

Chauffage de minéraux au Paléolithique pour en changer la couleur. Apport de la microscopie électronique en transmission

Hélène Salomon¹ et Colette Vignaud²

¹Centre Européen d'Archéométrie, helene.salomon@ulg.ac.be

²Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, colette.vignaud@noos.fr

RESUME :

L'analyse en MET de micro-prélèvements de matières colorantes permet de restituer la transformation des hydroxydes de fer jaunes en oxydes de fer rouges (hématite) par pyrotechnie. L'observation des monocristaux met en évidence les pores de déshydratation au sein des cristaux d'hématite néoformés. La taille, la morphologie et l'homogénéité de ces pores, mais aussi la présence de maghémite, un autre oxyde de fer, sont des indicateurs de la température, du temps de chauffage et du soin apporté. Ce protocole a permis de distinguer un chauffage intentionnel d'un chauffage accidentel. Les Maîtresaux, en Indre-et-Loire (Solutréen, 18000 B.P.) constituait un véritable atelier de préparation d'hématite obtenue par un chauffage soigné de goethite, impliquant l'aménagement d'un four de sable sous le foyer. La grotte du Renne à Arcy-sur-Cure, qui accueillit l'un des derniers habitats néandertaliens il y a environ 34 000 ans, représente un exemple paradigmatique d'un chauffage accidentel, alors que les matières colorantes rouges ont fait l'objet de stratégies d'approvisionnement structurées et ancrées dans des traditions millénaires.

MOTS-CLES : Chauffage, pigment, ocre, hématite, goethite, Transmission electron microscopy.

Introduction

L'emploi de minéraux pigmentés durant la préhistoire est spontanément associé à l'art pariétal. Les pratiques artistiques impliquent d'emblée des stratégies complexes pour s'approvisionner en matières premières, pour les transformer afin d'en faire des peintures et pour appliquer les mélanges picturaux. L'une des transformations le plus souvent supposée est le chauffage des pigments pour en contrôler la couleur [1, par exemple]. On sait, en effet, qu'en chauffant entre 230-250°C et 1000°C la goethite jaune-brun (oxyhydroxyde de fer de formule $\alpha\text{-FeOOH}$), se forme de l'hématite de teinte rouge (oxyde de fer de formule $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par déshydratation. Même si cette transformation n'a jamais pu être attestée à ce jour parmi les pigments des peintures et des dessins pariétaux [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8], cette hypothèse demeure. Tout au contraire, le fait établi qu'il n'y a pas eu chauffage de pigment jaune pour obtenir un pigment rouge démontre que les peintres préhistoriques savaient choisir les pigments aux propriétés bien spécifiques auprès de formations géologiques particulières, témoignant de leurs vastes connaissances du monde minéral.

Les matières colorantes rouges ne se retrouvent pas seulement associées à des contextes artistiques. D'importantes quantités ont en effet été mises au jour sur des gisements préhistoriques à vocations économiques différentes. Ces importantes quantités de matières colorantes rouges, très souvent découvertes en étroite relation spatiale avec des structures de combustion ont également conduit à l'élaboration d'une hypothèse vivace et pourtant jusqu'à présent jamais vérifiée, relative au chauffage des jaunes aboutissant à la synthèse de produits rouges. C'est justement cette imposante majorité de matières pigmentées rouges voisinant de rarissimes matières pigmentées jaunes sur des sites préhistoriques qui suggère l'existence passée de chauffage.

Si les documents archéologiques sont riches en matières colorantes rouges supposées chauffées [9, 10, 11, 12], en plaques et contenants tachés de résidus rouges qui auraient été exposés à la chaleur [13, 14, 15], ce sont surtout les découvertes faites par André Leroi-Gourhan, durant les fouilles des occupations châtelperroniennes de la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure, qui ont initié l'idée de transformations volontaires des couleurs avec un contrôle de la température et du temps de chauffage adaptés à la couleur désirée [16]. Cette hypothèse a été renforcée par le constat de l'existence d'une source de matière colorante jaune dans

l'environnement de la cavité. En l'occurrence, il s'agit d'argile sableuse riche en fer [3], matériau très minoritairement représenté parmi les vestiges de la grotte [17]. L'idée est donc restée que les Châtelperroniens de la grotte du Renne s'étaient approvisionnés en matières colorantes jaunes dans cette grotte et avaient ensuite produit des rouges plus ou moins soutenus par chauffage sans que la moindre analyse eut été entreprise pour la vérifier.

Mettre en évidence ce procédé technique qu'est la transformation de matériaux jaunes en matériaux rouges par chauffage a été l'objet de recherches menées depuis une quinzaine d'années. Il a été possible de montrer que la déshydratation de la goethite exposée à 250°C conduisait à la formation de pores contenant l'eau [18]. Le moyen privilégié pour observer cette transformation est sans aucun doute la microscopie électronique en transmission couplée à un système d'analyse élémentaire (TEM-EDS). Cette analyse permet d'observer par transparence les monocristaux tout en s'assurant de leur nature cristalline par une diffraction électronique. A ce jour, le chauffage de goethite n'a pu être attesté par ce procédé que sur trois gisements préhistoriques (Troubat – Hautes-Pyrénées, Enlène – Ariège, et les Peyrugues – Lot) mais le contexte archéologique n'était pas suffisamment clair pour que puisse être mise en évidence l'intentionnalité de ces transformations [18, 19].

