du Bocq, Belgique. *Annales de la Société géologique de Belgique*, 120/2 : 133-143.

HERBOSCH A. & LEMONNE E., 2000. *Nivelles-Genappe*. Carte géologique et notice explicative, Namur, Ministère de la Région wallonne, DGRNE : 60 p.

LAHFID A., BEYSSAC O., DEVILLE E., NEGRO F., CHOPIN C. & GOFFÉ B., 2010. Evolution of the Raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland). *Terra Nova*, 22 : 354-360.

LEROI-GOURHAN A., 1971. *Les religions de la Préhistoire*. Paris, Presses Universitaires de France : 152 p.

LOODTS I. & BONJEAN D., 2004. *La grotte Scladina à Sclayn (Andenne, Belgique). Le niveau d'occupation moustérien 1A*. Actes du XIV^{ème} Congrès UISPP, Université de Liège, Belgique, 2-8 septembre 2001, Section 5, *Le Paléolithique moyen*. Oxford, British Archaeological Report, International Series, 1239 : 47-55.

MALAISE C., 1883. Sur la constitution du Massif du Brabant. *Académie royale de Belgique, Classe des Sciences, Bulletin 3^{ème} série*, 5 : 184-211.

MALAISE C., 1900. État actuel de nos connaissances sur le Silurien de la Belgique. *Annales de la Société géologique de Belgique, liber memorialis*, 25 bis, in-4.

MAUREILLE B. & VANDERMEERSCH B., 2007. Les sépultures néandertaliennes. In : B. VANDERMEERSCH & B. MAUREILLE (dir.), *Les Néandertaliens. Biologie et cultures*, Documents préhistoriques, 23, Paris, Éditions du Comité des travaux historiques et scientifiques : 311-322.

MELLARS P., 1996. *The Neanderthal Legacy*. Princeton, University Press : 472 p.

MORIN E. & LAROULANDIE V., 2012. Presumed Symbolic Use of Diurnal Raptors by Neanderthals. *PLoS One*, vol. 7 (3), p.e. 32856: <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0032856>

MOURLON M. & MALAISE M., 1911. *Texte explicatif du levé géologique de la planchette de Wavre, n° 117* (pl. 1 de la feuille XL de la carte topographique). Bruxelles, Ministère de l'Industrie et du Travail, Administration des Mines, Service Géologique de Belgique, 17.

ORLANDO L., DARLU P., TOUSSAINT M., BONJEAN D., OTTE M. & HÄNNI C., 2006. Revisiting Neanderthal Diversity with a

