

Analyse critique du protocole de caractérisation des hématites oolithiques mis en place dans le cadre du projet collectif de recherche sur *L'origine des hématites oolithiques exploitées durant la Préhistoire récente entre l'Eifel (DE) et la Normandie (FR)*

Hélène SALOMON, Éric GOEMAERE, Cyrille BILLARD, Roland DREESEN,
Dominique BOSQUET, Caroline HAMON & Ivan JADIN

Abstract

Critical analysis of the methodological approach, set up for the characterization of oolitic ironstones within the framework of the joint research project dealing with The origin of oolitic ironstones used during early Prehistory from the Eifel area (DE) through Normandy (FR)

The provenance of ferruginous coloring materials has long remained a poorly exploited research subject. However, as a result of various studies carried out at the end of the 19th century and in the past decade, different analytic approaches have enabled the reconstruction of the supply of these ferruginous rocks, in terms of management of the mineral resources, their mobility and the technological and cultural orientations underlying their implementation and further use. Different analytical protocols have been established, taking into account fundamental conservation constraints, e.g., whether it was possible or not to collect samples, to transport and alter archaeological remains or whether analyses should be exclusively non-invasive. Petrographical, mineralogical and chemical analyses, combined or separate, allowed the accurate identification of the raw materials and of their particularities within various chrono-cultural and geological contexts, subsequently leading to their differentiation. Only the links between the proved geological resources and the archaeological ferruginous artifacts still needed to be determined. Furthermore it had to be determined whether the supply, or even the extraction of the ferruginous materials reflected particular choices and whether the archaeological assemblages are representative of the outcrops or the result of an intentional selection. Moreover, if it is possible to demonstrate that such choices were made, research should focus on the reasons behind these choices: have these been triggered by the geological context or have they rather been driven by cultural (traditions, value of coloring materials), social (group organization) and economic (site function, trade networks and access to sources of raw materials) considerations?

The combined approach used in the framework of the collective research project 'The origin of hematitic oolitic ironstones exploited during the late prehistory (Belgium, Normandy, Eifel)' has allowed a high-resolution analysis, over a vast geographic area, of the exclusive sources of hematitic oolitic ironstones (OIS) available along the northern, northwestern and northeastern borders of the Paris Basin that were exploited by latest Mesolithic and Early Neolithic populations. This study has also allowed to locate the economic mineral areas and the regions of influence, as well as to identify OIS supply strategies and to suggest reasons for changes or continuity in the supply patterns of the raw materials. In particular, the research presented here supports the conclusion that Early Neolithic groups in Normandy were more selective than their latest Mesolithic predecessors, probably favouring the less weathered OIS layers. The OIS fragments recovered from the Early Neolithic sites in the Hesbaye-Dendre-Netherlands area, reflect a vast trade network between these 3 different regions, centered around outcrops near the Meuse river in the province of Liège. Inferred transport distances exceed 100 km, showing a possible control of the access to the raw material sources. Finally, our study has shown that there was no trade of hematitic oolitic ironstones between Normandy and the Belgium-Netherlands group.

Keywords: OIS, Macroscopic description, review analysis, X-ray Diffraction, PIXE, X-Ray fluorescence, Linear Pottery Culture, Early Neolithic, Hesbaye, Normandy.

Mots-clés : OIS, description macroscopique, analyse critique, diffraction des rayons X, PIXE, fluorescence des rayons X, Rubané, Néolithique ancien, Hesbaye, Normandie.

1. INTRODUCTION

La recherche des provenances de matières colorantes ferrugineuses est demeurée longtemps un sujet de recherche peu exploré. Sous l'impulsion de travaux dispersés, menés ponctuellement - de manière devenue plus systématique cependant - depuis une dizaine d'années, différentes démarches analytiques ont permis de restituer les modalités d'acquisition de ces roches riches en oxydes de fer, en matière de gestion des ressources minérales, de mobilité et d'orientations techniques et culturelles à l'origine de leur mise en oeuvre et utilisation. Les différents protocoles ont intégré les analyses pétrographiques, minéralogiques et chimiques, combinées ou non, afin de dégager les « fiches d'identité » de ces matières et donc leurs particularismes dans des contextes chrono-culturels et géologiques divers, ouvrant ainsi la possibilité de les distinguer les unes des autres. Il reste à trouver des relations entre les ressources géologiques documentées et les vestiges archéologiques et donc de mettre en place une analyse des sources potentielles des matières premières, chapitre aujourd'hui indispensable de toute publication moderne. Et, pour aller plus loin, il convient de déterminer si la récolte, voire l'extraction, de matières ferrugineuses relevaient de choix, et de savoir si les assemblages archéologiques sont représentatifs des affleurements ou s'ils sont le résultat de tris sélectifs. Par ailleurs, s'il est possible de démontrer que de tels choix ont été opérés, l'interrogation porte ensuite sur les raisons de ces choix, à savoir s'ils ont été conditionnés par le contexte géologique ou s'ils ont été orientés par des considérations culturelles (traditions, valeur des matières colorantes), sociales (organisation des groupes) et économiques (fonction des sites, réseaux d'échange et accès aux gîtes de matières premières).

L'approche croisée adoptée dans le cadre du projet collectif de recherche « L'origine des hématites oolithiques exploitées durant la Préhistoire récente (Hesbaye, région des Sources de la Dendre, Normandie, Eifel) » a permis d'étudier, après évaluation des apports et limites des différentes méthodes d'observation et d'analyse, sur une vaste aire géographique et avec une grande résolution spatiale les seules sources d'approvisionnement en hématite oolithique (OIS) disponibles à la périphérie nord, nord-

ouest et nord-est du Bassin parisien qui avaient été exploitées par les populations de la fin du Mésolithique et du Néolithique ancien.

2. DES MÉTHODES EN CONSTRUCTION POUR L'ANALYSE DES ROCHES RICHES EN HÉMATITE

2.1. Des pistes de recherche à peine envisagées durant plus d'un siècle

L'idée sous-jacente de l'identification des sources de matières premières utilisées dans le passé a pris corps dès le milieu du 19^{ème} siècle car des chimistes et des géologues ont mis en évidence des propriétés pétrographiques et physico-chimiques des matières issues de contextes archéologiques qui pouvaient se révéler caractéristiques de sources de matières premières géologiques dont elles ont été extraites. C'est de cette manière qu'a été définie la notion d'empreinte ou signature des matières premières, correspondant à une série de caractéristiques propres à certaines matières acquises du fait de leur genèse et de leur évolution. Depuis moins d'une dizaine d'années, l'identification des sources de matières premières riches en oxydes de fer et de manganèse, qui servent à la fois de pigment depuis le Paléolithique jusqu'à nos jours mais aussi de minerais métalliques pour la sidérurgie à partir de la Protohistoire, est un champ d'investigation dynamique qui prend véritablement corps.

Les premières recherches sur les matières colorantes préhistoriques visaient à en déterminer la nature dans les représentations qui ornent les parois des grottes investies durant le Paléolithique supérieur. Ces travaux, dont certains amorcés avant même que l'art figuratif paléolithique sur parois n'ait été admis et reconnu par tous les spécialistes de la Préhistoire ancienne, ont posé les questions de leur nature et de leur provenance (Moissan, 1902, 1903 ; Courty, 1902 puis Breuil & Carthailac, 1906). La question de la provenance de ces pigments a quasiment disparu des travaux jusqu'à ce que soient menées en parallèle les premières grandes campagnes d'analyse et de caractérisation des mélanges pigmentaires des grottes ornées d'Altamira (Cabrera-Garrido, 1978) et de Lascaux (Ballet et al., 1979). Mais les recherches géologiques de matières premières pour les comparer aux matières colorantes employées durant la Préhistoire n'ont été que peu entreprises.

Notons cependant l'intérêt régulier porté à ces matières en Belgique, tout comme aux Pays-Bas ou en Allemagne, qui remonte aux premières découvertes de sites préhistoriques. On peut relever qu'Édouard Dupont, géologue, s'était penché dans sa synthèse, intitulée « Les temps antéhistoriques en Belgique. L'homme pendant les âges de la pierre dans les environs de Dinant-sur-Meuse », sur l'oligiste (terme alors employé pour parler d'hématite ou de roche riche en hématite). Celle-ci proviendrait, selon lui « des localités où on en fait une si grande exploitation dans les environs de Namur » et qui se retrouve dans bien des grottes de la Meuse moyenne (Dupont, 1871, 1872-73 : en outre 156-161). L'oligiste était un minerai de fer local et connu... dans les régions sidérurgiques ! Pour le Néolithique ancien de Belgique et même pour celui de l'Europe nord-occidentale, Marcel De Puydt décrit les premières structures fouillées en Hesbaye dès 1888 de ce que l'on qualifia par la suite de Rubané (De Puydt, 1892, 1896). Il avait une claire conscience dès le début de ce qu'était l'oligiste et du fait que cette matière avait été exploitée durant la Préhistoire récente et ancienne (spécialement De Puydt, 1889 : 305, 1890 : 65, 1891 : 24, 1909). Entre les deux guerres, Joseph Hamal-Nandrin, premier Professeur de Préhistoire en Belgique, aidé de ses disciples et de ses confrères, reprit le flambeau mais, pendant des décennies, le même discours a ronronné. Ces auteurs signalaient en effet de l'oligiste travaillé sans plus de détail (Hamal-Nandrin *et al.*, 1936 : 36-37). La page était alors tournée en Belgique pendant plusieurs décennies... Et pourtant, en 1957, deux amateurs ont donné des résultats pointus - des analyses chimiques et microscopiques, à l'œil nu ou de sections polies - portant sur des roches riches en oxydes de fer mises au jour sur dix stations, permettant de distinguer l'hématite oolithique qui présentait les mêmes caractéristiques que les OIS locales et l'hématite non-oolithique induisant l'importation (Thisse-Derouette & Tomballe, 1957 : 173-179). En décrivant le bloc facetté et poli d'hématite oolithique trouvé dans le cimetière à crémation d'Hollogne-aux-Pierre, pesant « presque 2 kg », ces deux chercheurs amateurs ont même proposé que les OIS avaient été échangées sur de longues distances...

La question de la provenance des roches riches en (hydr)oxydes de fer de la Préhistoire (souvent appelées « ocre »¹) n'a été posée qu'à la toute fin des années 1970' par Fré-

dérique Audouin-Rouzeau et Hugues Plisson qui effectuèrent un premier recensement des matières colorantes mises au jour sur les sites paléolithiques de France. Les chercheurs observèrent une correspondance entre les découvertes de matières colorantes ferrugineuses sur les sites archéologiques et les faciès d'altération des formations remontant au Crétacé moyen, marqués par des cuirasses ferrugineuses et manganéuses (le plus souvent démantelées, lenticulaires et résiduelles) et des argiles ferrugineuses (Audouin-Rouzeau & Plisson, 1982).

Dans la même perspective, Claude Couraud a remarqué qu'il pouvait y avoir une relation entre la proximité des sources d'oxydes de fer et de manganèse et la couleur des pigments utilisés dans les grottes ornées (Couraud, 1978 ; Couraud & Laming-Emperaire, 1979). Ces premières observations fondées sur les descriptions des notices des cartes géologiques dressées par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM, FR), mais pas encore sur des observations de terrain ni sur la mise en place de référentiels géologiques, incitaient à déduire que les matières colorantes n'avaient pas été déplacées sur de grandes distances.

Malgré l'établissement de plusieurs inventaires de roches archéologiques riches en oxy(hydroxy)des de fer ou de manganèse sous forme solide (Audouin-Rouzeau & Plisson, 1982 ; San Juan, 1990 ; Demars, 1992), les efforts d'analyse des matières colorantes ont été dans un premier temps concentrés sur la caractérisation des mélanges picturaux dans l'art pariétal. Ces travaux

1 Le terme « ocre » est communément employé dans la littérature archéologique pour désigner toute matière colorante, qu'elle soit jaune, orangée ou rouge. Les géologues francophones, quant à eux, font référence à un grès glauconieux d'origine marine altéré en contexte continental sous un climat chaud et humide (Triat, 2011) et riche en kaolinite mais aussi en proportions variées de différents oxydes et hydroxydes de fer. Dans la littérature géologique anglophone, ce terme désigne plus généralement des faciès altérés de roche en contexte continental sous climat chaud et humide, c'est-à-dire des ferricrètes des altérites ferrugineuses plus ou moins indurées (Pain & Ollier, 1992). Ce terme ne permet donc pas d'englober toutes les roches riches en oxydes de fer susceptibles d'avoir été employées durant la Préhistoire, comme, par exemple les OIS.

