

Étude des pigments rouges du panneau du « Genyornis » Terre d'Arnhem, Australie : origines de l'hématite ?

Émilie CHALMIN, Géraldine CASTETS, Bruno DAVID, Bruce BARKER,
Jean-Jacques DELANNOY, Lara LAMB, Jean-Michel GENESTE, Fayçal SOUFI,
Sébastien PAIRIS, Stéphane HOERLÉ, Élisabeth BOCHE & Margaret KATHERINE

Abstract:

Study of red pigments from the "Genyornis" panel, Arnhem Land, Australia: what are the origins of the haematite?

Western Arnhem Land's rock art is world famous yet very poorly dated. Understanding its history over tens of thousands of years has major implications for understanding Aboriginal cultural history in Australia. In particular, very little is known about the composition of paints and the techniques used to make Rock Art. Here we investigate the pigments and rock surfaces of an undated rock painting that has been argued in the literature to represent the extinct megafaunal bird *Genyornis newtoni*, thought to have become extinct across Australia 40-45 000 years ago. Small flakes of pigmented and unpigmented rock were sampled from the so-called Genyornis panel in order to address three major questions concerning: i) the constituents of the pigments used and their modes of preparation (mixing with extender(s) or binder(s); grinding; heat treatment); ii) the geological formations which provided such pigments; and (iii) the antiquity of paintings on the rock walls. Following macroscopic observations, pigment compositions were analyzed by scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX) and Raman microspectroscopy. Complementary structural information was obtained using X-ray diffraction (XRD). Both unprepared samples and cross-sections of resin-embedded samples were analyzed to obtain morphological, chemical and structural characterizations.

Iron oxides (hematite Fe_2O_3 and goethite $FeOOH$) were identified in the paint layer. A white alumino-phosphate-rich matrix was identified as a weathering, microstratigraphically basal bedrock layer on the rock wall. The punctual presence of gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) was observed as an underlayer below the pigment and could be explained by the weathering process of the quartzite support.

This study highlights the difficulty of obtaining information on ancient pigments significantly modified through time in a relatively open site and distinguishing poorly crystallized iron oxides, which result from the weathering of rocks and the sub-micronic iron oxide crystals in the leached paint layer.

Keywords: rock art, red pigment, Jawoyn, Arnhem Land (Australia), physico-chemical analyses, weathering processes.

Mots-clés : art rupestre, pigment rouge, Jawoyn, Terre d'Arnhem (Australie), analyses physico-chimiques, processus d'altération.

1. INTRODUCTION

Les représentations pariétales constituent un mode d'expression fréquent dans de nombreuses cultures, des plus anciennes du Paléolithique supérieur en Europe (36 500 BP pour la grotte Chauvet (Clottes *et al.*, 1990) et aux environs de 40 000 BP en Espagne (Pike *et al.*, 2012) et en Indonésie (39 900 BP pour Sulawesi, (Aubert *et al.*, 2014) ou datant du Pléistocène supérieur en Australie (David *et al.*, 2013), jusqu'à plus récemment dans le reste du monde (art dit traditionnel

comme l'art rupestre San (Drakensberg, Afrique du Sud, (Lewis-Williams, 2006) ou l'art Aborigène ethnographique australien). Ces dessins ou ces peintures peuvent être datés à partir de mesures relativement directes [(méthode du ^{14}C) (Valladas *et al.*, 2001, 2005)] ou de façon plus indirecte [datation d'encroûtement de calcite (Pike *et al.*, 2012), corrélation et croisement avec les fouilles archéologiques (David *et al.*, 2011), comparaison stylistique....]. Malgré une diversité de temps, d'environnements (grotte, abri sous roche, escarpement, plein air), de supports (grès, calcaire), de

styles et de thèmes (animaux, scène de chasse, fécondité, figures abstraites, représentation humaine, sexualité), l'élément commun de tout cet art rupestre, lorsqu'il n'est pas gravé, est l'utilisation de pigments.

Il existe quatre couleurs majoritairement utilisées en peinture pariétale : le rouge, le noir, le jaune et le blanc. La nature de ces pigments interroge toujours les archéologues et les ethno-archéologues afin d'accéder aux modes de préparation, aux sources de matières premières et de comprendre les relations avec les vestiges enfouis. Depuis les premières analyses de pigments réalisées sur des blocs par G. Courty (Courty, 1902) et sur des figures par H. Moissan (Moissan 1902, 1903) à l'aube de la reconnaissance de l'art préhistorique en Europe de l'ouest (Cartailhac & Breuil, 1903), on caractérise avec de plus en plus de finesse les constituants des pigments.

Depuis les années 1980-1990, les développements méthodologiques et analytiques permettent de mieux définir la composition des pigments préhistoriques, mais également d'identifier certaines ressources employées ainsi que des mélanges possibles de minéraux (Clottes *et al.*, 1990; Lorblanchet *et al.*, 1988; Menu & Walter, 1992). Les résultats relèvent que les noirs peuvent être obtenus à partir soit d'oxyde de manganèse, soit de charbon de bois ; les couleurs « ocrées » variant du jaune au rouge en passant par le brun peuvent être obtenues par des oxydes de fer (Fe_2O_3 , FeOOH) ou ocre, argiles riches en oxyde de fer. Bien que théoriquement des pigments organiques soient susceptibles de produire du rouge (par exemple près de Kawonyama dans l'ouest de la Péninsule de Cap York au nord de l'Australie, une tradition locale du peuple Aborigène utilise un pigment rouge extrait de racines d'arbre (observation personnelle de Bruno David), aucune trace n'a pour l'instant été identifiée en contexte archéologique. Quant au blanc, couleur moins fréquente au Paléolithique en Europe, il s'agit de kaolinite, de gypse, de talc ou autre minéral blanc (calcaire, coquille réduite en poudre), suffisamment friable pour être transformé en poudre et dont la nature est souvent corrélée à la géologie régionale.

Depuis le développement de techniques analytiques plus appropriées, une attention particulière est portée à la nature des pigments utilisés dans

les peintures pariétales et aux modes opératoires, de la collecte, à la préparation jusqu'à l'utilisation (Baffier *et al.*, 1999 ; Bonneau *et al.*, 2012 ; Bon-tempi *et al.*, 2008 ; Chalmin *et al.*, 2003, 2006 ; Clot *et al.*, 1991 ; Darchuk *et al.*, 2010, 2011 ; de Balbin Behrmann & Gonzalez, 2009 ; Hernanz *et al.*, 2006 ; Jezequel *et al.*, 2011 ; Menu & Walter, 1992). On voit également se développer les analyses *in situ* sans prélèvement pour éviter toute détérioration (Beck *et al.*, 2012a ; Huntley, 2012 ; de Sanoit *et al.*, 2005 ; Tournié *et al.*, 2010 ; Zoppi *et al.*, 2002). Il ressort de ces nombreuses études que le pigment rouge est systématiquement obtenu à partir d'oxyde de fer (Fe_2O_3), appelé hématite, au très fort pouvoir colorant, et pouvant être associé naturellement à des argiles dans le cas des ocre en différentes proportions, conférant ainsi une large palette de nuances.

Au-delà de la reconnaissance du pigment, son étude revêt une autre dimension : accéder aux connaissances techniques mises en œuvre par les différentes cultures passées et récentes (art rupestre). En effet, les questions centrales concernant les pigments préhistoriques sont relatives à toute la chaîne opératoire, depuis leur exploitation et leur diffusion territoriale (source), leur production (broyage) et leur préparation de mélanges spécifiques (addition de charges et de liants pour modifier les propriétés mécaniques et d'adhérence de la matière picturale à la paroi) et voire, de leur changement de couleur (traitement thermique pour transformer le jaune en rouge (Pomiès *et al.*, 1999). Identifier les phases associées au pigment lui-même est essentiel dès lors qu'on engage des comparaisons entre pigments d'un même panneau, entre panneaux, voire entre sites d'un même ensemble culturel dans le but de distinguer des pratiques artistiques propres à une culture ou une période de temps donnée. Ce travail vise également à identifier des schémas généraux dans les chaînes opératoires.

Ce travail de caractérisation a été mené sur un site d'art rupestre Jawoyn (Terre d'Arnhem ; Northern Territory, Australie). Sur le territoire Jawoyn, un site d'art rupestre majeur a été redécouvert et étudié : le site du « Genyornis ». L'étude des figures rouges et jaunes du panneau principal vise à appréhender les techniques artistiques utilisées par les « premiers » hommes du continent australien. Bien qu'aucune datation n'ait pu être

menée directement sur les peintures, les archéologues pensent que ces peintures peuvent remonter au Pléistocène supérieur, juste avant la période d'extinction de la mégafaune il y a plus de 40 000 ans (Gunn *et al.*, 2011). Le panneau principal de ce site présente deux figures d'oiseaux, dont l'une serait à mettre en relation avec la mégafaune endémique australienne (grand oiseau de la famille des Dromornithidae ; Taçon *et al.*, 2011). Des concordances faites sur la base de données paléontologiques laissent suggérer que l'animal représenté serait un *Genyornis newtoni*. Les plus récentes coquilles d'œuf connus de cette espèce remontent à environ 45 000 ans : âge qui est souvent associé à l'extinction de cette mégafaune (Bird *et al.*, 2003; Miller *et al.*, 1999). Le site de « Genyornis » soulève plusieurs questions : les peintures remontent-elles à plus que 40 000 ans (date de l'extinction supposée du *Genyornis newtoni*) ou cette espèce aurait-elle survécu plus longtemps dans l'ouest de la Terre d'Arnhem, que ne laissent supposer les données paléontologiques ? La mémoire collective des peintres aurait-elle gardé des détails précis d'animaux disparus pendant plusieurs milliers d'années ? L'étude des cultures orales récentes et actuelles tend à montrer une augmentation d'inexactitudes historiques et descriptives après plusieurs centaines d'années. En était-il de même dans les cultures plus anciennes ?

Les datations directes des peintures ne sont pas possibles sur le site du « Genyornis » compte tenu de la nature minérale des pigments. L'étude de ceux-ci a été menée afin d'extraire des informations pouvant renseigner sur l'ancienneté de ces représentations pariétales. En effet, l'étude microstratigraphique de ces peintures peut conduire à une reconstitution chronologique ainsi qu'à une connaissance sur l'altération des peintures et de leur support. De plus, l'identification de la nature des pigments, des phases organiques et minérales qui leur sont associées constitue des indices permettant d'accéder aux sources d'approvisionnement. Dans cette étude, les méthodes utilisées pour analyser les prélèvements à la fois de peinture et de substrat rocheux sont des méthodes microscopiques (microscope optique, microscope électronique à balayage) et spectroscopiques (spectroscopie Raman), permettant d'obtenir des informations sur la composition chimique, la nature des minéraux et la présence éventuelle de

constituants organiques. Ces analyses ont été complétées pour obtenir des teneurs en éléments majeurs et traces grâce à la méthode de PIXE (Particle Induced X-Ray Emission).

2. PRÉSENTATION DU SITE DU « GENYORNIS »

2.1. Contexte scientifique

Ces travaux s'intègrent dans un programme de recherche interdisciplinaire et internationale répondant à une demande exprimée par la population Aborigène Jawoyn pour étudier les sites d'art rupestre présents sur leurs territoires traditionnels (<http://connectingcountry.arts.monash.edu.au/>). Les premiers travaux archéologiques et géomorphologiques sur ces sites ont mis en avant leur très haute valeur patrimoniale et archéologique (David *et al.*, 2011 ; Delannoy *et al.*, 2012 ; Geneste & David, 2012) ; ils sont les témoins des toutes premières occupations humaines du continent australien (45 – 50 000 ans BP).

Environ 1 000 sites ont été relevés sur le seul territoire des Jawoyns (Gunn & Whear, 2007) et les premiers travaux de l'équipe pluridisciplinaire du projet « *Connecting Country* » soulignent la portée scientifique de ces sites (Geneste *et al.*, 2010). Les récents travaux menés sur ces sites (2010, 2011 et 2012) soulèvent de nouvelles questions dont un certain nombre sur les modes de préparation ainsi que sur l'origine des pigments utilisés dans l'art Jawoyn.

