

## APPORT DES ANALYSES ÉLÉMENTAIRES ET STRUCTURALES À L'INTERPRÉTATION DES DISPOSITIFS PARIÉTAUX DE LA GROTTÉ D'EL CASTILLO (CANTABRIE)

### CONTRIBUTION OF ELEMENTAL AND STRUCTURAL ANALYSIS TO THE INTERPRETATION OF PAINTED AND DRAWN COMPOSITIONS OF EL CASTILLO CAVE (CANTABRIA, SPAIN)

Marc GROENEN, Marie-Christine GROENEN, Gilles WALLAERT, Marie-Paule DELPLANCKE, Jean DILLE, Freddy DAMBLON & Tiriana SEGATO

#### Résumé

*Le nombre d'entités graphiques pariétales peintes et dessinées de la grotte d'El Castillo s'élève actuellement à 2.404. Aucune analyse des constituants des pigments n'a été faite à ce jour. Or, de telles analyses peuvent s'avérer utiles pour rapprocher les différents dispositifs pariétaux des motifs peints et dessinés. Nous avons effectué 72 prélèvements de matières colorantes sur les motifs pariétaux, ainsi que 6 prélèvements dans les gîtes cantabriques. Nous les avons caractérisés par diverses méthodes. La morphologie et la composition élémentaire des échantillons ont été déterminées par microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à l'analyse par spectroscopie d'énergie des rayons X (EDX). Pour les échantillons contenant des pigments minéraux, une caractérisation plus locale a été effectuée par microscopie électronique en transmission (TEM) couplée à la diffraction d'électrons et à l'EDX. Enfin, les micro- et macro-diffractions de rayons X ont permis de recouper les résultats obtenus par les méthodes précédentes.*

#### Abstract

*At the present day, our census of the painted and drawn graphic entities of El Castillo cave reaches 2.404. Up to now, no analysis of the pigments has been carried out. Such analysis may prove useful to bring closer the various rock art compositions of painted and drawn motifs. 72 samples of colouring materials were taken from the drawings and paintings as well as 6 samples from deposits of Cantabria. They were characterized by various methods. The morphology and elemental composition of the samples were determined by scanning electron microscopy (SEM) coupled with EDX analysis. For the samples containing mineral compounds, a local characterization by transmission electron microscopy (TEM) coupled with EDX and electron diffraction was carried out. Finally, the previous results were confronted to those obtained by micro and macro X ray diffraction.*

**Mots-clés :** *El Castillo, Paléolithique supérieur, art pariétal, SEM-EDX, TEM, diffraction des rayons X*

**Keywords :** *El Castillo, Upper Palaeolithic, cave art, SEM-EDX, TEM, X ray diffraction*

#### 1. INTRODUCTION

La grotte d'El Castillo est située sur le versant NE de la montagne du même nom, dans la commune de Puente Viesgo (Cantabrie, Espagne). Découvert en 1903, l'art pariétal a été étudié et publié successivement en 1906 par H. Alcalde del Río, puis en 1912 par Hermilio Alcalde del Río, Henri Breuil et Lorenzo Sierra dans la collection *Peintures et gravures murales des cavernes paléolithiques*, initiée par le Prince Albert I de Monaco. Si l'on excepte les travaux d'Eduardo Ripoll Perelló, restés largement inédits, aucune étude de synthèse n'avait été refaite après les travaux pionniers des inventeurs. La grotte d'El Castillo a été inscrite sur la liste du Patrimoine Mondial de l'Humanité de l'UNESCO en juillet 2008.

L'étude exhaustive de l'art de la grotte a été reprise dès 2003 par deux d'entre nous (M. & M.-C. Groenen). 2.838 entités graphiques y ont été recensées à ce jour, dont 2.404 sont peintes et dessinées. Aucune analyse de pigment n'avait été réalisée dans cette grotte, pourtant remarquablement riche. C'est pourquoi, dans le cadre de ce travail de synthèse, nous avons souhaité effectuer des prélèvements de matières colorantes, en vue de

déterminer les pigments utilisés, mais aussi afin de mettre en évidence d'éventuels charges ou liants. Ce sont ces résultats que nous présentons dans ce travail.

Le réseau comprend une série de salles et de couloirs de dimensions et de volume très variables, assez aisément accessibles. Son développement actuel est de 759 m [fig. 1]. La grotte s'ouvre par un vaste porche (le Vestibule), fouillé par Hugo Obermaier entre 1910 et 1914 (Cabrera Valdés, 1984), puis par Victoria Cabrera Valdés et Federico Bernaldo de Quirós (Cabrera Valdés *et al.*, 2006). Après avoir franchi le Vestibule, le visiteur débouche dans la Salle A, prolongée par une galerie longue et large en cul-de-sac (le Diverticule). Sous l'entrée actuelle, un couloir arqué (l'Entrée gravettienne) articule la Salle A au Panneau des Polychromes. Au fond de la Salle A, une « fenêtre » s'ouvre sur une rampe fortement pentue (le Toboggan), qui mène directement à la Salle B. À droite de la Salle A, un escalier permet de gagner le Plafond des Mains, en passant le long du Panneau des Polychromes et du Bas-Côté. Ces deux espaces occupent la paroi droite d'un couloir au plafond élevé, assez raide, à gauche duquel s'élèvent de nombreux piliers stalagmitiques. L'espace en entonnoir

qui comprend le Plafond des Mains conduit, à droite, vers le Recoin des Tectiformes et, à gauche, vers la Galerie des Mains. Celle-ci se prolonge jusqu'à la Galerie des Disques avec, en milieu de parcours, un passage surbaissé en siphon. À l'entrée du Plafond des Mains, le Carrefour conduit vers la Salle du Chaos.

Depuis la Salle A, un second escalier mène à la Salle B, en traversant l'impressionnant chaos de blocs rocheux tombés du plafond (Salle du Chaos). De la Salle B, un passage agrandi à l'époque moderne passe sous un plancher stalagmitique (le Tunnel) et conduit le visiteur vers la Salle C. Au Paléolithique, l'accès de la Salle B à la Salle C se faisait aussi en suivant un passage étroit qui longe la paroi gauche (la Corniche aux Bisons). Au fond de la Salle B, du côté droit, une petite salle surélevée (la Mezzanine) conduit également vers la Salle C. Cependant, la différence de niveau entre les deux espaces (plusieurs mètres) rend peu probable son utilisation comme voie de passage. La Salle C débouche dans la Salle D, qui comprend un puits aujourd'hui comblé, ainsi qu'un massif calcaire résiduel situé à quelque 8 m de hauteur (le Balcon des Chèvres). De la Salle D, des escaliers mènent à la Galerie des Disques, conduit rectiligne de 75 m de long qui aboutit dans la Salle finale. Cette dernière est bordée, à gauche, par une série de piliers stalagmitiques qu'il faut franchir pour descendre dans le dernier espace de la cavité (le Tréfonds). Celui-ci comporte deux parties formées chacune de plusieurs couloirs et salles.

## 2. ÉTAT DE L'ART

Il est acquis aujourd'hui que les matières colorantes utilisées par les Paléolithiques ne comprennent qu'un nombre limité de pigments, parmi lesquels on peut distinguer les pigments tirés de matières minérales et ceux provenant de matières organiques. À la première catégorie appartiennent presque uniquement l'hématite rouge ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), présente sous différentes formes, la goëthite jaune ( $\alpha\text{FeOOH}$ ) et des pigments à base d'oxyde de manganèse, comme la pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ) ou d'oxydes mixtes, tels que la hollandite ( $\text{Ba Mn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), la romanéchine ( $\text{Ba}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) ou le cryptomélane ( $(\text{K}, \text{Ba}) \text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Dans la seconde catégorie, on trouve le charbon de bois ou d'os pour obtenir la couleur noire. Les oxydes de fer peuvent parfois être naturellement mélangés à des argiles ; ils rentrent alors dans la catégorie des ocres (Menu & Walter, 1996 ; Menu, 2009). Les pigments n'ont d'ailleurs pas toujours été employés à l'état pur. On trouve parfois un pigment composé d'un mélange naturel d'hématite et d'oxyde de manganèse (terre d'ombre), comme cela a été mis en évidence à La Garma (Arias *et al.*, 2011 : 440). Dans certains cas, des pigments différents ont pu être mélangés afin d'obtenir la nuance particulière recherchée. Un prélèvement tiré du bison de droite de la scène des bisons adossés de la Nef de Lascaux présente un mélange de plaquettes d'hématite et de globules de magnétite avec de l'argile potassique et un oxyde de manganèse de type cryptomélane. Dans ce cas, il ne fait aucun doute que le matériau a été

sélectionné et utilisé pour sa teinte brunâtre particulière, plus propice pour rendre un animal moins âgé que le protagoniste noir auquel il s'affronte. Il arrive également que des pigments différents (ocre, hématite, oxydes de manganèse) aient été mélangés afin d'élargir la palette des coloris. L'analyse effectuée sur six blocs de la Cave Taillebourg au Roc-aux-Sorciers (Vienne), par exemple, indique que les peintres ont fait varier les teintes au départ d'un même pigment, en accentuant ou en diminuant l'intensité de la coloration des reliefs. De plus, ils ont dans certains cas mélangé le pigment à de l'argile, en vue de renforcer la cohésion de la matière et d'augmenter l'adhérence de la couleur au support (Auzanne *et al.*, 2002 : 229-233).

L'idée d'une charge ajoutée au pigment pour optimiser l'adhérence, la fluidité et la stabilité de la matière colorante sur le support pariétal a été envisagée par O. Ballet (Ballet *et al.*, 1979 : 174), puis par J. Clottes, M. Menu et P. Walter (1990a). Dans la mesure où le pigment était intentionnellement mêlé à une charge et à un liant, il devenait légitime d'y voir de véritables peintures faites suivant des recettes, celles-ci étant définies comme *l'ensemble des gestes des préhistoriques pour élaborer un matériau nouveau avec des propriétés spécifiques, contrôlées et reproductibles* (Menu & Walter, 1996 : 12). Dans un premier temps, la comparaison des recettes tirées de l'art pariétal avec celles de pièces colorées d'art mobilier avait permis de penser que ces recettes pouvaient avoir une valeur chronologique (Clottes *et al.*, 1990b). Mais la poursuite des analyses n'a pas confirmé ces résultats (Balbin Behrmann & Alcolea, 2009). En revanche, l'analyse de la composition faite au départ de nombreux échantillons d'un même site a permis de distinguer les différents « pots de peinture » utilisés. Appliquée aux mains négatives de la grotte de Gargas (Hautes-Pyrénées), la méthode a imposé le fait que les mains devaient appartenir à de nombreuses personnes s'étant succédé dans la grotte (Clot *et al.*, 1995), ce que confirmaient d'ailleurs les mesures prises *in situ* (Groenen, 2011 : 61).

Les analyses ont donc mis en évidence un étonnant savoir-faire pour la préparation des matières picturales, plus en accord à vrai dire avec la qualité graphique des œuvres, et ce dès les périodes anciennes comme cela a été mis en évidence pour les peintures de la Grande Grotte à Arcy-sur-Cure (Baffier *et al.*, 1999). Les zones analysées sont encore inégales. Le sud-ouest français, où les recherches ont débuté dès la fin des années 1980, est sans aucun doute la région la mieux documentée. Dans cet ensemble, la grotte de Lascaux s'impose avec de beaux résultats obtenus au départ de quelque 100 échantillons prélevés (Aujoulat *et al.*, 2002 ; Chalmin *et al.*, 2004 ; Menu & Vignaud, 2006 ; Vignaud *et al.*, 2006...). De ce point de vue, l'Espagne atlantique a accusé un léger retard. Mais il faut néanmoins compter désormais avec les résultats obtenus à Ekain (Chalmin *et al.*, 2002) et à Arenaza (Gárate, Laval & Menu, 2004) dans le Pays basque espagnol, à Altamira (Cabrera, 1979), à El Pendo (García, 2001) et à la Garma (Arias *et al.*, 2011) en Cantabrie, à La Lloseta et à Tito Bustillo dans les

Asturies (Balbín Behrmann & Alcolea González, 2009). En Cantabrie, plus particulièrement, l'absence d'analyses pour la grotte d'El Castillo était d'autant plus regrettable que les dispositifs pariétaux couvrent les différentes périodes du Paléolithique supérieur. C'est pourquoi, après avoir recensé les motifs de la grotte d'El Castillo, nous avons souhaité faire des prélèvements de pigments afin de préciser la composition des matières colorantes utilisées pour les motifs principaux.

### **3. PROTOCOLE**

Comme c'est le cas pour des travaux de ce type, un protocole strict a été suivi pour la prise d'échantillons. Un examen approfondi des motifs a été effectué, et les prélèvements ont été faits en fonction des problématiques que nous avons posées lors du recensement. Des photographies et macrophotographies ont bien entendu été prises avant et après la prise des échantillons. Si l'on excepte l'échantillon 5 (prélevé par Marie-Christine Groenen) et l'échantillon 6 (prélevé par Tiriana Segato), tous ont été faits par Marc Groenen. Les prélèvements ont été réalisés sous le contrôle de Raul Gutiérrez Rodríguez, chargé de la conservation des grottes du Monte del Castillo, les 03 et 04.01.2013, les 02 et 03.04.2013, le 02.01.2014 et le 23.04.2014. Ils ont été placés dans des portes-échantillons stériles. Leur dimension n'excède pas les 2/10<sup>e</sup> de millimètres. Chacun d'entre eux a été fait main gantée au moyen d'un scalpel stérile à usage unique. Les zones les moins visibles (fissure, bord de la paroi) ont été systématiquement privilégiées, afin d'avoir la cicatrice la plus discrète possible. Toutes sont d'ailleurs invisibles sans un agrandissement photographique important.

Chaque échantillon a été fragmenté au laboratoire en plusieurs grains en vue de pouvoir procéder à des analyses complémentaires. Ils ont fait l'objet d'une analyse au microscope optique et au microscope électronique à balayage Hitachi SU 70 couplé à un spectromètre d'énergie des rayons X (SEM-EDX) Pour ce faire, ils ont été placés sur une laque d'argent et métallisés à l'or. Le microscope électronique à balayage a été utilisé avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV. Le balayage, pixel par pixel, d'un fin faisceau d'électrons de quelques nanomètres de diamètre sur la surface de l'échantillon permet d'observer la morphologie des cristaux à l'échelle du micron. Nous avons utilisé un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Celui-ci ajoute, au contraste topologique de la surface de l'échantillon, un contraste dû à des variations locales de composition chimique. Le spectromètre EDX analyse, en dispersion d'énergie, le rayonnement X de désexcitation émis par les atomes de l'échantillon sous l'action du faisceau d'électrons incidents et permet ainsi d'obtenir une cartographie de la répartition des différents éléments chimiques.

Étant donné la faible quantité de matière prise, il ne nous a pas été possible de multiplier les types d'analyses pour la totalité des échantillons. 10 ont néanmoins fait l'objet

d'une analyse micro-DRX et 6 d'une analyse au microscope électronique en transmission (TEM) (Philips CM 20 – ultra TWIN).

La diffraction des RX est une technique de micro-analyse permettant la détermination de toutes les phases cristallisées. Cette technique est basée sur la comparaison du spectre obtenu par diffraction à un spectre contenu dans une base de données internationale (ICDD). L'appareil utilisé est un micro-diffractomètre D8 Bruker, muni du logiciel d'analyse DiffracPlus. Le prélèvement sur une pointe d'aiguille est placé au centre d'un montage goniométrique. L'anode est en cuivre. Le micro-diffractomètre est muni d'un détecteur GADDS qui présente l'avantage d'intégrer le spectre sur une surface, ce qui augmente la précision et diminue le temps de mesure.

D'autre part, une analyse par microscopie électronique en transmission (TEM) Philips CM 20 ultratwin a été réalisée sur les échantillons sous une tension d'accélération des électrons de 200 kV. Dans le microscope électronique en transmission, les électrons traversent l'échantillon ; un système de lentilles électromagnétiques grossissantes donne une image agrandie de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Il est alors possible d'observer la morphologie et les dimensions des cristaux. En outre, l'analyse par diffraction électronique dans le TEM révèle la structure cristallographique de chaque cristal individuel. On est ainsi capable d'identifier la nature des composants présents dans l'échantillon. Le TEM est également couplé à un spectromètre d'énergie des rayons X. Ce spectromètre permet d'obtenir la composition chimique élémentaire des cristaux individuels.

Avant son analyse par TEM, l'échantillon doit être finement broyé. La poudre obtenue est ensuite mise en solution dans une goutte d'alcool éthylique. Cette goutte est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone. Après séchage, les cristaux individuels ou en amas sont déposés sur le film de carbone. La grille peut alors être introduite dans le microscope électronique afin de pratiquer l'analyse de l'échantillon. Il faut noter que la méthode décrite ci-dessus efface la répartition spatiale des différents constituants. En outre, la matière utilisée dans la préparation ne peut pas être récupérée pour subir d'autres types d'analyse. Enfin, la très faible quantité de matière analysée par TEM n'est pas réellement caractéristique de la globalité de l'échantillon.

### **4. RÉSULTATS DES ANALYSES AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET DE L'ANALYSE EN DIFFRACTION**

Au total, 72 échantillons ont été prélevés dans la grotte. Tous ont donné des résultats sauf les échantillons 5 et 22 (cheval du Panneau des Polychromes et cheval en aplat de la Salle C), stériles. Le cheval rouge du Panneau des Polychromes a pu être refait (échantillon 40). Parmi ceux-ci, 24 prélèvements sont de couleur rouge de teintes

diverses (dont le violet) et 4 sont de couleur jaune. 25 motifs noirs ont également été pris, dont 14 appartiennent à des motifs et 11 à des traces considérées comme charbonneuses (« mouchages de torche »). 4 échantillons ont, en outre, été prélevés dans de petits dépôts de colorant (échantillons 28-31) et 1 sur un bloc de colorant posé sur le sol de la Salle A (échantillon 39), mais dans un contexte remanié. Enfin, 13 « blancs » ont été pris hors du champ peint, et 1 prélèvement a été effectué dans le veau de la Corniche aux bisons (échantillon 20bis) en dehors de la zone dessinée, en vue de vérifier la présence d'un éventuel matériau utilisé pour préparer la paroi (non analysé dans la présente étude). Sur les 13 « blancs » prélevés à proximité immédiate des peintures, 7 ont déjà été analysés (1', 3', 6', 8', 20', 22' et 35'). En dehors du carbonate de calcium (calcite), le diagramme EDX ne montre pas de présence d'argile, de silice ou d'une quelconque matière colorante (fer, manganèse). Les éléments de ce type, largement présents dans les échantillons de peinture, doivent donc être considérés comme des apports anthropiques.