étaient confrontés à un grand nombre de difficultés inhérentes à ce type particulier de vestiges. En premier lieu, la cohésion et la macrostructure de la roche pigmentaire d'origine sont perdues suite à sa réduction en poudre. Deuxièmement, les transformations de la matière première par d'éventuels mélanges volontaires avec d'autres ingrédients, tels que des charges minérales volontairement ajoutées ou des pollutions lors de la préparation, mais aussi par des processus taphonomiques (dues aux nombreuses interactions avec la paroi, aux fréquentations des hommes et des animaux) peuvent significativement modifier le signal de la matière première d'origine tant en terme de signature chimique que minéralogique. Et troisièmement, les très faibles quantités de matière déposée à la surface des parois ne donnent accès qu'à un très faible signal de la matière première. Les analyses ont été menées :

- soit sur des microprelèvements, pour lesquels les altérations sont difficiles à appréhender, moyennant l'accès à des appareillages très sophistiqués, (Menu & Walter, 1992 ; Chalmin *et al.*, 2004 ; Vignaud *et al.*, 2006 ; Feruglio *et al.*, sous presse). À partir de ces prélèvements, il a été possible de distinguer des « pots de peinture » (Menu & Walter, 1992) ou des gammes de matières premières différentes en fondant ces distinctions sur les associations de phases minérales ou d'éléments, la morphologie des cristaux et des amas de cristaux d'oxy(hydroxy)des de fer et la composition chimique élémentaire (Chalmin *et al.*, 2004 ; Vignaud *et al.*, 2006 ; Menu & Walter, 1992 ; Clot *et al.*, 1995) ;
- soit *in situ* sur les représentations elles-mêmes. Les analyses *in situ* présentent de très nombreuses contraintes dues aux conditions de travail (humidité, positionnement des appareillages), qui rendent difficile l'obtention d'un signal. Par ailleurs, les appareils portables, sont compacts et n'ont pas les performances d'équipements de laboratoire en ce qui concerne la résolution, les limites de détection et les gammes de phases ou d'éléments mesurés (Colomban, 2012). Quand les analyses *in situ* non invasives ont fonctionné, elles permettent d'identifier l'agent chromogène rouge ou jaune (le fer pour les analyses élémentaires par fluorescence des rayons X portable ou l'hématite ou la goethite pour les analyses par diffraction des rayons X ou les analyses par spectroscopie Raman et UV-Vis-IR), résultats tout à fait attendus pour ce qui est des pigments employés durant le Paléolithique. Les altérations

post-dépositionnelles de la couche picturale ne sont pas encore bien mises en évidence ni comprises de même que leur influence sur le signal recueilli (Roldán *et al.*, 2010 ; Tournié *et al.*, 2011 ; Nuevo *et al.*, 2012 ; Bonneau *et al.*, 2012 ; Olivares *et al.*, 2013).

Pour ces nombreuses raisons limitatives, les différentes analyses des pigments employés dans l'art pariétal préhistorique n'ont pas permis de discuter les questions de modalité d'acquisition des matières premières colorantes employées dans ces contextes particuliers.

2.2. Avancées méthodologiques rapides ces dernières années

À partir de l'étude de larges collections archéologiques prenant comme point de départ la description des roches colorantes par leurs caractéristiques lithologiques, les matières colorantes solides ont pris une place centrale pour répondre aux questions de provenance (Weinstein-Evron & Ilani, 1994 ; Hovers *et al.*, 2003 ; Salomon, 2009 ; Dayet *et al.*, 2013 ; Pradeau *et al.*, 2014, 2016 : volume 2 ; Salomon *et al.*, 2014, 2015). Ces premières descriptions ont été suivies par une chaîne d'analyses et d'observations qui permettaient d'affiner la description des caractéristiques des différentes gammes de matières premières mises au jour sur les sites archéologiques.

En effet, les travaux développés montrent que la signature d'un affleurement est définie par ses caractéristiques lithologiques/péetrographiques (échelles macro- et microscopiques), minéralogiques (association de minéraux au sein de la roche) et géochimiques (proportion des éléments majeurs, mineurs et en traces). Les caractéristiques des matières premières sont donc dans un premier temps définies en identifiant le type de roche dont il s'agit. Lorsque les vestiges archéologiques de matières riches en oxydes de fer sont sous forme solide, même de petite taille, il est possible de les classer par grandes catégories de roche.

2.2.1. Apport des observations macro- et microscopiques

Les observations à l'œil nu, à la loupe binoculaire et au microscope optique polarisant en transmission, mais aussi en réflexion, occupent une place absolument incontournable pour tra-

vaiquer sur tous les types d'assemblages archéologiques. Ces trois outils d'observation doivent être utilisés de manière complémentaire par le chercheur car ils permettent de faire le lien entre les différentes échelles d'observation et permettent de guider les analyses *sensu stricto*, qu'elles soient conduites sur la totalité de l'objet ou sur des parties choisies ou isolées de l'objet. Les vestiges archéologiques colorants sont enregistrés en suivant les critères de description et de détermination des roches (décrites par leur texture, granulométrie, couleur, dureté, fabrique, éléments figurés comme les macro- et microfossiles, minéraux, ciment, matrice, porosité) en se référant à des chartes, telles que celles développées par Duhnam (1962) et Folk (1962). Une grande partie des caractéristiques intrinsèques des roches colorantes sont ainsi restituées (Weinstein-Evron & Ilani, 1994 ; Young, 2000 ; Dayet *et al.*, 2013 ; Salomon *et al.*, 2014 ; Pradeau *et al.*, 2014, 2016 : volume 2). Les roches colorantes sont ainsi définies par leur nature, leur variabilité, leur genèse et leur évolution.

2.2.2. L'empreinte minéralogique

Le plus souvent complémentaire de l'analyse élémentaire, l'identification semi-quantitative des phases minérales renseigne sur la présence/absence de certaines phases et leur rapport d'abondance approximatif. Cette analyse renseigne aussi sur l'état de cristallinité des phases cristallines qui peut se révéler être un très bon indicateur de l'origine géologique de la roche analysée (Dayet *et al.*, 2013 ; Cavallo *et al.*, 2015a et b).

L'analyse minéralogique repose le plus souvent sur des mesures en diffraction des rayons X (DRX) qui est la méthode la plus utilisée, puisqu'elle permet de mener une analyse globale d'une poudre ou de blocs. Il n'est donc pas nécessaire de prélever ni de réaliser quelque modification de l'échantillon pour l'adapter à l'analyse. L'identification de ces phases se fait par référence à des bases de données très riches, alimentées depuis plus d'un siècle.

2.2.3. L'empreinte géochimique

Dans le domaine des analyses élémentaires, une recherche dynamique s'est développée ces dernières années, explorant les potentialités de différentes méthodes de géochimie tant invasives ou requérant la préparation irréversible

d'échantillons telles que par activation neutronique - INAA (Popelka-Filcoff *et al.*, 2007, 2008 ; Kiehn *et al.*, 2007 ; Eiselt *et al.*, 2011 ; MacDonald *et al.*, 2011 ; MacDonald *et al.*, 2012), spectrométrie à fluorescence de rayons X dispersive à longueur d'onde - WDXRF (Jercher *et al.*, 1998 ; Gil *et al.*, 2007) et torche plasma - ICP-AES, ICP-OES, ICP-MS (Attard Montalto *et al.*, 2012 ; Iriarte *et al.*, 2009 ; Jezequel *et al.*, 2011 ; Moyo *et al.*, 2016 ; Román *et al.*, 2015) voire micro-destructives par LA-ICP-MS (Green *et al.*, 2007 ; Scadding *et al.*, 2015) que non invasives et en surface des échantillons par fluorescence des rayons X - XRF, fluorescence des rayons X portable - p-XRF ou HH-XRF (Young, 2000 ; Dayet *et al.*, 2014) et faisceau de particules - PIXE (Erlandson *et al.*, 1999 ; Creagh *et al.*, 2007 ; Green *et al.*, 2007 ; Bernatchez, 2008 ; Salomon *et al.*, 2012 ; Nel *et al.*, 2010 ; Beck *et al.*, 2011, 2012 ; MacDonald *et al.*, 2011 ; Mathis *et al.*, 2014). Ces différentes mesures visent à doser les teneurs en éléments ciblés sur les matières que l'on étudie avec plus ou moins de précision selon les équipements et selon les éléments dosés.

En théorie, certains éléments, piégés dans les roches, peuvent se révéler être des indicateurs discriminants. La méthode mise en place par R. Popelka-Filcoff (Popelka-Filcoff *et al.*, 2007, 2008) est fondée sur la recherche des interdépendances de certains éléments avec le fer. De telle sorte qu'en rapportant les teneurs de ces éléments au fer (sous la forme de logarithmes centrés sur le fer), les données ne sont plus tributaires de la grande variabilité de la teneur en fer d'un bloc à l'autre au sein d'une même formation géologique ou d'une zone à l'autre d'un bloc. Ce principe tient au fait que les roches ferrugineuses contiennent des métaux de transition et certaines terres rares, car le «comportement» chimique de ces éléments sont proches, c'est-à-dire qu'ils sont solubilisés et précipitent dans les mêmes conditions physico-chimiques (T, red-ox) (par ex. Beauvais, 1989 ; Blot, 2002, 2004).

Les oxydes de fer présentent ainsi une forte affinité chimique avec les métaux de transition, en particulier avec le vanadium, le chrome, le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le molybdène et l'antimoine, ce qui explique que, fréquemment, la teneur de ces éléments est corrélée à la teneur en fer. De plus, dans le cas des altérites ferrugineuses, les rapports de teneurs élémentaires dans la roche-mère sont le

plus souvent conservées dans les faciès altérés, mais dépendant aussi des conditions d'altération auxquelles la roche a été exposée (Smith & Pell, 1997 ; Smith & Fankhauser, 2009 ; Popelka-Filcoff *et al.*, 2012).

Bien que la constitution de référentiels géologiques soit encore insuffisante, l'accroissement des sources potentielles documentées permet d'appliquer cette démarche à de nombreuses roches ferrugineuses prises dans des contextes divers aux États-Unis, au Canada, au Pérou, en Australie, au Malawi, en France et en Belgique (Creagh *et al.*, 2007 ; Popelka-Filcoff *et al.*, 2008 ; Nel *et al.*, 2010 ; Eiselt *et al.*, 2011 ; MacDonald *et al.*, 2012 ; Popelka-Filcoff *et al.*, 2012 ; Zipkin *et al.*, 2015 ; Beck *et al.*, 2012 ; Mathis *et al.*, 2014 ; Dayet *et al.*, 2015 ; Goemaere *et al.*, 2016 a et b : ce volume). Documentant des formations géologiques à grande extension géographique, ces travaux ont permis de restituer une carte chimique des roches riches en oxydes de fer à grande échelle. Cependant, dans des contextes géologiques contrastés renfermant de nombreuses unités stratigraphiques à roches riches en (oxydes de) fer (formations, membres, bancs remarquables), le nombre d'échantillons est alors très élevé et ils deviennent difficiles à caractériser par les méthodes géochimiques compte-tenu du grand nombre d'échantillons à traiter. De plus, à l'image de l'environnement minéral, les corpus archéologiques révèlent, dans de nombreuses situations, des effectifs élevés de matières premières et d'objets à caractériser. De telle sorte que chaque site et environnement doivent faire l'objet d'un échantillonnage et d'une démarche propre, ajustée et adaptée aux différentes contraintes des matières exploitées durant le passé, des matières disponibles actuellement au niveau des formations géologiques et de leur propension à être discriminées par des analyses géochimiques.

Par conséquent, pour identifier les sources de matières premières riches en oxydes de fer, il convient de référencer de nombreuses sources potentielles au sein des formations qui livrent de telles matières en prenant en considération leurs variations verticales et horizontales.