2.2. Description du site archéologique du « Genyornis »

Le site du « Genyornis », localisé au centre du plateau de la Terre d'Arnhem, à proximité de la source de la Katherine River, est un abri sous roche soumis directement aux conditions climatiques et aux usages anthropiques (feux de brousse contemporains). Ce site se caractérise par d'anciennes générations de représentations pariétales, dont la plus emblématique est celle représentant apparemment la mégafaune (*Genyornis* ; Gunn *et al.*, 2011). Il fait l'objet de relevés pariétaux (Fig. 1) et de fouilles archéologiques (en cours). Autour de ce site, existent de nombreux autres sites ornés : neuf autres sites ont été relevés et deux sont en cours d'étude (ARN-0124).

Le site de « *Genyornis* » s'apparente à un gros pinacle isolé développé dans des quartzites. Ce pinacle est soumis aux actions de l'érosion et de phénomènes gravitaires (écroulement de pans de paroi) à l'origine de petits abris sous roche. Le panneau étudié est situé sur le mur nord d'un abri rocheux peu profond (Fig. 1). Le surplomb abritant la peinture mesure près de 5 m de long et 3 m de haut, avec une avancée de 1,5 m. Le panneau est légèrement orienté vers le nord-est. Un tel abri semble avoir offert une certaine protection de l'œuvre peinte vis-à-vis des rayons solaires qui auraient pu constituer un facteur majeur dans l'altération des pigments et la désagrégation de la roche. Le panneau est toutefois sujet aux ruissellements des eaux.

L'image du « *Genyornis* » est la figure centrale et la plus grande des 28 peintures présentes sur ce flanc du pinacle. La surface rocheuse sur laquelle a été peinte l'ensemble de ces figures présente un faciès altéré ; il s'apparente à une fine couche blanche d'altération plus ou moins visible sur l'ensemble du mur (Fig. 1). Une série de mains négatives de couleur rouge a été réalisée

avant celle du « *Genyornis* », et au moins quatre motifs lui ont été superposés (peintures rouges et jaunes, et un dessin à l'ocre rouge). La figure masculine grande et massive a été attribuée à une période plus récente (Gunn *et al.*, 2011).

2.3. Les prélèvements

Au total, une sélection de 15 prélèvements a été réalisée à la fois sur la roche mère, sur la surface du panneau sans pigment et sur les différentes figures du site. Seuls les échantillons de roche mère présentent une taille supérieure à plusieurs centimètres. Les prélèvements de paroi avec et sans peinture ont été réalisés à l'aide d'un scalpel en minimisant la quantité de matière pour réduire la détérioration du panneau (Fig. 2). La description des prélèvements et leur localisation sont présentées dans le Tableau 1.

3. MÉTHODES

Un premier examen, réalisé sous loupe binoculaire, est nécessaire pour mener à bien la caractérisation de chaque pigment. Il permet d'examiner la surface et la texture du pigment ainsi que du support, d'appréhender l'état de conservation,

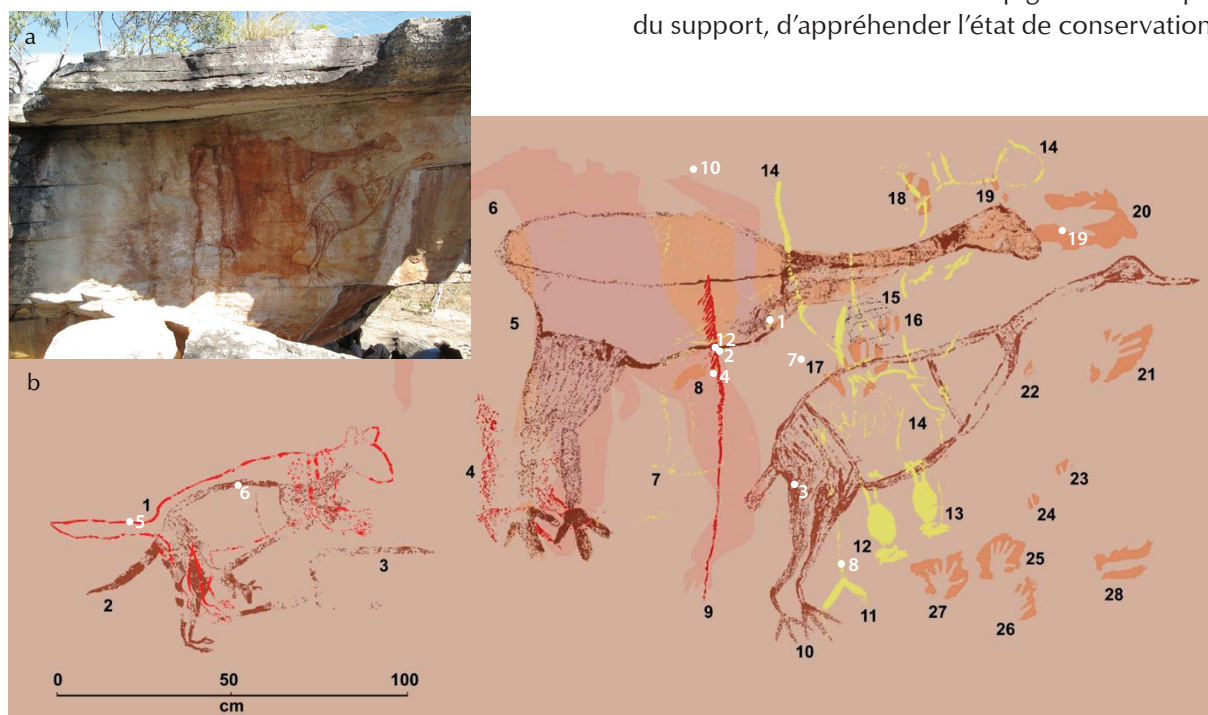


Fig. 1 – a. Photographie du panneau du '*Genyornis*' (Terre d'Arnhem, Australie).
b. Tracé digital avec numérotation des figures (en noir)
et position des prélèvements (numéro en blanc) (Gunn *et al.*, 2011).

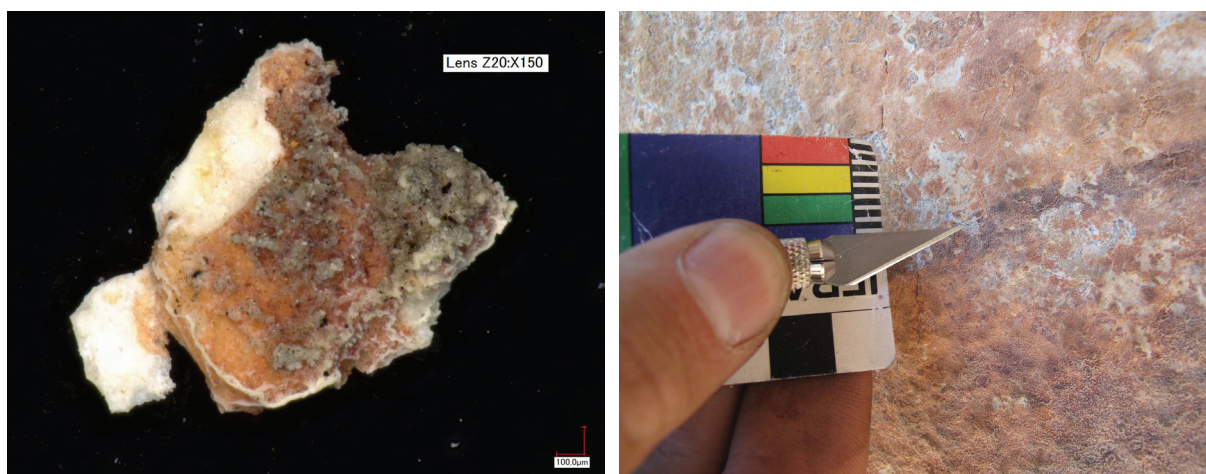


Fig. 2 – Micrographie de l'échantillon GN1-5 et macrophotographie lors de son prélèvement.

d'observer la cohésion de l'ensemble support/couche picturale. Cette étape est primordiale pour repérer les spécificités propres à chaque échantillon (encroûtements, veinules, zones plus ou moins altérées, etc. ; description dans le Tableau 1).

Un premier tri a permis de sélectionner quelques fragments qui ont été enrobés dans la résine avant de procéder à une coupe transverse permettant d'accéder à la structure interne de l'échantillon enrobé. Il est également possible d'observer la stratigraphie de l'ensemble « roche mère – altération de la roche – couche picturale – altération de la couche picturale ou recouvrement de cette dernière ». Des lames minces ont été préparées à partir des échantillons de roche saine et altérée, puis observées par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP).

L'ensemble des échantillons (coupes polies et non préparés) a été étudié au microscope électronique à balayage couplé à un détecteur de fluorescence X (MEB-EDX, LEO Stereoscan 440 couplé à un SDD Bruker X-FLASH 4030). Certains seulement ont bénéficié d'une observation avec une meilleure résolution à fort grandissement, avec un MEB à canon à émission de champ (MEB-FEG pour Field Emission Gun) avec une plus faible tension d'accélération (3-15kV) (ZEISS-Ultra+ couplé à un détecteur SDD Bruker X-FLASH 4010, de l'Institut Néel). Toutes les analyses élémentaires obtenues avec le détecteur dispersif de

rayons X (EDX) ont été réalisées avec une tension accélératrice de 20 kV.

L'identification des phases minérales et organiques a été réalisée par microspectrométrie Raman (Jobin-Yvon-Horiba, modèle T64000, couplé à une caméra couleur intégrée dans l'appareil permettant de visualiser l'échantillon en lumière blanche et le point d'impact du faisceau laser vert (514,5 nm). Les mesures ont été faites avec un objectif $\times 50$ et une puissance du laser de 0,8 mW (pour un grossissement à $\times 10$). La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} .

Les analyses chimiques ont été menées à partir d'une technique non destructive (PIXE) et n'impliquant aucune préparation de l'échantillon au préalable. L'analyse PIXE a été réalisée avec l'accélérateur de particule AGLAE, installé au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). Les nouvelles performances de l'installation ont permis l'acquisition d'imagerie quantitative avec un faisceau de protons de 3 meV avec une résolution spatiale de $10 \mu\text{m}$. L'acquisition se fait à partir de cinq détecteurs Si(Li), un dédié pour les éléments légers (BE0), les quatre autres pour les éléments plus lourds équipés de différents filtres (HE1, HE2 et HE3 avec $50 \mu\text{m}$ d'Al, HE3 complété par $20 \mu\text{m}$ de Cr et $150 \mu\text{m}$ de Mylar, HE4 avec $100 \mu\text{m}$ de Be, selon le protocole développé par Beck *et al.*, 2012b). La quantification et l'extraction des spectres se font grâce au logiciel GupixII (Maxwell *et al.*, 1995).