Nous présentons les résultats obtenus à partir de l'étude de trois sites préhistoriques. Pour le premier, la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure, le chauffage était supposé suite aux observations faites lors de la découverte des vestiges. Le second, Combe Saunière, illustre un cas de chauffage accidentel, et enfin le dernier, Les Maîtres, incarne un exemple paradigmatique de chauffage intentionnel et contrôlé.

Méthode

Plusieurs stigmates bien identifiés caractérisent une hématite résultant du chauffage d'une goethite. En diffraction des rayons X, toutes les hématites obtenues par chauffage de goethite présentent un élargissement anisotrope des pics correspondant aux plans cristallins (102, 110, 204, 113, 214, 116, 300). Cependant ces déformations ont également été observées pour nombre d'hématites naturelles, en particulier celles qui ont subi des altérations météoritiques [20]. De plus, cet élargissement des pics ne peut s'observer que jusqu'à une température de chauffage de 650°C. Au-delà, les raies du diffractogramme sont plus fines et comparables à celles d'une hématite classique [18]. De même, il apparaît que les irrégularités dans l'arrangement cristallin de l'hématite obtenue par chauffage d'une goethite peuvent être mises en évidence par spectroscopie Raman. Cependant, les mêmes irrégularités que certaines hématites d'origine naturelle ont été observées [20].

La deuxième caractéristique, qui s'observe systématiquement lors de la transformation de la goethite en hématite par chauffage, concerne la nanoporosité liée à la déshydratation. Le chauffage de la goethite s'accompagne de l'apparition de nanopores caractéristiques dans les cristaux, pendant la phase d'évacuation de l'eau. L'observation en microscopie électronique en transmission, pour un grandissement compris entre 100 000 et 200 000, met en évidence ces pores dans des cristaux qui conservent, à basse température, la morphologie aciculaire des cristaux de goethite précurseurs. En cours de chauffage, une transformation topotactique, c'est-à-dire un déplacement minimal d'atomes, modifie la structure cristallographique sans changer la forme externe du cristal. La présence de ces pores dans des cristaux de morphologie aciculaire, mémoire de la morphologie des cristaux de goethite et dont la μ -diffraction électronique révèle qu'il s'agit d'hématite, indique indubitablement que cette hématite est le produit du chauffage d'une goethite [21, 22, 23]. Cette analyse, puisqu'elle donne accès à une image figée des cristaux de goethite en cours de transformation par chauffage, permet d'estimer la température à laquelle la goethite a été exposée par comparaison avec la morphologie et la taille des pores formés dans des cristaux de goethite chauffée expérimentalement (Tableau 1). Pour atteindre le même degré de transformation, les cristallites bien dispersés soumis à une température uniforme doivent être exposés au moins deux heures à la chaleur [18].

Température	Teinte	Minéral	Morphologie des pores	Largeur des pores	Autre
230°C	Jaune-brun	Goethite	Longitudinale	5 nm <	Pores orienté selon le grand axe
230-300°C	Rouge	Hématite	Sphérique	5-10 nm	Pores juxtaposés le long du grand axe
400-650°C	Rouge	Hématite	Sphérique	> 15 nm	Eau éliminée en surface du cristal
>650°C	Violacé	Hématite	1 sphérique		Recristallisation

Tableau 1 : Évolution des stigmates de chauffage d'une goethite avec la température. A 230°C la déshydratation débute. Entre 230-300°C, il s'agit d'hématite poreuse. Les pores sont sphériques et de petite taille. Entre 400-650°C, les pores se font rares, croissent et migrent vers la surface du cristal. Entre 650-800°C débute la recristallisation. A partir de 800°C, les cristaux d'hématite croissent dans les trois directions, ils sont moins transparents aux électrons et leur taille dépasse 50 nm [18].

Enfin, le dernier paramètre concerne l'influence des matières organiques sur la nouvelle phase minérale formée. En présence d'une grande quantité de matière organique le chauffage de la goethite produit une phase majoritaire d'hématite et une phase minoritaire de maghémite [18, 20, 24, 25]. Il apparaît que les matières organiques ont tendance à accélérer le processus de déshydratation de la goethite et de recristallisation. Les expériences sur un mélange de goethite et de matière grasse chauffé à 350°C conduisent à la formation de cristaux d'hématite sans morphologie particulière. Par ailleurs, l'élargissement anisotrope des raies de l'hématite n'est plus attesté en DRX, alors que c'est le cas lorsque la goethite est chauffée sans matière organique à la même température [18].

Nous avons entrepris l'analyse de grandes séries de matières colorantes préhistoriques, ce qui a nécessité des analyses préalables par DRX pour mettre en évidence les possibles minéraux rouges chauffés. Pour obtenir un spectre caractéristique des oxydes de fer, nous avons travaillé avec des valeurs de 2θ comprises entre 20° et 80° avec un pas d'acquisition de 1pas/s durant deux heures. L'appareil utilisé pour les mesures (Siemens D5000) est équipé d'un tube de cobalt sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.