Si l'essentiel des travaux présentés ci-dessus comparent entre elles les sources de matières riches en oxydes de fer en étudiant les teneurs des éléments traces rapportés au fer, pour affiner no-

tre perception des groupes, les mêmes analyses peuvent aussi être réalisées sur les éléments qui « tracent » les autres phases minérales (telles que les carbonates de calcium, les phyllosilicates, etc.).

L'origine d'ocres (ici une roche riche en oxydes de fer mêlés à du quartz et des minéraux argileux) a été aussi recherchée par l'étude du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) dans les grains de quartz contenus dans ces ocres. Comme les sédiments résultent de l'érosion des roches-mères, les grains de quartz, qui en sont issus et qui sont associés aux sédiments, confèrent à ces derniers un rapport caractéristique. Il a été montré qu'un grand nombre de mesures sur des ocres de gîtes actuellement connus permettent de définir une valeur caractéristique d'une zone d'exploitation. Ces analyses fonctionnent à grande échelle, en Australie (Smith & Pell, 1997).

Les différentes analyses présentées précédemment posent comme postulats (Wilson & Pollard, 2008) que :

- certaines caractéristiques élémentaires (et/ou isotopiques) de la matière première géologique sont conservées au sein des matières exploitées par les hommes du passé ;
- ces caractéristiques varient d'une source géologique à l'autre (sources qui étaient accessibles dans le passé) et que ces différences peuvent être mises en relation avec des lieux géographiques. Par conséquent, les variations inter-sources doivent être plus importantes que les variations intra-sources ;
- ces caractéristiques peuvent être mesurées dans les vestiges archéologiques avec suffisamment de précision pour discriminer les sources géologiques potentielles ;
- il n'y a pas eu de transformation de la matière première (telle que des mélanges de différentes matières ou un traitement thermique qui permet de transformer par déshydratation de la goethite [hydroxyde de fer jaune brun] en hématite [oxyde de fer rouge]) durant la chaîne opératoire ou bien ces modifications peuvent être prises en compte ;
- les processus post-dépositionnels en contexte archéologique ont soit une influence négligeable, soit leur influence peut être détectée et contournée.

Le développement récent et rapide de méthodes d'identification des matières premières

riches en oxy(hydroxy)des de fer exploitées durant la Préhistoire a été rendu possible par des approches à plusieurs échelles combinant différents moyens d'investigation. Les résultats les plus prometteurs sont donnés par les travaux qui associent l'analyse de la roche elle-même par pétrographie – lorsqu'elle est présente sur les sites archéologiques – et la caractérisation géochimique en parallèle d'une documentation précise des différentes formations géologiques susceptibles d'avoir été exploitées à l'échelle régionale. Le choix des analyses menées est gouverné par une combinaison de facteurs, dont les plus importants sont la gamme d'éléments mesurés et la précision des mesures, d'une part, l'accessibilité et le coût des analyses, d'autre part, et enfin, la possibilité de modifier, voire de détruire partiellement l'échantillon. Pour définir une démarche idoine, ces différentes méthodes, présentant chacune des avantages et des limites analytiques, sont confrontées en fonction de la nature des matières premières à caractériser et de la nature des échantillons (roches solides, poudres, poudres appliquées), en fonction des questions posées et de la diversité des matières premières dans les corpus archéologiques et dans l'environnement géologique.

Un bémol doit cependant être mis car les méthodes de mesure varient beaucoup d'un appareillage à un autre de telle sorte que les comparaisons d'une étude à l'autre ne sont pas encore possibles, en particulier si l'on n'utilise pas les mêmes protocoles de mesures de préparation et d'échantillonnage et les mêmes échantillons de référence.

En effet, les concentrations élémentaires ne sont pas toutes dosées avec la même précision, certaines n'étant pas mesurées avec certains dispositifs analytiques. De ce fait, le croisement des différentes méthodes est rendu nécessaire et justifie que soient décrites et documentées les caractéristiques pétrographiques, cristallographiques et élémentaires des matières premières.

3. LE PCR SUR LES OIS : BILAN DU PROTOCOLE ANALYTIQUE

Dans le cadre du projet « hématite », les résultats issus des différentes méthodes employées ont été croisés afin de décrire les variations horizontales et verticales des formations à OIS sur

un axe est-ouest dans le nord-ouest de l'Europe, entre l'Eifel (DE) et la plaine de Caen (FR), et de restituer une image de leurs affleurements durant la Préhistoire récente.

3.1. Les gisements géologiques

Dans la partie nord-ouest de l'Europe, les sources d'hématite oolithique sont des gisements géologiques d'âges différents affleurant en Belgique (Lochkovien, Givetien, Frasnien et Famennien, Aalénien-Bajocien), en Normandie (Ordovician), au Grand Duché du Luxembourg (Aalénien-Bajocien) et dans l'Eifel (Emsien-Eifelien). Leurs contextes géologiques, lithostratigraphiques, structuraux et paléoenvironnementaux des OIS, ainsi que leurs caractéristiques chimiques générales et leur attribution à un des trois types d'hématites oolithiques (OIS) définis par les géologues ont été largement décrits dans cet ouvrage. La large majorité d'entre eux a été utilisée à des époques diverses comme minerais de fer pour la production de fer et d'alliages fer-carbone jusqu'au 20^{ème} siècle.

Si les cartes géologiques donnent des extensions latérales (relativement) importantes, la réalité est plus complexe, car ces cartes ne tiennent pas compte des dépôts quaternaires (hormis les alluvions modernes et récentes), souvent épais (les lœss peuvent atteindre plus de 10 m d'épaisseur en Hesbaye liégeoise). Les couches d'OIS des séries siluriennes, dévoniennes ou jurassiques sont recouvertes en de nombreux endroits par des dépôts quaternaires (sols, lœss, limons, dépôts de pente, colluvions et alluvions) qui les cachent généralement à l'observation. Pour l'ensemble de ces gisements, les affleurements d'OIS sont rares, spatialement de faible emprise et généralement limités aux vallées qui entaillent suffisamment profondément les formations géologiques meubles récentes pour atteindre les séries les plus anciennes. Les affleurements des séries paléozoïques (OIS dévoniennes et siluriennes) sont accessibles sur les flancs des plis et les couches se répètent donc en fonction du type de déformation régionale. La largeur d'une couche à l'affleurement dépend non seulement de son épaisseur (une couche verticale de un mètre d'épaisseur affleure sur un mètre de largeur seulement) mais aussi de son inclinaison (les couches horizontales ont de grandes zones d'affleurement à condition qu'elles soient suffisamment résistantes à l'érosion pour être mises

en relief ce qui n'est valable que pour les séries horizontales du Jurassique). Dans les versants de vallées, l'érosion peut dégager des affleurements de faible amplitude mais les colluvions peuvent aussi les masquer. Les surfaces disponibles sont par conséquent remarquablement limitées, n'apparaissant que sur quelques dizaines de mètres carré dans certains cas de figure. La fréquentation des berges des cours d'eau a sans aucun doute facilité la découverte de ces gisements. La couleur rouge des OIS paléozoïque pigmente de rouge le sol qui se développe au droit des couches et contraste avec les couleurs des roches encaissantes, généralement verdâtres et des sols brunâtres qui se développent sur eux. La recherche des couches d'OIS, faiblement enfouies dans le sol, peut donc se faire en repérant les sols de couleur rouge. Une fois repérées, une tranchée peut être ouverte et les couches suivies en profondeur ou selon leur extension latérale. Enfin, le dernier facteur réside dans l'état de fraîcheur (cohésion du matériau) ou d'altération du matériau (désagrégation, désolidarisation des constituants, altération du liant argilo-siliceux, dissolution du ciment carbonaté ou des fossiles).

Ces conditions d'affleurement (faible surface disponible, bonne accessibilité dans les vallons les plus profonds, couleurs spécifiques des altérites) sont communes aux gisements bas-normands, de l'Eifel et à ceux de la Hesbaye. Ces sources d'hématite belges et normandes, sollicitées au Néolithique, ont également été très recherchées à d'autres périodes et nombre d'entre elles furent en partie détruites par les exploitations ultérieures, liées aux activités métallurgiques particulièrement intenses depuis le Moyen Âge.

3.2. Les sites de consommation

Les sites de consommation d'hématite oolithique les plus proches de ces sources sont particulièrement nombreux au Néolithique ancien. Une trentaine de sites d'habitat rubanés et blicquiens a été étudiée en Hesbaye liégeoise, aux sources de la Dendre (dans la région d'Ath) et sur quelques occupations situées sur la Petite Gette en Brabant flamand.

Les neuf sites néolithiques en Hesbaye et les quatre en Hainaut comptent 328 pièces en OIS, soit entre 1 et 34 objets par maison (voir Bosquet *et al.*, 2016 : ce volume, fig. 3). L'utilisation

d'OIS est documentée par la présence de blocs utilisés et par des résidus de poudre colorante, notamment sur les outils de broyage et concassage retrouvés principalement dans les fosses détritiques des habitats mais également dans la seule tombe bien documentée en Belgique à ce jour. Le macro-outillage montre que l'hématite a été transformée par concassage (concasseurs) et/ou broyage (meules) selon la granulométrie recherchée. L'hématite a également été utilisée sous forme de poudre lors d'actions de polissage de probables outils en matières dures animales (polissoirs), ou a été appliquée sur des matières souples comme par exemple des peaux (molettes de friction). D'autres roches rouges non oolithiques sont présentes à titre subsidiaire mais leur présence pose la question de leurs usages. Y a-t-il une palette de couleurs plus large ? Dans l'état actuel des recherches, on peut juste observer des nuances colorimétriques mais aussi des contenus minéraux et des propriétés mécaniques différents (dureté, cohésion, couleur, régularité) et très probablement des propriétés physico-chimiques différentes entre les OIS et les non-OIS ouvrant la possibilité d'usages correspondant aux différents types de poudre rouge. Par ailleurs, les hydroxydes de fer jaunes ou bruns peuvent être convertis par chauffage en oxydes de fer rouge.

En Basse-Normandie, le corpus est plus réduit et la mise en évidence d'une exploitation d'hématite oolithique est plus récente, avec notamment la fouille du site de Colombelles « Le Lazzaro ». Sur ce site, qui totalise 148 objets en hématite oolithique dont 20 abrasés, l'utilisation de cette matière première colorante est attestée par des plages nivelées ou abrasées sur les faces et arêtes des blocs. Au sein de l'outillage macrolithique, des outils de percussion de type « marteaux-enclumes », ont été utilisés pour le broyage d'hématite. D'autres objets similaires découverts sur des sites de l'extrême fin du Mésolithique ou du Néolithique ancien/moyen sont venus compléter le corpus d'étude.

3.3. Résultats du protocole analytique

Les contributions réunies dans le présent volume illustrent les résultats des observations et analyses aux différentes échelles de la macrostructure à la signature géochimique d'un large échantillonnage archéologique et géologique.

Les premiers travaux ont été consacrés à la mise en place d'une grille de lecture qui permettait de faire correspondre les observations macro- et mésoscopiques en surface des échantillons archéologiques et géologiques avec les caractéristiques des OIS observées au microscope pétrographique. Ces premières descriptions, réalisées sur l'ensemble du corpus archéologique et géologique, ont ensuite été confrontées aux résultats des analyses structurales par diffraction des rayons X (diffractométrie de poudres sur roche totale et diffractométrie sur la fraction argileuse) et des analyses élémentaires par fluorescence des rayons X portable, LA-ICP-MS et par faisceau d'ions (PIXE). Les différentes caractéristiques minéralogiques et élémentaires mesurées ont ainsi pu être expliquées par la connaissance de la nature des OIS et de leurs évolutions dans les différentes séquences géologiques.