- 100,000 year old mtDNA Sequence. *Current Biology*, vol. 16, 11 : R400-R402.
- OTTE M., 1990. L'occupation moustérienne de Sclayn (Belgique). *Ethnographisch-Archäologische Zeitschrift*, 31 : 78-101.
- OTTE M. (Ed.), 1992. *Recherches aux grottes de Sclayn, vol. 1 : Le Contexte*. Études et Recherches Archéologiques de l'Université de Liège (ERAUL), 27 : 182 p.
- OTTE M., 1996. *Le paléolithique inférieur et moyen en Europe*. Paris, Armand Colin : 296 p.
- OTTE M., 1997. *Préhistoire des religions*. Collection Préhistoire, Paris Masson : 140 p.
- OTTE M., 2001. *Les origines de la pensée*. *Archéologie de la conscience*. Coll. Psychologie et Sciences humaines, 230, Liège, P. Mardaga : 132 p.
- OTTE M., 2015 (à paraître). Aptitudes cognitives des Néandertaliens. *Bulletin du Musée d'Anthropologie préhistorique de Monaco*, 55.
- OTTE M., PATOU-MATHIS M. & BONJEAN D. (dir.), 1998. *Recherches aux grottes de Sclayn, vol. 2 : L'Archéologie*. Études et Recherches Archéologiques de l'Université de Liège (ERAUL), 79 : 438 p.
- PERESANI M., DALLATORE S., ASTUTI P., DAL COLLE M., ZIGGIOTTI S. & PERETTO C., 2014. Symbolic or utilitarian? Juggling interpretations of Neanderthal behavior: new inferences from the study of engraved stone surfaces. *Journal of Anthropological Science*, 92 : 233-255.
- PERESANI M., FIORE I., GALA M., ROMANINI M. & TAGLIACOZZO A., 2011. Late Neandertals and the intentional removal of feathers as evidenced from bird bone taphonomy at Fumane Cave 44 ky B.P., Italy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 108 (10) : 3888-3893.
- PERESANI M., VANHAEREN M., QUAGGIOTTO E., QUEFFELEC A. & D'ERRICO F., 2013. An ochered fossil marine shell from the moustertian of Fumane cave, Italy. *PLoS One*, vol. 8 (7), 68572 : <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0068572>
- PIRSON S., 2007. *Contribution à l'étude des dépôts d'entrée de grotte en Belgique au Pléistocène supérieur*. *Stratigraphie, sédimentogène et paléoenvironnement*. Thèse de Doctorat, Liège-Bruxelles, Université de Liège & Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, 2 vol. : 436 p., 5 annexes.
- PIRSON S., 2014. The stratigraphic sequence of Scladina Cave. In : M. TOUSSAINT & D. BONJEAN (éd.), *The Scladina I-4A Juvenile Neandertal (Andenne, Belgium)*. *Palaeoanthropology and Context*, Études et Recherches Archéologiques de l'Université de Liège (ERAUL), 134 : 49-68.
- PIRSON S., COURT-PICON M., HAESAERTS P., BONJEAN D. & DAMBLON F., 2008. New Data on Geology, Anthracology and Palynology from the Scladina Cave Pleistocene Sequence : Preliminary Results. In : F. DAMBLON, S. PIRSON & P. GERRIENNE (éd.), *Hautrage (Lower Cretaceous) and Sclayn (Upper Pleistocene)*. *Field Trip Guidebook. Charcoal and microcharcoal: continental and marine records. IVth International Meeting of Anthracology, Brussels, Royal Belgian Institute of Natural Sciences, 8-13 September 2008*, Bruxelles, Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, Mémoire du Service géologique de Belgique, 55 : 71-93.
- PIRSON S., DI MODICA K., JUNGELS C., FLAS D., HAUZEUR A., TOUSSAINT M. & SEMAL P., 2013. *The stratigraphy of Spy cave. A review of the available lithostratigraphic and archaeostratigraphic information*. In : H. ROUGIER & P. SEMAL (éd.), *Spy Cave. 125 years of multidisciplinary research at the Betche-aux-Roches (Jemeppe-sur-Sambre, Province of Namur, Belgium)*. Volume I, Bruxelles, Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, Société royale belge d'Anthropologie et de Préhistoire, NESPOS Society (= *Anthropologica et Praehistorica*, 123/2012) : 91-131.
- PIRSON S., FLAS D., ABRAMS G., BONJEAN D., COURT-PICON M., DI MODICA K., DRAILY C., DAMBLON F., HAESAERTS P., MILLER R., ROUGIER H., TOUSSAINT M. & SEMAL P., 2012. Chronostratigraphic context of the Middle to Upper Palaeolithic transition: Recent data from Belgium. *Quaternary International*, 259 : 78-94.
- ROEBROEKS W., SIER M. J., NIELSEN T. K., DE LOECKER D., PARÉS J. M., ARPS C. E. S. & MÜCHER H. J., 2012. Use of red ochre by early Neandertals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 109 (6) : 1889-1894.
- RUCQUOY A., 1886-1887. Note sur les