Les indications qui suivent comportent l'endroit où le prélèvement a été effectué et les résultats des analyses qui ont été faites.

Échantillon 1 : prélèvement effectué sur le grand cerf situé sur la paroi du fond de la Salle A, au niveau de la ganache. La couleur est rouge pâle. Outre la calcite, on note la présence d'argile (Si/Al/K), des traces ponctuelles d'oxyde de titane, des grains de silice et de l'oxyde de fer et de manganèse. Le manganèse varie fort par rapport au fer. Fer et manganèse semblent mêlés naturellement (terre d'ombre). On pourrait avoir deux peintures : la première formée d'un mélange Fe/Mn en petits grains microniques et de l'argile, la seconde constituée de feuillettes de Fe microniques de 1 à 3  $\mu$ , sans argile.

Échantillon 2 : prélèvement effectué sur le cheval sautant dans la Niche au cheval rouge de la Salle A, au niveau de l'encolure. La couleur, rouge vif, est bien visible. Outre la calcite, on note la présence d'argile (Si/Al/K et Si/Al/Na), de silice et d'oxyde de fer. Le fer se présente sous la forme de feuillettes submicroniques. La silice en grains de même dimension correspond à une charge ajoutée intentionnellement. Les deux argiles (avec K et Na) présentes aux mêmes endroits que le fer indiquent sans doute l'origine naturelle du mélange.

Échantillon 3 : prélèvement effectué sur le cervidé de la paroi gauche du Diverticule, au niveau de l'attache de la queue. La partie avant est rouge pâle, peu visible. L'arrière-train a été repeint avec une matière rouge plus sombre, et est bien visible. L'échantillon est riche en oxyde fer et en argile (Si/Al/K et Mg). On relève la présence de sphères riches en silicium de 5  $\mu$  de diamètre. Le pigment se présente sous la forme de plaquettes dont la taille est comprise entre 6 et 10  $\mu$ , eux-mêmes composées de feuillettes submicroniques (~ 300 à 400 nm). On note également la présence de quelques particules d'oxyde de titane. On n'observe pas de superposition systématique entre le fer et l'argile, ce qui indique un

mélange intentionnel. Il est possible d'établir un parallèle entre cet échantillon et l'échantillon 29 (dépôt de colorant dans une niche de la Salle A).

Échantillon 4 : prélèvement effectué sur l'aurochs sur la paroi gauche du Diverticule, au niveau de l'extrémité de la patte arrière droite. La couleur est noire. L'animal est relativement bien visible. Outre la calcite, on relève la présence d'argile (Si/Al) et de particules de fibre de bois. Deux micro-fragments de charbon de bois ont été observés en section radiale. Ils peuvent être identifiés comme appartenant au genre *Pinus*, dont l'un, sur la base de ponctuations fenestrées arrondies, pourrait être comparé à *Pinus nigra* [fig. 2]. On y retrouve aussi des billes riches en Si de 4  $\mu$  de diamètre avec un orifice et des particules de silice de 2  $\mu$  [fig. 3]. De plus, les structures charbonneuses apparaissent infestées par des filaments mycéliens articulés [fig. 4]. Il est donc évident que les billes proviennent de conidiospores, reconnaissables par la cicatrice poroïde de contact, qui ont été minéralisées en surface.

Échantillon 5 : prélèvement effectué sur le grand cheval rouge du Panneau des Polychromes. Échantillon stérile. Cf. échantillon 40.

Échantillon 6 : prélèvement effectué sur le bison vertical du Panneau des Polychromes, à l'articulation du front et de la voussure dorsale. À cet endroit, le bison est superposé à une petite tête d'herbivore. Le bison est de couleur rouge-orange, la tête de l'herbivore est rouge vif. Le tout est bien visible. Outre la présence de calcite, on relève de l'argile (Si/Al/K). On remarque également une structure en chapelet. Lorsque le fer est important, l'argile est peu présente. On note, en outre, la présence de manganèse. Il est possible d'établir un parallèle avec les échantillons 30 (dépôt de colorant rouge du Panneau des Polychromes) et 40 (grand cheval rouge du Panneau des Polychromes).

Échantillon 7 : prélèvement effectué sur le grand bison du Plafond des Mains, au niveau de la queue. L'animal a d'abord été peint en jaune, puis une partie du tracé a été réactivée en rouge. L'ensemble est relativement bien visible. Outre la calcite, on note la présence d'argile et de particules d'oxyde de fer microniques. Les zones sans fer sont aussi exemptes d'argile. En agrandissant, on remarque deux morphologies différentes pour les pigments : l'une comporte peu d'argile (sans K) et présente une morphologie en grains, l'autre contient plus d'argile (avec K) et présente une morphologie en plaquettes. Ces deux morphologies pourraient correspondre aux deux peintures, sans qu'il soit possible de déterminer celle qui appartient à la première phase et celle qui relève de la réactivation.

Échantillon 8 : prélèvement effectué sur le quadrangulaire peint et gravé du Plafond des Mains, en haut et à gauche du motif. La couleur est rouge sombre et bien visible. Le fer est présent un peu partout sur le grain même s'il est assez diffus. On retrouve également par endroits de grosses particules de pigments (60  $\mu$ ), constitués de

feuillettes de tailles diverses. On note également la présence d'un peu de silice. Le fer est associé à du manganèse et de l'argile (avec K). Les dimensions des grains sont différentes, ce qui pourrait indiquer que la matière colorante a été broyée (plutôt que raclée).

Échantillon 9 : prélèvement effectué sur le « bison aux deux points rouges » du Plafond des Mains. La couleur de l'animal est jaune et bien visible. Le fer présente un aspect floconneux. On note également la présence d'argile (sans K), toujours associé au fer. Le mélange semble donc naturel. On peut établir un parallèle avec l'échantillon 12 (le cheval jaune du Plafond des Mains).

Échantillon 10 : prélèvement effectué sur un disque du Plafond des Mains. La couleur est violette (lie-de-vin). Le disque est assez peu visible. Le fer se présente sous la forme de deux morphologies distinctes. D'une part, des amas de particules de quelques centaines de nanomètres, elles-mêmes formées de grains. D'autre part, de plaquettes d'une centaine de nanomètres d'épaisseur. L'oxyde de fer formé de grains est sans argile. L'oxyde de fer en plaquette comporte de l'argile (mélange naturel). Les deux pigments se retrouvent à proximité l'un de l'autre, il est donc probable qu'ils aient été mélangés intentionnellement, puisqu'aucune peinture ne couvre le disque. En outre, l'ensemble paraît avoir été mêlé de grains de quartz (silice). Ceux-ci ont des dimensions différentes, et cette charge ne semble donc pas avoir subi de traitement particulier.

Échantillon 11 : prélèvement effectué sur un point du Plafond des Mains. La couleur est rouge-brun et relativement bien visible. Les grains sont fortement calcités. L'un d'eux comprend du fer, de l'argile (Si/Al) et de la silice. Le fer se présente sous la forme d'amas de feuillettes de quelques dizaines de nanomètres. Le fer et l'argile se trouvent aux mêmes endroits, il s'agit donc vraisemblablement d'une ocre naturelle.

Échantillon 12 : prélèvement effectué sur le cheval du couloir gauche de la Galerie des Mains, au niveau de l'encolure. La couleur est jaune et assez peu visible. L'échantillon, fortement calcité, comporte de l'argile (Si/Al) et de l'oxyde de fer. Le fer présente un aspect floconneux, dont la morphologie est proche de celle de l'échantillon 9. L'argile (sans K) est présente partout où l'on trouve du fer. Elle est donc naturellement présente dans le pigment. Il s'agit du même « pot de peinture » que l'échantillon 9.

Échantillon 13 : prélèvement effectué sur la créature composite « cheval-aurochs » du couloir droit de la Galerie des Mains, à l'articulation de l'encolure et du dos. L'animal a d'abord été peint en jaune, puis réactivé en rouge. L'ensemble est assez peu visible. Outre la calcite, l'échantillon comporte de l'argile (Si/Al/K et Mg), de la silice, de l'oxyde de fer et quelques traces d'oxyde de titane. Le fer présente une morphologie en plaquette de 1-2  $\mu$ .

Échantillon 14 : prélèvement effectué sur le

quadrangulaire à l'entrée du Recoin des Tectiformes, dans la partie inférieure droite du signe. La couleur est violette. Le motif est bien visible. On note la présence de silice et d'oxyde de fer, qui se trouvent néanmoins dans des zones distinctes du grain. On observe un peu d'argile, dans la zone riche en fer. Le fer se présente sous la forme de feuillettes d'environ 10  $\mu$ . La silice et le fer ne se superposent pas. Il semble y avoir deux couches : la peinture avec le pigment d'oxyde de fer et une couche de silice (préparation de la paroi ?).

Échantillon 15 : prélèvement effectué sur un quadrangulaire vertical du Recoin des Tectiformes, dans la partie centrale du signe. La couleur est rouge et bien visible. On relève la présence de fer, d'un peu d'argile et de silice en grains, de l'ordre de 20  $\mu$ . Le fer présente une morphologie en plaquettes d'environ 2  $\mu$ . La silice se trouve dans les mêmes zones que le fer. Il s'agit donc d'une peinture composée d'oxyde de fer avec une charge de silice.

Échantillon 16 : prélèvement effectué sur un quadrangulaire vertical du Recoin des Tectiformes, en bas à droite du signe. La couleur est rouge pâle et visible. Le fer se présente en feuillettes de 4  $\mu$ . L'échantillon comporte très peu d'argile. La silice est diffuse et se trouve aux mêmes endroits que le fer. Il s'agit donc d'un mélange naturel. Remarque : les échantillons 15 et 16 appartiennent à des pots de peintures différents (différences au niveau des grains de silice).

Échantillon 17 : prélèvement effectué sur le grand quadrangulaire de la paroi gauche de la Salle B, dans le coin inférieur gauche du signe. Le motif est de couleur rouge et noire. Il est bien visible. On observe deux zones distinctes sur le grain, l'une est composée exclusivement de calcite, l'autre est riche en silicium. Le pigment est riche en fer, présent de manière diffuse. La taille des particules est de l'ordre du micron. Le fer est relativement mal structuré. Il est associé à de l'argile en faible quantité et à de la silice. Il s'agit d'une peinture à l'oxyde de fer. On note, en outre, quelques structures non minérales riches en carbone, qui pourraient correspondre au mastic utilisé pour fixer le câble électrique.

Échantillon 18 : prélèvement effectué sur le bison de droite (mâle) de la Corniche aux Bisons, au niveau de la barbe. La couleur est noire, et l'animal est assez bien visible. On relève de petites particules de charbon de bois, ainsi que du charbon pulvérisé. On note, en outre, la présence d'argile (avec K et Mg). Elles sont présentes dans des zones différentes, et l'argile n'a donc pas été mélangée au charbon de bois. L'analyse anthracologique a révélé que quasi tous les fragments carbonneux sont attribuables au genre *Pinus*, sans qu'il soit possible de préciser davantage car les caractères diagnostiques ne peuvent être observés. Un fragment carbonisé semble provenir de la partie spongiosa d'un ossement [fig. 5].

Échantillon 19 : prélèvement effectué sur le « fantôme » de bison (femelle) à l'intérieur du grand bison mâle de la Corniche aux Bisons, au niveau de la corne. L'animal est

noir et peu visible. On note une particule de carbone (100  $\mu$ ) structurée et du carbone pulvérulent. On relève, en outre, de l'argile (avec K). Il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit d'une peinture (mélange de charbon de bois et d'argile) ou d'un dessin. Ici encore, deux micro-fragments d'ossements ont été repérés [fig. 6]. Deux particules de charbon de bois étaient mal conservées. Toutes ces structures apparaissent fondues, probablement sous l'effet de la chaleur.

Échantillon 20 : prélèvement effectué sur le bison juvénile de la Corniche aux Bisons, au niveau de la première corne. La couleur est noire, et l'animal est visible. On note de petites particules de carbone de quelques microns, ainsi que des particules plus grosses (10  $\mu$ ). Un fragment très petit pourrait être rapporté à *Pinus*. L'échantillon ne comprend pas d'argile. Le pigment n'est pas homogène. Il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit d'une peinture ou d'un dessin.

Échantillon 21 : prélèvement effectué sur le capriné de la Bauge aux Ours, au niveau de la corne antérieure. La couleur est noire. L'animal est bien visible. On note de relativement grandes particules de charbon de bois, ainsi que des particules d'argiles, de silice, de calcite et des traces d'oxyde de fer. Les restes charbonneux sont rapportés au genre *Pinus* [fig. 7]. Il n'est pas possible de déterminer si l'oxyde de fer est naturellement contenu dans l'argile ou s'il résulte d'une contamination.

Échantillon 22 : prélèvement effectué sur le cheval en aplat du Passage Salle C-Salle D, au niveau de la patte avant. La couleur est noire. L'animal est peu visible. L'échantillon est stérile.

Échantillon 23 : prélèvement effectué sur l'humain situé devant le cheval en aplat du Passage Salle C-Salle D. La couleur est noire. Il est peu visible. On note des particules de carbone de 3-4  $\mu$  de charbon de bois structuré. Il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit d'un dessin ou d'une peinture. On relève également la présence ponctuelle d'argile (avec K, Si, Mg et un peu de Fe). Il pourrait s'agir d'une projection d'argile sur la paroi.

Échantillon 24 : prélèvement effectué sur la tête de cheval de la paroi gauche de la Salle C, au niveau du front. La couleur est violette. Il est peu visible. On note des particules de fer de 10  $\mu$ , composées d'amas de particules nanométriques. L'échantillon comporte en outre deux argiles : l'une avec du potassium, l'autre avec du magnésium. Il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit d'un mélange intentionnel. On note, enfin, la présence de manganèse (particules de 5  $\mu$ ) mêlé au fer. L'examen du motif indique une facture en deux temps : d'abord une couche rouge-violet, puis une couche noire. Sans qu'il soit possible de le démontrer, il n'est pas impossible que l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse appartiennent aux deux couches.

Échantillon 25 : prélèvement effectué sur un point situé dans la Diaclose du cheval de la Salle D. La couleur est rouge-brun. Il est bien visible. On relève des particules de

fer de 3  $\mu$ , formées d'amas de grains de 200 nm. On relève également la présence ponctuelle de manganèse. L'argile (avec K) est présente en faible quantité, de même que la silice. Celle-ci pourrait avoir été présente naturellement dans le pigment.

Échantillon 26 : prélèvement effectué sur le disque n° 5 de la Galerie des Disques. La couleur est rouge. Le signe est bien visible. Le pigment est présent sous la forme d'oxyde de fer sous la forme de feuillets de quelques dizaines de nanomètres. On relève du carbone, mais aucunes particules de charbon de bois. L'échantillon comporte également de l'argile (avec K), non mélangé au fer et un peu de silice. L'un des grains comporte, enfin, une particule de sulfure de fer (minéral de type pyrite ?).

Échantillon 27 : prélèvement effectué sur un disque de la Rampe de la Salle haute dans la Salle finale. La couleur est rouge et le signe est peu visible. Le pigment est présent sous la forme d'oxyde de fer en plaquettes submicroniques (200 à 500 nm). On note également la présence d'argile (avec K). Une veine d'argile dans le grain de pigment permet de penser que le mélange fer/argile est naturel.

Échantillon 28 : prélèvement effectué sur le dépôt de colorant dans une fissure de la paroi droite du Diverticule. La couleur est rouge. Outre la calcite, on relève de la silice, de l'argile (Si/Al/K), de l'oxyde de fer, ainsi qu'un peu de manganèse et de titane. Le fer est mêlé à l'argile. L'ensemble se présente sous la forme de feuillets microniques. Il s'agit donc d'une peinture à l'ocre.

Échantillon 29 : prélèvement effectué sur le dépôt de colorant dans une fissure de la paroi de la Niche aux taches de la Salle A. La couleur est rouge. Le fer se présente sous la forme de plaquettes de 1  $\mu$ , composées elles-mêmes de particules plus petites. On relève également deux argiles : l'une avec K et Mg, l'autre avec Na. On note encore la présence d'oxyde de titane. Le fer est associé à un peu de manganèse. Le mélange est naturel. On peut établir un parallèle entre cet échantillon et l'échantillon 3 (cervidé rouge du Diverticule). Le fer est intimement mélangé à l'argile, il s'agit donc d'un mélange intentionnel.

Échantillon 30 : prélèvement effectué sur le dépôt de colorant dans une fissure du Panneau des Polychromes. La couleur est rouge-orange. Outre la calcite, on note la présence de silice, d'argile et d'oxyde de fer. L'argile comporte du potassium et du magnésium. Un parallèle peut être établi entre cet échantillon et les échantillons 6 (bison vertical du Panneau des Polychromes) et 40 (grand cheval du Panneau des Polychromes).

Échantillon 31 : prélèvement effectué sur le dépôt de colorant situé sur un bloc de l'avant-dernière salle du Tréfonds. La couleur est violette. Outre la calcite, on note la présence de silice, d'argile (Si/Al/K) et d'oxyde de fer, ainsi que des traces de manganèse et de titane et de rares particules carbonées. Le fer présente une morphologie en

plaquettes de 1 à 2  $\mu$ . L'analyse TEM révèle des cristaux aciculaires et indique qu'il s'agit d'hématite. L'argile se trouve en quantité importante, si bien qu'on semble se trouver devant une matrice d'argile mêlée de pigment. Le fer et le manganèse sont à des endroits différents. S'agit-il d'un mélange ou de deux peintures ?

Échantillon 32 : prélèvement effectué sur la figure composite « homme-bison » située sur un pilier de la Salle B, au niveau de la voussure dorsale. La couleur est noire et peu visible. Outre la calcite, on note la présence de silice, d'argile (Si/Al/K) et d'oxyde de fer (ponctuelle). Le grain 2 montre très clairement la morphologie du bois. Plusieurs grandes ponctuations aréolées sur section radiale suggèrent un conifère, probablement *Pinus*. De nombreux filaments mycéliens sont visibles sur un échantillon.