3.3.1. Observations mésoscopiques : morphologie et taille des ooïdes

La simple observation macro- et mésoscopique est évidemment non destructive par nature. Nos recherches ont montré que les différentes entités porteuses d'OIS géologiques de Basse-Normandie, de Belgique (hors Gaume), du Grand-Duché de Luxembourg (Gutland ou Lorraine luxembourgeoise), de Lorraine française et de l'Eifel sont aisément distinguables les unes des autres, permettant d'attribuer sans doute aucun les artefacts à ces différentes entités géographico-géologiques. C'est vrai tant pour des artefacts bruts que pour des objets archéologiques dont les surfaces ont été abrasées ou polies durant la Préhistoire. Par contre, au sein d'une même entité, il est beaucoup plus difficile (voire impossible) de séparer macroscopiquement et/ou mésoscopiquement, les différents sites d'affleurement connus dans chaque entité car les petites différences, si elles existent, ne sont pas ou peu perceptibles, y compris pour un œil exercé. Les critères sont liés à la couleur des matériaux, à la forme et à la taille des ooïdes, à la nature de la matrice et/ou du ciment, à la présence (ou non) et au type de fossiles, à la présence de lithoclastes. Sur le plan macro- ou mésoscopique, peut aussi être déduit le degré d'altération atmosphérique de l'artefact et donc d'approcher si le matériel a été prélevé à l'affleurement ou extrait de creusements en tranchée ou galerie. Les couches d'OIS dévoniennes belges sont nombreuses (différents

niveaux stratigraphiques et large extension géographique, d'ouest en est, sur un axe Sambre-Meuse-Vesdre - et affluents - et se répètent dans l'espace à la faveur de la tectonique régionale. Les différences entre les dépôts témoignent de paléo-bathymétries et de distances différentes par rapport au rivage du paléo-continent. Ces différences paléogéographiques permettent alors au géologue d'attribuer un échantillon d'OIS archéologique à une partie du bassin !

Enfin, nos observations macroscopiques permettent d'exclure les OIS dévoniennes de l'Eifel comme source potentielle de matériau pour les établissements danubiens du Limbourg néerlandais, de la Moyenne Belgique, de la Lorraine française et luxembourgeoise et de la Basse-Normandie. L'examen des OIS sous la loupe binoculaire permet déjà de dégager un grand nombre de caractéristiques fondamentales des matières premières et de les rapprocher de sources. Cette détermination est précisée par des examens à plus forts grossissements afin d'affiner la résolution spatiale des affleurements de matières premières compatibles avec celles qui ont été exploitées durant le Néolithique et le LBK.

3.3.2. Microscopie sur lame mince : description des micro-faciès

L'observation des lames minces en lumière transmise polarisée permet de décrire les micro-faciès et de mettre en évidence les variations de roches au sein de chaque séquence géologique. Ces observations confirment les observations et descriptions macro- et mésoscopiques, mais aussi enrichissent ces dernières par la mise en place d'une classification des hématites oolithiques en caractérisant les micro-faciès. À partir des critères de formes et de dimensions, nous avons pu établir que les faciès de l'Ordovicien (Basse-Normandie) sont plutôt homogènes et bien classés, constitués d'ooïdes « vraies » aplaties (type *flaxseed*), de diamètre généralement inférieur à 500 µm. La matrice est composée des phases minérales principales que sont la sidérite, la chlorite et accessoirement le quartz. Les faciès du Dévonien inférieur et moyen de l'Eifel sont, quant à eux, moins bien classés, avec des ooïdes grossières de 200 à 10 000 µm de diamètre (moyenne 1000 µm), une matrice carbonatée avec de nombreux bioclastes, lithoclastes, intraclastes et oncoïdes ferruginisés. Enfin, le faciès du Dévonien su-

périeur (Famennien) des Ardennes belges est bien à mal classé, à composition mixte d'ooïdes de type flaxseed et de fragments de fossiles, et dominé par des ooïdes et des micro-oncoïdes ferruginisés : la taille des grains varie de 200 à 5 000 μm (moyenne à 500 μm). Des différences notables s'observent entre les faciès proximaux et distaux des gisements notamment en ce qui concerne la matrice à dominante détritique pour les faciès proximaux et carbonatée pour les faciès distaux.

Les critères de différenciation des trois groupes principaux d'hématite oolithique apparaissent donc pertinents pour une grande partie du corpus à l'échelle mésoscopique et ils ont été précisés par l'analyse de lames minces. Largement contrastées, les hématites normandes, belges et de l'Eifel se différencient facilement. L'observation au microscope polarisant, si elle nécessite une préparation très invasive des échantillons, apparaît néanmoins être une méthode de premier choix pour la reconnaissance des hématites oolithiques, après un échantillonnage raisonné fondé sur des observations sous la loupe oculaire ou la loupe binoculaire. Ces investigations ont été complétées par des analyses structurales invasives par diffraction des rayons X afin d'affiner les critères de distinction entre les OIS issues des différentes formations géologiques. Et enfin, de manière à généraliser ces observations à un grand nombre d'objets du corpus, des analyses élémentaires micro-invasives voire non invasives ont été menées.

3.3.3. *Analyses minéralogiques par DRX : ubiquité des phases minérales*

L'identification des phases minérales associées aux oxy(hydroxy)des de fer a permis d'enregistrer dans certains cas d'étude une véritable empreinte de la matière première (Dayet *et al.*, 2013, Cavallo *et al.*, 2015a et b). Pour les OIS de notre étude, la diffraction des rayons X (DRX) semble apporter peu d'informations supplémentaires par rapport aux autres méthodes, qu'elle ait été orientée vers l'identification et la quantification des phases cristallines majoritaires (sur poudres de roches totales) ou de la fraction argileuse (inférieure à 2 μm). En effet, sur cette dernière, certaines phases sont ici délicates à discriminer telles que la chamosite confondue avec la kaolinite, la berthiérine et la septochlorite. La DRX sur roches totales permet toutefois de qualifier les phases porteuses du fer (sidérite, calcite fer-

rifère, chlorites, chamosite-berthiérine, hématite, goethite) et de différencier les OIS paléozoïques des OIS mésozoïques, mais aussi d'aborder le degré de fraîcheur des matériaux, car plusieurs phases porteuses du fer sont en effet sensibles aux processus d'altération atmosphérique (mais aussi thermique).

Par ailleurs, si les micas (qui caractérisent les OIS famenniennes du Synclinorium de Namur) sont visibles à faible grossissement, leur rareté comparée aux autres phases minérales en présence en masque le signal, ce qui fait qu'ils ne sont pas ou rarement détectés par DRX.

Ce type d'analyse, bien qu'informatif tant sur le plan de l'origine géologique que de l'évolution des dépôts géologiques d'OIS, reste très invasif et ne peut être généralisé à l'ensemble des pièces dont la détermination fait l'objet d'incertitudes après examen mésoscopique. Elle n'apporte pas non plus d'information supplémentaire après observation des lames minces en microscopie optique. Si un doute persiste sur la présence de certaines phases minérales après observation au microscope optique polarisant, le contrôle pourrait se faire en privilégiant les analyses qualitatives et semi-quantitatives par EDS au microscope électronique à balayage ou qualitatives en employant la μ -Spectrométrie Raman. Ces deux dernières méthodes ont l'avantage d'être rapides et peu ou pas invasives.

3.3.4. *Quelle empreinte géochimique ? Variations latérales et verticales*

3.3.4.1. *Larges corpus analysés en fluorescence des rayons X portable*

La fluorescence des rayons X portable permet une analyse quantitative et qualitative des éléments majeurs et mineurs. Quelques éléments traces sont par ailleurs mesurés, mais trop souvent au voisinage ou sous les limites de détection, ce qui rend ces résultats inutilisables pour des comparaisons. Les dispositifs compacts portables sont couramment utilisés aujourd'hui car ils ne requièrent aucun prélèvement ou déplacement des vestiges archéologiques. Le grand nombre d'analyses réalisées en un temps court permet de caractériser non seulement une grande quantité de références géologiques mais aussi un large corpus d'objets archéologiques. Si le temps d'acquisition est court (2-3 min par point

d'analyse environ), d'une part, et d'autre part, l'accès à de tels appareils et leur utilisation sont peu contraignants, la faible précision des quantifications peut limiter considérablement l'interprétation des résultats. En particulier, la fluorescence des rayons X est reconnue pertinente dans les quantifications des éléments du titane (Ti) au niobium (Nb). Cet outil est en effet plus adéquat pour la détection des éléments lourds que des éléments légers (Shackley, 2011). De ce fait, il y a une surévaluation des éléments métalliques au détriment des éléments alcalins et des alcalino-terreux. Les éléments comme le sodium, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le potassium et le calcium (Na, Mg, Al, Si, K et Ca) sont relativement mal dosés. Or les OIS sont des roches sédimentaires, certes riches en fer, mais aussi porteuses de différents phyllosilicates, de quartz, feldspaths et/ou de carbonates riches en alcalins et alcalino-terreux dont la présence, la composition chimique variable et les proportions relatives reconnues par les autres méthodes décrites précédemment sont justement fondamentales pour discriminer les sources. Des phases présentes en faible proportion peuvent échapper à l'analyse.

Pour l'analyse des OIS, dont la composition et les macro- et microstructure sont très hétérogènes (contrastes élevés), cette méthode d'analyse offre l'avantage de moyenniser la mesure de la teneur des éléments sur une surface d'environ 1 cm² mais pour une profondeur variable en fonction de la géométrie de la surface analysée et des éléments mesurés. Afin d'apprécier la variabilité compositionnelle en éléments majeurs et mineurs contenus dans les OIS, cette méthode s'avère alors très efficace compte tenu du grand nombre d'analyses réalisées, car elle donne accès à des résultats statistiquement représentatifs. En complément des caractérisations par pétrographie et DRX, les associations d'éléments prennent leur sens sur le plan de la genèse et de l'évolution de la roche au sein des séquences théoriques d'OIS précédemment documentées. En particulier, les rapports de phases – oxy(hydroxy)des de fer, détritiques, phosphates et carbonates de calcium – sont des indicateurs de la position stratigraphique ou horizontale des affleurements exploités, ce qui permet de définir des aires géographiques d'approvisionnement.

L'outil a permis de distinguer les grands domaines, confirmant les observations par les autres méthodes. En revanche, il est quasi impossible de

comparer les résultats issus d'équipements différents, de telle sorte que les résultats des analyses présentés dans ce volume n'ont pu être confrontés aux résultats analytiques obtenus sur les OIS mis au jour aux Pays-Bas (Wijnen, 2013) sur des établissements rubanés. En effet, les traitements statistiques des données créent des groupes liés autant aux appareillages qu'aux sources différentes² (Fig. 1) ! Si la publication des résultats reste importante, il est quasi impossible d'intégrer ces résultats à une autre recherche menée dans un autre laboratoire avec un autre équipement.

Par ailleurs, toute XRF doit impérativement être calibrée en fonction de la matière première analysée en utilisant des standards internationaux, caractérisés par d'autres moyens (PIXE, ICP-MS, INAA) (Shackley, 2012).

3.3.4.2. Grande précision des quantifications par LA-ICP-MS

La méthode d'analyse par LA-ICP-MS a pour avantage de ne détruire que quelques microgrammes de matière en ne laissant qu'un orifice d'environ 100 microns à la surface de l'objet analysé. Cette méthode peut être qualifiée de non destructive et permet d'établir une carte d'identité chimique des échantillons en quantifiant plus de 50 éléments dont une vaste gamme d'éléments-traces, dont, notamment, les terres rares, qui sont particulièrement inféodées à la formation des phosphates et carbonates de calcium présents dans les OIS. Bien que micro-destructive, cette méthode n'a pas pu être généralisée au vaste corpus géologique et archéologique de la présente étude, du fait du coût élevé des analyses. Il n'en reste pas moins que la signature en terres rares dans les phosphates et carbonates est bien marquée et permet de faire des rapprochements entre certaines sources et certains objets archéologiques. Pour une définition de la signature des différents faciès géologiques et des pièces archéologiques et établir des abaques de dé-

2 Plus délicat encore, nous avons pu observer que des séances d'analyses décalées dans le temps et séparées par un entretien ont ainsi fourni des résultats proches pour de nombreux éléments et très différents pour d'autres (par exemple pour le vanadium). L'utilisation de diagrammes binaires ou tertiaires utilisant le vanadium discerné par l'analyse multivariée mettant en évidence les deux séances d'analyses et non des groupes de matériaux différents.