N°	Emplacement	Couleur	Description	Composition chimique (en % massique, en ppm) obtenue par PIXE					
				Si	Al	K	P	Fe	Traces
GN1-1	Genyornis	R	Coloration homogène Veinules rouges	-	-	-	-	-	-
GN1-2	Lance (intersection)	R + J	Coloration hétérogène	-	-	-	-	-	-
GN1-3	Petit émeu	R + r	Coloration hétérogène Zone brillante	21,4	8,3	0,9	8,6	6,9	Na, Mg, S, Cl, Ca, Ti, Mn, Zr, Sr, Ba
GN1-4	Lance	R + r	Coloration hétérogène Zone brillante	33,9	4,0	0,8	3,7	4,1	Na, Mg, S, Cl, Ca, Ti, Mn, Zr, S, Ba
GN1-5	Kangourou 1	R	Coloration homogène Encroûtements blancs et gris	37,9	4,8	0,8	0,5	2,0	Na, Mg, S, Cl, Ca, Ti, Mn, Zn, Zr, S, Ba
GN1-6	Kangourou 2	R	Coloration homogène Encroûtements blancs et gris	41,3	3,4	0,3	0,2	1,4	Na, Mg, S, Cl, Ca, Ti, Mn, Zn, Zr, S, Ba
GN1-7S	Entre les 2 oiseaux	B-J-G	Inhomogénéité des teintes Texture cristalline	-	-	-	-	-	-
GN1-8	Ligne verticale	J	Coloration homogène	-	-	-	-	-	-
GN1-9	Panneau nord	R	Coloration hétérogène Encroûtements gris	-	-	-	-	-	-
GN1-10S	Au-dessus de l'homme	B	Coloration homogène Texture compacte	20,1	7,9	0,7	15,2	3,9	Na, Mg, Ca, Cl, S, Ti, Zr, Sr, Ba
GN1-11	Genyornis	R	Coloration hétérogène	20,7	8,0	0,8	11,3	3,5	Na, Mg, S, Cl, Ca, Ti, Mn, Zn, Zr, S, Ba
GN1-16	Panneau ouest - oiseau	R + r	Coloration hétérogène	-	-	-	-	-	-
GN1-17	Registre inférieur du panneau du 'Genyornis'	R	Coloration homogène	-	-	-	-	-	-
Roche Saine	Sommet du rocher, même banc que Genyornis	B	Cristallin et homogène	45,6	9,5	4,1	287 ppm	218 ppm	Na, Mg, Ca, Cl, Ti, Zr, Sr, Ba
Roche altérée	Sommet du rocher, même banc que Genyornis	B au R	Texture homogène et pulvérulente	44,7	11,3	7,6	929 ppm	0,2	Na, Mg, S, Cl, Ti, Zr, Sr, Ba

Tab. 1 – Description des échantillons de surface avec et sans pigment et de la roche (couleurs : B = blanc, R = rouge, **R** = rouge foncé, r : rouge clair, J = jaune, G = gris).

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1. La roche et son altération

4.1.1. Les constituants minéraux

L'observation des lames minces de la roche complétée avec des mesures en spectroscopie Raman confirme la présence majoritaire de quartz [(SiO₂)(bandes à 208, 353, 394-402, 462, 710, 819 and 1170 cm⁻¹)], dont la taille des cristaux est de l'ordre de plusieurs centaines de microns. Entre les cristaux, on peut observer un nourrissage de fluide siliceux et de fins joints de grains pour les faciès non altérés (zone du bas de la Fig. 3a). Ce nourrissage disparaît au profit de plus larges joints de grains dans les zones plus altérées (dans la partie supérieure de la Fig. 3a).

D'autres petits cristaux de la taille d'une dizaine de microns sont également reconnaissables en microscopie à lumière polarisée de part leur couleur et leur forme (Fig. 3). Il pourrait s'agir de cristaux d'apatite [Ca₅(PO₄)₃(OH)] possédant un faible indice de réfraction et de cristaux de zircon (ZrSiO₄) sans biréfringence et apparaissant opaques en lumière polarisée analysée. Quelques petits grains rouges semblent être des oxydes métalliques.

L'analyse chimique par MEB-EDX et par PIXE confirme une large teneur en Si, mais précise la

présence d'une teneur non négligeable en Fe, Al, K et P. À partir d'une cartographie chimique, il ressort que ces éléments sont présents entre les joints de grains de quartz. D'après la morphologie observée au MEB, cette phase d'aluminosilicate peut être attribuée à des feldspaths potassiques. L'analyse fine par PIXE permet de détecter des éléments traces tels que le Na, Mg, Ca, Ti, Zr, Sr et Ba dont la teneur reste stable quel que soit l'état d'altération de la roche.

Une telle dissolution privilégiée des zones de nourrissage a été observée lors des processus de latérisation de sols constitués de quartzite (Howard *et al.*, 1995), lors de la formation de néogrès (Martini, 1987), ainsi que lors de la formation de pseudo-karsts dans les quartzites (Wray, 2003). Ces dissolutions sont associées à une augmentation des teneurs en Fe et Al, voire de K, au détriment du Si, conduisant à la formation d'oxydes de fer et d'oxydes d'aluminium.

On retrouve fréquemment dans les faciès altérés de quartzite la présence de kaolinite et d'hématite, mais également de phases moins stables tels que des micas et feldspaths (Howard *et al.*, 1995 ; Prieto *et al.*, 2000 ; Wray, 1997, 2003). Pourtant la présence et l'enrichissement en P sont moins remarquables (Prieto *et al.*, 2000), il pourrait s'agir d'une phase d'alumino-phosphate encore mal identifiée et qui semble non cristalline (résultats DRX non présentés).

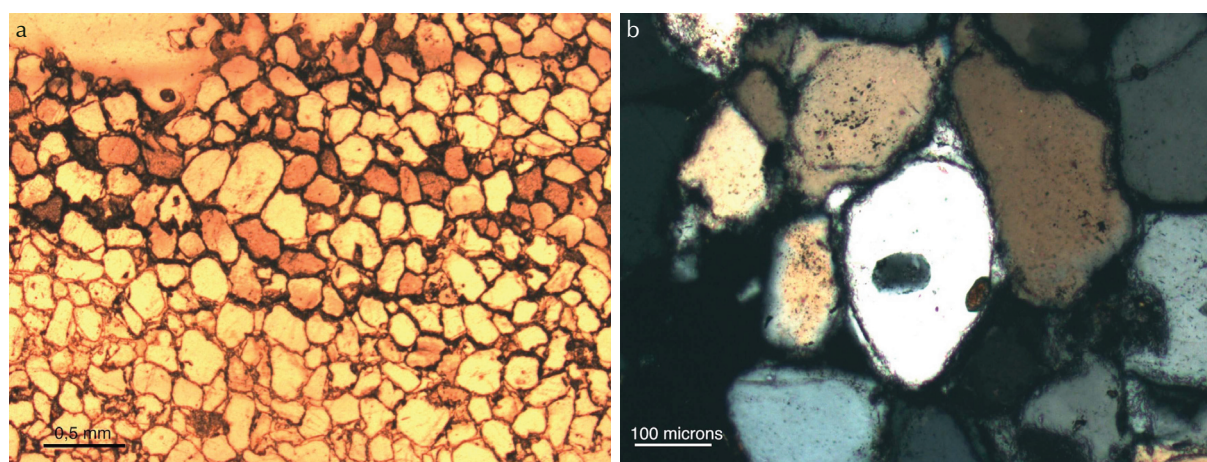
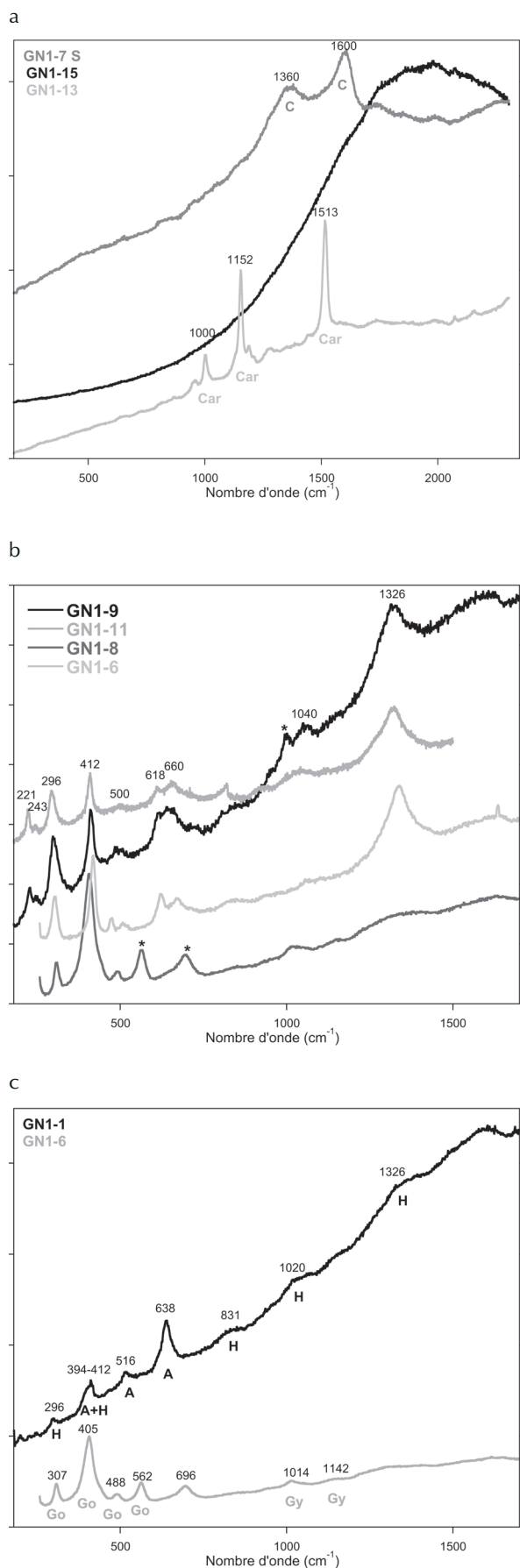


Fig. 3 - Observation d'une lame mince de la roche mère en lumière polarisée non analysée (a, x20) et en lumière polarisée analysée (b, x100).



4.1.2. Les phases organiques

Les cartographies chimiques réalisées au MEB-EDX sur les coupes polies de roche révèlent dans les joints de grains la présence de carbone non corrélée à la présence d'oxygène, excluant alors la possibilité de phase carbonatée. L'analyse de ces mêmes joints de grains par spectrométrie Raman suggère la présence de matière organique dans la roche mère. En effet, il existe un fond de fluorescence assez intense dès que l'on tente de réaliser un spectre en dehors d'un cristal de quartz (Fig. 4a). De plus la présence de caroténoïde est clairement identifiée à l'intérieur d'un joint de grains grâce aux bandes à 1000, 1152 et 1513 cm^{-1} (Schulz *et al.*, 2005 ; Fig. 4a). Le manque de spectres de référence acquis dans les mêmes conditions ne nous permet pas de préciser la nature de ce pigment naturel (β -carotène, α -carotène ou lutéine) dont l'origine proviendrait ici d'un lichen, d'une mousse ou encore d'un champignon.

En comprenant ces phénomènes d'altération de la roche, on peut ainsi mieux appréhender le substrat et donc la surface sur laquelle ont été réalisées ces peintures.

4.2. Compréhension du substrat et des encroûtements de surface

4.2.1. Les constituants minéraux

Les prélèvements de parois sans peinture possèdent des morphologies et des couleurs variant en fonction de la zone de prélèvement. En effet, les prélèvements GN1-7S et GN1-10S proviennent de deux zones différentes : GN1-7S se situe dans une zone où la paroi est de couleur hétérogène, de blanc à ocre, entre les deux oiseaux en bordure d'une zone d'exfoliation et GN1-10S se situe au-dessus du panneau, protégé par le pla-

Fig. 4 – Spectres Raman sans correction de ligne de base : a. des composés organiques rencontrés dans les prélèvements de roche (GN1-13 et GN1-15 pour le fond de fluorescence) et surface sans pigment (GN1-7S) ; b. d'hématite obtenus sur différents échantillons de peinture (GN1-6, GN1-8, GN1-9 et GN1-11) ; c. de l'anatase et du gypse trouvés associés au pigment hématite ou goéthite dans les prélèvements avec pigment (GN1-1 et GN1-6). A = Anatase, C = carbone amorphe, Car = Caroténoïde, H = hématite, Go = goéthite, Gy = gypse, * = pics non identifiés.