Échantillon 33 : prélèvement effectué sur un capriné de la paroi gauche de la Salle B, au niveau du ventre. La couleur est noire. L'animal est bien visible. On relève des particules carbonisées dont la morphologie est celle du bois de *Pinus*.

Échantillon 34 : prélèvement effectué sur une main négative située avant le siphon de la Galerie des Mains, dans l'auréole au niveau gauche. La couleur est rouge et assez bien visible. Outre la calcite, on relève de la silice et de l'oxyde de fer. Le fer se présente en grains de 5  $\mu$ , eux-mêmes formés de particules nanométriques. On ne peut pas établir de comparaison avec l'échantillon 35 (main négative après le siphon).

Échantillon 35 : prélèvement effectué sur une main négative située après le siphon de la Galerie des Mains, sous l'auriculaire. La couleur est rouge-brun. Elle est bien visible. L'échantillon présente de l'argile (avec un peu de K) (assez bien) et de l'oxyde de fer. Celui-ci est présent de manière diffuse, aux mêmes endroits que l'argile. Il n'est pas possible de déterminer si l'ensemble résulte d'un mélange homogène ou s'il correspond à un mélange naturel. Le fer présente une morphologie en feuillets constitués d'éléments nanométriques. On ne peut pas établir de comparaison avec l'échantillon 34 (main négative avant le siphon).

Échantillon 36 : prélèvement effectué sur la tête de cheval de la Mezzanine de la Salle C, au niveau de l'extrémité du nez. La couleur est noire et bien visible. Outre la calcite, on note quelques particules carbonées, ainsi que du manganèse, qui se présente sous la forme de chapelets de petits grains de moins de 100 nm. Le carbone est présent sous la forme de petites particules de charbon de bois et en particules fines (poudre).

Échantillon 37 : prélèvement effectué sur la ligne cervico-dorsale du capriné située sous l'aurochs sur la paroi droite de la Galerie des Disques, dans la partie droite de la ligne. La couleur est rouge. L'animal est bien visible. Outre la calcite, l'échantillon comporte de l'argile (avec peu de K), un peu de silice, ainsi que des grains d'oxyde de fer. On note également la présence d'oxyde de

titane. Le pigment est composé de particules nanométriques et l'argile de particules micrométriques. Pigment et argile se retrouvent aux mêmes endroits. Il s'agit donc d'un mélange naturel.

Échantillon 38 : prélèvement effectué sur la main négative de la Galerie des Disques, à droite dans l'auréole de la main, au niveau de l'index. La couleur est rouge et bien visible. On relève la présence de silice, d'argile (Si/Al/K) et d'oxyde de fer. Le fer présente une structure en feuillets de 2-3  $\mu$ . L'argile se trouve dans d'autres zones que le fer. Il s'agit donc d'un mélange intentionnel.

Échantillon 39 : prélèvement effectué sur le bloc de matière colorante rouge posé au sol dans la Niche aux biches de la Salle A. Le document est hors contexte archéologique. Outre la calcite, on note la présence d'argile (Si/Al/K) et d'oxyde de fer. L'argile et l'oxyde de fer sont nettement séparés. L'oxyde de fer est présent sous forme de plaquettes microniques. L'argile présente un aspect floconneux. Ces « flocons » sont eux-mêmes formés de petites particules de 50 nm. On relève, en outre, des traces de manganèse. Le fer présente une structure en amas de feuillets de 0,5 à 2  $\mu$ .

Échantillon 40 : prélèvement effectué sur le grand cheval du Panneau des Polychromes, au niveau du front. La couleur est rouge-orange. Cette partie est peu visible. Outre la calcite, on relève de la silice, de l'argile (Si/Al/K) et de l'oxyde de fer. Le fer est présent en gros amas de grains. L'argile (avec K) ne recouvre pas le fer. Il s'agit donc d'un mélange intentionnel. On note également la présence ponctuelle de manganèse et d'oxyde de titane. On peut établir une parallèle avec les échantillons 6 (bison vertical du Panneau des Polychromes) et 30 (dépôt de colorant dans une fissure du Panneau des Polychromes).

Échantillon 41 : prélèvement effectué sur le bison « au sabot rouge » du Panneau des Polychromes, au niveau de la cuisse. La couleur est noire et visible. L'examen montre des particules structurées de charbon bois qui peuvent être attribuées au genre *Pinus*.

Échantillon 42 : prélèvement effectué sur un cheval de la Frise noire de la Salle A, au niveau de la bouche. La couleur est noire et peu visible. Outre la calcite, on remarque une structure, qui suggère du charbon de bois.

Échantillon 43 : prélèvement effectué sur un capriné de la Salle C, au niveau de la patte arrière. La couleur est noire et peu visible. On relève la présence de petites particules de charbon de bois (10-30  $\mu$ ), ainsi que du silicium et du magnésium (aux mêmes endroits que la calcite). Mais l'aluminium n'est présent qu'en faible quantité. On note, en outre, un peu de manganèse. On pourrait avoir une peinture formée d'un mélange de petites particules de charbon de bois, de manganèse et d'argile.

Échantillon 44 : prélèvement effectué sur un animal indéterminé de la Galerie des Disques, dans la ligne de ventre du côté gauche. La couleur est noire et bien

visible. On note la présence de particules de charbon de bois de petite taille.

Échantillon 45 : prélèvement effectué sur un point noir de la Galerie des Disques. La couleur noire est visible. L'échantillon comporte des particules de charbon de bois bien structurées de quelques centaines de microns. Elles présentent des caractères de champ de croisement comparables à ceux de l'échantillon 4 et se rapprochent ainsi du type *Pinus nigra* [fig. 8].

Échantillon 46 : prélèvement effectué sur un tracé noir de la Galerie des Disques. La couleur noire est bien visible. On relève des particules carbonées, dont la morphologie correspond à celle du charbon de bois. On note également des traces de fer et de manganèse. Les particules de bois ne dépassent pas une dizaine de microns. On remarque aussi des zones carbonées filamenteuses.

Échantillon 50 : prélèvement effectué sur un point noir du Diverticule. La couleur noire est bien visible. On relève des particules carbonées écrasées de l'ordre d'une dizaine de microns, dont la morphologie correspond à celle du charbon de bois, ainsi que de la silice sous forme de petites sphères. L'un des grains comporte néanmoins une grosse particule de charbon de bois. Dans le premier cas, les restes charbonneux sont attribués au genre *Pinus* ; dans le deuxième, le fragment présente des caractères communs avec le genre *Sorbus*, notamment un rayon bisérié, mais une détermination plus précise devrait être fondée sur plus de détails. Quant aux microsphères siliceuses, elles peuvent être ici encore rapportées à des conidies de champignons parasites du bois.

Échantillon 51 : prélèvement effectué sur un tracé noir du Toboggan. La couleur noire est bien visible. On observe des particules carbonées écrasées de petite taille, dont la morphologie correspond à celle du charbon de bois.

Échantillon 52 : prélèvement effectué sur un tracé noir de la Salle du Chaos. La couleur noire est bien visible. On relève des particules carbonées écrasées de dimension variable (20  $\mu$  à 100  $\mu$ ), dont la morphologie correspond à celle du charbon de bois. L'une d'elles est attribuée à *Pinus*. Elles sont plus petites dans le grain 1 que dans le grain 2 de l'échantillon. Mais on observe également par endroits des particules riches en manganèse. Celles-ci présentent une morphologie en « nid d'abeille ».

Échantillon 53 : prélèvement effectué sur un tracé noir de la Salle B. La couleur noire est bien visible. On trouve du carbone et des particules d'argile sous forme de paillettes. Les particules carbonées présentent une morphologie fibreuse. En fait, les fragments charbonneux, indéterminables, apparaissent infestés par un feutrage mycélien dont certains filaments portent des conidies.

Échantillon 54 : prélèvement effectué sur un tracé noir de la Salle C. La couleur noire est bien visible. On observe des particules carbonées écrasées, dont la morphologie correspond à celle du charbon de bois. Elles sont indéterminables.

Échantillon 55 : prélèvement effectué sur un tracé noir de la Galerie des Disques. La couleur noire est bien visible. On relève de grosses particules carbonées avec des traces d'écrasement ( $\pm$  150  $\mu$  d'épaisseur), dont la morphologie correspond à celle du charbon de bois. Un de ces fragments présente une belle section transversale qui montre deux vaisseaux de xylème avec perforation simple et parenchyme paratrachéal [fig. 9]. Il n'y a pas d'épaississement spiralé et les ponctuations de rayon au contact des vaisseaux sont de type large polygonal [fig. 10] tandis qu'un rayon apparaît nettement hétérogène avec cellules dressées [fig. 11]. Ce reste charbonneux est donc attribué au genre *Salix*.

Échantillon 56 : prélèvement effectué sur un tracé noir de la Galerie des Disques. La couleur noire est bien visible. On observe des particules carbonées avec traces d'écrasement ( $\pm$  100  $\mu$ ), dont la morphologie correspond à celle du charbon de bois. Ces particules sont attribuées au genre *Pinus*. On note, en outre, la présence de petites sphères (des conidies) enrobées de silice, ainsi que des particules de silice, d'oxyde de manganèse et d'argile.

Échantillon 57 : prélèvement effectué sur une trace noire de la Salle finale. La couleur noire est bien visible. On observe des particules carbonées avec traces d'écrasement ( $\pm$  40  $\mu$ ), dont la morphologie correspond à celle du charbon de bois.

Échantillon 58 : prélèvement effectué sur un point noir du Tréfonds. La couleur noire est bien visible. On note la présence de carbone, mais sans particules structurées. Il semble que l'on se trouve devant une matière organique, non déterminée. On note, en outre, la présence d'argile et de fer (mélange naturel).

## 5. RÉSULTATS DES ANALYSES DE LA MICROSCOPIE EN TRANSMISSION

La microscopie électronique en transmission a permis d'obtenir des informations supplémentaires à l'échelle submicronique pour un certain nombre d'échantillons. Il faut cependant rappeler que la microscopie électronique en transmission permet l'observation et l'analyse de particules individuelles mais qu'en raison de la méthode de préparation, celles-ci ne sont pas nécessairement caractéristiques de la globalité de l'échantillon.

Échantillon 2 : on a observé des particules nanométriques riches en manganèse. La taille de ces particules est comprise entre 50 et 200 nanomètres. Leur structure est amorphe. On a observé aussi quelques particules cristallines nanométriques riches en fer. Leur taille est de l'ordre de 100 nm. L'analyse par diffraction électronique montre qu'il pourrait s'agir de goethite mais certainement pas d'hématite.

Échantillon 6 : l'examen a révélé des particules cristallines d'oxyde de fer de taille inférieure à 200 nm, associées à la calcite. Leur structure cristallographique n'a pas pu être identifiée, mais il ne s'agit certainement



pas d'hématite. On a également observé différentes particules nanométriques associées à un même grain de silicate ayant une taille de plusieurs microns. Ces particules sont riches soit en fer, soit en manganèse ou soit en titane. Cette association est illustrée par la **fig. 12**.

Échantillon 8 : on a observé des particules nanométriques riches en fer associée à un cristal de silicate. D'autre part, un grand nombre de particules riches en titane ont été détectées dans un grain de silicate. Leur taille est inférieure à 100 nm. L'analyse par diffraction électronique montre qu'il s'agit vraisemblablement de cristaux nanométriques de rutile.

Échantillon 9 : un amas de cristaux aciculaires d'oxyde de manganèse a été observé [**fig. 13**]. La longueur des aiguilles est de l'ordre du micromètre. L'analyse par diffraction électronique indique une structure cristallographique similaire à celle de la manganosite (MnO). Un ensemble de petits cristaux riches en manganèse et de structure identique a également été observé en association avec un cristal de calcite. Ces cristaux ont une taille inférieure à 20 nm et sont montrés sur la **fig. 14**.

Échantillon 10 : quelques cristaux d'oxydes de fer ont été observés. Leur taille est de l'ordre du micromètre. L'analyse par diffraction électronique montre qu'il ne s'agit ni d'hématite, ni de goethite mais leur structure cristallographique n'a pas pu être identifiée.

Échantillon 31 : des cristaux aciculaires d'oxyde de fer ont été observés en amas. Ils ont une taille d'environ 500 nm et sont montrés sur la **fig. 15**. La diffraction électronique indique qu'il s'agit de cristaux d'hématite. Des petits cristaux riches en fer, d'une taille de l'ordre de 100 nm ont également été retrouvés en association avec des cristaux de silicates, comme illustré par la **fig. 16**. La diffraction électronique n'a pas permis l'identification de leur structure cristallographique.

## 6. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

L'examen visuel des motifs faits au moyen d'un pigment minéral révèle un trait plus ou moins épais, bien homogène. C'est pourquoi on peut admettre que ces motifs ont été faits au moyen d'une peinture plus ou moins liquide. Étant donné la présence de calcite sur les parois, il est souvent difficile de se prononcer sur les techniques employées. Les motifs rouges ou jaunes, qui présentent un tracé continu, ont pu être faits au pinceau, voire au tampon (grand cheval et bison vertical du Panneau des Polychromes). Toutefois, certains motifs comme les quadrangulaires cloisonnés ont d'abord été réalisés par tamponnage au moyen d'une peinture rouge plus ou moins épaisse suivant les cas, avant d'être étendue [**fig. 17**]. Enfin, les mains négatives et les disques ont été faits par la méthode de projection de couleur – vraisemblablement le crachis [**fig. 18**] –, comme le démontrent les gouttelettes « écrasées » de matière colorante. Les matières colorantes rouges de nombreux

motifs ont des teintes qui varient du rouge brique au rouge-brun en passant par la couleur rouge vif et la teinte lie-de-vin. De manière toute générale, ces pigments rouges et jaunes sont constitués d'oxyde de fer. Ils ont plus que vraisemblablement été appliqués sous forme liquide ou pâteuse. Certains motifs de couleur rouge sombre ou rouge violacée comportent, quant à eux, de l'oxyde de fer et, en proportion moindre, de l'oxyde de manganèse (terre d'ombre) (échantillons 1, 6, 8, 24-25, 29, 31 et 40) [**fig. 19 mapping**]. Il est difficile de déterminer si l'association des deux est naturelle ou d'origine anthropique. L'examen en micro-diffraction confirme, pour 4 des échantillons de peinture rouge qui ont fourni des résultats (14, 27, 35 et 30), l'utilisation de l'hématite [**fig. 20 échantillon 14**].

L'analyse SEM-EDX rend également compte d'une grande variabilité dans les peintures constituées à base de pigments minéraux. 20 échantillons sont rouges (du rouge brique au rouge-brun) (1-3, 5, 8, 11, 15-17, 25-30, 34-35, 37-40), 4 sont de couleur violette (10, 14, 24 et 31) et 4 sont de couleur jaune (7, 9, 12 et 13) – dont 2 ont été réactivés en rouge (7, 13) [**fig. 21**]. Le pigment, lui-même, se présente le plus généralement sous la forme d'amas composés de plaquettes d'oxyde de fer (6-10  $\mu$ ), de feuillets microniques (1-3  $\mu$ ) ou sub-microniques (300-500 nm). Enfin, le fer peut également se présenter sous la forme de grains, eux-mêmes composés de particules plus petites (1, 6, 25, 34, 37 et 40). On peut intégrer dans la catégorie des plaquettes les échantillons 3, 14 et 24. La catégorie des feuillets ou plaquettes microniques – largement dominante – est représentée par les échantillons 1, 8, 10, 15, 16, 29, 31, 38 et 39. Quant aux feuillets de taille submicroniques, ils concernent les échantillons 2, 11, 26, 27 et 35.

Dans trois échantillons le fer présente des morphologies différentes. L'échantillon 1, correspondant au cerf rouge de la Salle A, comporte des feuillets de dimension micronique et des grains. Ceux-ci sont, en outre, liés à un oxyde de manganèse et à de l'argile. Il est vraisemblable que l'on se trouve devant un animal qui a été peint à deux reprises (ou avec deux peintures différentes) : l'une formée de terre d'ombre, l'autre d'hématite (sans argile). Le second cas touche l'échantillon 3, le cervidé du Diverticule, dont le fer comporte des plaquettes de 6 à 10  $\mu$  et des feuillets infra-microniques (entre 300 et 400 nm). Contrairement au motif précédent, l'examen visuel montre que ce cervidé a sans aucun doute été partiellement réactivé. On peut donc penser que ces deux morphologies rendent compte des deux peintures. Le troisième cas, enfin, concerne l'échantillon 10. Les deux morphologies mises en évidence sont des grains en amas de quelques centaines de nanomètres et des plaquettes d'une centaine de nanomètres d'épaisseur. La présence des deux pigments ne peut pas s'expliquer par une superposition de peinture. Étant donné que les deux composants sont intimement mêlés, on peut admettre qu'ils ont été mélangés intentionnellement.

Dans les motifs peints en jaune – vraisemblablement au départ de goethite –, deux d'entre eux donnent un

pigment mal structuré d'aspect floconneux (voir **fig. 21, 4**). Ils concernent l'un des bisons (échantillon 9) et une tête de cheval du Plafond des Mains (échantillon 12). C'est l'un des rares cas où il est légitime de considérer que l'on se trouve devant des œuvres faites au départ du même pot de peinture. Les deux autres peintures jaunes (réactivées en rouge) (échantillons 7 et 13) présentent une morphologie du fer en plaquettes de taille micronique. Le bison jaune réactivé en rouge (échantillon 7) présente deux morphologies pour le fer (en grain et en plaquettes), qui pourraient correspondre aux deux peintures utilisées.