Il n'est pas envisageable de faire de la TEM sur de nombreux échantillons du fait du temps d'analyse, estimé à deux échantillons par jour pour l'acquisition dans les meilleures conditions. En échantillonnant à partir d'une analyse raisonnée de la répartition spatiale des vestiges sur le gisement archéologique, il devient possible de sélectionner les matières rouges qui pourraient être révélatrices d'un chauffage de goethite. En croisant les données de référence issues de la littérature avec les informations archéologiques, nous avons systématiquement cherché à tester la possibilité que le chauffage ait été accidentel ou volontaire.

La poudre du prélèvement réservée à la microscopie électronique en transmission est finement broyée dans un mortier en agate puis mise en solution dans une goutte d'éthanol, dispersée par ultrason. Cette goutte est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Après évaporation, les différents cristaux reposent sur la membrane soit de façon bien individualisée soit en amas. L'étude porte sur les cristaux individuels. L'échantillon, observé par transmission, est éclairé par un faisceau d'électrons de 200 kV qui traverse l'échantillon. Le microscope électronique en transmission est équipé d'un spectromètre d'analyse par rayons X (EDX Isis Oxford Instruments), pour identifier la composition élémentaire des cristaux observés. Les analyses ont été réalisées sur un TEM Jeol 2000 FX avec un filament de tungstène du CNRS à Thiais, puis à l'Ecole Supérieure de Chimie (Paris). La TEM permet d'observer la structure de l'oxyde, monocristal par monocristal. Par indexation d'un diagramme de diffraction orienté, l'identification de la structure peut être déterminée et complétée par la composition élémentaire du cristal d'oxyde observé. Son identité cristallographique est alors définie sans ambiguïté.

Pas de chauffage : la grotte du Renne (Châtelperronien, 34 000 B.P.)

Lors des fouilles de la grotte du Renne par André Leroi-Gourhan et son équipe, de 1949 à 1963, de grandes quantités de matières colorantes ont été découvertes. Elles présentaient alors des teintes diversifiées, allant du jaune aux orangés, au rouge sang puis aux violacés, ce qui fut à l'origine de l'hypothèse du chauffage contrôlé des matières colorantes jaunes pour obtenir des matières colorantes rouges : « *Les horizons châtelperroniens ont livré plusieurs petits foyers, dans lesquels ont été retrouvés des blocs d'ocre à différents états de calcination, montrant que, dès le Châtelperronien, les Paléolithiques savaient faire varier la coloration des ocres* » ([26], p. 188). Les cahiers de fouille font mention d'un bloc d'hématite portant des traces de calcination en plusieurs endroits, d'un « *échantillon d'ocre jaune à la cuisson oxydante [...donnant] une couleur qui ressemble exactement à celle des galets rougis ici. On a l'impression que sous la paroi ils avaient laissé leur matériel brut qui aurait pu être cuit dans le foyer* » [27]. Des silex calcinés sont également associés à de l'« *ocre violacée* », une pierre noircie présente autour d'elle de l'« *ocre jaune et violette* » et des pierres noircies et éclatées dans le feu sont mêlées à de la poudre violette (*op. cit.*). Comme on le constate, ces impressions lors de la fouilles convergent vers la possibilité d'un traitement thermique des matières colorantes.