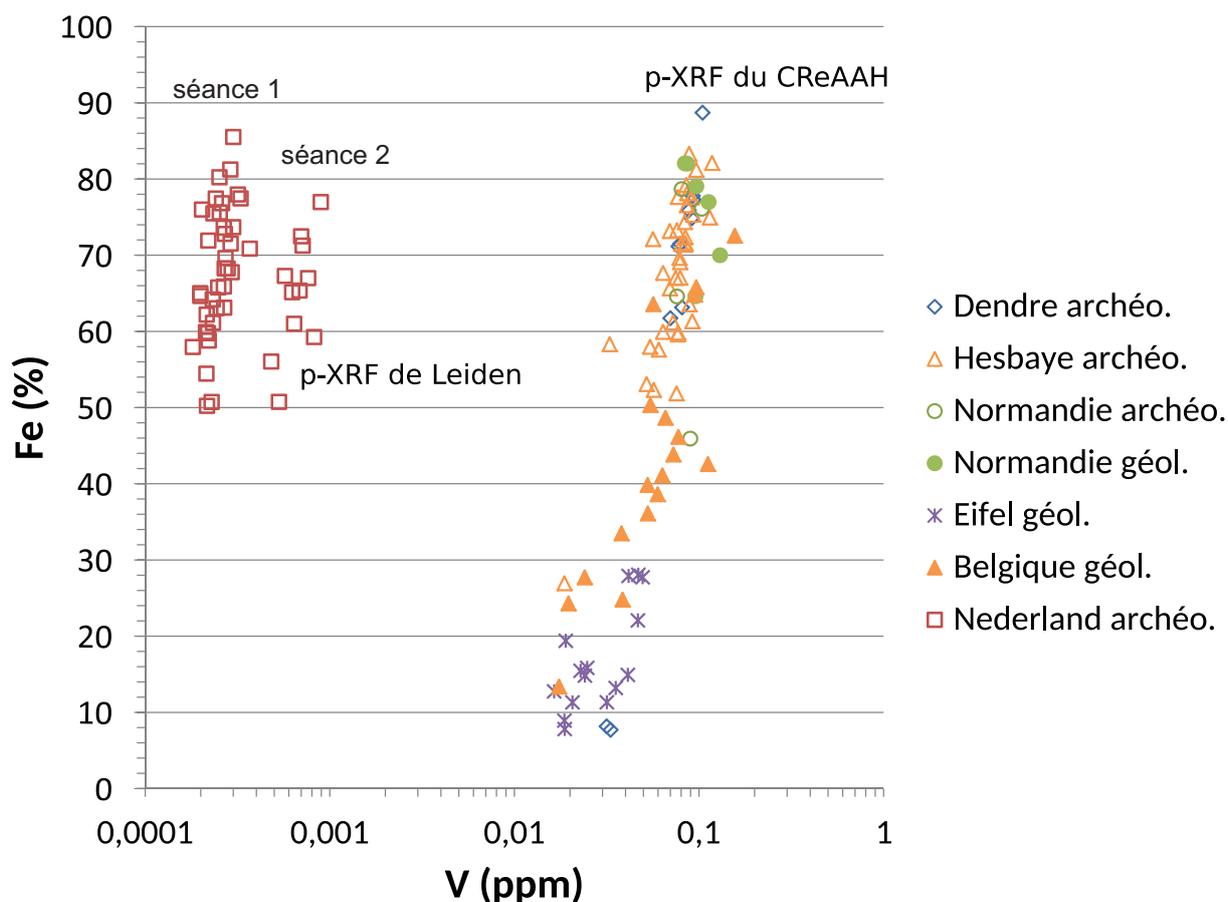


Fig. 1 – Teneurs du fer et du vanadium (ce dernier sur une échelle en log10) pour comparer les divergences entre les XRF portables employées à Leiden (Wijnen, 2013) et au CReAAH. Par ailleurs, les teneurs en vanadium mesurées avec l'appareil de Leiden montrent un saut qui traduit le changement du tube à rayons X en cours de campagne d'analyse. De ce fait, les analyses ne sont pas comparables d'une étude à l'autre.

Fig. 1 – Iron and vanadium contents (the latter on a scale in log10) in order to compare the different results obtained with the HH-XRF used in Leiden (Wijnen, 2013) and that in CReAAH. Besides, the vanadium contents measured with the Leiden device, show a shift that is related to the change of the X-ray tube during the analysis campaign. Therefore, the analysis results are not comparable.

termination des matières premières, ces analyses mériteraient d'être généralisées à un plus grand nombre d'échantillons. Cette méthode est particulièrement bien adaptée aux roches homogènes et à grains fins dont on veut étudier la matrice ou le ciment. Elle a été appliquée avec succès aux OIS archéologiques et géologiques de Basse-Normandie. Elle n'a pas été appliquée aux OIS de Hesbaye faute de temps et de moyens. Vu la plus forte hétérogénéité et la granularité plus élevée des OIS belges, il eut été nécessaire de multiplier les analyses pour chacune des phases et chercher la ou les phases porteuses du signal le plus discriminant pour distinguer les sources.

3.3.4.3. Quantification élémentaire par PIXE pour rapprocher des microfaciès

La seule analyse quantitative élémentaire qui mesure la teneur en éléments majeurs, mineurs et traces présents dans les OIS et menée en série sur la collection a été réalisée en PIXE afin de chercher à mettre en évidence d'éventuelles relations de corrélation entre la teneur en fer et la teneur en certains éléments traces ou minoritaires au sein de différents échantillons, selon la même logique suivie au cours des travaux de R.S. Popelka-Filcoff (2008), ou entre des éléments mineurs ou traces et des éléments marqueurs d'autres

phases minérales, telles que les carbonates et les phosphates de calcium et magnésium et les phyllosilicates. En mesurant les teneurs en éléments majeurs, mineurs et certains éléments traces, au moins en trois points sur chaque échantillon, de telles relations peuvent être mises en évidence. Si la largeur du faisceau d'ions est petite (de l'ordre de 500 μm), la multiplication des points analysés permet de s'affranchir de la contrainte imposée par l'analyse ponctuelle de roches hétérogènes à texture grossière.

Plusieurs campagnes d'analyses ont été menées sur un échantillonnage progressif, ajusté en fonction des résultats préliminaires, de la faisabilité des analyses, de leur charge informative et en fonction des contraintes des roches à analyser.

Les hématites oolithiques sont caractérisées par trois pôles minéralogiques : les oxydes de fer, les minéraux détritiques (quartz et minéraux des argiles : SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O) et les carbonates et phosphates (CaO , P_2O_5) liés à un ciment riche en (fragments de) fossiles. En fondant l'analyse des résultats sur les rapports de phases, il est possible de restituer les variations de faciès au sein des formations géologiques documentées et de restituer une image de microfaciès d'OIS qui ont été exploités selon les périodes et sur les différents sites mésolithiques et néolithiques. En effet, les OIS présentent des degrés d'altération différents et d'importantes variations latérales et verticales. Ces altérations et variations se révèlent être à la fois un biais analytique (car, pour obtenir un échantillon statistiquement représentatif, il faut multiplier les analyses) et un paramètre important de détermination de la localisation des OIS dans des séquences théoriques, car les faciès altérés se caractérisent par des paramètres pétrographiques, minéralogiques et géochimiques différents selon les formations. En effet, en Normandie, la baisse de la teneur en Si s'accompagne de l'augmentation de la teneur en fer, en carbonate (carbonate de fer, c.à.d. la sidérite) et en titane substitués au silicium dans les phyllosilicates. Le silicium est lié au quartz (caractérisant les bases de certaines séquences) mais aussi aux phyllosilicates, il faut donc suivre l'évolution de l'aluminium et du silicium afin de distinguer les variations minéralogiques si on veut identifier quelles parties des séquences sédimentaires ont été collectées par les Néolithiques.

Enfin, l'analyse par PIXE permet de distinguer les OIS ordoviciennes des OIS fameniennes. En particulier, on retient que les sédiments fameniens sont caractérisés par un contenu argileux riche en illite et micas c'est-à-dire en phyllosilicates potassiques, et en feldspaths (plagioclases et feldspaths potassiques), contrairement aux OIS de l'Ordovicien bas-normand. Par conséquent, la mesure de la teneur relative en potassium ($[\text{K}]/[\text{Al}]$) permet de distinguer les deux ensembles (Fig. 2). L'analyse par PIXE permet en effet de mesurer avec précision la teneur en potassium, élément trop léger pour être mesuré avec fiabilité par XRF portable.

L'empreinte géochimique des deux ensembles comparés en PIXE (Ordovicien de la plaine de Caen et Famennien de Hesbaye) pourra être aussi recherchée par des analyses géochimiques qui seront employées préférentiellement pour l'identification des caractéristiques des poudres et des résidus. Ces restes, sous forme de poudre, présents sur nombre d'outils et dans les sépultures (cf. contributions de Hamon *et al.*, 2016 : ce volume et Thevenet, 2016 : volume 2) pourront être mis en relation avec les roches exploitées et les ressources en OIS.

CONCLUSIONS

Différentes méthodes d'observation et d'analyses ont été testées au sein du groupe de travail dont les caractéristiques techniques et pratiques d'une part, et d'autre part, les apports et limites, sont synthétisés dans le tableau 1. L'étude des sources de matière première d'OIS repose en premier lieu sur une très bonne observation et description des artefacts avec une comparaison avec du matériel géologique frais et altéré prélevé sur des sites proches mais aussi issu des collections de référence. Ce type d'examen procure les meilleurs résultats à travers une collaboration entre archéologues et géologues, partageant un vocabulaire commun dénué de toute ambiguïté de sens et maîtrisant ensemble un grand nombre de paramètres (stratigraphies, traces, effets de site, patine, sédimentologie des dépôts quaternaires, lecture de cartes géologiques et pédologiques, accès aux données et aux collections, limites analytiques...). Cette collaboration doit se faire le plus tôt possible et se poursuivre dans le choix des outils analytiques

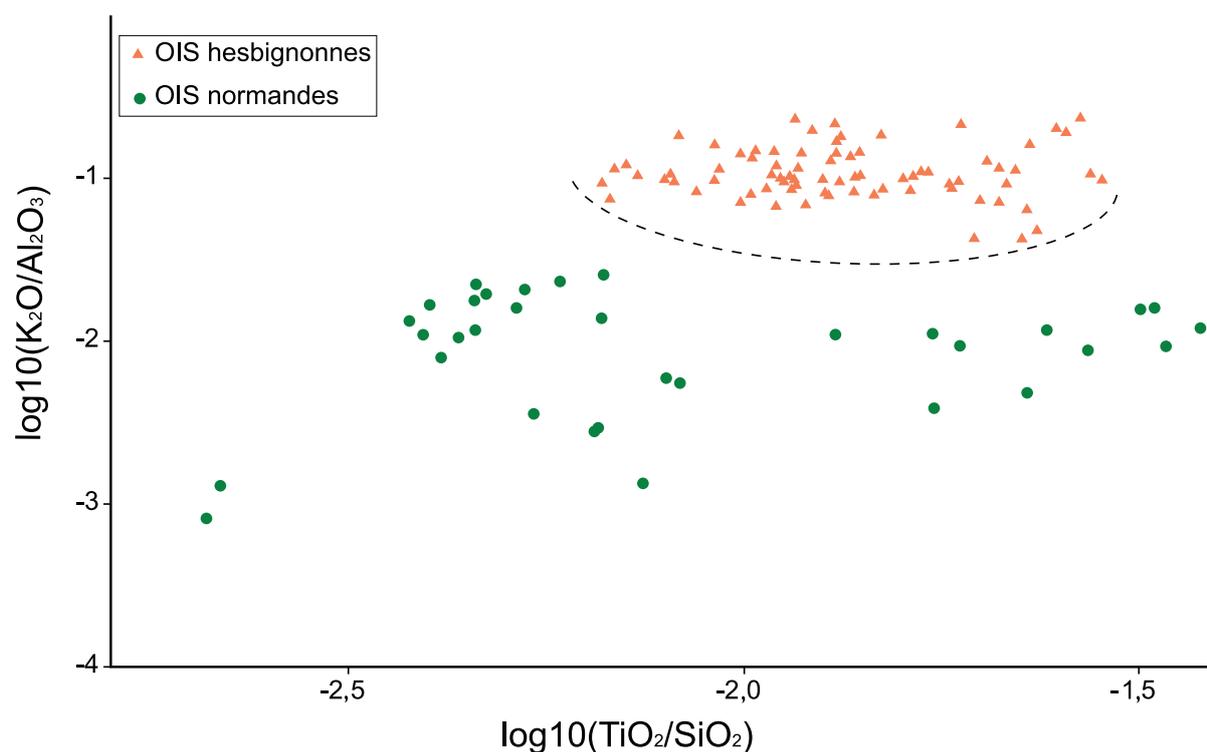


Fig. 2 – Comparaison des OIS ordoviciennes et fameniennes par le rapport $[K]/[Al]$ qui montre une nette distinction entre l'ensemble ordovicien (faibles teneurs en potassium) et l'ensemble famennien (fortes teneurs en potassium). Le rapport $[Ti]/[Si]$ met en évidence une plus grande hétérogénéité compositionnelle des OIS ordoviciennes que celle des OIS fameniennes, expliquée par des degrés d'altération et des rapports ooïdes/phase détritique différents. Les OIS fameniennes prises en compte ici proviennent principalement des sites néolithiques anciens hesbignons et montrent un continuum compositionnel resserré révélateur d'une forte parenté génétique entre les différents objets.