Le second paramètre touche la présence éventuelle d'une charge et d'un liant. Il faut, en effet, remarquer que le pigment est le plus souvent associé à un alumino-silicate (argile), et il n'est pas rare de relever la présence de grains de silice dans les échantillons. Toute la question est de déterminer si le mélange de silice (charge) et d'argile (liant) est intentionnel ou non. El Castillo est, en effet, une grotte qui a connu de nombreux travaux d'aménagement. C'est pourquoi on ne peut *a priori* exclure la contamination du support pariétal par des gouttelettes de boue ou de la poussière. De telles projections sont heureusement le plus souvent décelables et, dans bien des cas, cet argument peut être évalué, d'autant que des échantillons « blancs » ont été prélevés à proximité des peintures. Ils nous permettent de vérifier les éléments présents sur la paroi sans colorant. Surtout, des analyses en diffraction faites sur des échantillons provenant de gîtes de matières colorantes cantabriques montrent que, dans certains cas, l'hématite est naturellement associée à de l'argile (ocre) ou à des grains de quartz. Dans le cas d'un mélange naturel d'argile et d'hématite, il n'est pas possible de distinguer les deux éléments. En revanche, lorsque le mélange est intentionnel, le fer et l'argile ne se superposent pas, et les amas sont disposés de manière aléatoire. Le *mapping* au SEM permet donc d'apporter une réponse à cette question. En fait, les peintures faites uniquement au départ d'hématite – sans ou avec très peu d'argile – (échantillons 14-17, 34 et 39) ou d'ocre naturelle (échantillons 2, 9, 11, 12 et 28) sont relativement peu fréquentes à El Castillo. Le cas le plus enregistré est celui du mélange intentionnel de pigments à base de fer et d'argile [**fig. 22**]. Celle-ci est le plus souvent constituée d'un alumino-silicate de potassium (échantillons 6-8, 25, 27, 31, 35, 37, 38 et 40) ou de potassium et d'un peu de magnésium (échantillons 1, 3, 13, 24, 29 et 30). Enfin, il faut noter la présence très occasionnelle d'oxyde de titane (échantillons 1, 3, 29, 31, 37 et 40).

Quant à la silice, elle est fréquente dans les échantillons. Mais il n'est pas toujours facile de déterminer si sa présence résulte d'un mélange intentionnel. Dans la mesure où les grains de silice ont des dimensions variables et qu'ils sont uniformément répartis dans le mélange, il nous semble légitime de considérer que l'association du pigment et des grains de quartz est naturelle. En revanche, lorsque les grains sont distribués de manière inégale, il est possible qu'ils aient été mélangés au pigment. Enfin, lorsque les éléments de silice ont des dimensions similaires, il faut considérer que

ceux-ci ont été broyés et qu'ils ont servi de charge à la peinture. L'exemple le plus net est celui du cheval sautant de la Salle A (échantillon 2) (cf. **fig. 26-28**). On y relève de nombreux grains de silice de même diamètre ( $\pm 10 \mu$ ) et dont les bords comportent des traces de micro-éclatement. Il est difficile, dans ce cas, de ne pas considérer que les grains de quartz aient été finement broyés avant d'être mélangé au pigment. Il en va de même pour le quadrangulaire du Recoin des Tectiformes (échantillon 15), avec des grains d'environ  $20 \mu$ . Dans les autres cas (échantillons 11, 14, 17, 25-26, 34, 37), l'état actuel des analyses ne permet pas vraiment de trancher.

Au total, les échantillons faits au départ de pigments minéraux à base de fer témoignent de la mise en œuvre de 5 « recettes » différentes pour l'hématite et 2 pour la goethite. Pour la couleur rouge et violette, le pigment pur (hématite) a été utilisé dans 6 cas (échantillons 14, 15, 16, 17, 34). Dans le cas du bloc de colorant de la Salle A (échantillon 39), l'hématite est également pure. Dans 1 cas, elle est associée intentionnellement à une charge de silice (échantillon 15). Dans 3 cas, il n'est pas possible de préciser si la silice associée au pigment est intentionnelle ou non (échantillons 14, 17 et 34). En ce qui concerne l'ocre (mélange naturel d'hématite et de pigment de fer), elle est représentée dans 3 cas : l'un d'eux est sans silice (échantillon 28), l'autre avec silice (échantillon 2), la troisième occurrence ne permet pas de déterminer si la silice présente est ajoutée intentionnellement ou non (échantillon 11). Le mélange intentionnel d'hématite et d'argile est la recette la plus fréquente à El Castillo, avec 14 occurrences. On la trouve sans ajout de silice dans 12 cas (échantillons 1 [un des composants], 3, 6, 8, 24, 27, 29, 30, 31, 35, 38, 40) et avec silice dans 2 cas (échantillons 25 et 37), sans qu'il soit néanmoins possible de savoir si la silice a été intentionnellement mêlée à l'argile. Quant à la peinture jaune, elle comporte 2 recettes distinctes : l'une comporte de la goethite – mêlée naturellement à l'argile – (échantillons 9 et 12), l'autre du pigment intentionnellement mélangé à de l'argile (échantillons 7 et 13).

Ce nombre limité de recettes ne doit cependant pas nous faire perdre de vue l'hétérogénéité des peintures. Si l'on croise les différents paramètres obtenus (morphologie du fer, présence ou non d'un liant ou d'une charge, présence d'éléments contaminants comme le manganèse, le titane ou l'argile...), il apparaît que le décor d'El Castillo évoque bien davantage un ensemble de motifs réalisés à des moments différents qu'une composition unitaire. Cette conclusion touche d'ailleurs des thèmes iconographiques aussi bien individualisés que la main négative ou les quadrangulaires cloisonnés. Les trois mains analysées (échantillons 34, 35 et 38) montrent des compositions différentes, et les mesures indiquent qu'elles appartiennent à des individus différents. Il en va de même pour les trois quadrangulaires cloisonnés sur lesquels nous avons fait un prélèvement. Le premier (15) est composé d'oxyde de fer en plaquettes d'environ  $1,5 \mu$  et d'une charge de silice (grains d'environ  $20 \mu$ ). Le second (16) est constitué d'oxyde de fer en feuillets d'environ  $4 \mu$  mêlés de petites particules de silice,

l'ensemble paraissant appartenir à un mélange naturel. Le troisième (17), enfin, présente un oxyde de fer assez mal structuré avec beaucoup de silice et un peu d'argile. Si ces motifs présentent une indéniable similitude, rien n'indique en revanche leur contemporanéité, ni même une quelconque parenté dans leur composition.

Cette étonnante disparité rend d'ailleurs compte d'une chronologie que l'on sait avoir été longue de nombreux millénaires. Les motifs que l'on peut vraiment rapprocher sont, au final, peu nombreux. Si l'on excepte les deux motifs jaunes déjà mentionnés (échantillons 9 et 12), on peut réunir en un ensemble pour les peintures rouges que le grand bison vertical rouge-orange (échantillon 6), le grand cheval rouge-orange (échantillon 40) et la fissure colorée rouge-orange (échantillon 30), tous trois situés sur le Panneau des Polychromes. Outre l'unité de lieu, on relève une technique commune et des dimensions anormalement grandes pour les deux figures. De même, au plan de l'analyse en microscopie, on note la présence de manganèse dans l'oxyde de fer, celle d'alumino-silicate de potassium et une morphologie du fer en grains (et non en feuillets ou en plaquettes). Enfin, on peut encore regrouper les échantillons 3 (cervidé du Diverticule) et 29 (dépôt de la Salle A).

Les motifs noirs, quant à eux, sont pour la plupart réalisés au charbon de bois. On le retrouve à l'analyse sous la forme d'éclats de taille variable (échantillons 4, 21, 32-33, 41, 44-45, 50, 52 et 54-57), de petites particules écrasées ou sous forme pulvérulente (« suie ») (échantillons 18-20, 23 et 51). Pour les particules irrégulières dont la structure est bien conservée, il est légitime de penser que les motifs ont été dessinés au moyen d'un « crayon ». Il s'agit, entre autres, d'un aurochs du Diverticule (échantillon 4) ou des caprinés de la Salle B (échantillon 33) et de la Salle C (échantillon 21). Les tracés constitués de petites particules ou de poudre, quant à eux, peuvent soit avoir été réalisés par application du pigment au doigt, soit au moyen d'une peinture dans laquelle le pigment a été mis en suspension, soit mêlé à un liant plus ou moins épais. Au plan technique, il faut également envisager la possibilité que la poudre de charbon de bois ait été employée telle quelle, étendue dans une représentation afin d'en assombrir certains éléments anatomiques. La question se pose, en particulier, pour l'homme-bison de la Salle B (échantillon 32). Dans la mesure où l'intérieur du corps de la créature composite, qui épouse précisément le relief naturel du pilier, apparaît faiblement coloré, il était légitime de penser que la teinte sombre pouvait être due à un dépôt naturel d'oxyde de manganèse naturel, qui existe dans cette zone. L'analyse d'un échantillon confirme que cette faible coloration est due à l'utilisation de charbon de bois, puisque des particules structurées en canaux riches en matière carbonée sont nettement visibles au SEM. En outre, ces particules sont fortement détériorées et le carbone est présent dans l'échantillon de manière beaucoup moins structurée. On doit penser que le charbon de bois a, dans ce cas, été finement broyé pour être étendu dans le corps de la représentation, et qu'il s'agit donc d'un travail à l'estompe.

Il est remarquable que la grande majorité des restes charbonneux proviennent du pin, probablement du pin noir. Une telle prédominance apparaît à première vue en opposition avec les assemblages des taxons identifiés par Uzquiano et Cabrera (1999) dans la couche d'occupation aurignacienne (niveaux 18C et 18B, datés entre 37,1 et 40,7 ka BP), assemblages fortement dominés par *Betula* puis *Sorbus*, et dans lesquels *Pinus* n'atteint que 1% dans la sous-couche 18B. Dans la mesure où ces assemblages peuvent être comparés au matériel charbonneux utilisé pour les dessins, il semble que l'abondance du charbon de pin comme crayon à dessin résulte d'un choix délibéré parmi les essences disponibles dans la région au cours du Pléniglaciaire moyen, sans doute en raison de l'homogénéité de la structure ligneuse du pin et de ses propriétés mécaniques. Notons cependant que *Pinus* semble avoir été l'essence arboréenne dominante dans une région couverte de steppes et de landes au cours du Pléniglaciaire moyen, si l'on se réfère aux enregistrements palynologiques de la grotte Esquilleu (Uzquiano *et al.*, 2012). Il n'est donc pas étonnant que les charbons de pin dominent largement les assemblages issus des foyers conservés à l'Esquilleu. Ainsi la disponibilité en bois de pin devait être large en Cantabrie tout comme dans le reste de l'Espagne (Badal *et al.*, 2012). Enfin, la présence occasionnelle de *Salix* suggère une récolte en bordure de cours d'eau (la rivière Pas ?).

On aura noté que plusieurs fragments carbonisés proviennent de restes osseux, présents en mélange avec les charbons de bois (cf. *fig. 5-6*). De telles occurrences se retrouvent également dans les foyers paléolithiques (Théry-Parisot *et al.*, 2011). La fréquence des hyphes mycéliennes et des conidies implique que les restes charbonneux dérivent de la carbonisation de bois mort, sans doute collecté sur le sol. Les images au SEM montrent clairement que les hyphes et conidiospores sont inclus à l'intérieur des structures ligneuses [*fig. 23*].

Alors que le charbon de bois a été beaucoup employé à El Castillo, les motifs faits au moyen d'oxyde de manganèse semblent presque absents de la grotte. Un unique motif figuratif en contient, ainsi que trois motifs non figuratifs. Le motif figuratif est une tête de cheval de la Mezzanine (échantillon 36) [*fig. 24*]. Fait intéressant, le pigment s'y trouve mêlé à de petites particules de charbon de bois. On doit, à cet égard, se demander si l'oxyde de manganèse a ou non été mélangé intentionnellement au charbon de bois. On sait, en effet, que le charbon de bois a pu être utilisé pour effectuer un tracé préparatoire avant la mise au net au moyen d'une peinture au bioxyde de manganèse, comme cela a été mis en évidence dans le Salon Noir de Niaux, en Ariège (Clottes, Menu & Walter, 1990b). Dans le cas d'El Castillo, il semble bien que les deux ingrédients aient été mélangés intimement. Le charbon de bois ne se retrouve, en effet, pas sous la forme d'éclats anguleux, mais bien de petites particules broyées de manière homogène dans la matière colorante.

Le fait étonnant est que ces motifs ont tous été faits dans un petit espace confiné, loin de l'entrée. Des prélèvements sur les bovinés qui se trouvent sous le

cheval dans la Mezzanine n'ont pas été faits, et il est à vrai dire possible que ces motifs aient également été réalisés au moyen d'oxyde de manganèse. Mais il reste pour le moins étrange qu'un nombre aussi limité de peintures aient été fait dans cette zone éloignée, et non dans les autres espaces du réseau. Il est peut-être significatif que cette conclusion rejoigne celles obtenues pour le site cantabrique de La Garma, où le charbon de bois et la « suie » sont les pigments noirs les plus représentés, l'oxyde de manganèse n'étant présent que dans la seule zone IV de la grotte (Arias *et al.*, 2011 : 442-443).

La deuxième série d'occurrences concerne des tracés non figuratifs, généralement considérés comme appartenant à des « mouchages » de torche. Sur les 646 traces de ce type recensées, nous avons prélevé onze échantillons provenant de différents espaces de la grotte (échantillons 45-46 et 50-58). Huit d'entre eux sont constitués de particules plus ou moins fines de charbon de bois, mais trois des tracés (échantillons 46, 52 et 56) ont été réalisés au moyen d'oxyde de manganèse, ce qui oblige à les exclure de la catégorie des traces charbonneuses destinées à réactiver la flamme d'une torche. Le premier (échantillon 46) comporte de très fines particules de charbon de bois d'une dizaine de microns, mêlées d'oxydes de fer et de manganèse [fig. 25]. Le second (échantillon 52) associe le charbon de bois à l'oxyde de manganèse. Le troisième, enfin, (échantillon 56) est un mélange d'oxyde de manganèse, de particules de charbon de bois, de grains de quartz et d'argile. On ne saurait y voir une recette puisque leur composition diffère dans les trois cas. Mais il faut tenir pour acquis qu'il s'agit de mélanges intentionnels destinés à être utilisés pour « orner » les parois. Si d'autres analyses devaient confirmer l'exécution de tracés non figuratifs de ce type, il faudrait reconsidérer le statut des documents de cette catégorie, habituellement négligés car considérés comme non intentionnels. De nombreux indices permettent, en tous cas, de penser qu'ils pourraient appartenir à un dispositif pariétal particulier (Groenen & Groenen, 2015).

## 7. LA GROTTÉ D'EL CASTILLO (RE)VUE AU TRAVERS DES ANALYSES

Cette diversité des pots de peinture, confirmée par une grande variabilité stylistique, donne l'impression générale d'un décor peu homogène. Les préhistoriens qui ont étudié la grotte ont le plus souvent mis en avant un dispositif pariétal structuré topographiquement en deux périodes, elles-mêmes subdivisées en plusieurs phases. Après avoir d'abord distingué 4 phases (Alcalde del Río, Breuil & Sierra, 1911 : 205-216), Henri Breuil a ensuite subdivisé l'art de Castillo en 9 stades (Breuil & Obermaier, 1935 : 98-105), tandis qu'André Leroi-Gourhan (1978 : 275-276) a proposé un décor organisé topographiquement en 4 phases. Peu après, Joaquín González Echegaray (1972) a envisagé une subdivision en 3 stades. Cette manière de rassembler les motifs en un nombre limité d'ensembles est encore plus flagrante dans l'ouvrage de synthèse de Reynaldo González consacré

aux grottes paléolithiques cantabriques. L'auteur y met en évidence *cinq grandes interventions décoratives* correspondant à autant de *programmes iconographiques*, celles-ci ayant été réalisées en 3 ou 4 *moments décoratifs distincts* (González, 2001 : 312). Il est étonnant et intéressant de constater que malgré l'évidence de nombreuses catégories de thèmes et de motifs traités fort différemment, les auteurs n'aient pas songé à souligner davantage l'hétérogénéité du décor. Le fait est d'autant plus troublant que ce site est l'un de ceux qui a servi à Breuil pour fonder sa méthode de stratigraphie pariétale. En l'absence de nouvelles dates absolues, il n'est évidemment pas possible de préciser davantage les époques de décoration. En revanche, et à l'instar des conclusions tirées pour les mains négatives de la grotte de Gargas (Clot *et al.*, 1995) ou pour certains ensembles de la grotte de Lascaux (Chalmin *et al.*, 2004 : 59-591), la variabilité des recettes et la diversité des pots de peinture plaident ici nettement en faveur d'un décor moins unifié qu'on ne l'a pensé. Tout se passe comme si de nombreux artistes s'étaient succédé dans la grotte, chacun ayant contribué à apposer un nombre très limité de motifs dans une zone particulière de l'espace souterrain.

À l'examen visuel, les motifs figuratifs présentent des différences stylistiques parfois importantes. Il est donc légitime de se demander si les analyses faites au SEM peuvent aider à objectiver l'analyse faite par le regard de l'historien de l'art. Deux exemples pris non loin l'un de l'autre montrent effectivement des différences significatives dans la préparation des peintures. Le premier est une figure de cheval (longueur museau/sabot : 27 cm) peinte en rouge et gravée finement au fond de la Salle A [fig. 26-28]. L'animal est disposé sur une écaille convexe de la paroi délimitée par des fissures au niveau du dos, de la croupe, du ventre et de la patte arrière. Le tracé peint épais accentue la silhouette de l'animal, mais la peinture moins dense teinte légèrement la partie interne du corps. En outre, le contour a été précisé par des tracés multiples finement incisés. Même si elle est aujourd'hui dégradée, la figure témoigne non seulement d'un savoir-faire remarquable, mais aussi de la volonté de produire un travail soigné dans le détail. Le résultat donne une représentation faite pour être vue de près. Ce diagnostic est, du reste, confirmé par la situation de la représentation dans la grotte, puisqu'elle se trouve dans une niche au fond de la salle avec des pendants rocheux qui dissimulent le motif pour l'observateur se tenant debout dans l'espace principal (Salle A). L'analyse d'un échantillon de peinture (2) confirme ces résultats. Le pigment, riche en oxyde de fer (et donc très colorant), a été finement broyé et mélangé à une charge faite de grains de silice, eux-mêmes finement broyés. Les grains de silice présentent approximativement le même diamètre, et il faut donc admettre que le broyat a été fait avec beaucoup de soin.