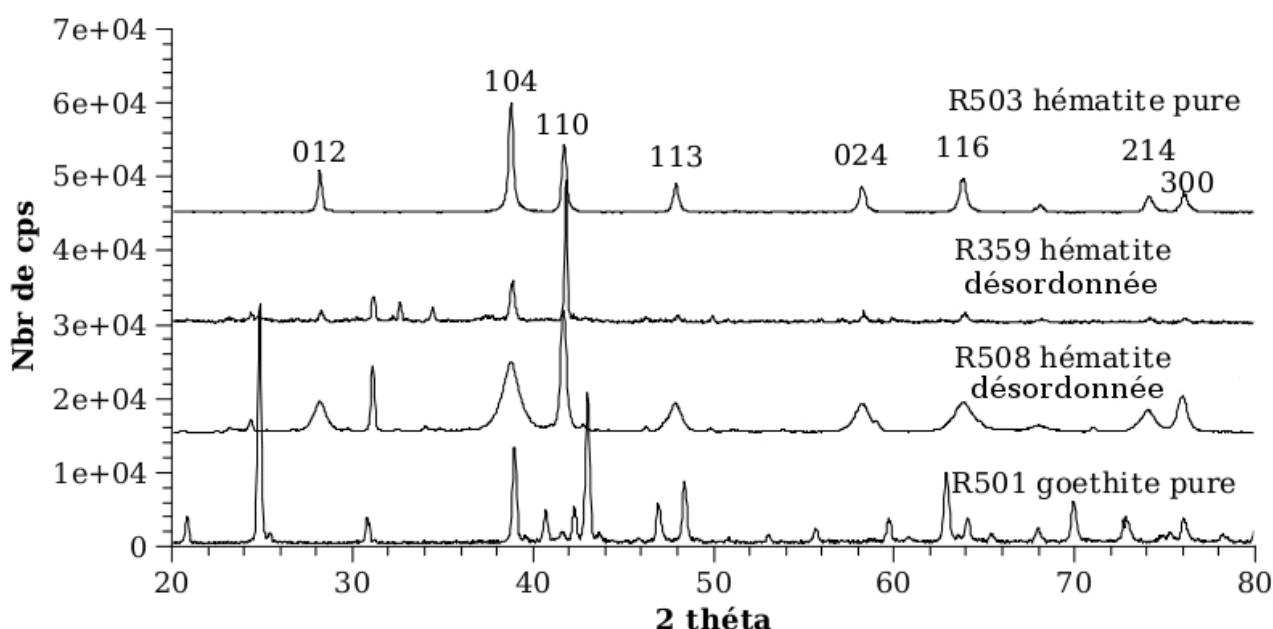


Figure 1 : Diffractogrammes comparatifs de la poudre prélevée sur quatre objets de la grotte du Renne : R501, une goethite pure, R508 et R359 sont composés d'hématite aux pics élargis et R503 est une hématite pure.

Nous avons donc entrepris l'analyse par DRX des soixante-douze prélèvements de poudre réalisés dans tous les blocs et fragments non facettés et non striés, orangés et rouges, qui ont été mis au jour dans et autour des structures ou des zones de combustion afin de déceler d'éventuels stigmates de chauffage.

Tous, sauf deux R508 et R359, présentent des diffractogrammes d'hématite ordonnée (Figure 1). Pour R508 et R359, nous avons recherché les stigmates de chauffage en TEM qui révèle la présence d'hématite polycristalline mal cristallisée. Les cristallites, en forme d'aiguilles de 20 nm de long et de 1 nm de large expliquent les déformations des diffractogrammes (Figure 2).

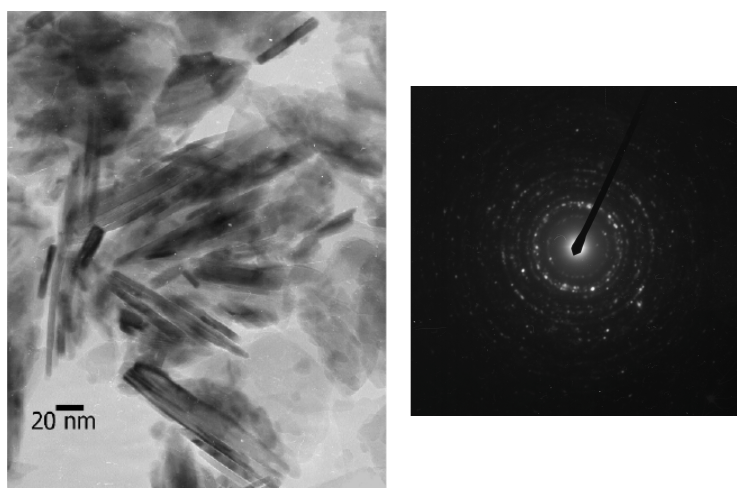


Figure 2 : Échantillon R508. Micrographie TEM d'une hématite fibreuse. Diffraction électronique polycristalline d'hématite. Les deux premiers anneaux à 0,498 nm (020) et à 0,418 nm (110) caractéristiques de la goethite dont la structure est orthorhombique sont absents. Le premier anneau de l'hématite, de structure hexagonale, est situé à 0,366 nm (012).

La rareté des matières colorantes jaunes pourrait fournir un indice allant dans le sens d'une transformation systématique en matières colorantes rouges par chauffage. Mais, si ce traitement était systématique, car il faut qu'il ait été systématique pour justifier la rareté des jaunes sur le site, alors, de nombreuses matières colorantes rouges auraient gardé des stigmates de ce chauffage. Ce qui n'est pas le cas. L'absence totale d'indice de chauffage démontre qu'aucune matière colorante rouge de la grotte du Renne n'a pu résulter du chauffage volontaire de matières colorantes jaunes initialement. Les rouges de la grotte du Renne ont été exploités à l'état brut, sans tentative de transformation de la couleur ou des propriétés mécano-chimiques des matières premières. Les matières colorantes de la grotte du Renne, si elles présentent des gradients de teintes allant du jaune au rouge, n'en sont pas moins le résultats de récoltes de différents matériaux auprès des sources géologiques environnantes [28].

Chauffage accidentel : Combe Saunière (Solutréen, 18 000-17 000 B.P.)

Dans l'ensemble du corpus de Combe Saunière 1, nous avons mis en évidence deux blocs chauffés. L'analyse de leur poudre par diffraction des rayons X a montré la coexistence d'une phase d'hématite et d'une phase de maghémite bien marquée. La présence de maghémite associée à une hématite désordonnée traduit un chauffage réalisé au milieu d'une masse de matière organique (Figure 3a). On peut donc supposer que les deux blocs ont subi un chauffage dans un foyer en contact avec le combustible. Du reste, les deux blocs ne sont rouges qu'en superficie et ont conservé leur teinte jaune à l'intérieur.

