

LES COLORANTS

Marie-Pierre POMIÈS¹ & Colette VIGNAUD²

[1] UPMC – Paris 6

marie-pierre.pomies@upmc.fr

[2] Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

UMR 171 du CNRS – Palais du Louvre – Porte des Lions

14 quai François Mitterrand – F-75001 Paris

colette.vignaud@noos.fr

Une quinzaine d'échantillons provenant des fouilles du site du Cuzoul de Vers ont été analysés en diffraction des rayons X (tabl. 1), puis, pour certains d'entre eux, en microscopie électronique en transmission (tabl. 2).

TECHNIQUES D'ÉTUDE

La diffraction des rayons X est effectuée, après broyage de l'échantillon, sur la poudre obtenue. Elle permet de caractériser de manière globale les phases minérales cristallines (c'est-à-dire ordonnées à l'échelle atomique) présentes dans l'échantillon, et d'avoir une idée de leurs quantités respectives.

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) permet, quant à elle, d'observer l'échantillon à des grossissements très importants ($\times 200\,000$), après avoir dispersé la poudre sur une petite grille d'or recouverte d'une membrane-support de carbone.

Il est ainsi possible d'aller voir les cristaux de manière individuelle, observer leur forme, leur taille et certaines de leurs caractéristiques (comme par exemple la présence ou non de

pores). Grâce au couplage de ces deux techniques, nous pouvons caractériser finement les divers minéraux présents, et aussi, dans le cas de l'hématite, obtenir un « diagnostic » sur l'éventualité d'un chauffage. En effet, la goethite, si elle est chauffée, se déshydrate et se transforme en hématite, avec le changement de couleur correspondant du jaune au rouge. Au niveau nanoscopique, cela se traduit par l'apparition de pores de taille nanométrique sur les cristaux. Ces pores contiennent l'eau perdue par la goethite. Sur la diffraction des rayons X, nous observons des variations dans les largeurs et les intensités de certains pics de l'hématite, qui, néanmoins, ne suffisent pas à garantir le chauffage préalable (Pomiès *et al.* 1999).

RÉSULTATS

SÉDIMENT

Les phases correspondant aux colorants (oxydes de fer) ne se présentent jamais pures et sont toujours associées à des minéraux provenant du sol dans lequel ils ont été enfouis.

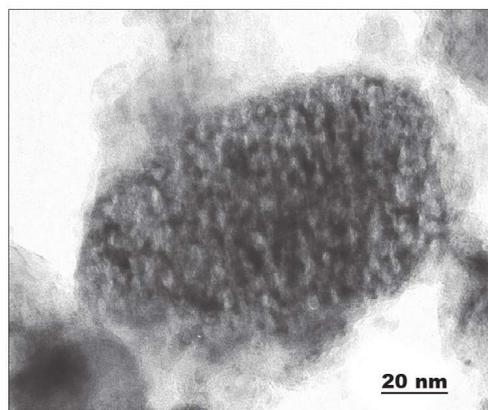


Figure 1. Échantillon CZ1 : cristaux où l'on distingue une porosité fine caractéristique d'un chauffage.

Ces minéraux sont, dans le cas présent, du quartz, de la calcite et, plus rarement, des minéraux de type argileux (familles de la kaolinite ou de l'illite).

COLORANTS

Les différents colorants identifiés sont :

- des oxydes de fer, goethite (FeOOH) ou hématite (Fe_2O_3) selon la couleur ;
- un sulfate de fer et de potassium, la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) ;
- un oxyde de manganèse, la pyrolusite (MnO_2).

Nous pouvons classer les échantillons selon les colorants qu'ils contiennent.

Goethite

Deux échantillons (CZ9, CZ15) contiennent de la goethite seule. Toutefois, ces deux goethites ne sont pas du même type. L'une d'elles (CZ9) est bien cristallisée, tandis que l'autre (CZ15) est très mal cristallisée.