Fig. 2 – Comparison of ordovician and famennian OIS based on the $[K]/[Al]$ ratio, showing a clear distinction between the ordovician formation (low potassium content) and the famennian one (high potassium content). The $[Ti]/[Si]$ ratio shows a much larger elemental composition heterogeneity for the ordovician OIS compared to that of the famennian ones, which can be explained by different degrees of weathering and ooids/detrital phase ratios. The famennian OIS that have been taken into account are mainly from LBK sites in the Hesbaye area: they show a narrow compositional continuum revealing a strong genetic relationship between the different OIS objects.

à appliquer (méthodes destructives ou non, connaissance des champs d'application et des limites, analyses qualitatives *versus* analyses semi-quantitatives) et lors de l'échantillonnage de la collection soumise aux analyses et aux préparations d'échantillons. Ces collaborations directes évitent aussi le recours aux analyses en « prestations de service » (c'est-à-dire à l'aveugle en employant des méthodes qui ne sont adaptées ni aux matières analysées ni aux problématiques, sans regard croisé entre spécialistes des différentes disciplines donnant lieu à la présentation de caractérisations dont le sens doit être donné par les demandeurs). Tous les outils, de l'oeil à l'ana-

lyse élémentaire doivent être intégrés, pour relier toutes les échelles d'observation.

Tab. 1 – (ci-contre) Apports et limites de différentes méthodes d'observation et de caractérisation physico-chimique des OIS mises en place dans le cadre du projet et spécification des contraintes d'échantillonnages et des contraintes analytiques.

Tab. 1 – (opposite page) Contributions and limitations of the different observation and physico-chemical methods of characterization implemented to the OIS in the project. Specification of the sampling and analytical constraints.

	Observation à l'oeil nu	Observation sous la loupe binoculaire	Microscopie optique en lumière transmise	Diffraction des rayons X	Diffraction des rayons X sur fraction argileuse	Fluorescence des rayons X (XRF)	Particule Induce X-ray Emission (PIXE)	Laser ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)
Caractéristiques observées ou analysées	Couleur, dureté, homogénéité, inclusions remarquables	Minéraux reconnaissables, figures texture	Granulométrie, texture, structure, ciment, matrice, éléments figurés...	Qualitatif, semi-quantitatif phases cristallines	Qualitatif/semi-quantitatif phases argileuses	Analyse élémentaire quantitative	Analyse élémentaire quantitative	Analyse élémentaire quantitative
Préparation	Aucune	Aucune	Lame-mince (après imprégnation en résine), couverte ou non, sciage	Réduction en poudre	Réduction en poudre, décantation	Aucune	Aucune	Aucune, mais analyse, possible sur lame-mince non-couverte, micro-destructive
Contrainte	Aucune	Aucune	Destruction du bloc lors de la préparation	Destruction du bloc lors de la préparation	Destruction du bloc lors de la préparation	Obtenir l'accès aux appareillages + multiplier le nombre de points	Obtenir un accès à des appareillages + multiplier le nombre de points	Obtenir l'accès à des appareillages
Coût	Aucun	Aucun	15-30 € par lame-mince	?	?	Obtenir l'accès aux appareillages	Obtenir un accès à des appareillages	30-100 € / échantillon
Temps	Quelques minutes	Quelques minutes	Observation : quelques heures. Préparation : plusieurs jours	Plusieurs heures + identification	Plusieurs heures + identification	2-5/point + dépouillement + traitement statistique	15 min/point + dépouillement + traitement statistique	?
Surface/volume analysé/observé	Toute la surface	Toute la surface	Tranche de 5-6 cm de long par 30 µm d'épaisseur	0,3 cm ³ de poudre environ	Fonction de la teneur en argiles	Environ 0,5-1 cm ³	Surface analysées ajustables de 10 µm à 5 mm de diamètre x max 10 µm de profondeur	100 µm de diamètre
Nombre d'analyses / objet	1	1	1	1	1	Au moins 3 points	Au moins 3 points	3 points à plusieurs profondeurs
Échantillonnage	Toute la collection	Toute la collection	Quelques pièces brutes	Quelques pièces brutes	Quelques pièces brutes	Vaste corpus dont échantillons préparés et pièces facettées	Sélection dont échantillons préparés et pièces facettées	Petite sélection dont pièces facettées
Particularités	Qualité des matières premières	Structure des matières premières	Géologie	Phases cristallines	Fraction argileuse	Empreinte chimique moyennée sur 1 cm ³ environ	Empreinte chimique, analyses ponctuelles ou cartographies élémentaires	Empreinte chimique. Quantification des terres rares (REEs). Analyse ponctuelle
Apports	Premier tri du corpus	Première détermination des roches	Détermination des roches, de leur genèse, de leur fraîcheur et de leur parenté	Identification des minéraux	Identification des minéraux argileux	Quantification de la plupart des éléments majeurs et mineurs et de quelques traces à partir du calcium	Quantification de la plupart des éléments majeurs et mineurs et de quelques traces ; limites de détection faible	Quantification de tous les éléments, limites de détection très faibles
Limites	Premier examen peu informatif	À comparer avec des références géologiques	Limité à peu de pièces	Limité à peu de pièces, difficile de déterminer plusieurs phases ferrugineuses qui cohabitent. Pas d'empreinte pour les OIS	Limité à peu de pièces, difficile de déterminer plusieurs phases argileuses qui cohabitent. Pas d'empreinte pour les OIS	Éléments légers et traces pas ou mal dosés	Dépend de l'appareillage µPIXE très précis ; demande à multiplier le nombre de points sur des roches hétérogènes	Nombre réduit d'échantillons/pièces ; relativement coûteux

En complément de ces investigations visant à affiner la détermination des faciès exploités, l'XRF portable permet d'analyser de larges corpus archéologiques et géologiques, car cette méthode ne requiert ni la préparation des échantillons ni même leur déplacement, ce qui rend cette technique particulièrement prisée compte tenu des nombreux avantages pratiques qu'elle apporte en ce qui concerne la représentativité des corpus analysés et la préservation des collections. En revanche, si chaque étude menée avec un appareillage différent dans des conditions expérimentales différentes apporte des données nouvelles et répond à une question ponctuelle (compatibilité chimique des matières premières comparées, présence de certains éléments diagnostiques, etc), les résultats de ces différentes campagnes d'analyses ne peuvent pas être comparés les uns aux autres. Il pourrait être intéressant et particulièrement porteur d'employer des standards internationaux en plus des standards de chaque machine et des matières premières ferrugineuses déjà analysées par différents appareillages, afin de tester la possibilité de comparer les mesures obtenues dans différentes configurations analytiques. Cependant, les limites de détection sont assez élevées et peu d'éléments traceurs sont mis en évidence avec suffisamment de précision. Ces analyses devraient donc être menées en batterie après des premiers tests afin d'apprécier la possibilité d'identifier et de mesurer les éléments traces qui définiront la signature chimique de la roche.

Lorsque l'XRF portable n'est pas suffisamment précise (c'est-à-dire qu'elle n'apporte pas d'information supplémentaire après les observations macroscopiques), alors des mesures en μ PIXE (sur des appareillages qui permettent une très bonne quantification des métaux de transition avec des limites de détection de l'ordre de quelques ppm) ou en LA-ICP-MS devront suivre la chaîne analytique afin de retenir une carte d'identité chimique des matières premières qu'il sera alors possible de confronter à la variabilité des formations géologiques voire aux dépôts poudreux, aux imprégnations et, de manière générale, aux vestiges non cohérents de matières riches en (hydr)oxydes de fer afin de les mettre en relation avec les matières colorantes solides. Si ces différentes caractérisations nous paraissent fondamentales pour déterminer la nature des matières colorantes riches en (hydr)oxydes de fer,

elles ne sont pas pour autant suffisantes. Selon les contextes géologiques et chronoculturels étudiés, selon la nature des sites fréquentés et leur statut économique, selon les problématiques et les contraintes patrimoniales, d'autres analyses apportent des informations complémentaires. La DRX permet d'identifier les phases associées et les phases porteuses de fer, mais aussi le degré de cristallinité voire donne des indices de chauffage de goethite, alors transformée en hématite. La métallographie (microscopie en lumière réfléchie sur coupe polie) permet de décrire les différents (hydr)oxydes de fer (opaques en lumière transmise) par leur structure et leurs habitus. La microscopie électronique en transmission donne accès à une image figée du chauffage subi par des monocristaux, caractérisé par l'apparition de pores de déshydratation en particulier. De plus, la morphologie des monocristaux correspond à des environnements particuliers de cristallisation (température, pression) qui peuvent être indicateurs de sources particulières.

Les combinaisons analytiques sont par conséquent nombreuses et reposent avant tout sur des descriptions précises aux échelles macro et mésoscopique des roches qui composent la collection. Ces premières descriptions permettent non seulement d'orienter les stratégies de prélèvement des références géologiques, mais encore d'orienter le protocole analytique. Quoi qu'il en soit, l'interaction et le dialogue entre archéologues et géologues est au cœur des travaux d'identification des sources d'approvisionnement en matières premières colorantes.

Les travaux menés sur les OIS affleurant sur un axe est-ouest des massifs de l'Eifel (Rheinland-Pfalz et Nordrhein-Westfalen en Allemagne) à la plaine de Caen en Normandie (France) en passant par le bassin mosan (Belgique) ont permis de définir les espaces économiques minéraux et des aires d'influences, de même que les stratégies d'approvisionnement en OIS et de proposer des interprétations concernant d'éventuelles ruptures et continuités dans les modalités d'acquisition des matières premières en OIS. En particulier, les travaux présentés dans ce volume permettent de conclure que les groupes du Néolithique ancien en Normandie ont opéré une sélection plus exigeante que leurs prédécesseurs de la fin du Mésolithique, probablement auprès de couches d'OIS moins altérées. Les vestiges en OIS mis au

jour sur les établissements du Néolithique ancien en Hesbaye/Dendre/Pays-Bas traduisent, quant à eux, un vaste réseau d'échanges entre ces trois aires, centré sur les affleurements mosans de la région liégeoise, sur plus d'une centaine de kilomètres avec possible contrôle de l'accès aux sources. Enfin, les recherches ont montré qu'il n'y avait pas d'échange d'hématite oolithique entre la Normandie et l'ensemble Belgique - Pays-Bas.

Remerciements

Le résumé a été traduit du français par Rebecca Miller, ULg, et par Roland Dreesen, IRSNB / Abstract was translated in french by Rebecca Miller, ULg and by Roland Dreesen, RBINS.