Les analyses par microscopie électronique en transmission confirment la présence, d'une part, d'une phase de goethite, et d'autre part, d'une phase d'hématite synthétisée par chauffage sur la partie externe du bloc. En effet, les cristaux d'hématite révèlent des pores de déshydratation longitudinaux de 1,5 nm de largeur environ. Les cristaux d'hématite néoformés n'ont pas conservé la forme des cristaux de goethite précurseurs et peuvent atteindre 200 nm de long (Figure 3b et c). Ces deux blocs de matières colorantes témoignent donc du passage d'une goethite à une hématite par chauffage. Ils ont été exposés à une température modérée, inférieure à 350° C car la diffraction des rayons X a révélé un diffractogramme dont les pics de l'hématite sont élargis. Mais le processus de déshydratation n'est pas arrivé à son terme. Ces résultats caractérisent l'absence de contrôle de la température et du temps de chauffage, puisque le bloc de goethite n'est que superficiellement transformé en hématite. De plus la présence de maghémite traduit le peu de soin apporté à cette opération puisque les matières organiques noircissent la surface des blocs mis au feu [18, 29]. Cet aspect négligé traduit certainement un chauffage accidentel. Le traitement thermique n'a manifestement pas été volontaire. D'après les informations recueillies par les analyses en diffraction des

rayons X et par microscopie électronique en transmission, il est envisageable que les deux blocs de Combe Saunière 1 aient été abandonnés dans un foyer en cours d'extinction.

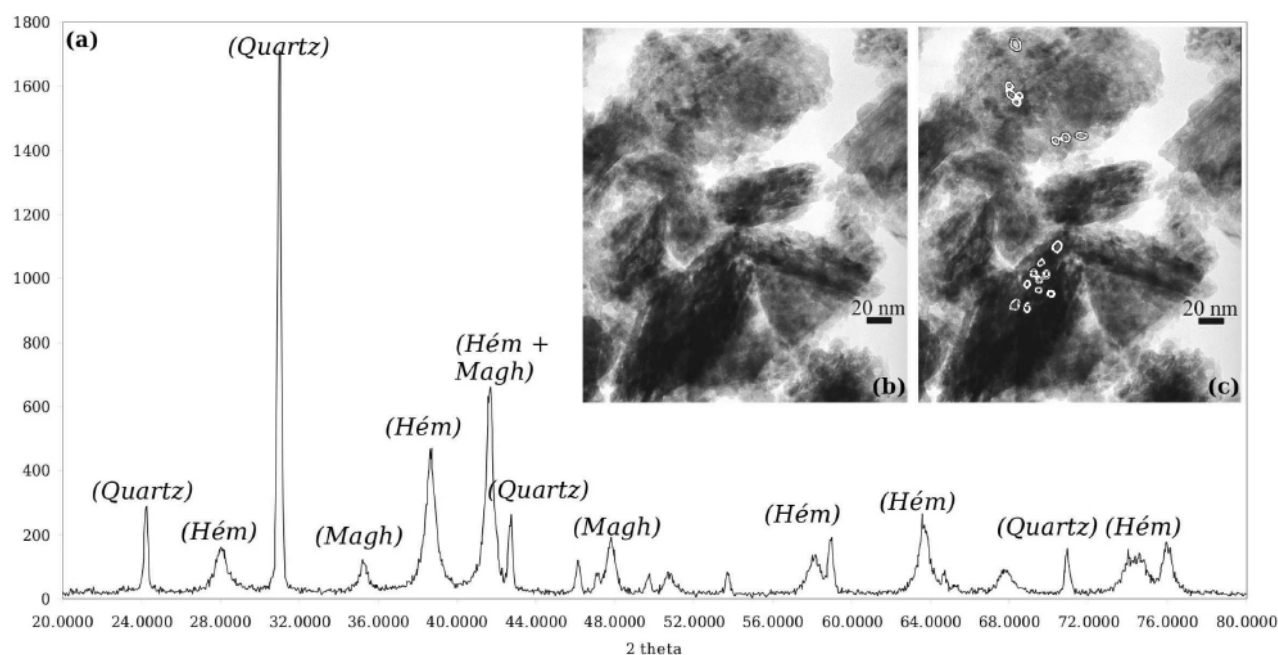


Figure 3 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la partie externe du bloc CS10 révélant un mélange de quartz (Quartz), d'hématite présentant des pics élargis (Hém) et une phase minoritaire de maghémite (Magh). (b) Micrographie TEM de cristaux poreux d'hématite. (c) Les pores de déshydratation longitudinaux mis en évidence en blanc mesurent 1,5 nm de largeur pour une longueur variable.

Un chauffage contrôlé dans le Solutréen pour produire de l'hématite : Les Maîtres (17 000 B.P.)