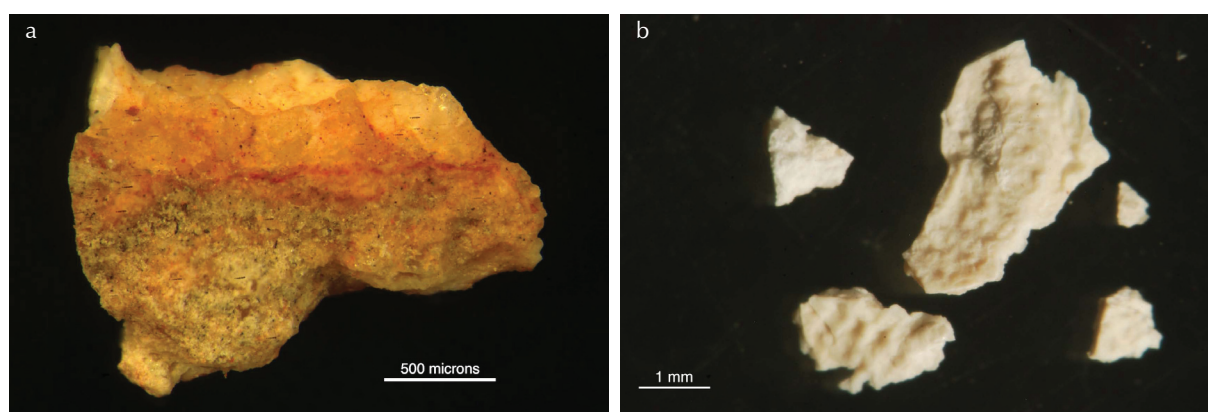


Fig. 5 – Observation à la loupe binoculaire des échantillons de surface sans pigment (a) GN1-7S et (b) GN1-10S .

fond dans une zone plus saine et plus blanche. Après observation à la loupe binoculaire, les fragments de l'échantillon GN1-7S présentent une large gamme de couleurs, du gris au jaune avec quelques fines veinules rouges (Fig. 5a). L'échantillon GN1-10S est plus friable et de couleur homogène blanche (Fig. 5b).

La présence de quartz sous forme de cristaux de taille inférieure à 100 μm est confirmée pour les deux prélèvements par la composition chimique (environ 20 % en masse de Si), l'observation au MEB ainsi que par Raman. D'un point de vue chimique, la présence d'Al, K, P et Fe reste cohérente par rapport à la roche mère altérée, bien que les teneurs en P et Fe quantifiées par PIXE soient beaucoup plus importantes (15,2 et 3,9 % respectivement, Fig. 6). Cette forte augmentation peut s'expliquer par un état d'altération plus avancé de la surface par rapport à la roche mère plus saine. Le P est probablement présent sous forme phosphatée bien que la détermination par spectroscopie Raman ou même FTIR n'ait pas pu être confirmée. Le Fe se trouve sous forme d'oxydes difficiles à détecter par spectroscopie Raman et par MEB en raison d'une petite taille et d'une faible cristallinité. La position de bandes de faible intensité permet pourtant d'identifier de l'hématite Fe_2O_3 et de la goéthite FeOOH dans le prélèvement GN1-7S (Tab. 2). Les éléments traces trouvés dans ces deux prélèvements sont cohérents avec ceux retrouvés dans la roche mère (Na, Mg, Ca, Ti, S, Cl, Zr, Sr, Ba). Il semble que le titane se trouve sous forme de petits grains d'oxydes visibles au MEB avec un diamètre de l'ordre de 2 à 10 μm . Dans le prélèvement GN1-7S, a été observé un grain brillant d'une quarantaine de mi-

cromètres et de composition métallique de type alliage Al-Fe-Cu, non naturel, pouvant avoir une origine éolienne (Gunn & Whear, 2009).

4.2.2. Les phases organiques

De même que pour les échantillons de roche mère, les échantillons de surface de paroi présentent de la matière organique. Plusieurs petites bandes à grand nombre d'ondes au-delà de 1500 cm^{-1} suggèrent également la présence de liaisons C=C, C-C aromatiques et au-delà de 3000 cm^{-1} des liaisons =C-H et O-H. La spectroscopie Raman permet également d'identifier sur de petits grains noirs de 2 à 5 μm de diamètres deux bandes larges et intenses à 1360 et 1600 cm^{-1} spécifiques de carbone amorphe, tel que la suie (Fig. 4). Ces grains noirs carbonés peuvent avoir plusieurs origines : soit en lien avec l'altération de la roche mère, soit issus de la combustion de bois dont les particules sont transportées par le vent [*bushfires* (Gunn, 2011 ; Gunn & Whear, 2009)].

4.3 Les pigments

4.3.1 Les pigments rouges et jaunes

Les prélèvements de peinture ont tous fait l'objet d'une observation minutieuse à la loupe binoculaire pour déterminer les tailles et les couleurs des phases constitutives. Tous présentent une même structure avec en surface une fine couche de pigment recouvrant une matrice blanche similaire aux prélèvements de surface sans pigment. La couleur de cette couche de pigment varie du rouge intense au rouge clair et un prélèvement seulement présente une couche de couleur jaune

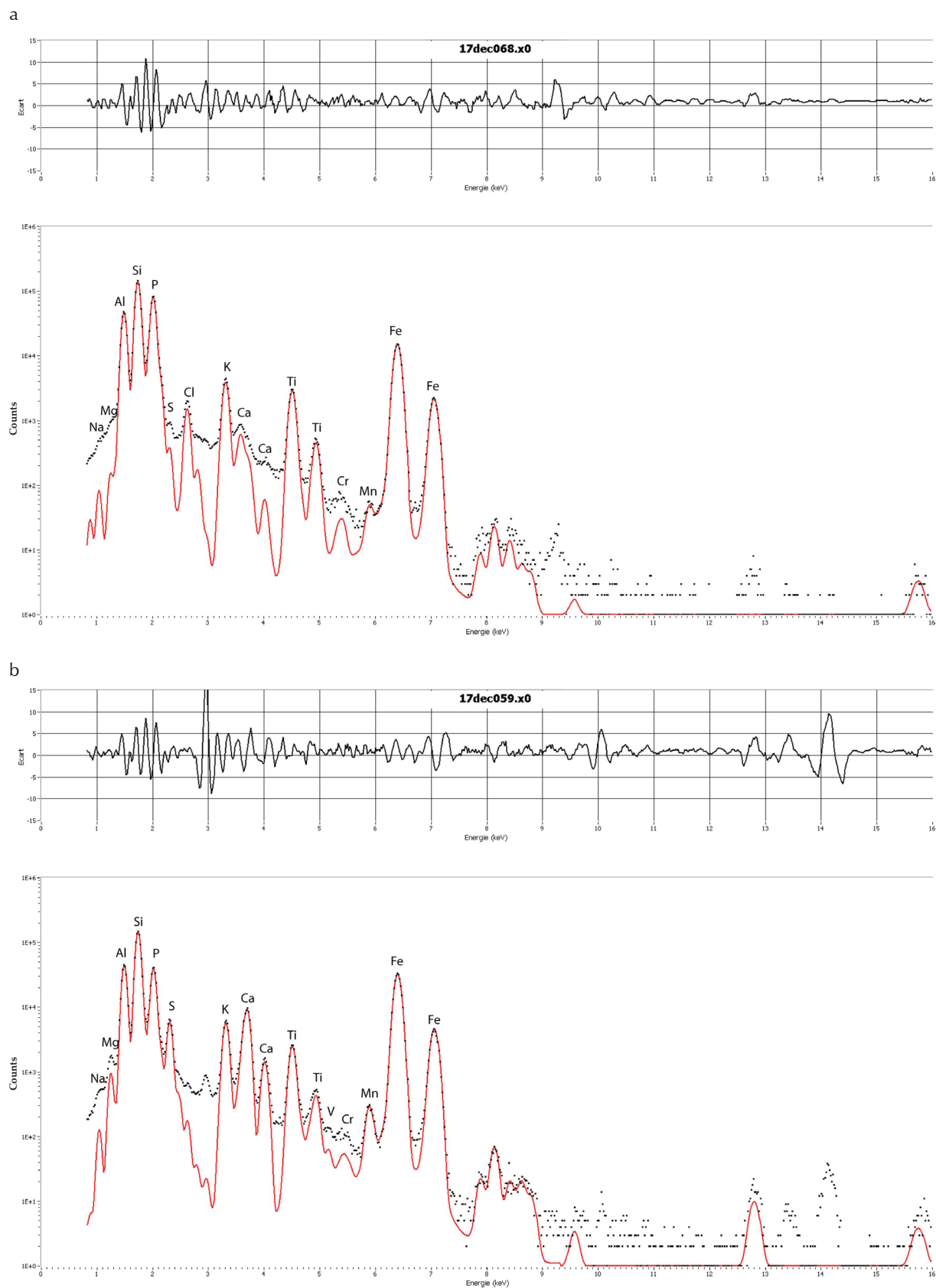


Fig. 6 – Spectres de fluorescence obtenus sur le détecteur basse énergie en PIXE : a. GN1-10 ; b. GN1-3 (ligne pointillée noire = spectre acquis, ligne rouge = fit obtenu avec GUPIX, ligne noire en haut = écart résiduel).

(Tab.1). La répartition de cette couche de pigment à la surface de l'échantillon est variable et peut être plus ou moins homogène en fonction de la microtopographie de l'échantillon. Les creux permettent une meilleure conservation ou piégeage de la matière colorante. Surmontant cette couche picturale, certains échantillons présentent des encroûtements ou dépôts opaques de couleur blanche ou grise et répartis de façon hétérogène (GN1-9, GN1-6 et GN1-5, cf. Fig. 2a).

À partir de cette première observation, un choix de préparation en coupe polie a été proposé permettant d'accéder à la structure et à la stratigraphie de l'échantillon. L'observation de ces coupes polies confirme la présence d'une très fine couche de pigment estimée à partir de l'observation à la loupe binoculaire entre 20 et 500 μm (Fig. 7a). Cette plus grande taille correspond à une couche de pigment protégée par un encroûtement blanc (GN1-6). Plus généralement cette couche colorée

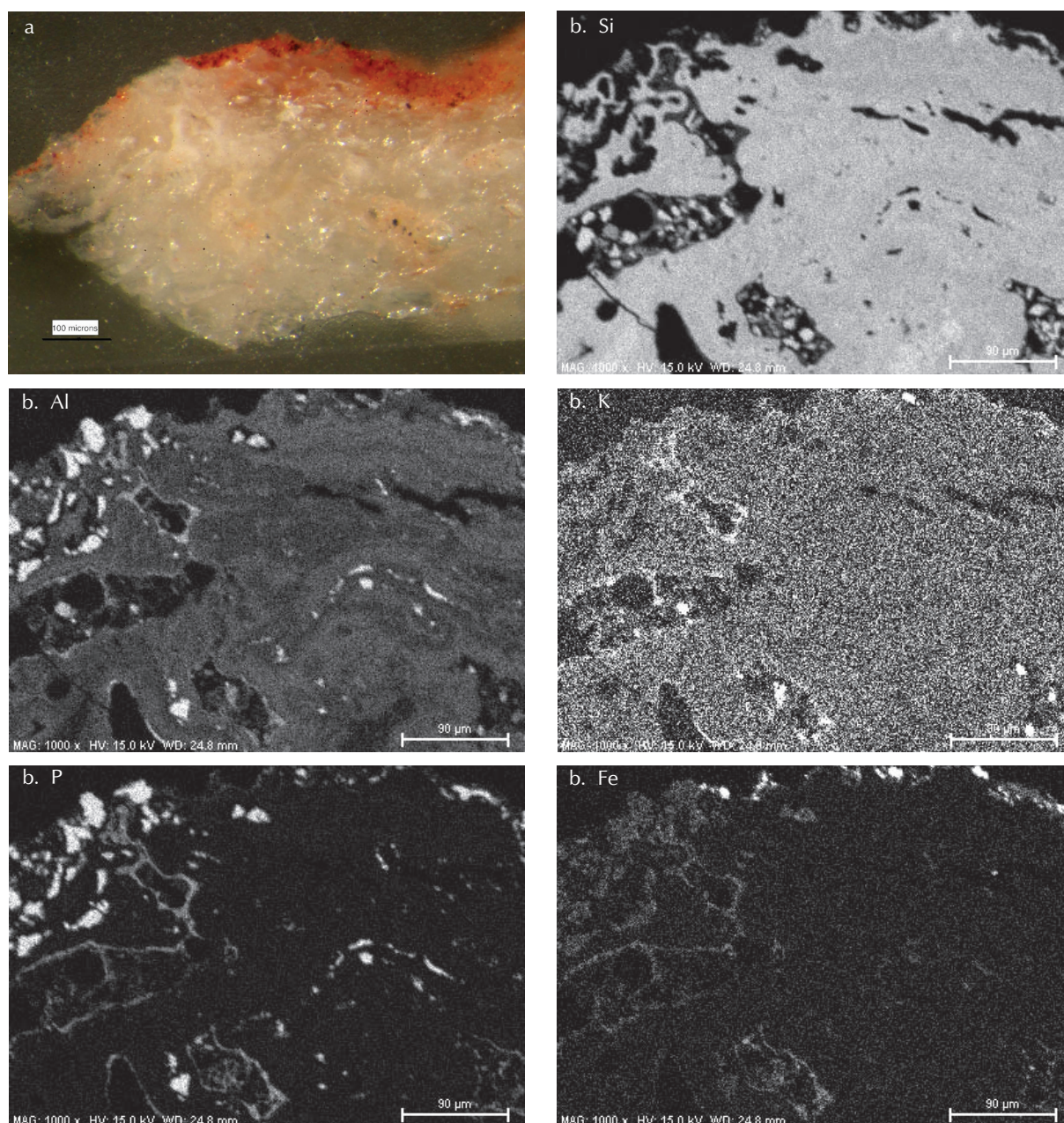


Fig. 7 - a. Coupe polie de l'échantillon GN1-3 mis en résine ;
b. Cartographie chimique de la zone supérieure de l'échantillon,
répartition des éléments Si, Al, K, P et Fe (MEB-EDX, tension accélératrice : 15 kV).