- fouilles faites en août 1879 dans la caverne de la Bêche-aux-Roches, près de Spy. *Bulletin de la Société d'Anthropologie de Bruxelles*, V : 318-328.
- SALOMON H., VIGNAUD C., COQUINOT Y., BECK L., STRINGER C., STRIVAY D. & D'ERRICO F., 2012. Selection and heating of colouring materials in the Mousterian level of Es-Skhul (ca. 100 000 years B.P., Mount Carmel, Israel). *Archaeometry*, 54 (4) : 698-722.
- SLIMAK L. (dir.), 2008. *Artisanats et territoires des chasseurs moustériens de Champ Grand*. Aix-en-Provence, Maison Méditerranéenne des Sciences de l'Homme, Artisanats et Territoires : 432 p.
- SMITH T. M., TOUSSAINT M., REID D. J., OLEJNICZAK A. J. & HUBLIN J.-J., 2007. Rapid dental development in a Middle Paleolithic Belgian Neanderthal. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 104 (51) : 20220-20225.
- SORESSI M., ARMAND D., D'ERRICO F., JONES H. L., PUBERT E., RINK W. J., TEXIER J.-P. & VIVENT D., 2002. Pech de l'Azé I (Carsac, Dordogne) : nouveaux travaux de recherche sur le Moustérien de tradition acheuléenne. *Bulletin de la Société préhistorique française*, 99 : 5-11.
- SORESSI M. & D'ERRICO F., 2007. Pigments, gravures, parures : les comportements symboliques controversés des Néandertaliens. In : VANDERMEERSCH B. & MAUREILLE B. (dir.), *Les Néandertaliens. Biologie et cultures*, Paris, Éditions du Comité des travaux historiques et scientifiques, Documents préhistoriques, 23 : 297-309.
- SUN S. S. & MC DONOUGH W. F., 1989. Chemical and Isotopic Systematics of oceanic basalts: implications for Mantle Composition and Processes. In : A. D. SAUNDERS & M. J. NORRY (éd.), *Magmatism in the Ocean Basins*, Geological Society Special Publication, 42 : 313-345.
- TOUSSAINT M. & BONJEAN D. (éd.), 2014. *The Scladina I-4A Juvenile Neandertal (Andenne, Belgium)*. *Palaeoanthropology and Context. Études et Recherches Archéologiques de l'Université de Liège (ERAUL)*, 134 : 464 p.
- TURK I., 2014. Divje Babe I. Upper Pleistocene Palaeolithic site in Slovenia. Part II: Archaeology. *Opera Instituti Archaeologici Sloveniae [Ljubliana]*, 29 : 456 p.
- VANDERMEERSCH B. & MAUREILLE B. (dir.), 2007. *Les Néandertaliens. Biologie et cultures*. Documents préhistoriques, 23, Paris, Éditions du Comité des travaux historiques et scientifiques : 342 p.
- VERNIERS J., HERBOSCH A., VANGUESTAINE M., GEUKENS F., DELCAMBRE B., PINGOT J.-L., BELANGER I., HENNEBERT M., DEBACKER T., SINTUBIN M. & DE VOS W., 2001. Cambrian-Ordovician-Silurian lithostratigraphic units (Belgium). In : P. BULTYNCK & L. DEJONGHE (éd.), *Lithostratigraphic Scale of Belgium*, *Geologica Belgica*, 4 (1-2) : 5-38.
- WADLEY L., HODGSKISS T. & GRANT M., 2009. Implications for complex cognition from the hafting of tools with compound adhesives in the Middle Stone Age, South Africa. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 106 (24) : 9590-9594.
- WOPENKA B. & PASTERIS J. D., 1993. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, 78 : 533-557.
- 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., MURCIAMARCARÓS S., PÉREZ-SIRVENT C., ROLDÁN-GARCÍA C., VANHAEREN M., VILLAVERDE V., WOOD R. & ZAPATA J., 2010. Symbolic use of marine shells and mineral pigments by Iberian Neandertals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 107 : 1023-1028.

Abstract

Archaeological assemblage 1A at Scladina Cave, Belgium has yielded artefacts from a Middle Palaeolithic occupation dating to between 40,000 and 37,000 BP. Fifty-two fragments of a black, friable rock with a black streak were found in association with approximately 200 burned bone fragments and several thousand lithic artefacts. This black material (silica-rich graphite-bearing siltstone) is interpreted as a pigment brought to the site by Neandertals. This is a very unique discovery, as European archaeological research has so far only recorded black pigments composed of manganese oxides from the Middle Palaeolithic.