Bibliographie

- ATTARD MONTALTO N., SHORTLAND A. & ROGERS K., 2012. The provenancing of ochres from the Neolithic Temple Period in Malta. *Journal of Archaeological Science*, **39** : 1094-1102.
- AUDOUIN-ROUZEAU F. & PLISSON H., 1982. Les ocres et leurs témoins au Paléolithique en France : enquête et expériences sur leur validité archéologique. *Cahiers du Centre de Recherches Préhistoriques*, **8** : 33-80.
- BALLET O., BOCQUET A., BOUCHEZ R., COEY J. M. D. & CORNU A., 1979. Étude technique des poudres colorées de Lascaux. In : A. LEROI-GOURHAN & J. ALLAIN (éd.), *Lascaux Inconnu, XII^{ème} Supplément à Gallia Préhistoire*. Paris, Éditions du CNRS : 171-174.
- BEAUVAIS A., 1989. Étude pétrographique et géochimique de profils d'altération latéritique cuirassés dans le sud-est de la République centrafricaine. *Géodynamique*, **4** (2) : 71-91.
- BECK L., LEBON M., PICHON L., MENU M., CHIOTTI L., NESPOULET R. & PAILLET P., 2011. PIXE characterisation of prehistoric pigments from Abri Pataud (Dordogne, France). *X-Ray Spectrometry*, **40** : 219-223.
- BECK L., SALOMON H., LAHLIL S., LEBON M., ODIN G. P., COQUINOT Y. & PICHON L., 2012. Non-destructive provenance differentiation of prehistoric pigments by external PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **273** : 173-177.
- BERNATCHEZ J. A., 2008. Geochemical Characterization of Archaeological Ochre at Nelson Bay Cave (Western Cape Province), South Africa. *South African Archaeological Bulletin*, **63** : 3-11.
- BLOT A., 2002. *Méthodologie de la prospection minière en milieu latéritique et diversification des ressources - Programme 1998-2002*. OSTROM (IRD), Université de Ouagadougou, BUMIGEB.
- BLOT A., 2004. Caractérisation des chapeaux de fer en milieu latéritique et cuirassé. *Comptes Rendus Geoscience*, **336** (16) : 1473-1480.
- 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** (2) : 287-294.
- BOSQUET D., CONSTANTIN C., GOEMAERE É., HAMON C., JADIN I. & SALOMON H., 2016. Provenance, exploitation et utilisation de l'hématite oolithique au Néolithique ancien en Belgique. In : C. BILLARD et al. (éd.), *Autour de l'hématite / About haematite. Actes de / Acts of Jambes, 7-8/02/2013, Volume 1*, Liège, ERAUL, **143** - *Anthropologica et Præhistorica*, **125/2014** : 121-151.
- BREUIL H. & CARTAIHLAC E., 1906. *La caverne d'Altamira à Santiago près Santander (Espagne)*. Monaco, Impr. de Monaco, VIII : 287 p.
- CABRERA-GARRIDO J. M., 1978. Les matériaux des peintures de la grotte d'Altamira. In : *Actes de la 5^{ème} réunion internationale de l'ICOM*. Zagreb : 1-9.
- CAVALLO G., FONTANA F., GONZATO F., GUERRESCHI A., RICCARDI M. P., SARDELLI G. & ZORZIN R., 2015a. Sourcing and processing of ochre during the late upper Palaeolithic at Tagliente rock-shelter (NE Italy) based on conventional X-ray powder diffraction analysis. *Archaeological and Anthropological Sciences*, published online : 26 November 2015.
- CAVALLO G., RICCARDI M. P. & ZORZIN R., 2015b. Powder diffraction of yellow and red natural earths from Lessini Mountains in NE Italy. *Powder Diffraction*, **30** (2) : 122-129.
- CHALMIN E., MENU M., POMIÈS M.-P., VIGNAUD C., AUJOULAT N. & GENESTE J.-M., 2004. Les blasons de Lascaux. *L'Anthropologie*, **108** : 571-592.

- CLOT A., MENU M., & WALTER P., 1995. Manières de peindre les mains à Gargas et Tibiran (Hautes-Pyrénées). *L'Anthropologie*, **99** (2/3) : 221-235.
- COLOMBAN P., 2012. The on-site/remote Raman analysis with mobile instruments: a review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields. *Journal of Raman spectroscopy*, **43** : 1529-1535.
- COURAUD C., 1978. Observations sur la proximité des gîtes minéraux colorants et des gisements à peintures préhistoriques de l'Ariège. *Bulletin de la Société préhistorique française*, **75** : 201-202.
- COURAUD C. & LAMING-EMPERAIRE A., 1979. Les colorants. In : A. LEROI-GOURHAN & J. ALLAIN (éd.), *Lascaux inconnu, XII^{ème} supplément à Gallia Préhistoire*, Paris, Éditions du CNRS : 153-169.
- COURTY F., 1902. Examen chimique de deux matières colorantes trouvées dans des stations préhistoriques du Périgord. *Bulletin de la Société d'anthropologie de Paris*, V^o série, **3** : 115-151.
- CREAGH D. C., KUBIK M. E. & STERNS M., 2007. On the feasibility of establishing the provenance of Australian Aboriginal artefacts using synchrotron radiation X-ray diffraction and proton-induced X-ray emission. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **580** : 721-724.
- DAYET L., GARCIA MORENO R. & D'ERRICO F., 2014. Searching for consistencies in Chatelperronian pigment use. *Journal of Archaeological Science*, **44** : 180-193.
- DAYET L., LE BOURDONNEC F.-X., DANIEL F., PORRAZ G. & TEXIER P.-J., 2015. Ochre provenance and procurement strategies during the Middle Stone Age at Diepkloof Rock Shelter, South Africa. *Archaeometry*, doi: 10.1111/arcm.12202
- DAYET L., TEXIER P.-J., DANIEL F. & PORRAZ G., 2013. Ochre resources from the Middle Stone Age sequence of Diepkloof Rock Shelter, Western Cape, South Africa. *Journal of Archaeological Science*, **40** : 3492-3505.
- DEMARS P.-Y., 1992. Les colorants dans le Moustérien du Périgord. L'apport des fouilles de F. Bordes. *Bulletin de la Société préhistorique ariégeoise*, **47** : 185-195.
- DE PUYDT M., 1889. Fouilles exécutées dans une des stations préhistoriques de Tourinne, canton d'Avennes, province de Liège. *Bulletin de la Société d'Anthropologie de Bruxelles*, **VII/1888-1889** : 302-308.
- DE PUYDT M., 1890. Fouilles dans la station préhistorique de Latinne, dite « Cité Davin ». *Bulletin de la Société d'Anthropologie de Bruxelles*, **8/1889-1890** : 60-74.
- DE PUYDT M., 1891. Un nouveau village préhistorique en Hesbaye. *Bulletin de la Société d'Anthropologie de Bruxelles*, **IX/1890-1891** : 18-35.
- DE PUYDT M., 1892. Quelques observations sur les fonds de cabanes néolithiques de la Hesbaye. *Bulletin de la Société d'Anthropologie de Bruxelles*, **X/1891-1892** : 144-158.
- DE PUYDT M., 1896. Compte rendu des fouilles exécutées par MM. Davin-Rigot et M. De Puydt dans les fonds de cabanes néolithiques en 1894 et 1895. *Bulletin de la Société d'Anthropologie de Bruxelles*, **XIV/1895-1896** : 300-322.
- DE PUYDT M., 1909. Considérations générales sur les fonds de cabanes néolithiques de la Hesbaye et observations sur les dernières découvertes de poteries au village préhistorique de Jenefte. In : J. BRASSINE & L. RENARD-GRENSON (éd.), *Fédération Archéologique et Historique de Belgique. Annales et comptes rendus des travaux du Congrès, 21^e session*, Liège, Imprimerie liégeoise, Tome **II** : 287-336.
- DUPONT É., 1871. *Les temps antéhistoriques en Belgique. L'homme pendant les âges de la pierre dans les environs de Dinant-sur-Meuse*. 1^{ère} éd., Bruxelles - Paris, C. Muquardt et Cie & J.-B. Baillière et fils, éditeurs : 1 vol.
- DUPONT É., 1872-1873. *Les temps préhistoriques en Belgique. L'Homme pendant les âges de la Pierre dans les environs de Dinant-sur-Meuse*. 2^{ème} éd., Bruxelles, C. Muquardt, successeur, éditeur : 250 p. + planches et tableau h.t.
- DUNHAM R. J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In : W. E. HAM (éd.), *Classification of Carbonate Rocks. American Association of Petroleum Geologists Memoir*, **1** Special vol. : 108-121.
- EISELT B. S., POPELKA-FILCOFF R. S., DARLING J. A. & GLASCOCK M. D., 2011. Hematite sources and archaeological ochres from Hohokam and O'odham sites in central Arizona: an experiment

- in type identification and characterization. *Journal of Archaeological Science*, **38** : 3019-3028.
- ERLANDSON J. M., ROBERTSON J. D. & DESCANTES C., 1999. Geochemical analysis of eight red ochres from Western North America. *American Antiquity*, **64** : 517-526.
- FERUGLIO V., AUJOLAT N., BAFFIER D., BOURDIER C., CLOTTES J., DEBARD E., FERRIER C., FRITZ C., KONIK S., LAFON-PHAM D., LAVAL E., MENU M., POMIÈS M.-P., SALOMON H., TOSELLO G. & VIGNAUD C., sous presse. *Carte des analyses de pigments et traces colorées, Atlas de la grotte Chauvet-Pont d'Arc*. Vol. 1, Documents d'archéologie française.
- FOLK R. L., 1962. Spectral subdivision of limestone types. In : W. E. HAM (éd.), *Classification of Carbonate Rocks*, vol. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, **1** : 62-84.
- GIL M., CARVALHO M.L., SERUYA A., CANDEIAS A.E., MIRÃO J. & QUERALT I., 2007. Yellow and red ochre pigments from southern Portugal: Elemental composition and characterization by WDXRF and XRD. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **580** : 728-731.
- GOEMAERE É., SALOMON H., BILLARD C., QUERRÉ G., MATHIS F., GOLITKO M., DUBRULLE-BRUNAUD C., SAVARY X. & DREESEN R., 2016a. Les hématites oolithiques du Néolithique ancien et du Mésolithique de Basse-Normandie (France) : caractérisation physico-chimique et recherche des provenances. In : C. BILLARD et al. (éd.), *Autour de l'hématite / About haematite. Actes de / Acts of Jambes, 7-8/02/2013, Volume 1*, Liège, ERAUL, **143 - Anthropologica et Præhistorica**, **125/2014** : 89-119.
- GOEMAERE É., SALOMON H., QUERRÉ G., MATHIS F., DREESEN D., HAMON C., CONSTANTIN C., BOSQUET D., WIJNEN J. & JADIN I., 2016b. Caractérisation physico-chimique et recherche des provenances des hématites oolithiques des sites du Néolithique ancien de Hesbaye (Province de Liège, Belgique) et des sites néolithiques des sources de la Dendre (province du Hainaut, Belgique). In : C. BILLARD et al. (éd.), *Autour de l'hématite / About haematite. Actes de / Acts of Jambes, 7-8/02/2013, Volume 1*, Liège, ERAUL, **143 - Anthropologica et Præhistorica**, **125/2014** : 153-191.
- GREEN R. L., WALTING B. S. & WALTING R. J., 2007. Trace element fingerprinting of Australian ochre using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) for the provenance establishment and authentication of indigenous art. *Journal of Forensic Sciences*, **52** : 851-860.
- HAMAL-NANDRIN J., SERVAIS J. & LOUIS M., 1936. Découvertes et aire de dispersion des villages omaliens en Belgique. *Bulletin de la Société Royale Belge d'Anthropologie et de Préhistoire*, **LI** : 25-125.
- HAMON C., BILLARD C., BOSQUET D., CONSTANTIN C. & JADIN I., 2016. Usages et transformation de l'hématite dans le Néolithique ancien d'Europe du Nord-Ouest. In : C. BILLARD et al. (éd.), *Autour de l'hématite / About haematite. Actes de / Acts of Jambes, 7-8/02/2013, Volume 1*, Liège, ERAUL, **143 - Anthropologica et Præhistorica**, **125/2014** : 45-61.
- HOVERS E., ILANI S., BAR-YOSEF O. & VANDERMEERSCH B., 2003. An early case of color symbolism. *Current Anthropology*, **44** : 491-522.
- IRIARTE E., FOYO A., SANCHEZ M. A., TOMILLO C. & SETIEN J., 2009. The origin and geochemical characterization of red ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo caves (northern Spain). *Archaeometry*, **51** : 231-251.
- JERCHER M., PRING A., JONES P. G. & RAVEN M. D., 1998. Rietveld X-Ray Diffraction and X-Ray fluorescence of Australian aboriginal ochres. *Archaeometry*, **40** : 383-401.
- JEZEQUEL P., WILLE G., BENY C., DELORME F., JEANPROST V., COTTIER R., BRETON J., DURE F. & DESPRIEE 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** (6) : 1165-1172.
- KIEHN A. V., BROOK G. A., GLASCOCK M. D., DAKE J. Z., ROBBINS L. H., CAMPBELL A. C. & MURPHY M. L., 2007. Fingerprinting Specular Hematite from Mines in Botswana, Southern Africa. In : M. D. GLASCOCK, R. J. SPEAKMAN & R. S. POPELKA-FILCOFF (éd.), *Archaeological Chemistry*, American Chemical Society, Washington : 460-479.
- MACDONALD B. L., HANCOCK R. G. V., CANNON