N°	Positions des bandes Raman en cm^{-1}	Identification des phases	Phases identifiées en EDX
RUFF	207 250 304 390 420 493 550 225 245 293 420 500 611 660 805 1035 1320 208 353 394 402 462 710 819 1170	Goethite (Go) Hématite (Hé) Quartz (Q)	
GN1-1	223 249 296 413 - - 637 - - 1326 - 244 295 409 - 608 657 - - 1320 395 511 636 208 - - - 461	Hématite Anatase Quartz	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe
GN1-2	225 247 296 411 505 612 649 - 1032 1324 1356 1602 202 - - - 476	Hématite Carbone amorphe Quartz	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe TiO ₂
GN1-3	224 - 294 406 - 612 651 - - 1317 224 - 292 408 503 614 657 - - 1317 217 - 282 390 489 593 1007 1320 1591 208 - - - 461	Hématite Hé ou Goe ? Gypse Carbone amorphe Quartz	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe ZrSiO ₄
GN1-4	220 - 293 404 488 601 656 - - 1317 - 247 300 396 - - - 816 883 1103 1181 1456 1605 1742	Hématite Goethite Non identifiée	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe
GN1-5	228 248 298 415 - - 644 - - 1320 1381 1583 637	Hématite Carbone amorphe Anatase	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe NaCl
GN1-6	229 243 291 434 - 611 - 812 - 1326 - - 308 412 468 620 669 - - 1330 224 242 296 408 497 613 658 828 - - 558 690 1007 1374 1589 645 476	Hématite Gypse Carbone amorphe Anatase Quartz	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe Pépites métalliques (Cr-Ni- Mn-Fe) ZrSiO ₄
GN1-7S	468 1356 1602 228 - 303 417 467 618 655 - - - 220 252 304 415 -	Quartz Carbone amorphe Hématite Hé ou Goe	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe TiO ₂ Pépites métalliques (Al-Fe- Cu)
GN1-8	- - 301 389 550 - - 307 403 570 223 248 294 408 612 657 - - - 227 250 300 412 491 610 640 828 - 1319 522 652 208 - - 468 1392 1600	Goethite Hématite Pyrolusite Quartz Carbone amorphe	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe TiO ₂ Pépites métalliques (Al, Fe)
GN1-9	227 250 300 412 491 610 640 828 - 1319 228 - 297 409 496 614 649 - - 1327 467 530 657 643	Hématite Quartz Pyrolusite Anatase	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe CaSO ₄
GN1-10S	-	-	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe
GN1-11	225 244 296 411 497 615 658 828 1039 1323 222 244 296 411 497 612 655 - 1042 1320 1007	Hématite Gypse	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe ZrSiO ₄ CaSO ₄
GN1-16	220 237 291 404 - 620 650 - 1045 1337 207 261 351 460	Hématite Quartz	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe MgCO ₃
GN1-17	220 241 294 408 - - - - 1034 1330	Hématite	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe
RS	205 - 462	Quartz	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe
RA	205 - 462 1000 1152 1513	Quartz Caroténoïde	SiO ₂ Al-PO ₄ -K-Fe

reste inférieure à 100 μm . L'analyse des images en électrons rétrodiffusés obtenues au MEB permet de faire une estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer, constituant principal de cette couche picturale, entre 3 et 15 μm pour les zones externes (Fig. 7b Fe). Cette couche de pigment recouvre donc une phase blanche compacte de même composition que le substrat contenant majoritairement du Si, de l'Al et du P.

En observant la surface des échantillons au MEB-EDX (Fig. 8a), on remarque une répartition des grains d'oxyde de fer très aléatoire d'une zone à une autre qui peut expliquer la variation de l'intensité de coloration. Plus la densité des oxydes de fer est importante et plus la couleur est intense. Cet oxyde de fer est de très petite taille et l'observation de la morphologie de cristaux n'est possible qu'avec une très bonne résolution accessible grâce au microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Ces cristaux sont de taille submicronique (inférieure au micromètre, Fig. 8b). La morphologie est souvent peu caractéristique et indique une faible cristallinité ou encore une altération par dissolution partielle après dépôt. Pourtant quelques très petites plaquettes hexagonales (de taille inférieure au micron) ont pu être observées, caractéristiques de l'hématite. Seule une observation à une échelle encore plus petite permettrait une meilleure estimation de cette morphologie, une meilleure estimation de l'état cristallin ainsi qu'une attribution de nature de phase (au microscope électronique à transmission par exemple couplant analyse élémentaire et diffraction des électrons pour l'information structurale).

En ce qui concerne la nature de ces oxydes de fer, la micro-spectroscopie Raman permet d'identifier les grains individuellement en fonction de leur couleur. Pour les grains rouges, l'hématite Fe_2O_3 est identifiée à partir des positions des bandes principales (296, 412 et 1326 cm^{-1}) pouvant varier de quelques cm^{-1} en nombre d'onde d'un spectre à un autre (Fig. 4b). Pour les grains jaunes, en particulier dans l'échantillon GN1-8 et GN1-6, le spectre Raman permet d'identifier la goethite

FeOOH grâce aux bandes principales à 307 et 405 cm^{-1} (Fig. 4c), malgré un décalage par rapport aux positions relevées dans les bases de données (Tab. 2, RUFF). La qualité du spectre n'est pas toujours suffisante pour détecter l'ensemble des bandes caractéristiques de l'hématite et de la goethite, seules les bandes de forte intensité sont alors détectables (Tab. 2). La position de ces bandes peut varier d'un grain à un autre ainsi que les rapports d'intensité et la largeur des bandes. La variation de ces deux paramètres peut être reliée à une variabilité de l'état de cristallinité de ces oxydes, mais pour permettre de conclure quant à nos échantillons, l'acquisition d'une base de données spécifique constituée d'hématite et de goethite avec différents degrés de cristallinité serait nécessaire. D'après la combinaison des analyses morphologique, chimique et structurale, les pigments utilisés sur le site de « Genyornis » ne s'apparentent pas à des ocres, si l'on définit une ocre comme un mélange d'oxyde de fer dans une matrice argileuse majoritaire.

4.3.2 Les phases associées

Les échantillons de peinture présentent un point commun avec les prélèvements de surface non colorée : la matrice. On note que la plus grande partie de ces prélèvements est constituée d'une matrice blanche similaire à celle décrite dans les prélèvements de surface. La composition chimique reste identique avec la présence majoritaire d'une phase d'alumino-phosphate enrichie en K et en Fe. À la surface des échantillons, on remarque également la présence d'encroûtements blancs (souvent sous forme de veinules) ou gris comme décrits dans le tableau 1 (Fig. 2a). L'analyse chimique attribue les encroûtements blancs à une composition proche de la « matrice », il s'agit de la même phase d'alumino-phosphate, pour laquelle aucune identification plus précise n'a été obtenue par spectrométrie Raman. En ce qui concerne les encroûtements gris, ceux-ci sont constitués d'un mélange de sel NaCl et de carbone recouvrant le pigment (GN1-5, Fig. 2a). Il peut s'agir d'un dépôt ou encroûtement, postérieur au dépôt de pigment, et en lien avec les conditions environnementales.

Le manganèse a été détecté à plusieurs reprises souvent à l'état de trace mais aussi ponctuellement associé au Fe lors d'analyse par EDX. La micro-spectroscopie Raman a également permis

Tab. 2 – (ci-contre) Identification des phases constitutives des prélèvements à partir des spectres Raman (position des bandes comparées avec les valeurs issues de la base de données RUFF) et de l'observation par MEB-EDX.

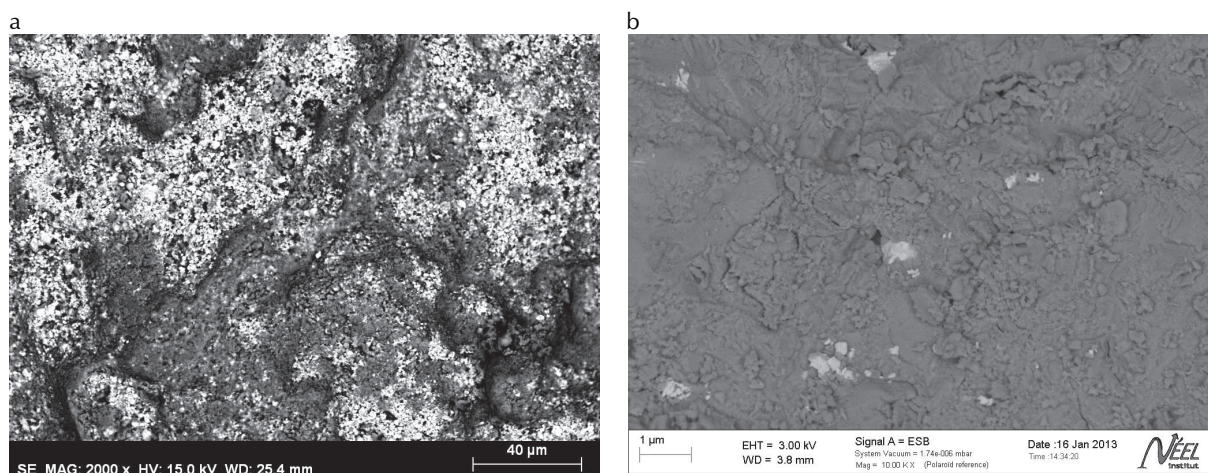


Fig. 8 – a. Image en électrons rétrodiffusés de la surface externe de l'échantillon GN1-3 (MEB, BSE, tension accélératrice = 15 kV) ;

b. Morphologie des cristaux d'oxyde de fer du prélèvement GN1-11 vue en électrons rétrodiffusés, les zones blanches indiquent la présence d'élément lourd attribué au Fe (MEB-FEG, BSE, tension accélératrice = 3kV).

d'identifier de la pyrolusite (MnO_2) dans deux échantillons (GN1-8 et GN1-9) malgré les difficultés connues pour l'analyse de phase noire et absorbante de l'oxyde de manganèse (Bouchard & Smith, 2003). Il s'agit de très petits grains qui peuvent être naturellement associés à l'hématite ou à la goéthite. La présence de ce type d'oxyde ne donne pas d'indication sur le mode de préparation, par contre, il peut être un indice lors de la recherche de source d'approvisionnement (recherches ultérieures).