La situation est toute différente pour le cervidé situé sur la paroi gauche du Diverticule, à quelques mètres du petit cheval. Un contraste visuel important divise l'animal en deux parties. L'arrière-train est nettement visible, contrairement au corps et à la tête. Les techniques de

l'imagerie numérique permettent néanmoins de déterminer un cervidé par sa ramure et sa queue courte et, très vraisemblablement, un renne grâce à l'andouiller postérieur arqué vers l'avant et à l'empaumure. L'animal est statique, la bouche légèrement ouverte. La différence de densité vient de ce que l'arrière-train a été réactivé dans un deuxième temps avec une autre peinture. Contrairement au cheval sautant de la Salle A, cet animal s'impose au spectateur, non seulement par ses dimensions (longueur : 132 cm), mais aussi par sa situation bien en vue dans l'espace en tunnel de ce grand diverticule. La figure, révélée grâce à l'utilisation de filtres numériques, présente une allure plus hiératique. Le tracé en est relativement synthétique : seuls les détails essentiels à la détermination ont été figurés (ramure, queue courte). L'analyse d'un échantillon de peinture (3) montre une matière colorante faite de particules d'oxyde de fer prises dans une matrice argileuse (alumino-silicate de potassium). La couleur, qui devait avoir une consistance plus pâteuse que liquide, a été appliquée en un tracé épais [fig. 29-30].

Ces deux exemples nous indiquent qu'il est possible dans certains cas d'établir une correspondance entre la technique et le projet esthétique. La manière dont la couleur a été préparée dans le premier exemple est complexe, de même que la réalisation du motif (utilisation du relief, cadrage, gravures multiples...). Dans le second exemple, au contraire, la peinture a demandé une préparation moins complexe, et elle a été utilisée de manière moins soignée pour réaliser une figure elle-même moins détaillée.

## BIBLIOGRAPHIE

ALCALDE DEL RÍO H., 1906. *Las pinturas y grabados de las cavernas prehistóricas de la provincia de Santander : Altamira, Covalanas, Hornos de la peña, Castillo*. Santander, Blanchard y Arce, 90 p.

ALCALDE DEL RÍO H., BREUIL H. & SIERRA L., 1911. *Les cavernes de la région cantabrique*, Monaco, A. Chêne, 265 p.

ARIAS, P., LAVAL E., MENU M., GONZÁLEZ SAINZ C. & ONTAÑÓN R., 2011. Les colorants dans l'art pariétal et mobilier paléolithique de La Garma (Cantabrie, Espagne), *L'Anthropologie*, 115, p. 425-445.

AUJOULAT N. *et al.*, 2002. Lascaux : les pigments noirs de la scène du puits, dans : *L'art avant l'histoire, la conservation de l'art préhistorique*. Actes du colloque des 10<sup>e</sup> Journées d'études de la SFIIC, Paris, p. 5-14.

AUZANNE I., DESROCHES E. & PINÇON G., 2002. Bilan d'intervention sur un site magdalénien. Le Roc-aux-Sorciers (86 – France). Restauration, analyse de la polychromie et relevé numérique 3D, dans : *L'art avant l'histoire. La conservation de l'art préhistorique*. 10<sup>e</sup> journées d'études de la Section française de l'institut international de conservation, Paris, SFIIC, p. 220-241.

BADAL E., VILLAVARDE V., ZILHÃO J., 2012. Middle Palaeolithic wood charcoal from three sites in South and

West Iberia: biogeographic implications, *Saguntum Extra*, 13, p. 13-24.

BAFFIER D., GIRARD M., MENU M. & VIGNAUD C., 1999. La couleur à la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne), *L'Anthropologie*, 103, p. 1-21.

BALBÍN BEHRMANN R. DE & ALCOLEA GONZÁLEZ J.J., 2009. Les colorants de l'art paléolithique dans les grottes et en plein air, *L'Anthropologie*, 113, p. 559-601.

BALLET O., BOCQUET A., BOUCHEZ R., COEY J.M.D., CORNU A., 1979. Étude technique des poudres colorées de Lascaux, dans : Arl. Leroi-Gourhan & J. Allain (ed.), *Lascaux inconnu*, Paris, Éditions du CNRS, p. 171-174 (12<sup>e</sup> supplément à *Gallia Préhistoire*).

CABRERA-GARRIDO J.M., 1978. Les matériaux des peintures de la grotte d'Altamira, dans : *Actes de la 5<sup>e</sup> réunion triennale de l'ICOM*, Zagreb, p. 1-9.

CABRERA VALDÉS V., 1984. *El yacimiento de la Cueva de El Castillo (Puente Viesgo, Santander)*, Madrid, Bibliotheca Praehistorica Hispana, 473 p.

CABRERA VALDÉS V., BERNALDO DE QUIRÓS F. & MAÍLLO FERNÁNDEZ J.M. (ed.) 2006. *En el centenario de la Cueva de El Castillo: El ocaso de los Neandertales, s.l.*, Centro Asociado a la Universidad Nacional de Educación a Distancia en Cantabria, 537 p.

CHALMIN E., VIGNAUD C., GENESTE J.-M., MENU M., 2002. Lascaux : les pigments noirs de la Scène du puits, dans : *L'art avant l'histoire, la conservation de l'art préhistorique*. Actes de colloque des 10<sup>e</sup> Journées d'études de la SFIIC, Paris, p. 5-14.

CHALMIN E., MENU M., ALTUNA J., 2002. Les matières picturales de la grotte d'Ekain (Pays Basque, Espagne), *Munibe*, 54, p. 35-51.

CLOT A., MENU M., WALTER P., 1995. Manières de peindre les mains à Gargas, *L'Anthropologie*, 99, p. 221-235.

CLOTTES J., MENU M. & WALTER P., 1990a. La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégeoises, *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 87, p. 170-192.

CLOTTES J., MENU M., WALTER P., 1990b. New light on the Niaux paintings, *Rock Art Research*, 7, p. 21-26.

GARATE D., LAVAL E. & MENU M., 2004. Étude de la matière colorante de la grotte d'Arenaza (Galdames, Pays Basque, (Espagne), *L'Anthropologie*, 108, p. 251-289.

GARCÍA M., 2001. Estudio de la materia colorante de las pinturas del Friso de las Pinturas, dans : R. Montes & J. Sanguino (ed.), *La cueva de El Pendo*. Actuaciones Arqueológicas 1994-2000, Santander, Ayuntamiento de Camargo-Consejería de Cultura. Turismo y Deporte del Gobierno de Cantabria, p. 223-231.

GONZALEZ R., 2001. *Art et espace dans les grottes paléolithiques cantabriques*, Grenoble, Jérôme Millon, 464 p.

GONZÁLEZ ECHEGARAY J., 1972. Notas para el estudio cronológico del arte rupestre en la Cueva del Castillo, dans : *Santander Symposium*, Santander-Madrid, Patronato de las cuevas prehistóricas de Santander, p. 409-422.

- GROENEN M., 2011. Images de mains de la préhistoire, *La part de l'œil, Dossier l'art et la fonction symbolique*, 25-26, p. 124-137.
- GROENEN M. & M.-C., 2015. Les traces noires de la grotte d'El Castillo (Cantabrie, Espagne), *INORA*, 72, p. 1-6.
- LEROI-GOURHAN A., 1978. *Préhistoire de l'art occidental*, Paris, Mazenod, 499 p.
- MENU M., 2009. L'analyse de l'art préhistorique, *L'Anthropologie*, 113, p. 547-558.
- MENU M. & VIGNAUD C., 2006. L'analyse des techniques des peintres de Lascaux, *Monumental*, p. 98-103.
- MENU M. & WALTER P., 1996. Les rythmes de l'art préhistorique, *Tèchné*, 3, p. 11-23.
- THÉRY-PARISOT I., CHABAL L. & CHRZAVZEZ J., 2010. Anthracology and taphonomy. From wood gathering to charcoal analysis. A review of the taphonomic processes modifying charcoal assemblages, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 291(1-2), p. 142-153.
- UZQUIANO P. & CABRERA V., 1999. Paleocología y gestión del combustible en la ocupación del Auriñaciense arcaico de la cueva de El Castillo (Puente Viesgo, Cantabria), dans : *Espacio, Tiempo y Forma, Serie I, Prehistoria y Arqueología*, 12, p. 129-147.
- UZQUIANO P., YRAVEDRA J., RUIZ ZAPATA B., GIL GARCÍA J., SESE C. & BEANA J., 2012. Human behaviour and adaptations to MIS3 environmental trends (> 53-30 ka BP) at Esquilleu cave (Cantabria, northern Spain), *Quaternary International*, 252, p. 82-89.
- VIGNAUD C., SALOMON H., CHALMIN E., 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, p. 482-499.

Marc Groenen

Université Libre de Bruxelles – CReA-Patrimoine

CP 175, Avenue F.D. Roosevelt 50, 1050 Bruxelles, Belgique

[mgroenen@ulb.ac.be](mailto:mgroenen@ulb.ac.be) – [www.marcgroenen.be](http://www.marcgroenen.be) – [www.marcgroenen-castillo.be](http://www.marcgroenen-castillo.be)

Marie-Paule Delplancke, Jean Dille, Gilles Wallaert et Tiriana Segato

Université Libre de Bruxelles – Materials engineering, characterization, synthesis and recycling

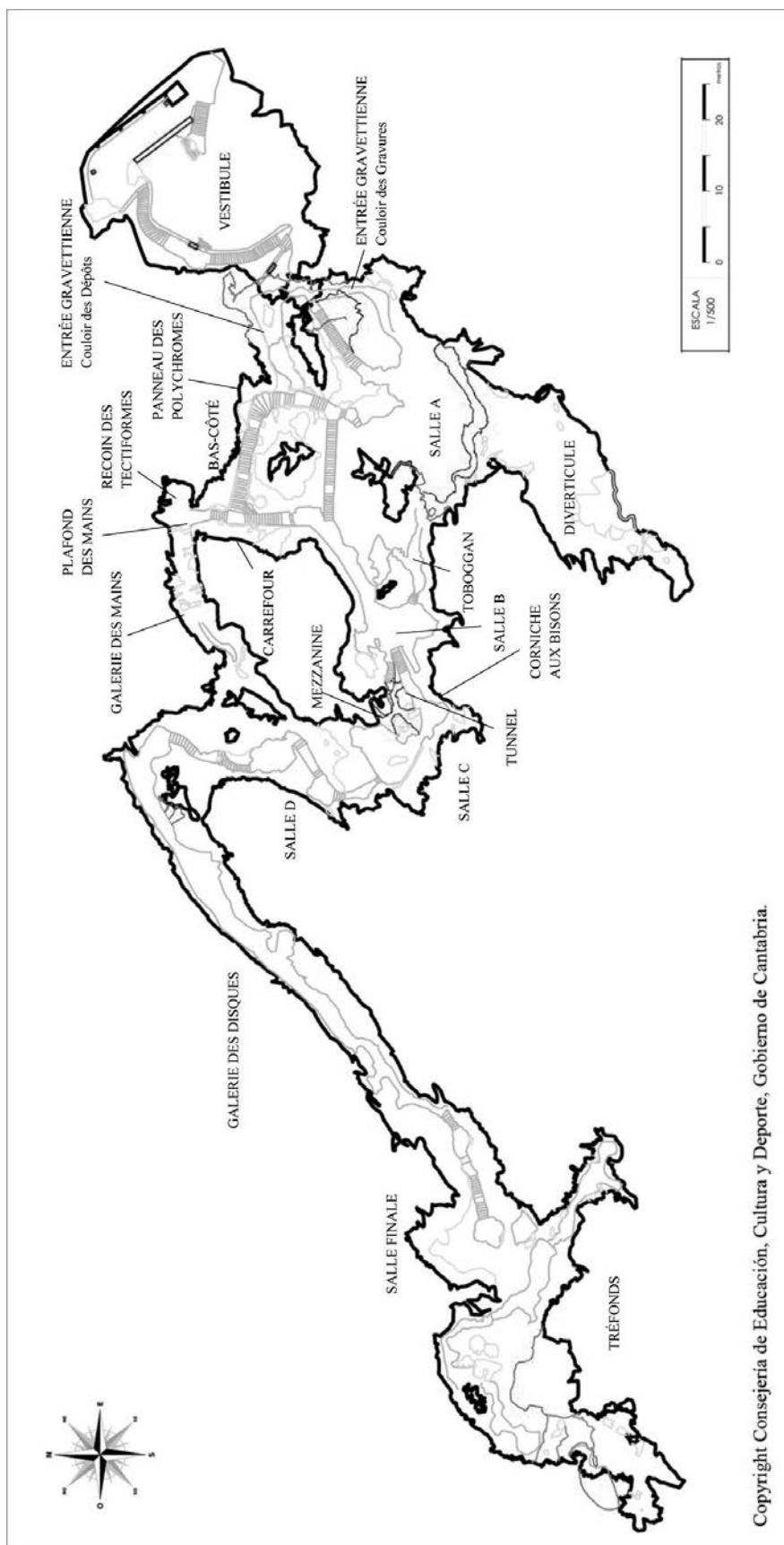
CP 165, Avenue F.D. Roosevelt 50, 1050 Bruxelles, Belgique

[mpdelpla@ulb.ac.be](mailto:mpdelpla@ulb.ac.be)

Freddy Damblon

Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, Rue Vautier 29, 1000 Bruxelles, Belgique

[Freddy.Damblon@naturalsciences.be](mailto:Freddy.Damblon@naturalsciences.be)

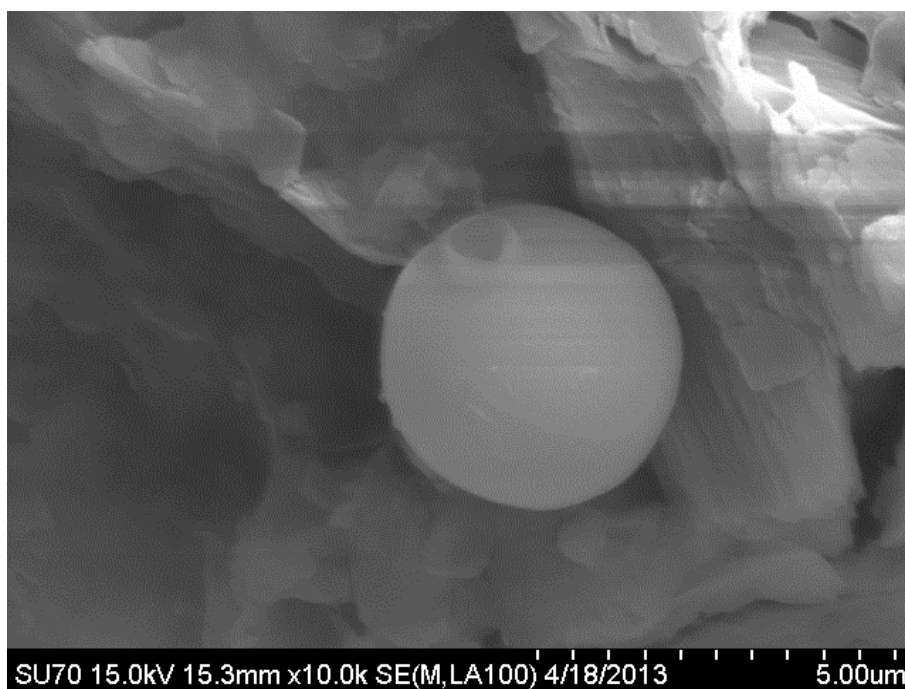


Copyright Consejería de Educación, Cultura y Deporte, Gobierno de Cantabria.

Fig. 1. Plan de la grotte d'El Castillo.  
Map of El Castillo Cave.