L'observation de CZ15 au MET montre en effet des agrégats de cristaux de très petites tailles (quelques nanomètres au maximum), caractéristiques d'un minéral naturel quasi amorphe. CZ9 n'a pas été observé au microscope, mais il est probable que les cristaux sont sous la forme aciculaire de baguettes, qui est la forme typique de la goethite. Nous retrouvons cette différence de cristallisation pour la couleur. La goethite CZ9 est jaune orange, ce qui, là encore, est typique d'un produit bien cristallisé, alors que CZ15 est rouge marron. La teinte tirant vers le marron peut être caractéristique d'une goethite mal cristallisée, tandis que la présence d'un peu de rouge peut signaler un oxyde de fer amorphe proche de l'hématite, indétectable en diffraction, et qui peut colorer l'échantillon même s'il est en quantité très faible.

Hématite

Sept échantillons (CZ1, CZ2, CZ8, CZ10, CZ13, CZ14, CZ16) contiennent comme seul oxyde de fer de l'hématite. Là encore, il faut distinguer plusieurs types d'hématite.

Dans CZ1 et CZ13, nous trouvons une hématite mal cristallisée et présentant une inversion des deux pics principaux, indices d'un chauffage éventuel. Le MET donne confirmation de ces observations. En effet, nous pouvons voir, pour ces deux échantillons, des pores longitudinaux sur les cristaux (fig. 1). Ces pores apparaissent au tout premier stade de la déshydratation de la goethite et montrent que le chauffage a eu lieu à basse température et sur une durée courte. Par ailleurs, ces cristaux poreux ont, pour certains d'entre eux, une forme allongée, qui est celle de la goethite. Nous retrouvons donc, là aussi, une trace de goethite transformée.

À l'inverse, l'hématite de CZ8 et CZ10 est bien cristallisée. Elle n'a pas été observée au MET : la forme des cristaux n'est donc pas connue. La couleur est d'un rouge soutenu, ce qui est cohérent avec la bonne cristallisation.

Dans CZ2 et CZ14, l'hématite est présente dans l'échantillon en très faible quantité, et elle semble mal cristallisée. Compte tenu de la couleur et de la texture de la poudre, il est probable qu'il y ait également un oxyde de fer amorphe proche de l'hématite dans l'échantillon.

CZ16 constitue un cas un peu isolé. En effet, la diffraction fait apparaître des pics fins et ce qui peut sembler être une légère inversion des intensités. L'observation au MET montre des cristaux très minces et de grande taille, avec des formes anguleuses et parfois hexagonales (fig. 2). L'hématite est donc plutôt d'origine naturelle. Elle ressemble à celle de certains blocs de Lascaux, qui présentaient la même morphologie et un diffractogramme où il pouvait y avoir un doute quant à l'inversion. Il semble que, lorsque celle-ci se produit, dans le cas de pics fins, elle résulte plutôt d'une orientation préférentielle des cristaux.

Mélanges

Goethite + hématite : un seul des échantillons montre un mélange de goethite et d'hématite (CZ6). La goethite est bien cristallisée et majoritaire ; l'hématite est, quant à elle, à peine décelable dans les pieds de raie de la goethite. Elle est quasi amorphe. Sa présence suffit cependant à donner une teinte rouge à la poudre. La microscopie électronique en transmission confirme cette analyse : elle montre un mélange de cristaux allongés de quelques centaines de nanomètres (la goethite) et de cristaux de très petite taille (quelques nanomètres), qui correspondent à l'hématite. Le mélange est, dans ce cas, naturel, puisque qu'aucune trace de déshydratation sur les cristaux de goethite n'est observable.

Goethite et jarosite : cinq échantillons contiennent un mélange de goethite et de jarosite (CZ3, CZ4, CZ5, CZ7, CZ12). La jarosite est un sulfate de fer et de potassium, peu fréquent même s'il n'est pas rare. Sa couleur va du jaune ambré au marron, et il est souvent associé à la goethite ou à l'hématite. Dans les cinq échantillons, la jarosite est présente en quantité relativement importante, et elle est assez bien cristallisée, à l'exception de CZ12. Sa présence peut expliquer la couleur jaune marron de ces échantillons, qui s'oppose au jaune orangé de la goethite seule. Ces échantillons n'ont pas été observés en MET.