Plus de 1 000 fragments et blocs de matières colorantes, pour l'essentiel rouges, ont été mis au jour sur ce site où la principale activité semble avoir été le traitement du silex pressignien au sein d'un atelier orienté vers la production d'armatures. La répartition spatiale des matières colorantes révèle une aire de 20 m² environ sur laquelle des accumulations importantes de blocs et fragments présentant les mêmes caractéristiques pétrographiques ont été mises au jour. C'est l'accumulation la plus conséquente, réunissant environ 500 fragments rouges, qui a attiré notre attention. L'analyse par XRD de la partie interne et externe des 10 plus gros fragments (dont la taille est supérieure à 5 cm) révèle systématiquement la même composition : une phase majoritaire d'hématite désordonnée et une phase minoritaire de quartz (Figure 4).

Les analyses par microscopie électronique en transmission ont fait apparaître, dans des monocristaux d'environ 150 nm qui ont conservé la forme des cristaux aciculaires précurseurs de goéthite (Figure 5), des pores de déshydratation dont la taille est inférieure à 5 nm (Figure 6). Il ne reste plus la moindre trace de goéthite ce qui indique que la transformation est complète à l'extérieur comme à l'intérieur de chaque fragment de matière colorante, dont la taille dépasse 5 cm. Comme la transformation de la goéthite en hématite par chauffage dépend du couple température-temps (T,t), on peut en déduire que la température a été suffisamment élevée, pendant suffisamment longtemps pour que la transformation soit complète et homogène au cœur même des plus gros objets. Le temps de chauffage a donc été d'au moins deux heures pour favoriser une transformation aussi uniformément aboutie pour tous les cristallites. En comparant ces stigmates de chauffages avec les stigmates de chauffage enregistrés pour des goéthites d'origine géologique chauffées expérimentalement [18, 30], la température de chauffage peut être estimée à environ 350°C.

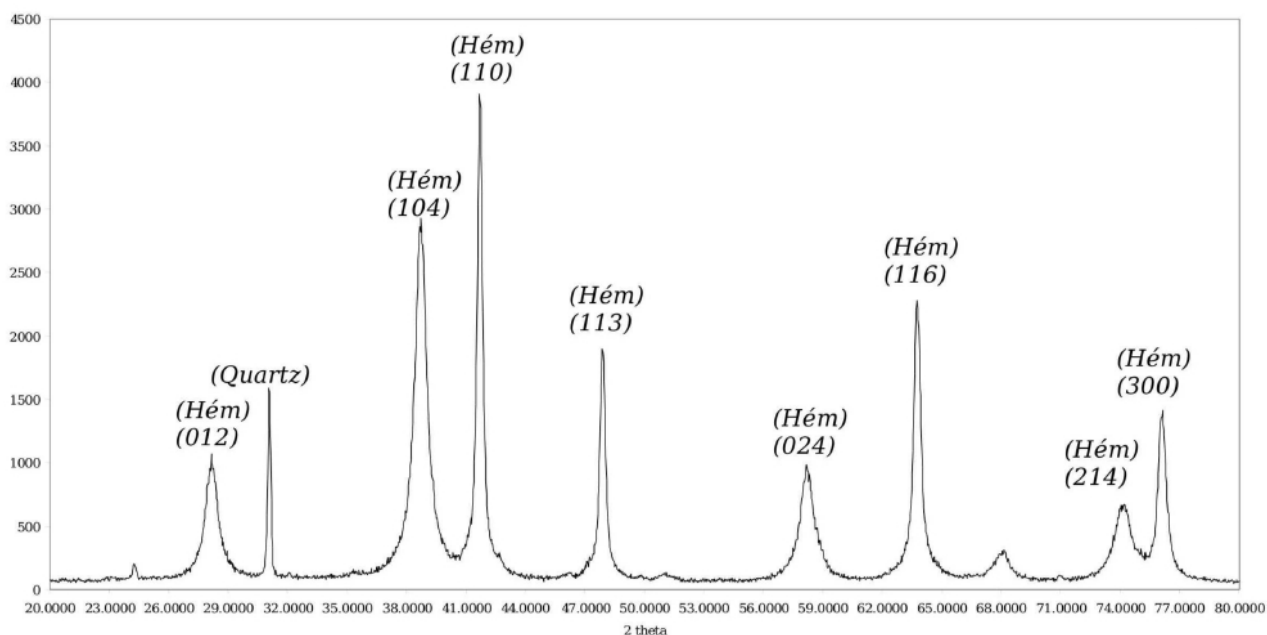


Figure 4 : Diagramme de DRX mettant en évidence un mélange d'hématite aux pics non uniformément élargis (Hém) avec une phase minoritaire de quartz (Quartz).

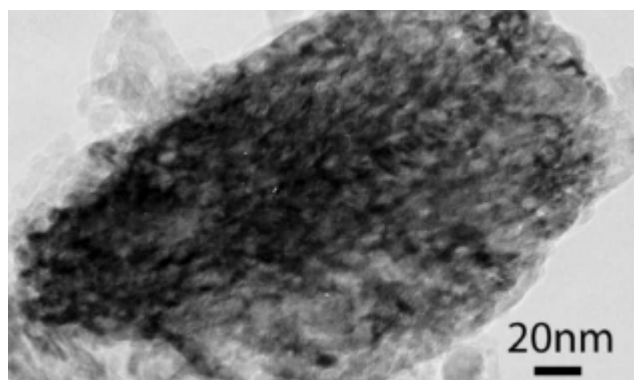


Figure 5 : Micrographie TEM d'un cristal aciculaire d'hématite poreuse d'environ 150 nm.