- A. & PIDRUCZNY A., 2011. Geochemical characterization of ochre from central coastal British Columbia, Canada. *Journal of Archaeological Science*, **38** : 3620-3630.
- MACDONALD B. L., HANCOCK R. G. V., CANNON A., MCNEILL F., REIMER R. & PIDRUCZNY A., 2012. Elemental Analysis of Ochre Outcrops in Southern British Columbia, Canada. *Archaeometry*, **55** : 1020-1033.
- MATHIS F., BODU P., DUBREUIL O. & SALOMON H., 2014. PIXE identification of the provenance of ferruginous rocks used by Neanderthals. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **331** : 275-279.
- MENU M. & WALTER P., 1992. Prehistoric cave painting PIXE analysis for the identification of paint "pots". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **64** : 547-552.
- MOISSAN H., 1902. Sur les matières colorantes des figures de la grotte de Font-de-Gaume - Chimie analytique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **134** : 15-36.
- MOISSAN H., 1903. Sur les matières colorantes des figures de la grotte de la Mouthe - Chimie analytique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **136** : 1-44.
- MOYO S., MPHUTHI D., CUKROWSKA E., HENSHILWOOD C. H., VAN NIEKERK K. & CHIMUKA L., 2016. Blombos Cave: Middle Stone Age ochre differentiation through FTIR, ICP OES, ED XRF and XRD. *Quaternary International*, **404** : 20-29.
- NEL P., LYNCH P. A., LAIRDS J. S., CASEY H. M., GOODALL L. J., RYAN C. G. & SLOGGETT R. J., 2010. Elemental and mineralogical study of earth-based pigments using particle induced X-ray emission and X-ray diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **61** : 306-310.
- NUEVO M. J., MARTÍN-SÁNCHEZ A., OLIVEIRA C. & DE OLIVEIRA J., 2012. *In situ* energy dispersive X-ray fluorescence analysis of rock art pigments from the 'Abrigo dos Gaivões' and 'Igreja dos Mouros' caves (Portugal). *X-Ray Spectrometry*, **41** (1) : 1-5.
- OLIVARES M., CASTRO K., CORCHÓN M. S., GÁRATE D., MURELAGA X., SARMIENTO A. & ETXEBARRIA N., 2013. Non-invasive portable instrumentation to study Palaeolithic rock paintings: the case of La Peña Cave Roman de Candamo (Asturias, Spain). *Journal of Archaeological Science*, **40** (2) : 1354-1360.
- PAIN C. F. & OLLIER C. D., 1992. Ferricrete in Cape York Peninsula, North Queensland. *Journal of Australian Geology and Geophysics*, **13** : 207-212.
- POPELKA-FILCOFF R. S., ROBERTSON J. D., GLASCOCK M. D. & DESCANTES C., 2007. Trace element characterization of ochre from geological sources. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **272** : 17-27.
- POPELKA-FILCOFF R. S., MIKSA E. J., ROBERTSON J. D., LASCOCK M. D. & WALLACE H., 2008. Elemental analysis and characterization of ochre sources from Southern Arizona. *Journal of Archaeological Science*, **35** : 752-762.
- POPELKA-FILCOFF R. S., LENEHAN C., GLASCOCK M., BENNETT J., STOPIC A., QUITON J., PRING A. & WALSCHE K., 2012. Evaluation of relative comparator and k0-NAA for characterization of Aboriginal Australian ochre. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **291** : 19-24.
- PRADEAU J. V., SALOMON H., BON F., MENSAN R., LEJAY M. & REGERT M., 2014. Les matières colorantes sur le site de plein air aurignacien de Régismont-le-Haut (Poilhes, Hérault). Acquisition, transformation et utilisations. *Bulletin de la Société préhistorique française*, **111** (4) : 631-658.
- PRADEAU J. V., BINDER D., VÉRATI C., LARDEAUX J.-M., DUBERNET S., LEFRAIS Y., BELLOT-GURLET L., PICCARDO P. & REGERT M., 2016. Stratégies d'acquisition des matières colorantes dans l'Arc liguro-provençal au cours des VI^e et V^e millénaires cal. BCE. In : C. BILLARD et al. (éd.), *Autour de l'hématite / About haematite. Actes de / Acts of Jambes, 7-8/02/2013, Volume 2*, Liège, ERAUL, **143 - Anthropologica et Præhistorica**, **126/2015** : 105-119.
- ROLDÁN C., MURCIA-MASCARÓS S., FERRERO J., VILLAVARDE V., LÓPEZ E., DOMINGO I., MARTÍNEZ R. & GUILLEM P. M., 2010. Application of field portable EDXRF spectrometry to analysis of pigments of Levantine rock art. *X-Ray Spectrometry*, **39** : 243-250.
- ROMÁN R. S., BAÑÓN C. B. & RUIZ D. L., 2015. Analysis of the red ochre of the El Mirón burial

- (Ramales de la Victoria, Cantabria, Spain), *Journal of Archaeological Science*, **60** : 84-98.
- SALOMON H., 2009. *Les matières colorantes au début du Paléolithique supérieur : sources, transformations et fonctions*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1 : 413 p.
- 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-SkhuI (c. 100 000 years BP, Mount Carmel, Israel). *Archaeometry*, **54** (2) : 698-722.
- SALOMON H., COQUINOT Y., BECK L., VIGNAUD C., LEBON M., ODIN G. P., MATHIS F. & JULIEN M., 2014. Stratégies spécialisées d'acquisition de pigments rouges Durant le Châtelperronien de la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure (Yonne, France). In : P. PAILLET (dir.), *Actes du colloque « Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique » MADAPCA*, Paris, 16-18 novembre 2011. *Paléo*, n° spécial : 125-133.
- SALOMON H., VIGNAUD C., LAHLIL S. & MENGUY N., 2015. Solutrean and Magdalenian ferruginous rocks heat-treatment : accidental and/or deliberate action ? *Journal of Archaeological Science*, **55** : 100-112.
- SAN JUAN C., 1990. Les matières colorantes dans les collections du Musée national de la Préhistoire des Eyzies. *Paléo*, **2** : 229-242.
- SCADDING R., WINTON V. & BROWN V., 2015. An LA-ICP-MS trace element classification of ochres in the Weld Range environ, Mid West region, Western Australia. *Journal of Archaeological Science*, **54** : 300-312.
- SHACKLEY M. S., 2011. An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology. In : M. S. SHACKLEY (éd.), *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, Springer, New York : 7-44.
- SHACKLEY M. S., 2012. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF): The Good, the Bad, and the Ugly. *Archaeology Southwest Magazine*, **26** (2) : www.archaeologysouthwest.org
- SMITH M. A. & PELL S., 1997. Oxygen-isotope ratios quartz as indicators of the provenance of archaeological ochres. *Journal of Archaeological Science*, **24** : 773-778.
- SMITH M. A. & FANKHAUSER B., 2009. Geochemistry and Identification of Australian Red Ochre Deposits. *Palaeoworks Technical Papers*, **9**, National Museum of Australia and Centre for Archaeological Research, Canberra.
- THEVENET C., 2016. Quelques hypothèses quant à l'usage des matières colorantes rouges dans les sépultures du Néolithique ancien du Bassin parisien. In : C. BILLARD et al. (éd.), *Autour de l'hématite / About haematite. Actes de / Acts of Jambes, 7-8/02/2013, Volume 2*, Liège, ERAUL, **143 - Anthropologica et Præhistorica**, **126/2015** : 187-199.
- THISSE-DEROUETTE J. & TOMBALLE L., 1957. Fouilles partielles d'une agglomération omalienne à Noville-en-Hesbaye. *Bulletin de l'Institut Archéologique Liégeois*, **LXXI** : 149-208.
- TOURNIÉ A., PRINSLOO L., PARIS C., COLOMBAN P. & SMITH B., 2011. The first *in situ* Raman spectroscopic study of San rock art in South Africa: procedures and preliminary results. *Journal of Raman spectroscopy*, **42** (3) : 399-406.
- TRIAT J. M., 2011. *Les ocres*. Éditions du CNRS, Paris : 198 p.
- VIGNAUD C., CHALMIN É., SALOMON H., GENESTE J.-M. & MENU M., 2006. Le groupe des « Bisons adossés » de Lascaux. Étude de la technique de l'artiste par analyse des pigments. *L'Anthropologie*, **110** : 482-499.
- WEINSTEIN-EVRON M. & ILANI S., 1994. Provenance of ochre in the natufian layers of el-Wad Cave, Mount Carmel, Israel. *Journal of Archaeological Science*, **21** : 461-467.
- WIJNEN J., 2013. *Characterization of red ochre in the Dutch Linearbandkeramik*. Leiden, Université de Leiden. Mémoire téléchargeable librement sur le toile (<https://openaccess.leidenuniv.nl/handle/1887/21264>).
- WILSON L. & POLLARD A. M., 2008. The Provenance Hypothesis. In : D. R. BROTHWELL & A. M. POLLARD (éd.), *Handbook of Archaeological Sciences*, London, Wiley : 507-517.
- YOUNG T., 2000. The Paviland ochres: Characteri-

sation and sourcing. In : S. ALDHOUSE-GREEN (éd.), *Paviland Cave and the "Red Lady"*, Bristol (UK), Western Academic and Specialist Press Ltd : 205-225.

ZIPKIN A. M., HANCHAR J. M., BROOKS A. S. & GRABOWKI M. W., THOMPSON J. C. & GOMANI-CHINDEBVU E., 2015. Ochre fingerprints: Distinguishing among Malawian mineral pigment sources with Homogenized Ochre Chip LA-ICPMS. *Archaeometry*, 57 (2) : 297-317.

Adresse des auteurs :

Hélène SALOMON
Service de Préhistoire, F.R.S.-FNRS
Université de Liège
7, place du XX août
4000 Liège (Belgique)
helene.salomon@ulg.ac.be

Éric GOEMAERE
Roland DREESEN
Institut royal des Sciences
naturelles de Belgique
DO Terre et Histoire de la Vie
Service géologique de Belgique
13, rue Jenner
1000 Bruxelles (Belgique)
eric.goemaere@naturalsciences.be
roland.dreesen@telenet.be

Cyrille BILLARD
DRAC-Normandie,
Service régional de l'archéologie
13bis, rue Saint-Ouen
14052 Caen cedex 04 (France)
cyrille.billard@culture.gouv.fr

Dominique BOSQUET
SPW-DGO4
Service de l'archéologie
Direction extérieure du Brabant wallon
88, rue de Nivelles
1300 Wavre (Belgique)
dominique.bosquet@spw.wallonie.be

Caroline HAMON
Chargée de recherche CNRS
UMR 8215 Trajectoires
Maison de l'archéologie et de l'ethnologie
21, allée de l'Université
92023 Nanterre cedex (France)
caroline.hamon@mae.cnrs.fr

Ivan JADIN
Institut royal des Sciences
naturelles de Belgique
DO Terre et Histoire de la vie
Anthropologie & Préhistoire
29, rue Vautier
1000 Bruxelles (Belgique)
ivan.jadin@naturalsciences.be