**Fig. 2. Échantillon 4 : aurochs noir du Diverticule. Image SEM. Fragment de charbon de bois pouvant être identifié comme appartenant au genre Pinus. Les ponctuations fenestrées arrondies évoquent Pinus nigra.**  
*Sample 4: black aurochs of the Diverticule. SEM image. Fragment of charcoal identified as belonging to genus Pinus. The rounded fenestrated punctuations could be compared to Pinus nigra.*

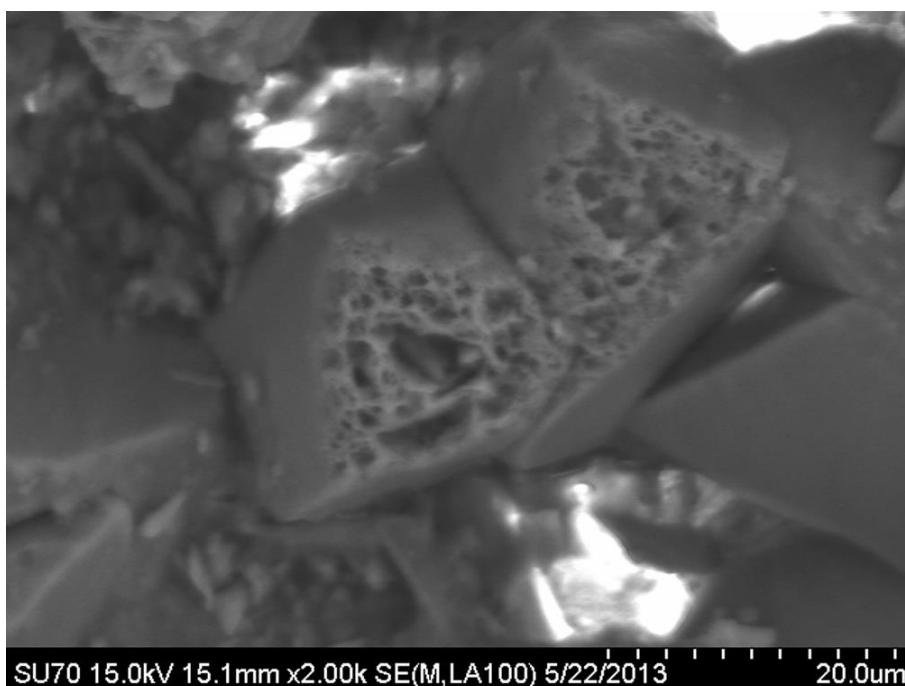


**Fig. 3. Échantillon 4 : aurochs noir du Diverticule. Image SEM. On observe des billes riches en silicium d'environ 4 μ de diamètre avec un orifice.**  
*Sample 4: black aurochs of the Diverticule. SEM image. We note balls rich in silicium with a diameter of approx. 4 μ with an orifice.*

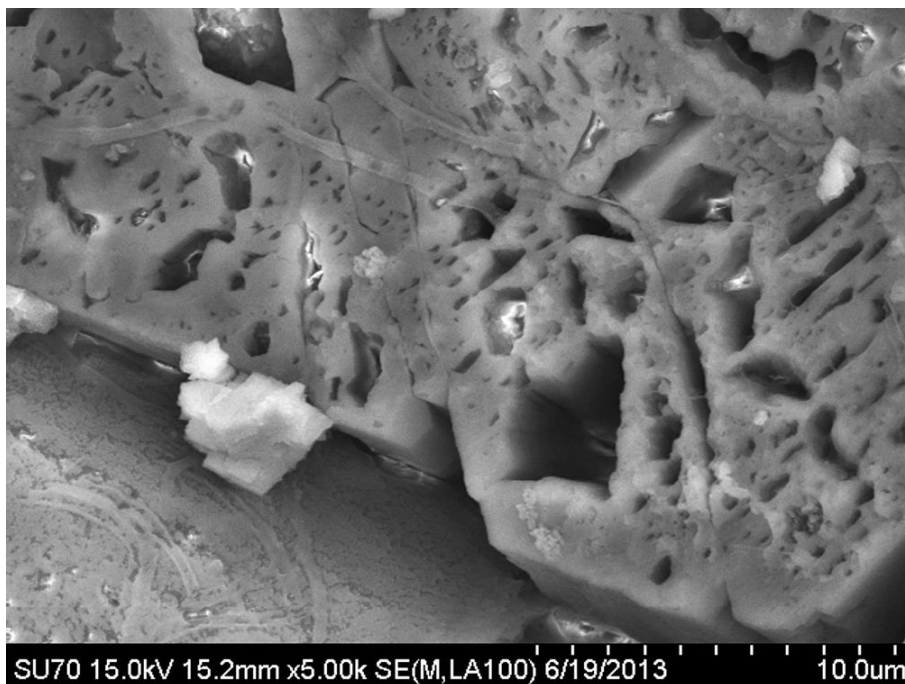




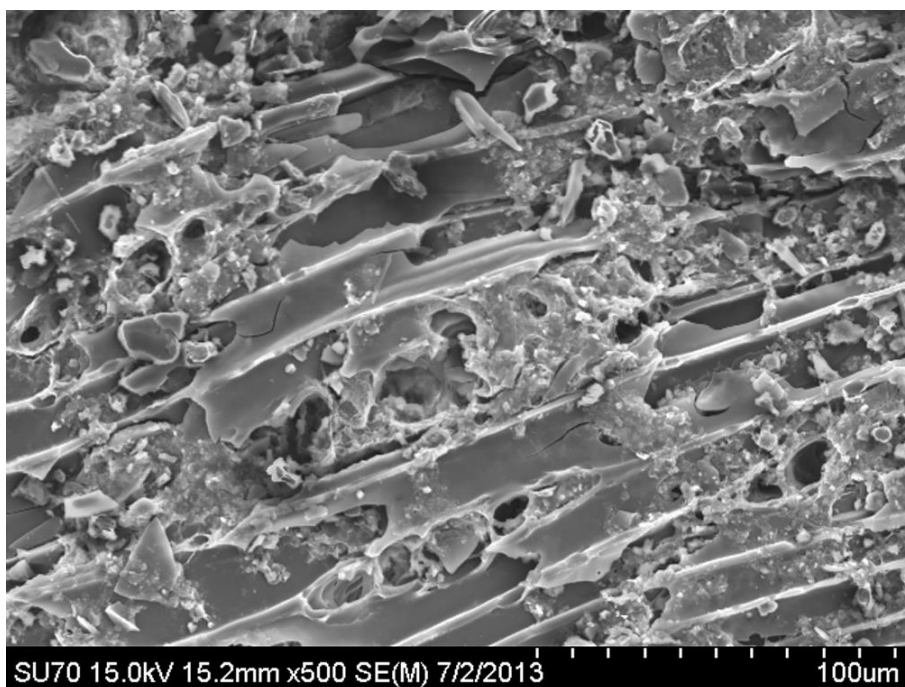
**Fig. 4. Échantillon 4 : aurochs noir du Diverticule. Image SEM. Les structures charbonneuses sont infestées par des filaments mycéliens.**  
*Sample 4: black aurochs of the Diverticule. SEM image. The charcoal structures are infested by mycelium filaments.*



**Fig. 5. Échantillon 18 : grand bison noir de la Corniche aux Bisons. Image SEM. Un fragment carbonisé semble provenir de la partie spongieuse d'un os.**  
*Sample 18: big black bison of the Corniche aux Bisons. SEM image. A carbonised fragment seems to come from the spongy part of a bone.*



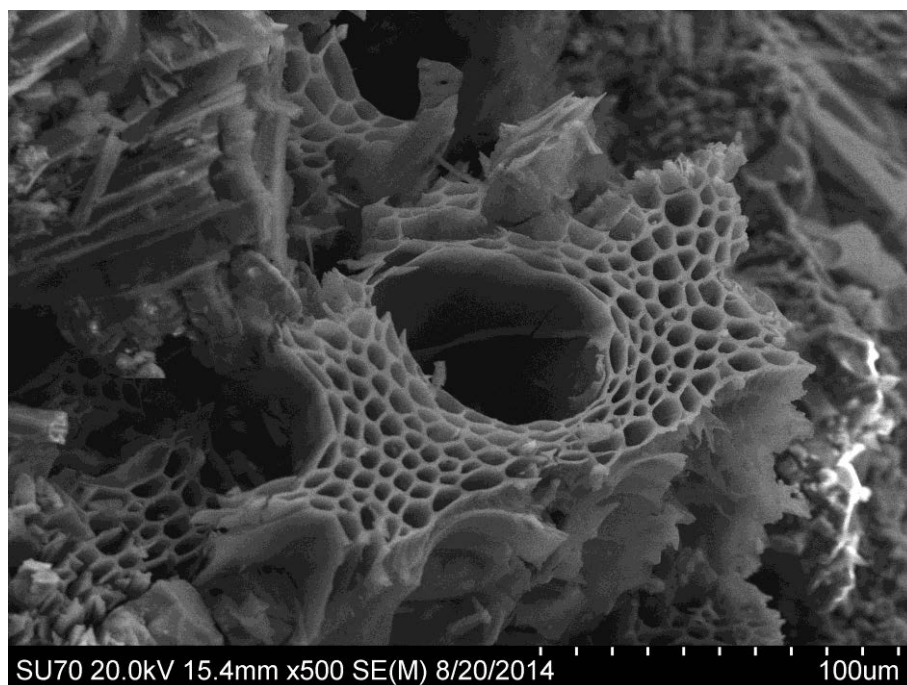
**Fig. 6. Échantillon 19 : bison noir femelle dans le grand bison noir de la Corniche aux Bisons. Image SEM. On observe deux fragments d'os.**  
*Sample 19: black female bison in the body of the big black bison of the Corniche aux Bisons. SEM image. We see two bone fragments.*



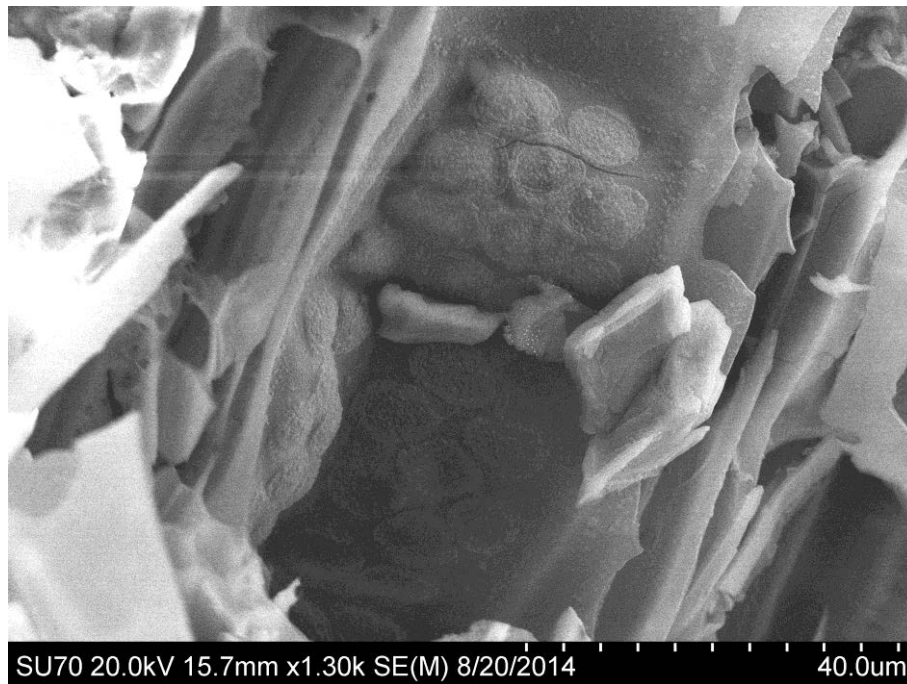
**Fig. 7. Échantillon 21 : capriné noir de la Bauge aux Ours. Image SEM. L'image montre des particules de charbon de bois, d'argile, de silice, de calcite ainsi que des traces d'oxyde de fer. Les restes charbonneux sont rapportés au genre Pinus.**  
*Sample 21: black caprid of the Bauge aux Ours. SEM image. The image shows particles of charcoal, clay, silica, calcite, as well as traces of iron oxide. The charcoal remains are attributed to genus Pinus.*



**Fig. 8. Échantillon 45 : point noir de la Galerie des Disques. Image SEM. L'image montre des particules de charbon de bois bien structurées de quelques centaines de microns, présentant des caractères de champ de croisement comparables à ceux de l'échantillon 4 (aurochs noir du Diverticule) et se rapprochant ainsi du type Pinus nigra.**  
*Sample 45: black dot of the Galerie des Disques. SEM image. The image shows well-structured charcoal particles of some hundreds of microns, presenting characters of crossing field that could be compared to those of sample 4 (black aurochs of the Diverticule) and approaching Pinus nigra type.*

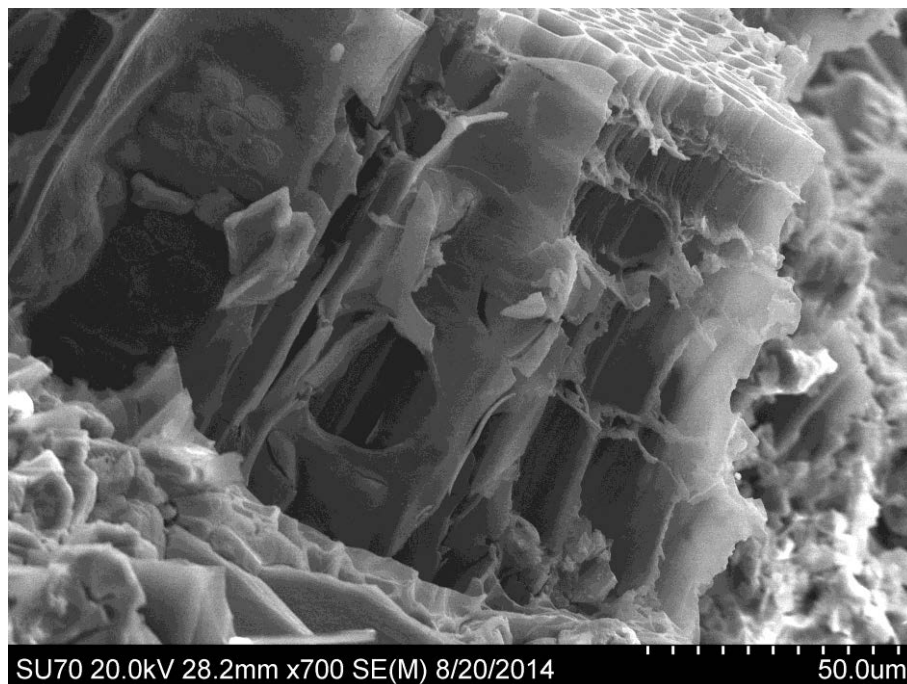


**Fig. 9. Échantillon 55 : tracé noir de la Galerie des Disques. Image SEM. Fragment de charbon de bois présentant une section transversale avec deux vaisseaux de xylème comportant une perforation simple et parenchyme paratrachéal.**  
*Sample 55 : black tracing of the Galerie des Disques. SEM image. Charcoal fragment presenting a transverse section with two xylene vessels showing a simple perforation and paratracheal parenchyma.*



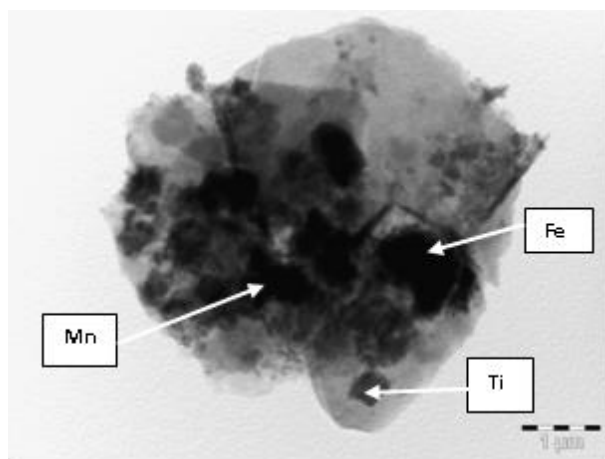
**Fig. 10. Échantillon 55 : tracé noir de la Galerie des Disques. Image SEM. Fragment de charbon de bois appartenant au genre Salix.**

*Sample 55: black tracing of the Galerie des Disques. SEM image. Charcoal fragment belonging to genus Salix.*



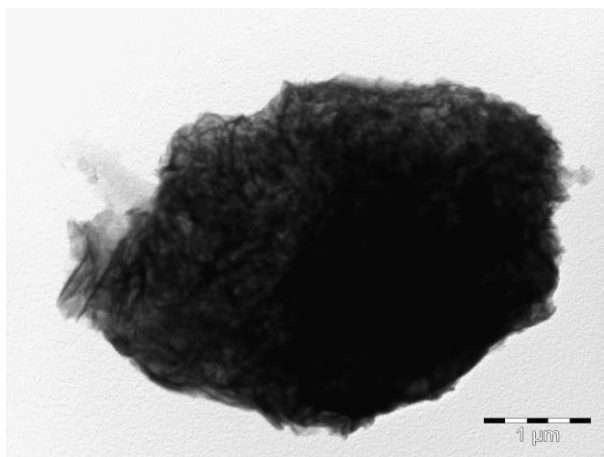
**Fig. 11. Échantillon 55 : tracé noir de la Galerie des Disques. Image SEM. Fragment de charbon de bois appartenant au genre Salix.**

*Sample 55: black tracing of the Galerie des Disques. SEM image. Charcoal fragment belonging to genus Salix.*



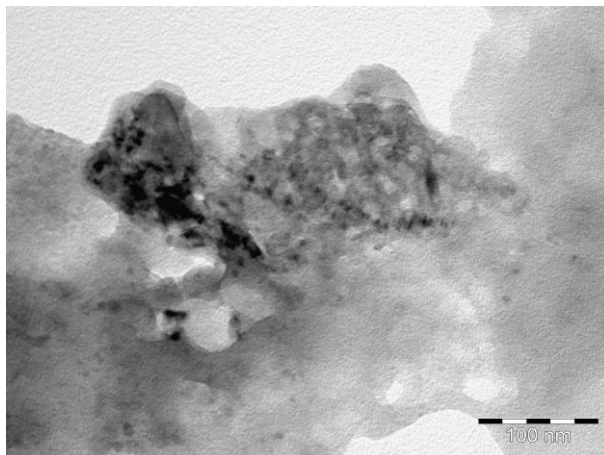
**Fig. 12. Échantillon 6 : bison vertical rouge-orange du Panneau des Polychromes. Image TEM de particules riches en fer, manganèse ou titane associées à des cristaux de silicate.**

*Sample 6: vertical red-orange bison of the Panneau des Polychromes. TEM image of particles that are rich in iron, manganese or titanium associated to silicate crystals.*

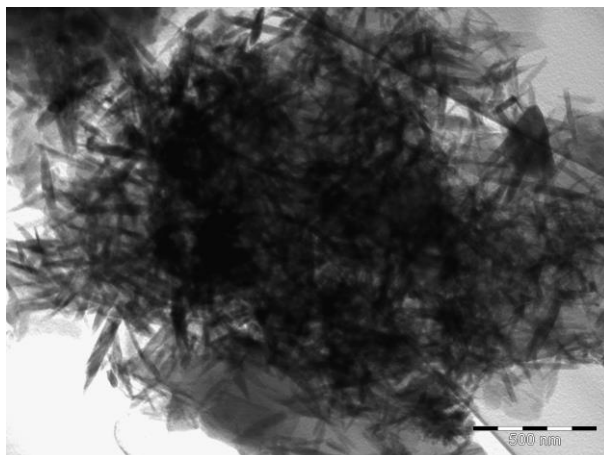


**Fig. 13. Échantillon 9 : bison jaune aux deux points rouges du Plafond des Mains. Image TEM d'un amas de cristaux aciculaires d'oxyde de manganèse.**

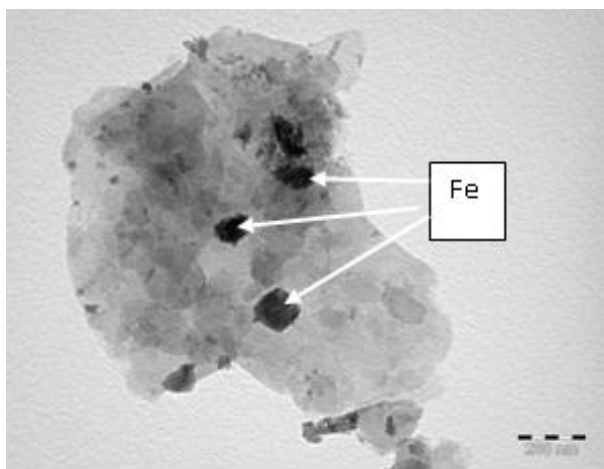
*Sample 9: yellow bison with two red dots of the Plafond des Mains. TEM image of an aggregate of acicular crystals of manganese oxide.*



**Fig. 14. Échantillon 9 : bison jaune aux deux points rouges du Plafond des Mains. Image TEM de cristaux nanométriques d'oxyde de manganèse associés à la calcite.**  
Sample 9: yellow bison with two red dots of the Plafond des Mains. TEM image of nanometric crystals of manganese oxide associated to calcite.