Oxyde de manganèse

Une des poudres a une coloration grise (CZ17). L'analyse montre qu'il s'agit de pyrolusite (MnO_2), un oxyde de manganèse très courant que l'on retrouve souvent dans les peintures ou dessins pariétaux noirs.

COMMENTAIRES

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de l'analyse des pigments du Cuzoul. Nous observons tout d'abord une grande diversité de couleurs : jaune orangé, jaune marron, rouge orangé, rouge vif,

N° Labo	N° fouille	Aspect poudre	Analyse		
			Oxyde de fer	Minéraux associés	Commentaires
CZ1	CZ85	rouge orange, fine	Hé	Ca, Q, Kao	Hé mal cristallisée, inversée +
CZ2	CZ85 J4 c.16	rouge orange, fine	Hé (traces)	Ca, Q	
CZ3	CZ85 B5 c.15 n° 394	jaune marron, fine	Goe, Jarosite	Q	Goethite mal cristallisée, jarosite cristalline
CZ4	CZ85 rouge B5 c.15 n° 394	jaune marron, fine	Goe, Jarosite	Q	Goethite mal cristallisée, jarosite cristalline
CZ5	CZ85 B5 c.15 n° 394	jaune marron, fine	Goe, Jarosite	Q, I	Goethite mal cristallisée, jarosite cristalline
CZ6	CZ85 J3 c.20b n° 707	rouge	Goe, Hé	Q, Ca	Hématite amorphe, dans les pieds de raie
CZ7	CZ85 H4 c.24b' n° 2064	jaune marron, fine	Goe, Jarosite	Q	
CZ8	CZ83 F2 c.3a n° 19	rouge soutenu	Hé	Q, Ca	Hématite cristalline
CZ9	CZ83 C2 17 n° 1522	jaune orange	Goe	Ca, Q	Goethite cristalline
CZ10	CZ83 C2 c.3a n° 61	rouge soutenu	Hé	Q, Ca	Hématite cristalline
CZ11	CZ86 D5 c.24b"	rouge soutenu			
CZ12	CZ86 C5 c.29b	rouge marron	Goe, Jarosite	Q	Goethite et jarosite mal cristallisées
CZ13	CZ86 I3 c.31 zone C	rouge soutenu, fine	Hé	Q	Hématite inversée ++
CZ14	CZ86 H5 c.20b	rouge soutenu	Hé (traces)	Q	
CZ15	CZ86 F5 c.28	rouge marron	Goe	Q	Goethite amorphe
CZ16	CZ86 H5 c.16	rouge soutenu, fine	Hé	Q	Hématite à pics fins avec une légère inversion
CZ17	CZ86 C5 c.24b'	grise fine	Pyrolusite	Q	

Tableau 1. Résultats des analyses en diffraction des rayons X.

N° Labo	Type de cristaux	Taille	Commentaire
CZ1	Cristaux allongés ou sans forme particulière. Porosité longitudinale	De quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres	Chauffage à basse température : forme de la goethite d'origine + pores
CZ6	Cristaux géométriques. Agrégats de petits cristaux	Quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres	Goethite en diff.
CZ13	Cristaux allongés ou sans forme particulière. Porosité longitudinale	De quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres	Chauffage à basse température : forme de la goethite d'origine + pores
CZ15	Agrégats de très petits cristaux « ronds »	Quelques nanomètres	
CZ16	Cristaux minces et anguleux. Baguettes et hexagones	Quelques centaines de nanomètres	Hématite en diff.

Tableau 2. Résultats des observations en MET.