À partir de l'analyse élémentaire (EDX ou PIXE) la présence des éléments Ca et S est attestée à de nombreuses reprises (GN1-3, GN1-4, GN1-5, GN1-6, GN1-9, GN1-11). Cette association Ca-S, comme dans GN1-9, ne présente pas de morphologie spécifique. L'analyse par PIXE permet d'obtenir des valeurs quantitatives et de calculer un ratio Ca:S et de le comparer au ratio théorique du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de 1,25. De plus la présence de gypse est confirmée par spectrométrie Raman avec la présence de bandes à 1010 et 1040 cm^{-1} . La répartition de ce gypse est observée à partir de la cartographie chimique de coupes polies sur les échantillons GN1-3 et GN1-6. Une couche de Ca-S apparaît alors sous-jacente au dépôt de pigment. Il semble que le gypse soit un encroûtement recouvrant de façon aléatoire la surface de la paroi. Le gypse est connu comme étant un sel provenant majoritairement de l'altération du grès, conduisant à un effet de desquama-

tion de la surface (Doehne, 2002 ; Hernanz *et al.*, 2007), comme c'est le cas de la paroi principale du « *Genyornis* ». La précipitation du gypse en surface a aussi été observée sur des surfaces altérées dans d'autres sites ornés extérieurs (Hernanz *et al.*, 2007), ou en grotte (Goodall *et al.*, 2009). La cristallisation de gypse peut expliquer la fragilité de la paroi (Tournier *et al.*, 2010).

Un autre type de sel a été détecté à la surface d'un seul échantillon, GN1-16 provenant du panneau ouest. Il pourrait s'agir de magnésite MgCO_3 étant donné la morphologie, la répartition et la composition chimique (Mg, C et O) identifiées au MEB-FEG-EDX (Fig. 9). L'origine de ce sel n'est pas résolue, il peut s'agir comme pour le gypse d'un sel provenant du processus d'altération de la roche, pourtant son absence sur un témoin de paroi à proximité de cette figure et sur l'ensemble des autres prélèvements suggère une autre hypothèse. Il est possible qu'une préparation particulière ait été faite pour cette peinture qui présente une couleur plus claire et plus spécifique pour cette figure, à partir d'un mélange d'hématite et de magnésite blanche permettant l'obtention de cette couleur. Le cas de la magnésite pose le problème sur l'existence d'un mélange naturel ou anthropique. Il est nécessaire de vérifier également qu'il ne peut pas s'agir d'une précipitation naturelle observée à la surface de la paroi. D'autres investigations en particulier en coupe polie sont nécessaires pour permettre de conclure.

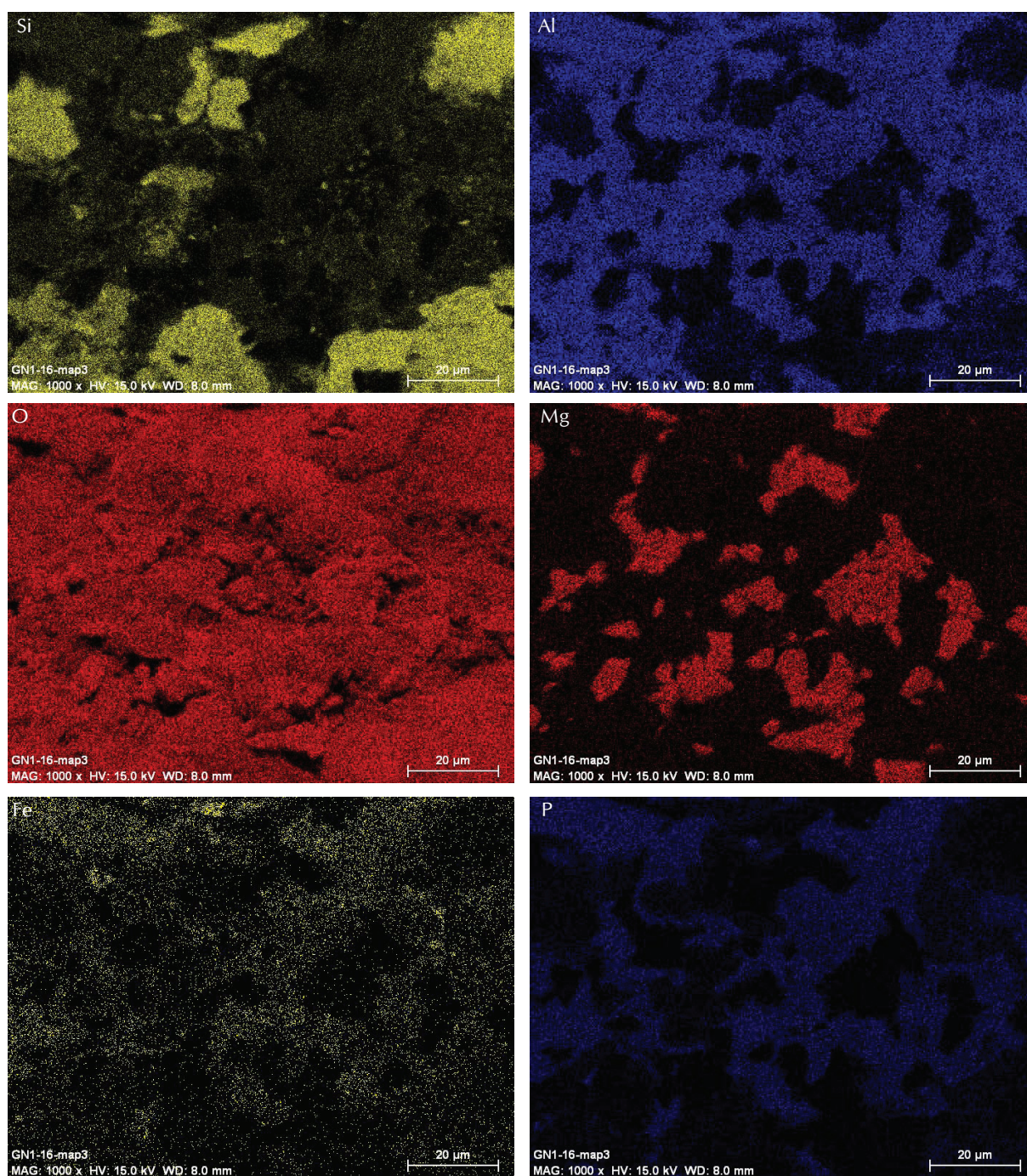


Fig. 9 : Cartographie chimique obtenue sur l'échantillon GN1-16 (MEB-FEG-EDX, tension accélératrice 15 kV).

L'analyse EDX couplée à l'imagerie en électron rétrodiffusé (*backscattered electron*, BSE) permet de détecter dans les échantillons GN1-6 et GN1-8, la présence d'éléments métalliques comme Al-Fe ou Cr-Al-Fe-Ni avec une teneur très faible en oxygène, ce qui suggère de petits éclats métalliques (taille observée au MEB de l'ordre de 1 à 2 µm) dont l'origine n'est ni naturelle, ni

identifiée. De petits grains de 2 µm de diamètre sont également visibles (GN1-6 et GN1-11) de composition Zr, Si et O pouvant s'apparenter à des grains de zircon $ZrSiO_4$, connus pour être présents dans la roche mère (quartzite). L'analyse par PIXE confirme la présence de Zr pour tous les échantillons de pigment entre 60 et 240 ppm. La teneur en Ba varie entre 1200 et 2700 ppm

et quelques grains diffus de Ba sans morphologie spécifique s'observent au MEB (GN1-3).

La teneur en Ti de ces prélèvements avec pigment varie entre 2000 et 4600 ppm d'après les mesures réalisées en PIXE, alors que cette teneur est en dessous de 0,5 % dans la roche. Ces teneurs sont similaires à celles trouvées dans les prélèvements sans pigment (jusqu'à 0,46 %). La forme minérale de ce Ti a été identifiée comme de l'anatase (TiO_2) à partir de la bande à 636 cm^{-1} associée aux bandes à 511 et 395 cm^{-1} présentes régulièrement sur les spectres Raman. La bande la plus intense connue pour l'anatase située à 143 cm^{-1} n'est pas accessible dans nos conditions de mesure (à partir de 180 cm^{-1}). La microscopie électronique à balayage permet de visualiser cet oxyde de Ti sous forme de petits cristaux d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre sans morphologie spécifique (GN1-8, GN1-2, GN1-3). La cartographie chimique des coupes polies renseigne sur la localisation de ces oxydes de Ti qui ne semblent pas associés aux oxydes de fer et donc à la couche picturale. Ces grains dont la taille peut atteindre jusqu'à une vingtaine de microns se répartissent plutôt autour des grains de quartz associés aux phases d'altération. Il semble donc que cette anatase, phase d'oxyde de Ti est liée au substrat. Bien que présent à l'état de trace dans la roche, le procédé d'altération de la roche conduit à un enrichissement en Ti, ceci est lié au fait que le Ti est l'un des éléments les plus résistants à l'altération (Young & Nesbitt, 1998).

La présence de matière organique dans ces échantillons est également suspectée dans un premier temps par la présence de petites zones noires en image en électrons rétrodiffusés au MEB et par la présence de C en grande quantité détecté par l'analyse élémentaire. Cette matière organique est confirmée par spectroscopie Raman, comme pour les échantillons de surface (GN1-7S et GN1-10S) par la présence d'un niveau important du fond de fluorescence et également de carbone amorphe (Fig. 4). Des analyses complémentaires seront nécessaires en particulier en microscopie infrarouge pour identifier au mieux la nature de cette matière organique et ainsi en déterminer l'origine et confirmer qu'elle est intrinsèque à la roche. Une addition volontaire de ce type de matériau associé au pigment est une autre piste bien qu'il soit peu probable de trancher en faveur d'un ajout volontaire dans le passé

étant donné les conditions environnementales de conservation (abri sous roche, conditions climatiques extrêmes, ruissellement de paroi, rayonnement solaire, etc. (Gunn *et al.*, 2011).

4.3.3. Comparaison entre les figures

L'analyse de ces pigments révèle la présence d'un certain nombre de phases organiques et minérales recensées plus haut. Malgré une homogénéité globale de la nature du pigment utilisé, l'hématite, il semble important de comparer d'une figure à l'autre et d'un panneau à l'autre, les indices à partir des associations possibles et la présence de traces.

Le « *Genyornis* » apparaît dessiné en aplat par un mélange pictural, alors que la lance qui semble le transpercer est réalisée par un trait net. Il peut s'agir de deux manières différentes de dessiner pouvant impliquer des modes différents d'application de la peinture. De plus l'appréciation de la couleur des deux figures laisse supposer une couche picturale différente. En effet, l'échantillon du « *Genyornis* » (GN1-1) présente un pigment rouge clair réparti uniformément alors que les prélèvements au niveau de la lance (GN1-2 et GN1-4) présentent un rouge encore plus clair ainsi que des zones jaunes réparties de façon hétérogène. La présence d'une sous-couche de gypse est à noter pour la lance mais doit être confirmée pour le prélèvement du « *Genyornis* ». L'observation de la coupe polie du prélèvement GN1-2 aurait pu révéler la superposition de 2 couches de pigment étant donné que celui-ci a été prélevé à l'intersection même des deux figures. Pourtant l'état de conservation de cette couche picturale ne permet pas la lecture d'une quelconque superposition.

Deux échantillons ont été prélevés sur la lance ; l'un au niveau de la lance même (GN1-2) et l'autre sur une sorte de plume (GN1-4). Les deux prélèvements présentent le même type d'hétérogénéité dans la couleur rouge avec des zones jaunes. Pourtant seul le prélèvement GN1-2 présente une sous-couche de gypse observée à partir de la coupe polie. Un autre type de sous-couche a été identifiée pour GN1-4, une application homogène de goethite. Cette sous-couche peut provenir d'un aplat non figuratif sous-jacent de couleur jaune. Le second oiseau (GN1-3) diffère du « *Genyornis* » dans sa représentation, et le mode de remplissage de l'arrière-train laisse supposer

une application de type « crayonné ». La couleur des contours semble être la même pour les représentations des deux oiseaux. La présence de gypse en sous-couche est également observée comme pour la lance (GN1-2). Cette couche de gypse bien que répartie de façon hétérogène sur le panneau est bien liée à un processus d'altération de la roche et n'est pas attribuée à un ajout intentionnel de la part de l'homme.