Par ailleurs, l'absence de maghémite sur la partie externe des blocs traduit un chauffage soigné de roches initialement jaunes pour éviter tout contact avec les combustibles. Une protection aurait permis d'isoler les matières colorantes des produits de combustion au cours du chauffage. Pour faciliter la retouche par pression des pièces de silex bifaciales connues sous le nom de feuilles de laurier, nous savons que les Solutréens des Maîtreaux ont pratiqué le chauffage du silex à environ 350°C dans des fours formés de poches de sable situées sous le foyer, ce qui permettait d'homogénéiser la chaleur et de favoriser une montée et une descente en température progressives [31, 32]. Le même procédé à manifestation été requis pour chauffer la goethite.

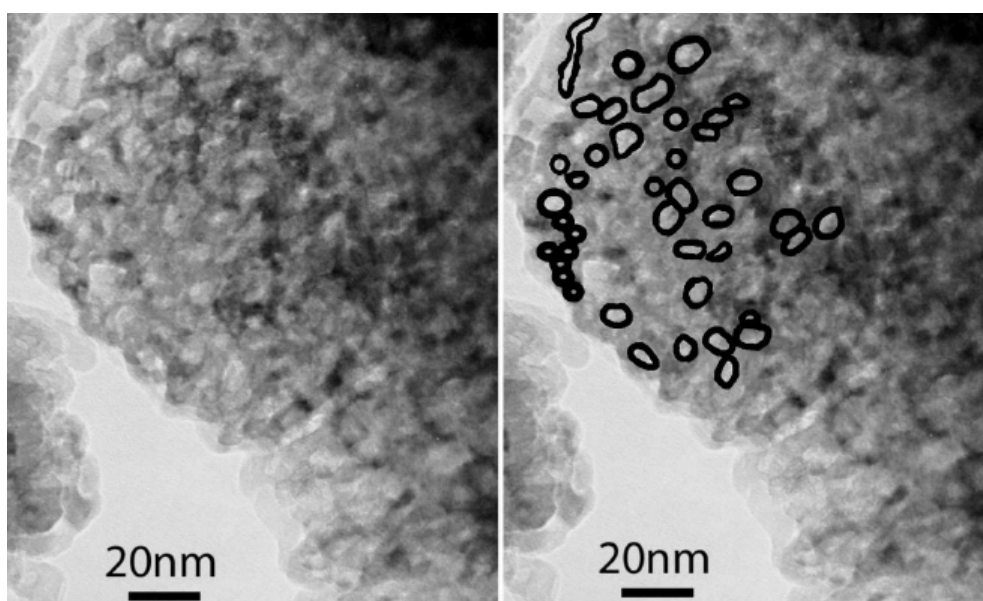


Figure 6 : Micrographie TEM de cristaux poreux d'hématite. Les pores sont approximativement sphériques et mesurent entre 1 et 5 nm de diamètre. La densité des pores de déshydratation rend leur distinction difficile.

Tous les résultats convergent vers la conclusion qui peut être faite que la transformation de la goethite en hématite résultait d'une action délibérée, correspondant à un processus de chauffage incluant un contrôle de la température (avoisinant 350°C) et du temps d'exposition à la chaleur d'au moins deux heures nécessaire pour une transformation complète de la goethite en hématite. On peut donc conclure que le site d'atelier de taille du silex Les Maîtreaux a également accueilli un atelier de préparation de poudre rouge qui s'étend sur environ 20 m². Cette aire compte un amas de matières colorantes rouges obtenues grâce à la mise en place de procédés soignés de chauffage de matière colorante jaune, impliquant un contrôle minutieux de la température et du temps d'exposition à la chaleur. La pratique du chauffage intentionnel des matières colorantes confirme une bonne connaissance du feu et des foyers, mais atteste aussi une connaissance approfondie des propriétés des matières colorantes par les Solutréens. Il s'agit, à ce jour, du premier témoignage archéologique suffisamment clair pour valider la thèse d'un chauffage contrôlé des matières colorantes visant à la production d'hématite et/ou d'un pigment rouge.