The pigment was analysed by petrography, X-Ray diffraction (XRD), X-Ray fluorescence (XRF), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and Raman microspectrometry. Raman microspectrometry is a non-destructive method able to distinguish the attributes of black siliceous materials that originate from different tectono-sedimentary contexts. By measuring the degree of alteration of the carbonaceous material, this method allowed for the determination of the geographical and geological origins of the pigment: a Cambrian formation of very limited extent located at Franquénies near Ottignies, about 40 kilometres north-west of Scladina Cave. The absence of a drainage network connecting the two locations eliminates the possibility of natural transport, and supports the anthropogenic origin of the pigment. Only part of these results has already been published by Bonjean *et al.* (2015). Here, new results are presented detailing the geochemical characterisation of the material and methods, and analytical approaches are also further developed.

Keywords: Middle Palaeolithic, mineral black pigment, graphite, Raman microspectrometry, Scladina cave, Prov. of Liège, municipality of Andenne, Sclayn, Belgium.

Résumé

L'assemblage archéologique 1A de la grotte Scladina recèle les vestiges d'une occupation du Paléolithique moyen, datée entre 40 000 et 37 000 BP. 52 fragments d'une roche noire pulvérulente et très tachante y ont été trouvés en association avec environ 200 fragments d'os brûlés et plusieurs milliers d'artefacts lithiques. Ce matériau noir (siltite graphitique très riche en silice) est interprété comme un pigment amené au site par les Néandertaliens.

Ce matériau a fait l'objet d'une caractérisation pétrographique, géochimique (XRF, LA-ICP-MS), diffractométrique (XRD) et par microspectrométrie Raman. Seule une partie des résultats a été publiée par Bonjean *et al.* (2015). Ce nouvel article rassemble des données inédites permettant de mieux caractériser le matériau, précise la stratégie de l'investigation et développe les aspects méthodologiques. Cette roche est un colorant inédit car les recherches archéologiques en Europe n'ont à ce jour recensé que les oxydes de manganèse comme substance noire utilisée au Paléolithique moyen. L'origine géographique et géologique du matériau a été déterminée en mesurant le degré d'évolution de la matière carbonée par microspectrométrie Raman. Cette méthode non destructive est capable de discriminer les matériaux siliceux noirs d'aspects similaires mais issus d'ensembles tectono-sédimentaires différents. Dans ce cas, la siltite noire provient d'une formation cambrienne d'extension restreinte dans l'espace et située à Franquénies, à proximité d'Ottignies, à environ 40 km au nord-ouest de la grotte Scladina. L'absence de réseau hydrographique reliant les deux zones interdit l'acheminement du matériau par voie naturelle, renforçant par conséquent son origine anthropique.

Mots-clés : Paléolithique moyen, pigment minéral noir, graphite, microspectrométrie Raman, grotte Scladina, Prov. de Liège, comm. d'Andenne, Sclayn, Belgique.

Dominique BONJEAN
Grégory ABRAMS
Kévin DI MODICA
Centre archéologique de la grotte Scladina
Archéologie andennaise ASBL
339d, rue Fond des Vaux
BE - 5300 Sclayn
direction@scladina.be

Éric GOEMAERE
Yves VANBRABANT
Christian BURLET
Institut royal des Sciences naturelles de Belgique
Service géologique de Belgique
13, rue Jenner
BE - 1000 Bruxelles

Stéphane PIRSON
Service public de Wallonie
Direction de l'Archéologie
1, rue des Brigades d'Irlande
BE - 5100 Namur

Marcel OTTE
Grégory ABRAMS
Dominique BONJEAN
Université de Liège
Service de Préhistoire
7, place du XX Août
BE - 4000 Liège

Jacqueline VANDER AUWERA
Université de Liège
Département de Géologie (B20)
12, allée du Six Août
BE - 4000 Liège

Mark GOLITKO
University of Notre Dame, Department of Anthropology
621, Flanner Hall
USA - Notre Dame, IN 46556

&
The Field Museum of Natural History
Integrative Research Center, Social Science
1400, S. Lake Shore Drive
USA - Chicago, IL 60605

Rhy MCMILLAN
Pacific Centre for Isotopic and Geochemical Research
Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences
University of British Columbia
2020-2207, Main Mall
CA - Vancouver, BC V6T 1Z4

Philippe STEEMANS
Université de Liège, Département de Géologie (B18)
Paléobiogéologie – Paléobotanique - Paléopalynologie
14, allée du Six Août
BE - 4000 Liège