Concernant la comparaison des deux kangourous, l'épaisseur du trait pour le kangourou n° 2 est deux fois plus large que celui du kangourou n° 1 (Fig. 1). De plus ce kangourou n° 2 présente des pattes arrières remplies par un aplat de couleurs. La comparaison des échantillons GN1-5 (kangourou n° 2) et GN1-6 (kangourou n° 1) indique le même type d'encroûtements à la surface gris (identifiés comme un sel de NaCl) et blancs, (de composition chimique similaire au substrat), le même type de couleur et de texture, et une composition chimique similaire. Les peintures représentant les kangourous sont situées sur une zone du panneau exposée au ruissellement des eaux et présentent des dépôts en surface, spécifiques à cette localisation. En effet, ce type de dépôt n'est pas retrouvé sur les autres pigments rouges. Seul l'échantillon GN1-6 a été préparé en coupe polie et révèle la présence d'une sous-couche de gypse (similaire à GN1-3). La présence de pépites métalliques n'est révélée que pour le prélèvement GN1-6. Pourtant ces petites différences ne permettent pas de donner des indications quant à la chronologie de ces peintures, ni concernant des préparations de pigment différentes, mais elles peuvent indiquer des matières premières différentes utilisées pour ces différentes figures.

La flèche jaune à droite de l'oiseau (figure numérotée 11 sur le relevé, GN1-8, Fig. 1) diffère évidemment par sa couleur jaune, dont la répartition est homogène, sans présence de dépôt. Cette figure est située au niveau d'une zone d'exfoliation. Tout autour de la figure se distinguent des encroûtements blancs. Les analyses élémentaires du prélèvement GN1-8 montrent qu'au-delà de la présence de goethite, la composition du prélèvement est semblable à celle des prélèvements rouges.

L'échantillon GN1-9, prélevé sur une figure du panneau nord, révèle une couleur rouge sombre. La figure est peinte en aplat, dans une zone plus à l'abri, expliquant la teinte foncée et

hétérogène observée. Cette coloration sombre est en lien avec une grande densité en fer à la surface de l'échantillon et peut s'expliquer par la présence de pyrolusite (MnO_2 de couleur noire à l'état pur). Est-il possible pour autant de faire un rapprochement avec le prélèvement GN1-8 de couleur jaune présentant également de la pyrolusite ? En effet, on peut noter la présence des mêmes phases issues de l'altération de la paroi (en particulier le gypse suggéré, l'anatase et l'alumino-phosphate) ainsi que la présence d'oxyde de manganèse. Il n'est pas impossible d'avoir une même origine géologique d'une hématite et d'une goethite, pouvant coexister au sein d'une même couche géologique.

Enfin, le prélèvement du panneau sud-ouest (GN1-16) est le seul à présenter une spécificité dans sa composition par la présence de magnésite qui ne semble pas être expliquée par la nature du substrat. La couleur rouge clair se justifie, d'une part, par une faible densité de fer à la surface de l'échantillon et, d'autre part, par une répartition homogène de la magnésite de couleur blanche ayant donc un pouvoir éclaircissant (Fig. 9). Cette spécificité peut être considérée comme un indice dans l'interprétation de la chronologie de réalisation, mais ne permet pas de conclure quant à l'ancienneté de cette peinture par rapport aux autres.

De façon générale, la disparité des couleurs entre le rouge clair et le rouge foncé est un effet d'optique qui s'explique par la microtopographie du support lithique qui présente des zones de creux plus propices à piéger et conserver les pigments. D'un point de vue chimique et minéral, rien ne permet de distinguer différentes hématites en fonction de leurs couleurs. Seule une distribution et une densité de pigment à la surface de l'échantillon (Fig. 8a) peut permettre de faire un lien avec l'intensité de la couleur.

5. CONCLUSIONS

L'analyse physico-chimique des prélèvements du panneau du « Genyornis » a permis de définir la nature des pigments utilisés : l'hématite et la goethite. L'observation de ces prélèvements préparés en coupe polie révèle une couche extrêmement fine de pigment, suggérant une érosion de celle-ci au cours du temps. Il semble évident

que ce « résidu » de pigment ne soit plus qu'un « fantôme » de la matière picturale qui a été déposée. Comment estimer ce qui a été emporté par les lessivages ? Cette couche actuelle est-elle représentative de la matière telle qu'elle a été déposée ? On constate que la couleur rouge ou jaune a été obtenue par de l'oxyde de fer pur et non associé à de l'argile. La phase argileuse étant moins lessivable que les autres éléments, son absence indique clairement que le pigment a été déposé brut et sans ajout de charge. Qu'en est-il pour les autres phases associées ? Certains encroûtements présents sur la paroi jouent un rôle partiellement protecteur vis-à-vis du pigment, ouvrant ainsi un champ possible d'analyse en accédant aux couches de pigment non érodées ; les premiers travaux réalisés montrent que ces pigments présentent une composition globale similaire avec des singularités (pépites métalliques, éléments traces, oxyde de manganèse) suggérant des origines différentes. Ces premières observations révèlent que la composition de la couche picturale a peu évolué au cours du temps malgré les conditions météoriques. Il n'est malheureusement pas possible d'estimer ici une date pour le dépôt du pigment à partir d'un taux d'érosion de la paroi comme cela a été réalisé pour des roches gravées (Pillans & Fifield, 2013).

Malgré l'altération du support et la présence d'encroûtements liés aux variations de paramètres environnementaux, on peut considérer une bonne adhérence du pigment sur le substrat. Une distribution des oxydes de fer dans les anfractuosités de la surface de la paroi a pu être observée à partir des cartographies chimiques. En connaissant au mieux les processus d'altération du support rocheux, il est alors possible de distinguer les phases dont l'origine est extérieure à ces phénomènes et mieux comprendre le mode de préparation des matières colorantes. Pourtant, certains phénomènes et la nature de certaines phases posent encore des problèmes d'identification comme la phase d'alumino-phosphate. En effet, les taux de P sont variables selon la zone des échantillons et une sur-concentration est observée au niveau de la surface des échantillons, ce phénomène restant incompris.

Cette étude soulève la difficulté d'étudier des prélèvements archéologiques de façon générale lorsqu'il faut faire la part entre les constituants utilisés pour la confection de ces objets ou peintures

archéologiques, de ce qui relève de leur évolution depuis leur application. Les paramètres physico-chimiques et les paramètres environnementaux constituent les facteurs principaux d'évolution des objets et peintures archéologiques, ceux-ci pouvant varier en fonction des conditions d'enfouissement ou de conservation. La prise en compte de cette évolution ou altération en fonction de ces paramètres est désormais bien intégrée dans l'approche des archéomatériaux sous le nom de taphonomie. En effet ce terme ne désigne plus seulement l'évolution des ossements, mais bien l'histoire de ces matériaux issus d'une activité anthropique au cours du temps (Huntley, 2012 ; Mas *et al.*, 2013). Cette notion de taphonomie appliquée à une paroi correspond à l'ensemble des processus d'altération et de changement d'état qui ont affecté la paroi depuis la mise en place de l'œuvre préhistorique jusqu'à sa découverte, et voire son évolution actuelle (Plassard *et al.*, 2015). En considérant le moment initial de réalisation, on peut alors distinguer ce qui est survenu dans l'histoire de cet objet ou peinture qui aurait pu laisser des empreintes, des stigmates accessibles grâce aux méthodes d'analyse. Cette approche taphonomique rejoint la démarche géomorphologique qui discrimine les différents processus à l'origine de l'état actuel des parois en les remettant dans une chronologie d'événements (des plus récents aux plus anciens).

Mieux comprendre ces processus d'altération de la roche en relation avec les paramètres environnementaux extérieurs permettrait d'éventuellement estimer un taux d'érosion de la paroi et donc de la peinture (Pillans & Fifield, 2013). De plus la présence de certains encroûtements ou dépôts de surface peuvent être indicateurs de zones humides ou sèches tel que le gypse ou les oxalates (Goodall *et al.*, 2009 ; Hernanz *et al.*, 2007). Cette connaissance à plus long terme permet également de proposer des solutions de conservation de ce patrimoine.

Remerciements

Les auteurs remercient la région Rhône-Alpes pour le soutien financier apporté à cette étude (projet CIBLE, 2012-2013). Nous remercions l'association Jawoyn pour avoir sollicité et soutenu cette recherche. Bruno David remercie l'*Australian Research Council* pour les postes QEII et DORA DP0877782 et DP130102514, ainsi que la bourse *Linkage* LP110200927. En ce qui concerne les ac-

cès, la mise à disposition des appareillages et pour l'acquisition des données, sont remerciés Olivier Romeyer pour le MEB-EDX (Université de Savoie), Valérie Reita et Denis Testemale pour l'accès à la microspectroscopie Raman (Institut Néel) et Quentin Lemasson et FIXLAB pour l'accès à la plateforme AGLAE (PIXE). Enfin, un grand merci à Ludovic Bellot-Gurlet pour son aide lors de la détermination des phases en spectroscopie Raman.

Bibliographie

- AUBERT M., BRUMM A., RAMLI M., SUTIKNA T., SATOMO E. W., HAKIM B., MORWOOD M. J., VAN DEN BERGH G. D., KINSLEY L. & DOSSETO A., 2014. Pleistocene cave art from Sulawesi, Indonesia. *Nature*, **514** : 223-227.
- BAFFIER D., GIRARD M., MENU M. & VIGNAUD C., 1999. La couleur à la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne). *L'anthropologie*, **103** : 1-21.
- BECK L., ROUSSELIÈRE H., CASTAING J., DURAN A., LEBON M., LAHLIL S. & PLASSARD F., 2012a. Analyse in situ des dessins préhistoriques de la grotte de Rouffignac par fluorescence X et diffraction X portable. *ArchéoSciences*, **36** : 139-151.
- BECK L., SALOMON H., LAHLIL S., LEBON M., ODIN G. P., COQUINOT Y. & PICHON L., 2012b. 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** : 173-177.
- BIRD M. I., TURNEY C. S. M., FIFIELD L. K., SMITH M. A., MILLER G. H., ROBERTS R. G. & MAGEE J. W., 2003. Radiocarbon dating of organic and carbonate-carbon in Genyornis and Dromaius eggshell using stepped combustion and stepped acidification. *Quaternary Science Reviews*, **22** : 1805-1812.
- BONNEAU A., PEARCE D. G. & POLLARD A. M., 2012. A multi-technique characterization and provenance study of the pigments used in San rock art, South Africa. *Journal of Archaeological Science*, **39** : 287-294.
- BONTEMPI E., BENEDETTI D., MASSARDI A., ZACCO A., BORGESSE L. & DEPERO L. E., 2008. Laboratory two-dimensional X-ray microdiffraction technique: a support for authentication of an unknown Ghirlandaio painting. *Applied Physics A*, **92** : 155-159.
- BOUCHARD M. & SMITH D. C., 2003. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **59** : 2247-2266.
- CARTAILHAC E. & BREUIL H., 1903. Les peintures préhistoriques de la grotte d'Altamira à Santillane (Espagne). *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-lettres*, **46** : 256-265.
- CHALMIN E., FARGES F., VIGNAUD C., SUSINI J., MENU M. & BROWN JR G. E., 2006. Discovery of Unusual Minerals in Paleolithic Black Pigments from Lascaux (France) and Ekain (Spain). In : P. HEDMAN & P. PIANETTA (éd.), *X-ray Absorption Fine Structure XAFS13*. American Institute of Physics, Stanford (US).
- CHALMIN E., MENU M. & VIGNAUD C., 2003. Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters. *Measurement Science and Technology*, **14** : 1590.
- CLOT A., MENU M. & WALTER P., 1991. Manières de peindre des mains à Gargas et Tibiran (Hautes-Pyrénées). *L'Anthropologie*, **99** : 221-235.
- CLOTTES J., MENU M. & WALTER P., 1990. La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégoises. *Bulletin de la société préhistorique française*, **87** : 170-192.
- COURTY G., 1902. Examen chimique de deux matières colorantes trouvées dans les stations préhistoriques du Périgord. *Bulletins de la Société d'anthropologie de Paris, serie V* : 840.
- DARCHUK L., ROTONDO G. G., SWAENEN M., WOROBIEC A., TSYBRII Z., MAKAROVSKA Y. & VAN GRIEKEN R., 2011. Composition of prehistoric rock-painting pigments from Egypt (Gilf Kebia area). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **83** : 34-38.
- DARCHUK L., TSYBRII Z., WOROBIEC A., VAZQUEZ 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** : 1398-1402.