Conclusions

La caractérisation des oxydes de fer à l'origine de la couleur rouge des matières colorantes utilisées durant la préhistoire se fait traditionnellement par diffraction des rayons X ou par spectroscopie Raman. L'intérêt de ces méthodes réside dans le fait que l'on peut analyser de nombreux échantillons sans préparation et détecter d'éventuels désordres structuraux liés soit à une mauvaise cristallisation, soit à des altérations, soit à la déshydratation par chauffage de la goethite qui se transforme alors en hématite. Cependant, ces méthodes ne permettent pas d'établir qu'il y a bel et bien eu chauffage, sauf dans le cas d'un chauffage de goethite en contact avec des matières organiques, car se forme alors une phase de maghémite. Les recherches plus poussées des cristaux d'hématite par microscopie électronique en transmission fournissent des informations capitales : la présence de pores de déshydratation dans les cristaux aciculaires caractéristiques de la morphologie des cristaux de goethite précurseurs est sans appel, cela traduit le chauffage de matière colorante jaune à l'origine. L'analyse de la morphologie et de la taille des pores de déshydratation fournit de plus des indications sur la température et la durée du traitement. C'est pourquoi il est si important et indispensable de recourir à une analyse qui nous donne une image figée du chauffage ancien renseignant les procédés mis en place lors du chauffage, tel qu'un four de sable dans le cas du site Les Maîtreaux, mais aussi la température et le temps d'exposition à la chaleur.

Références bibliographiques :

- [1] Onoratini, G., Périnet, G., 1985. *C. R. Ac. Sc. Série 2*, 301, 119-124.
 - [2] Pomiès, M.-P., Menu, M., *et al.*, 1998. *Actes du Congrès Art et Chimie : La Couleur*.
 - [3] Baffier, D., Girard, M., *et al.*, 1999. *L'Anthropologie*, 103(1), 1-21.
 - [4] Smith, D. C., Bouchard, M., *et al.*, 1999. *J. Raman Spect.*, 30, 347-354.
 - [5] Smith, D. C. et Bouchard, M., 2001. *In : La Grotte ornée de Pergouset*, vol. 11. Doc. Archéol Fr.
 - [6] Hameau, P., Menu, M., *et al.*, 1995. *Bull. Société préhist. fr.*, 92(3), 353-362.
 - [7] Hameau, P., Cruz, V., *et al.*, 2001. *L'Anthropologie*, 105, 611-626.
 - [8] Vignaud, C., Salomon, H., *et al.*, 2006. *L'Anthropologie*, 110, 482-499.
 - [9] Lorblanchet 1999, *La naissance de l'Art. Genèse de l'art préhistorique*. Paris : Éditions Errance.
 - [10] Wreschner. E. E., 1980. *Current Anthropology*, 21, 631-634.
 - [11] Iakovleva, L. 2003. *Les dossiers de l'Archéologie*, 291, 8-17.
 - [12] Iakovleva, L. et Djindjian, F., 2005. *Quaternary International*, 126-128, 195-207.
 - [13] Henri-Martin, 1930. *Bull. Mém Soc. Archéo. Hist. de la Charente*, 20(8ème série).
 - [14] Groenen, M., 1991. *Soc. Royale d'Anthro. Préhist. de Belgique*, 102, 9-28.
 - [15] Capitan, L., Breuil, H., *et al.*, 1908. *Rev. Ecole Anthro. Paris*, 18, 198-218.
 - [16] Leroi-Gourhan 1961. *Gallia Préhistoire*, 4, 3-16.
 - [17] Salomon. H., 2009. Thèse de doctorat, Préhistoire, Université Bordeaux1.
 - [18] Pomiès, M.-P., Barbaza, M., *et al.*, 1999. *L'Anthropologie*, 103(4), 503-518.
 - [19] Pomiès, M.-P., 1997. Thèse de doctorat, Université Paris-6, Pierre et Marie Curie.
 - [20] de Faria, D. L. A. et Lopes, F. N., 2007, *Vibrational spectroscopy*, 45(2), 117-121
 - [21] Walter, D., Buxbaum, G., *et al.*, 2001. *J. Thermal analysis and calorimetry*, 63(3), 733-748.
 - [22] Fan, H. L., Song, B. Z., *et al.*, 2008. *Material Chemistry and Physics*, 98(1), 148-153
 - [23] Prasad, P. S., Prasad, K. S., *et al.*, 2006. *J. Asian Earth Sc.*, 27(4), 503-511.
 - [24] Grogan, K. L., Gilkes, R. J., *et al.*, 2003. *Clays Clay Min.*, 51(4), 390-396.
 - [25] Nørnberg, P., Schwertmann, U., *et al.*, 2004. *Clay Min.*, 39, 85-98.
 - [26] Leroi-Gourhan, A., 1983. *Les fouilles d'Arcy-sur-Cure. In : Le fil du temps*. Paris : Fayard, 179-196.
 - [27] Leroi-Gourhan, A., (ed) 1949-1963. *Cahiers de fouille de la grotte du Renne (Arcy-sur-Cure, Yonne)*.
 - [28] Salomon, H., Vignaud, C., *et al.*, 2008. *Technè*, HS, 17-23.
 - [29] Audouin, F. et Plisson, H., 1982. *Cahiers Centre Recherches Préhist.*, 8, 33-80.
 - [30] Pomiès, M.-P., Morin, G., *et al.*, 1998. *Eu. J. Solid State Inorg. Chem.*, 35, 9-25.
 - [31] Bordes. F., 1969. *Quatar*, 18, p. 25-55.
 - [32] Walter, B. et Aubry, T., 2001. *Bull. des Amis du Grand Pressigny*, 52, p. 23-29.
-