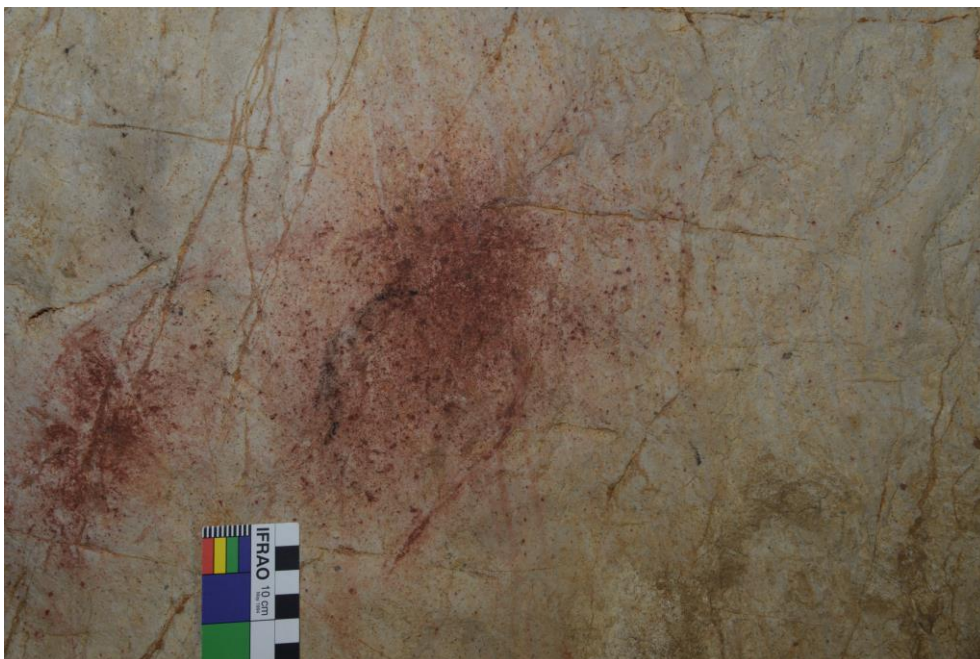
**Fig. 15. Échantillon 31 : dépôt de colorant violet du Tréfonds. Image TEM d'un amas de cristaux aciculaires d'hématite.**  
Sample 31: deposit of violet pigment of the Tréfonds. TEM image of an aggregate of acicular crystals of hematite.



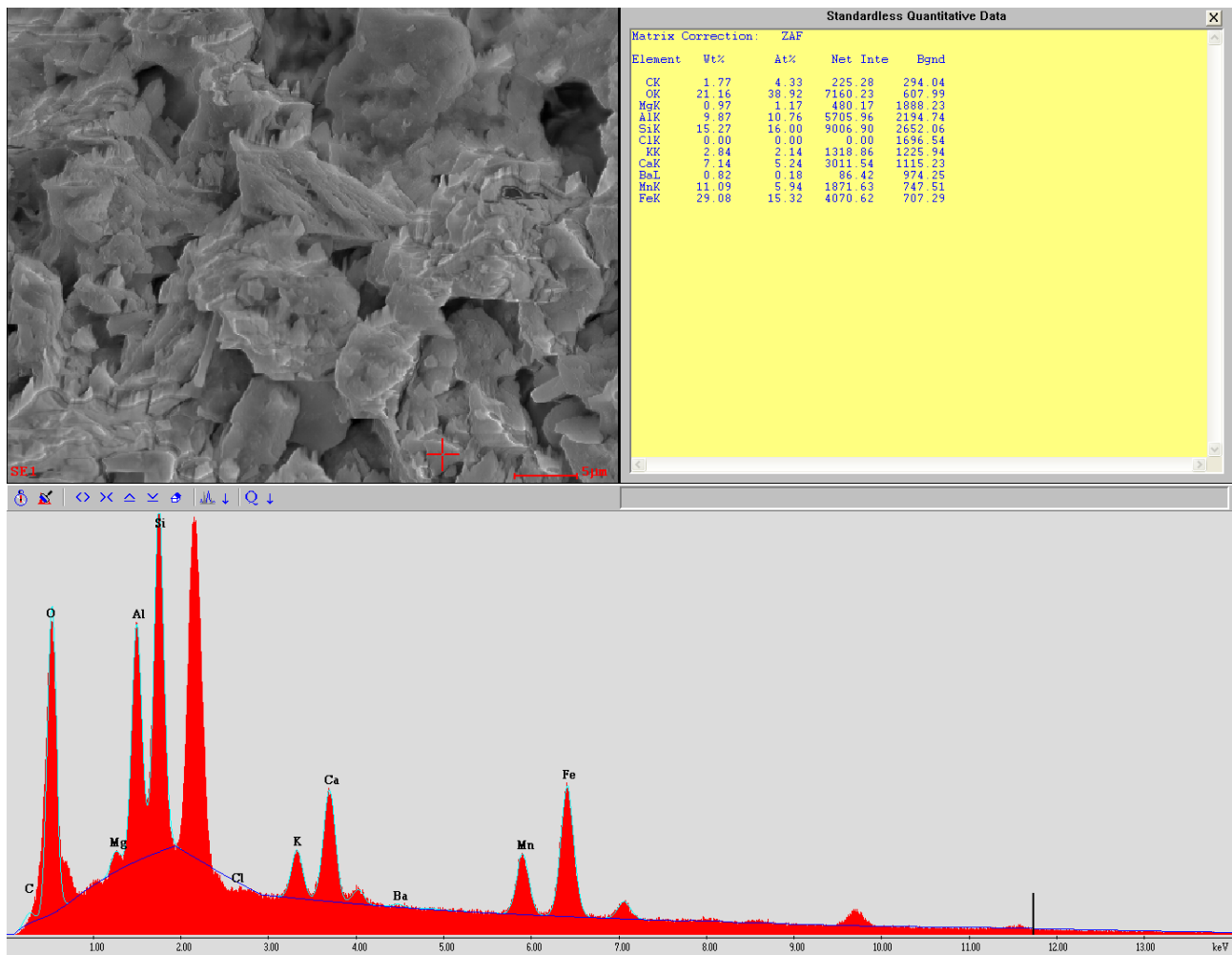
**Fig. 16. Échantillon 31 : dépôt de colorant violet du Tréfonds. Image TEM de particules riches en fer en association avec des cristaux de silicate.**  
Sample 31: deposit of violet pigment of the Tréfonds. TEM image of iron-rich particles associated with silicate crystals.



**Fig. 17. Quadrangulaire cloisonné rouge du Recoin des Tectiformes, réalisé par tamponnage au moyen d'une peinture avant d'être étendue.**  
*Red partitioned quadrangular of the Recoin des Tectiformes. The paint has first been dabbed then spread.*



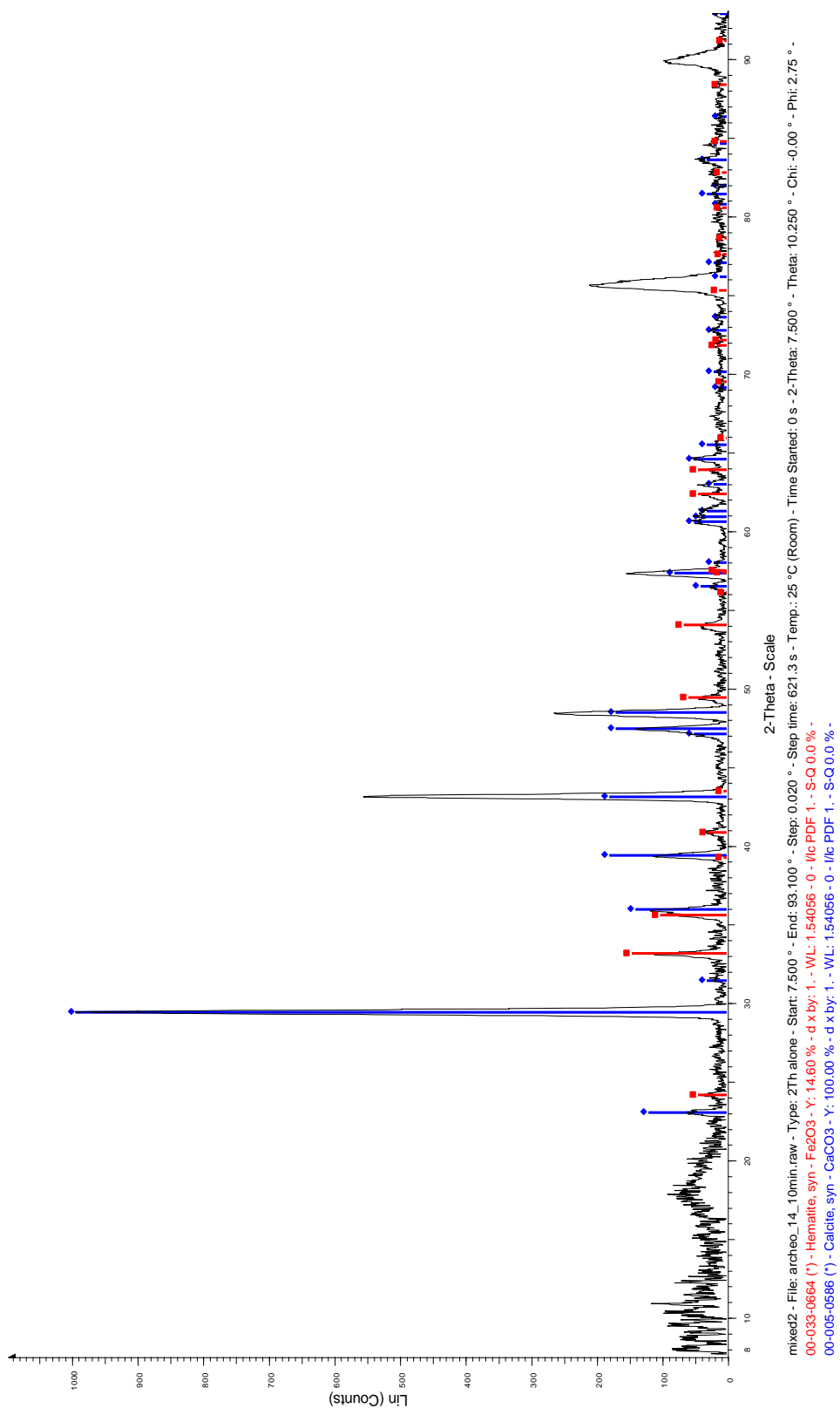
**Fig. 18. Disque rouge de la Galerie des Disques, réalisé au crachis.**  
*Red disc of the Galerie des Disques, produced by spitting.*



**Fig. 19. Échantillon 8 : quadrangulaire cloisonné rouge du Plafond des Mains. Image SEM-EDX. L'image montre la présence de fer et manganèse.**  
*Sample 8: red partitioned quadrangular of the Plafond des Mains. SEM-EDX image. The image shows the presence of iron and manganese.*

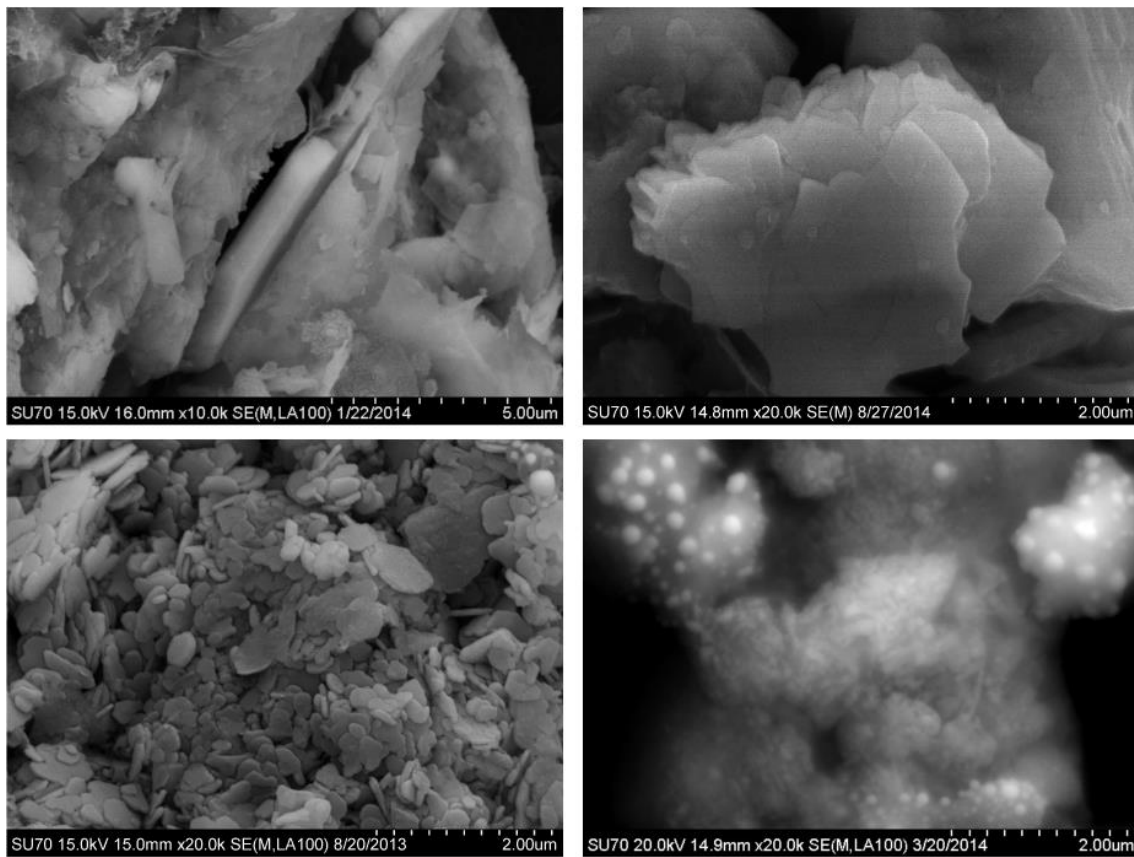


## Archéo 14

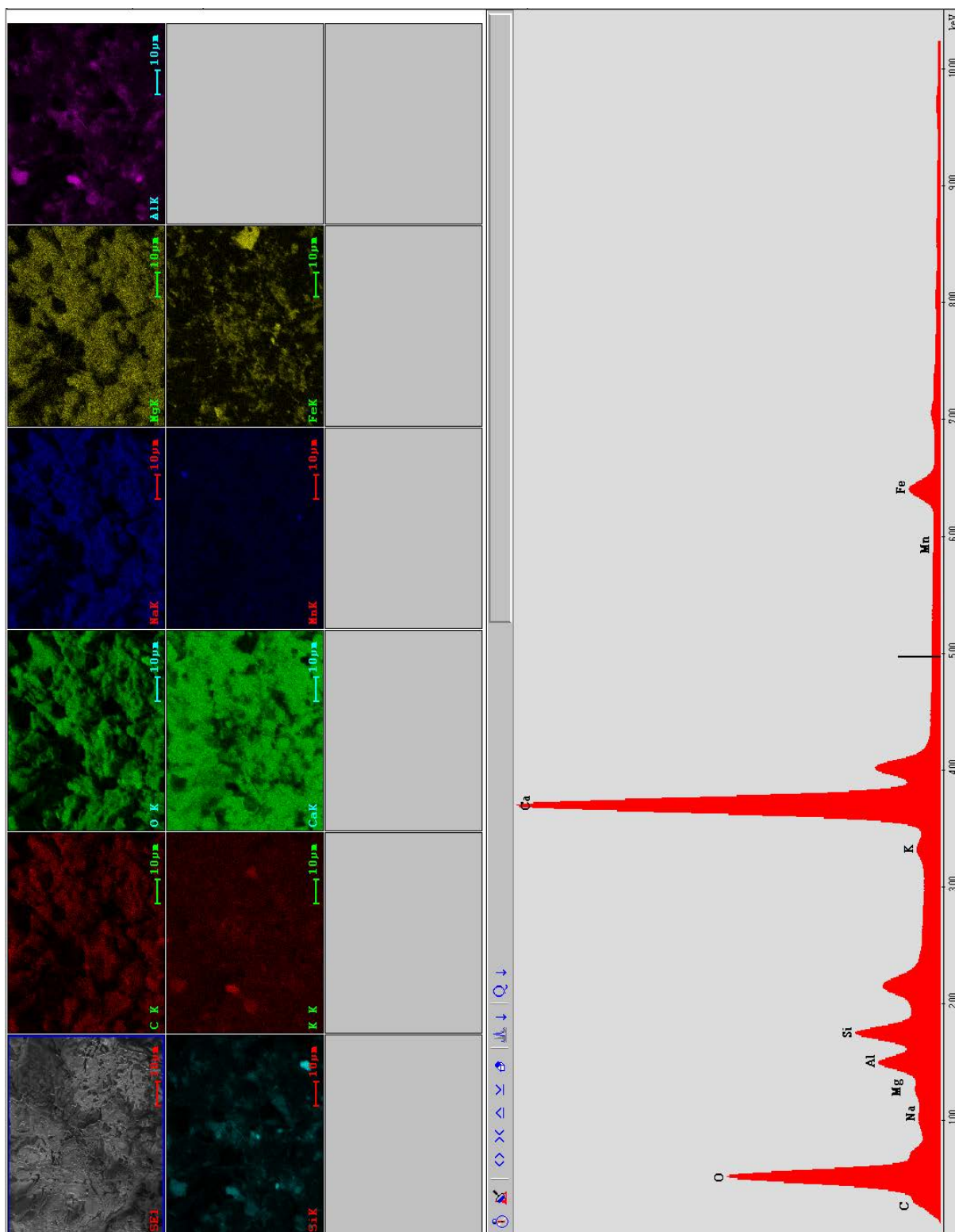


**Fig. 20. Échantillon 14 : quadrangulaire violet du Recoin des Tectiformes – microdiffraction RX. Le graphique indique la présence d'hématite dans l'échantillon.**

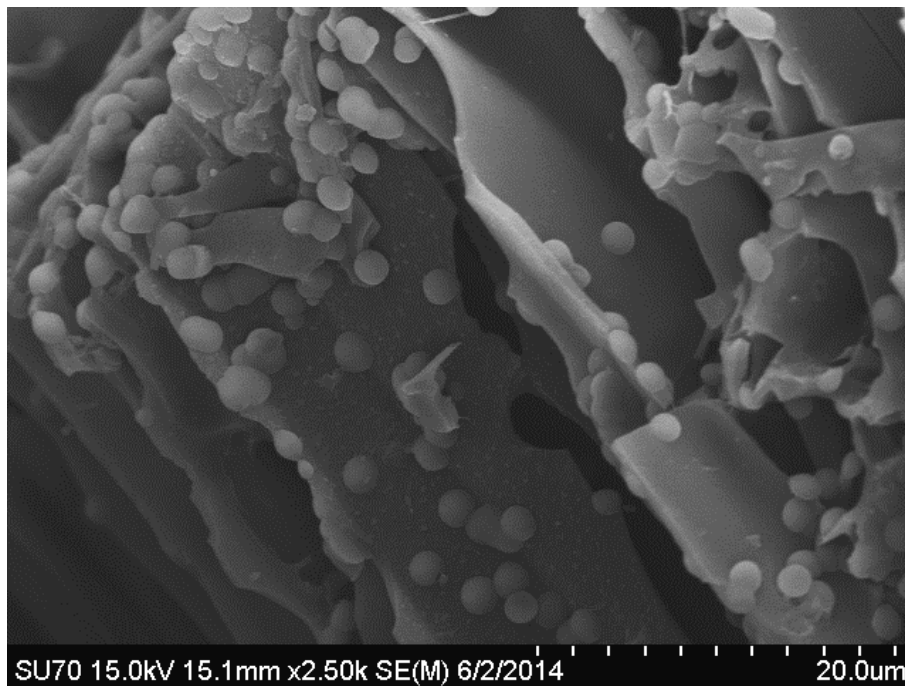
Sample 14 : violet quadrate of the Recoin des Tectiformes – XR microdiffraction. The graphic shows the presence of hematite in the sample.