- DAVID B., BARKER B., PETCHEY F., DELANNOY J.-J., GENESTE J.-M., ECCLESTON M., LAMB L. & WHEAR R. L., 2013. A 28,000 year old excavated painted rock from Nawarla Gabarnmang, northern Australia. *Journal of Archaeological Science*, **40** : 2493-2501.
- DAVID B., GENESTE J.-M., WHEAR R. L., DELANNOY J.-J., KATHERINE M., GUNN R. G., CLARKSON C., PLISSON H., LEE P., PETCHEY F., ROWE C., BARKER B., LAMB L., MILLER W., HOERLÉ S., JAMES D., BOCHE E. L., APLIN K., MCNIVEN, I. J., RICHARDS T., FAIRBAIRN A. & MATTHEWS J., 2011. Nawarla Gabarnmang, a 45,180±910 cal BP Site in Jawoyn Country, Southwest Arnhem Land Plateau. *Australian Archaeology*, **73** : 73.
- DE BALBÍN BEHRMANN R. & GONZÁLEZ J. J. A., 2009. Les colorants de l'art paléolithique dans les grottes et en plein air. *L'Anthropologie*, **113** (3-4) : 559-601.
- DELANNOY J.-J., GENESTE J.-M., DAVID B., KATHERINE M., GUNN R. G. & WHEAR R. L., 2012. Apports de la géomorphologie dans l'aménagement et la construction sociale de sites préhistoriques. Exemples de la grotte Chauvet-Pont-d'Arc (France) et de Nawarla Gabarnmang (Australie). *Paleo*, **23** : 85-104.
- DE SANOIT J., CHAMBELLAN D. & PLASSARD F., 2005. Caractérisation in situ du pigment noir de quelques oeuvres pariétales de la Grotte de Rouffignac à l'aide d'un système portable d'analyse par fluorescence X (XRF). *ArchéoSciences*, **29**.
- DOEHNE E., 2002. Natural stone, weathering phenomena, conservation strategies and case studies. *Geological Society, London*, **205** : 55-64.
- GENESTE J.-M. & DAVID B., 2012. The origins of ground-edge axes: New findings from Nawarla Gabarnmang, Arnhem Land (Australia) and global implications for the evolution of fully modern humans. *Cambridge Archaeological Journal*, **22** : 1-17.
- GENESTE J.-M., DAVID B., PLISSON H., CLARKSON C., DELANNOY J.-J., PETCHEY F. & WHEAR R. L., 2010. Earliest evidence for ground-edge axes: 35,400±410 cal BP from Jawoyn country, Arnhem Land. *Australian Archaeology*, **71** : 66-69.
- GOODALL R. A., DAVID B., KERSHAW P. & FREDERICKS P. M., 2009. Prehistoric hand stencils at Fern Cave, North Queensland (Australia): environmental and chronological implications of Raman spectroscopy and FT-IR imaging results. *Journal of Archaeological Science*, **36** : 2617-2624.
- GUNN R. G., 2011. The Impact of bushfires and fuel reduction burning on the preservation of shelter rock art. *Rock Art Research*, **28**.
- GUNN R. G., DOUGLAS L. & WHEAR R. L., 2011. What bird is that? Identifying a painting of *Genyornis Newtoni* in Western Arnhem Land. *Australian Archaeology*, **73** : 1-12.
- GUNN R. G. & WHEAR R. L., 2007. The Jawoyn Rock Art and Heritage project. *Rock Art Research*, **24** : 5-20.
- GUNN R. G. & WHEAR R. L., 2009. Bushfire-induced heat and smoke patterns within an aboriginal rock art shelter. *Rock Art Research*, **26**.
- HERNANZ A., BEATRIZ M. M. & HERNÁNDEZ G. B., 2006. Raman microscopy and IR spectroscopy of prehistoric paintings from Los Murciélagos cave (Zuheros, Córdoba, Spain). *Journal of Raman Spectroscopy*, **37** : 492-497.
- HERNANZ A., GAVIRA-VALLEJO J. & RUIZ-LÓPEZ J., 2007. Calcium oxalates and prehistoric paintings. The usefulness of these biomaterials. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, **9** : 512-521.
- HOWARD J. L., AMOS D. F. & DANIELS W. L., 1995. Micromorphology and dissolution of quartz sand in some exceptionally ancient soils. *Sedimentary Geology*, **105** : 51-62.
- HUNTLEY J., 2012. Taphonomy or pain recipes: In situ portable x-ray fluorescence analysis of two anthropomorphic motifs from the Woronora Plateau, New South Wales. *Australian Archaeology*, **75** : 78-94.
- JEZEQUEL P., WILLE G., BENY C., DELORME F., JEAN-PROST V., COTTIER R., BRETON J., DURE F. & DESPRIÉE J., 2011. Characterization and origin of black and red Magdalenian pigments from Grottes de la Garenne (Vallée moyenne de la Creuse-France): A mineralogical and geochemical approach of the study of prehistorical paintings. *Journal of Archaeological Science*, **38** : 1165-1172.
- LEWIS-WILLIAMS J. D., 2006. The Evolution of Theo-

- ry, Method and Technique in Southern African Rock Art Research. *Journal of Archaeological Method and Theory*, **13** : 341-375.
- LORBLANCHET M., LABEAU M. & VERNET J. L., 1988. Première étude des pigments des grottes ornées quercinoises. *Préhistoire quercinoise*, **3** : 79-94.
- MARTINI J., 1987. Les phénomènes karstiques des quartzites d'Afrique du Sud. *Karstologia*, **9** : 45-52.
- MAS M., JORGE A., GAVILAN B., SOLIS M., PARR E. & PEREZ P.-P., 2013. Minateda rock shelters (Albacete) and post-palaeolithic art of the Mediterranean Basin in Spain: pigments, surfaces and patinas. *Journal of Archaeological Science*, **40** : 4635-4647.
- MAXWELL J. A., TEESDALE W. J. & CAMPBELL J. L., 1995. The Guelph PIXE software package II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **95** : 407-421.
- MENU M. & 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** : 547-552.
- MILLER G. H., MAGEE J. W., JOHNSON B. J., FOGEL M. L., SPOONER N. A., MCCULLOCH M. T. & AYLIFFE L. K., 1999. Pleistocene Extinction of *Genyornis newtoni*: Human Impact on Australian Megafauna. *Science*, **283** : 205-208.
- MOISSAN H., 1902. Chimie analytique - Sur les matières colorantes des figures de la grotte de Font-de-Gaume. *Compte-rendu de l'Académie des Sciences*, **134** : 1539-1540.
- MOISSAN H., 1903. Chimie Analytique - Sur une matière colorante des figures de la grotte de la Mouthe. *Compte-rendu de l'Académie des Sciences*, **136** : 144-146.
- PIKE A. W. G., HOFFMANN D. L., GARCIA-DIEZ M., PETTITT P. B., ALCOLEA J., DE BALBIN R., GONZÁLEZ-SAINZ C., DE LAS HERAS C., LASHERAS J. A., MONTES R. & ZILHÃO J., 2012. U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain. *Science*, **336** : 1409-1413.
- PILLANS B. & FIFIELD L. K., 2013. Erosion rates and weathering history of rock surfaces associated with Aboriginal rock art engravings (petroglyphs) on Burrup Peninsula, Western Australia, from cosmogenic nuclide measurements. *Quaternary Science Reviews*, **69** : 98-106.
- PLASSARD F., KERVAZO B., FERRIER C., REICHE I., KONIK S., CASTAING J., ROUSSELIÈRE H. & AUJOULAT N. (†), 2015. Altérations et dépôts sur les parois de la grotte de Rouffignac : premiers résultats d'analyses. *Paleo*, sous presse.
- POMIÈS M.-P., MENU M. & VIGNAUD C., 1999. Red palaeolithic pigments: natural haematite or heated goethite? *Archaeometry*, **41** : 275-285.
- PRIETO A. C., JIMÉNEZ J., PÉREZ B. & LEAL L., 2000. Analytical techniques for characterizing polychromated coatings on quartzite samples from a prehistorical cave. *9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venice.
- SCHULZ H., BARANKA M. & BARANKI R., 2005. Potential of NIR-FT-Raman spectroscopy in natural carotenoid analysis. *Biopolymers*, **77** : 212-221.
- TAÇON P. S. C., BRENNAN W. & LAMILAMI R., 2011. Changing perspectives in Australian archaeology, part XI. Rare and curious thylacine depictions from Wollemi National Park, New South Wales and Arnhem Land, Northern Territory. *Technical Reports of the Australian Museum*, **23** : 165-174.
- 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** : 399-406.
- VALLADAS H., CLOTTES J., GENESTE J.-M., GARCIA M. A., ARNOLD M., CACHER H. & TISNERAT N., 2001. Palaeolithic paintings: Evolution of prehistoric cave art. *Nature*, **413** : 479.
- VALLADAS H., TISNÉRAT-LABORDE N., CACHER H., KALTNECKER E., ARNOLD M., OBERLIN C. & ÉVIN J., 2005. Bilan des datations carbone 14 effectuées sur des charbons de bois de la grotte Chauvet. *Bulletin de la Société préhistorique française*, **102** : 109-113.
- WRAY R. A. L., 1997. A global review of solutional weathering forms on quartz sandstones. *Earth-Science Reviews*, **42** : 137-160.

WRAY R. A. L., 2003. Quartzite dissolution: karst or pseudokarst? *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*.

YOUNG G. M. & NESBITT H. W., 1998. Processes controlling the distribution of Ti and Al in weathering profiles, siliciclastic sediments and sedimentary rocks. *Journal of Sedimentary Research*, **68** : 448-455.

ZOPPI A., SIGNORINI G. F., LUCARELLI F. & BACHECHI L., 2002. Characterisation of painting materials from Eritrea rock art sites with non-destructive spectroscopic techniques. *Journal of Cultural Heritage*, **3** : 299-308.

Adresses des auteurs :

Émilie CHALMIN
Géraldine CASTETS
Jean-Jacques DELANNOY
Fayçal SOUFI
Élisa BOCHE
Laboratoire EDYTEM
UMR CNRS 5204
Université de Savoie
Avenue du Lac d'Annecy
73370 Le Bourget-du-Lac (France)
chalmin-aljanabi@univ-savoie.fr

Bruno DAVID
Monash Indigenous Centre
Monash University
20, Chancellors Walk
Victoria 3800 (Australie)

Bruce BARKER
Lara LAMB
School of Humanities
and Communication
Public Memory Centre
University of Southern
Queensland Toowoomba
4350 Queensland (Australie)

Jean-Michel GENESTE
Stéphane HOERLÉ
Élisa BOCHE
Centre National de Préhistoire
38, Rue 26^{ème} Régiment d'Infanterie
24000 Périgueux (France)

Sébastien PAIRIS
Université Grenoble Alpes
Institut Néel
CNRS/UJF UPR2940
25, rue des Martyrs, BP 166
38042 Grenoble cedex 9 (France)

Jean-Michel GENESTE
Stéphane HOERLÉ
Laboratoire PACEA
UMR 52109
Université de Bordeaux 1
Bordeaux (France)

Margaret KATHERINE
Jawoyn Association
Aboriginal Corporation
Pandanus Plaza
First Street, PO Box 371
0851 Northern Territory (Australie)