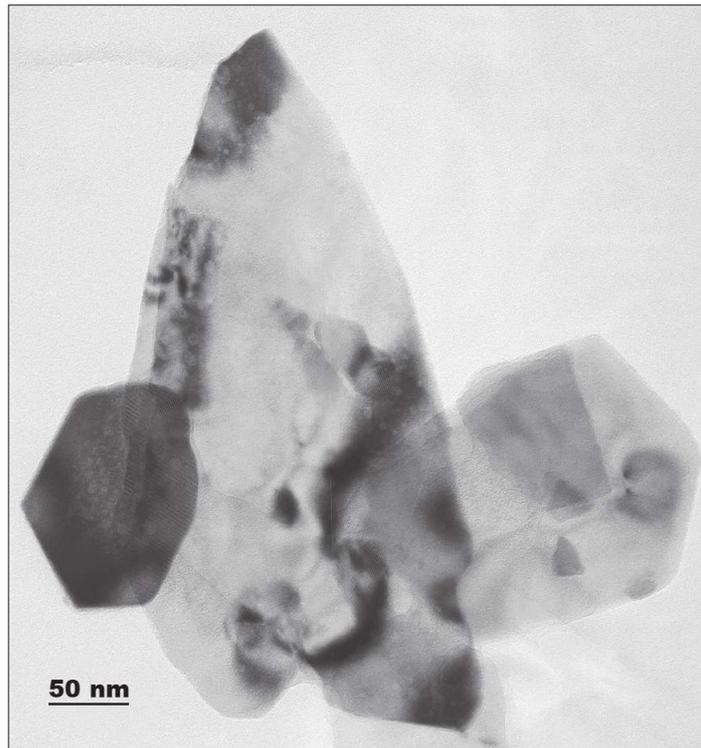


Figure 2. Échantillon CZ16 : cristaux minces géométriques de grande taille.

rouge marron. Des nuances variées de la gamme des rouges ou jaunes sont obtenues. Nous avons même un échantillon noir, qui complète la palette de couleurs du Paléolithique. Ceci est intéressant dans l'optique de pigments ayant été exploités pour réaliser des peintures ou dessins pariétaux.

Cette diversité de couleurs correspond à une diversité de matériaux, non pas tant par leur nature que par leur degré de cristallisation ou leur association. En effet, si nous retrouvons toujours de l'hématite pour les rouges et de la goethite ou jarosite pour les jaunes, les états cristallins de ces minéraux peuvent être très différents. Ils se trouvent tous, en effet, à des degrés de cristallisation variables, ce qui se traduit par des couleurs différentes.

Les mélanges fréquents de deux minéraux attestent leur origine naturelle. Dans deux cas cependant (échantillons contenant seulement de l'hématite), des traces certaines de chauffage sont observées : la présence de pores et la forme des cristaux indiquent que l'hématite a été obtenue à partir de goethite. Le chauffage a été réalisé à température assez basse et durant un temps court ; il peut s'agir d'un chauffage accidentel ou intentionnel, mais

la durée courte fait plutôt pencher pour la seconde hypothèse (le bloc minéral aurait été introduit puis retiré du feu, et non pas abandonné). La goethite bien cristallisée (CZ9) a la même morphologie que l'hématite de ces deux échantillons ; il pourrait donc s'agir d'un reste de la matière première de cette transformation.

Enfin, les échantillons sont également intéressants dans l'éventualité d'une recherche des sources géologiques. En effet, les différents faciès observés pourraient permettre de remonter à des gîtes d'hématite et de goethite. En particulier, l'hématite de l'échantillon CZ16 a des cristaux d'une forme particulière (fig 2), qui ressemblent beaucoup à ceux de certains blocs de Lascaux, et il serait intéressant de rechercher leur provenance (fréquence de ce type d'hématite ?).

Par ailleurs, la présence de jarosite est également un élément intéressant, dans la mesure où ce minéral est peu fréquent. Là encore, il pourrait constituer un marqueur de la source utilisée pour une partie des minéraux jaunes.

Contribution rendue en mars 2004.