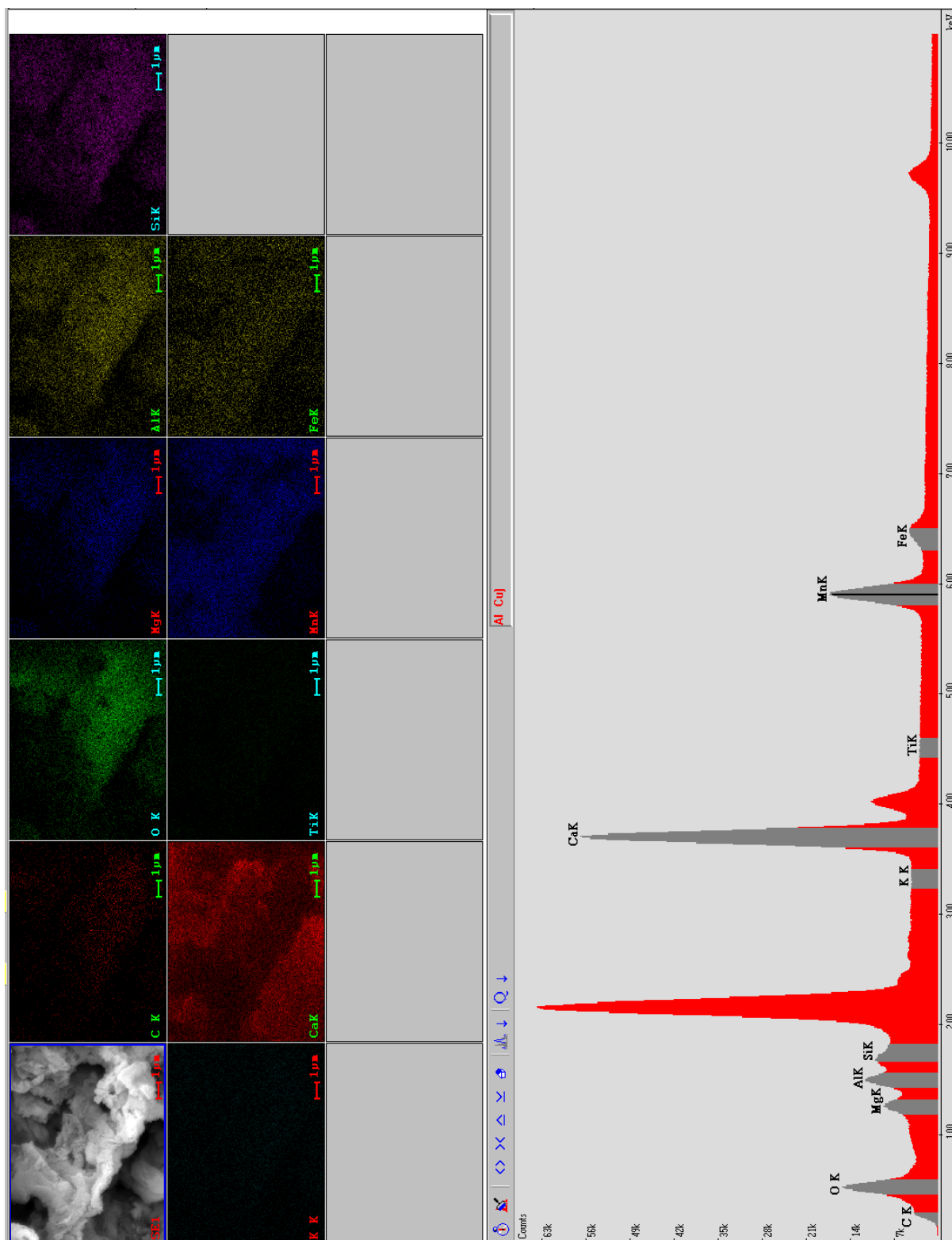
**Fig. 21. Morphologie des pigments. 1. Échantillon 3 : cervidé (renne ?) rouge du Diverticule. 2. Échantillon 28 : fissure colorée en rouge du Diverticule. 3. Échantillon 27 : disque rouge de la Salle finale. 4. Échantillon 12 : cheval jaune de la Galerie des Mains.**  
*Pigments morphology. 1. Sample 3: red cervid (reindeer?) of the Diverticule. 2. Sample 28: red coloured fissure of the Diverticule. 3. Sample 27: red disc of the Salle finale. 4. Sample 12: yellow horse of the Galerie des Mains.*



**Fig. 22. Échantillon 6 : bison vertical rouge-orange du Panneau des Polychromes. Image SEM-EDX. L'analyse indique une séparation entre le fer et l'alumino-silicate, ce qui suggère que les deux constituants ont été mélangés.**  
*Sample 6: vertical red-orange bison of the Panneau des Polychromes. SEM-EDX image. The analysis shows a separation between iron and aluminosilicate, which suggests that two components have been mixed.*

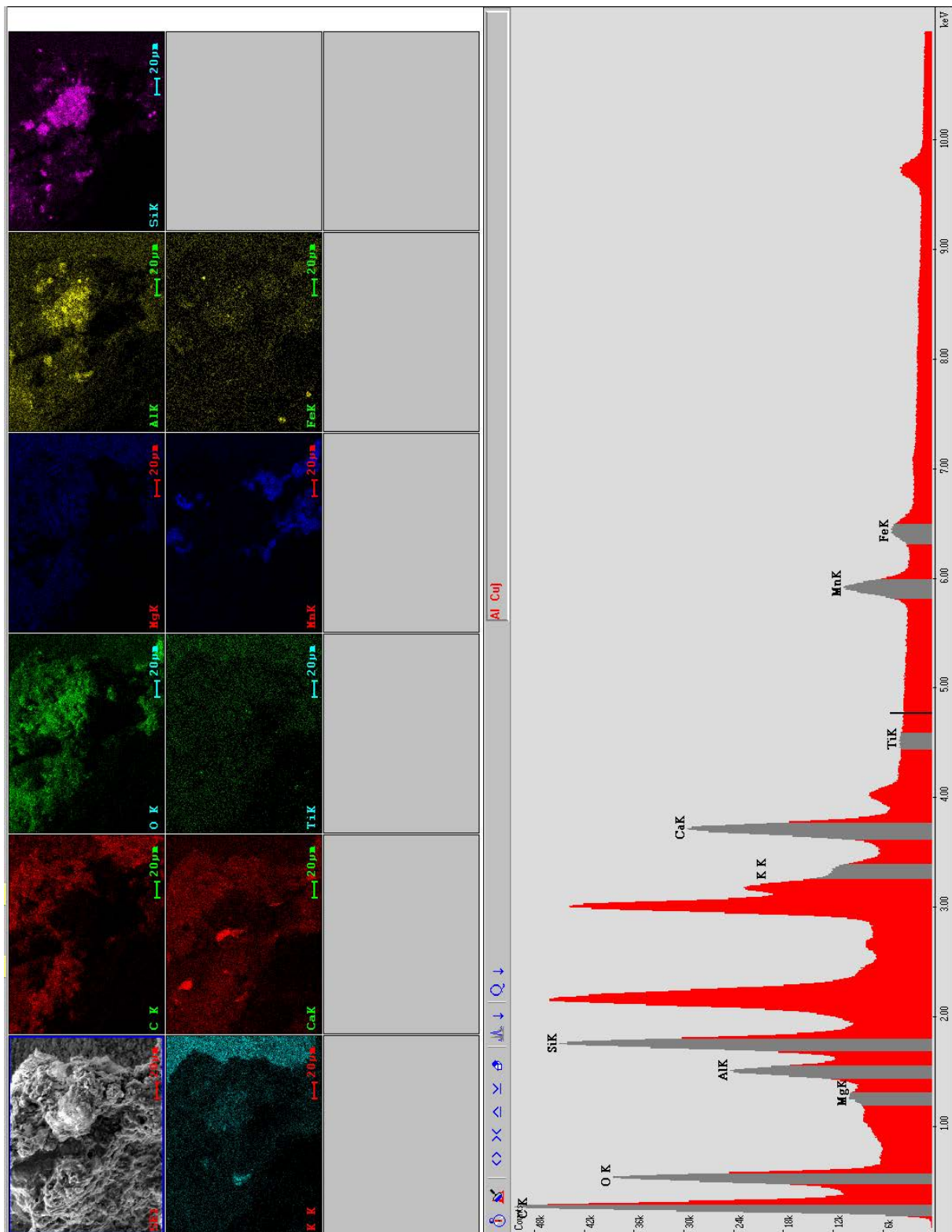


*Fig. 23. Échantillon 50 : point noir du Diverticule. Les conidiospores sont mêlés intimement à la structure du charbon de bois (Pinus nigra), ce qui indique que le bois a été parasité par des champignons.*  
*Sample 50: black dot of the Diverticule. The conidiospores are intimately mixed with the charcoal structure (Pinus nigra), which indicates that the wood was parasitised by mushrooms.*



**Fig. 24. Échantillon 36 : cheval noir de la Mezzanine. Image SEM-EDX. L'analyse montre que le colorant utilisé comporte du bioxyde de manganèse et non du charbon de bois.**

*Sample 36: black horse of the Mezzanine. SEM-EDX image. The analysis shows that the pigment used contains manganese dioxide and not charcoal.*

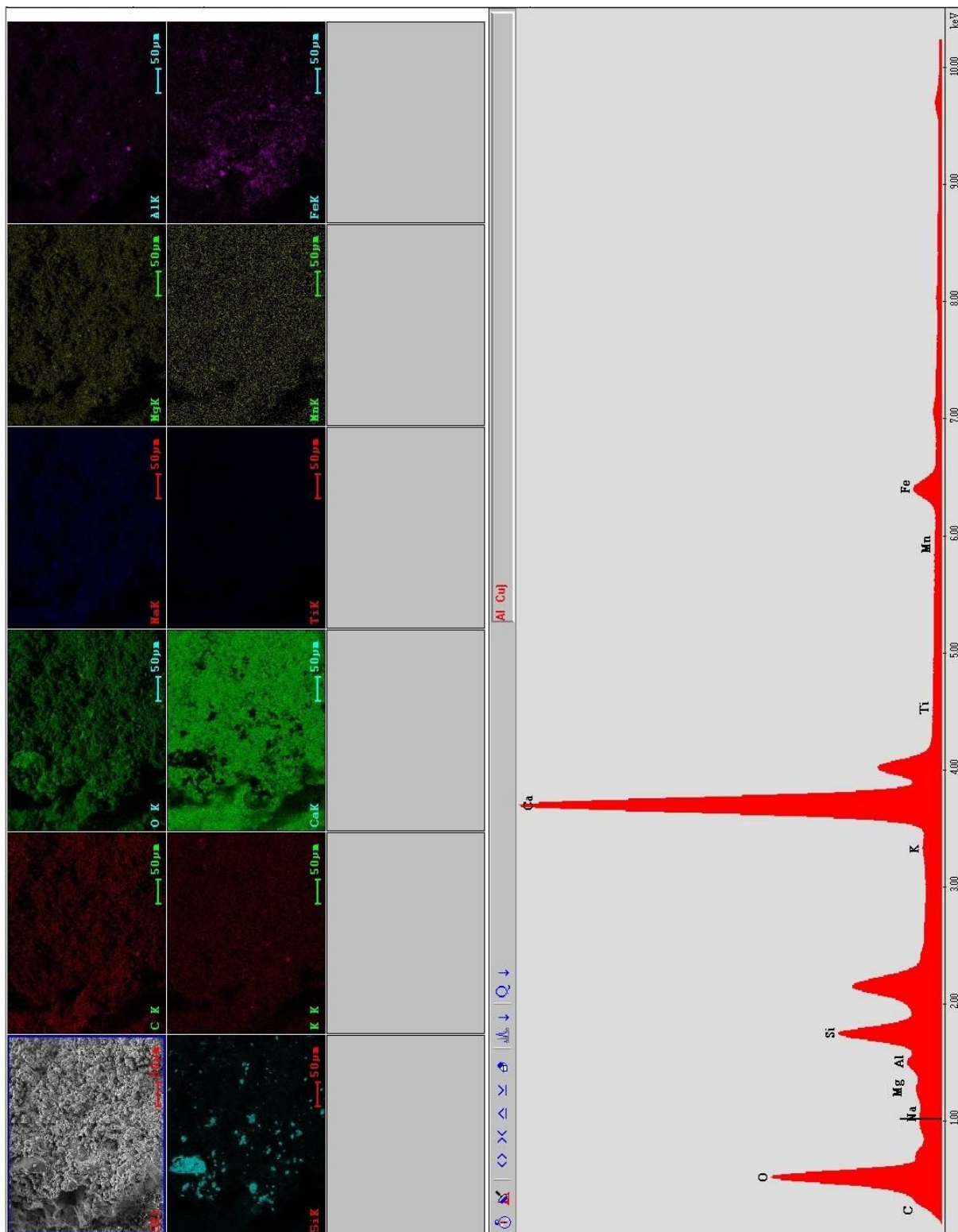


**Fig. 25. Échantillon 46 : tracés noirs de la Galerie des Disques. Image SEM-EDX. L'analyse indique la présence de manganèse et de fer. L'analyse SEM indique en outre que l'échantillon contient une faible quantité de charbon de bois.**

Sample 46: black tracings of the Galerie des Disques. SEM-EDX image. The analysis shows the presence of manganese and iron. In addition, the SEM analysis indicates that the sample contains a small quantity of charcoal.

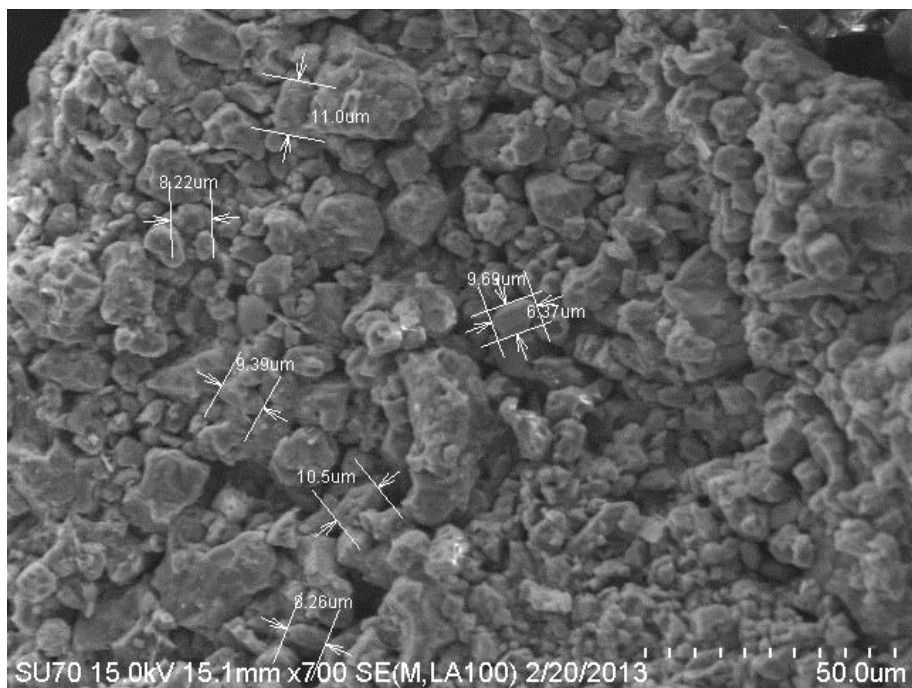


*Fig. 26. Cheval rouge sautant de la Salle A.  
Red jumping horse of the Salle A.*



**Fig. 27. Échantillon 2 : cheval sautant rouge de la Salle A. Image SEM-EDX. L'analyse indique la présence d'un pigment à base de fer, mêlé intimement à des grains de silice (charge).**  
*Sample 2: red jumping horse of the Salle A. SEM-EDX image. The analysis shows the presence of an iron-based pigment, intimately mixed with silica grains (load).*

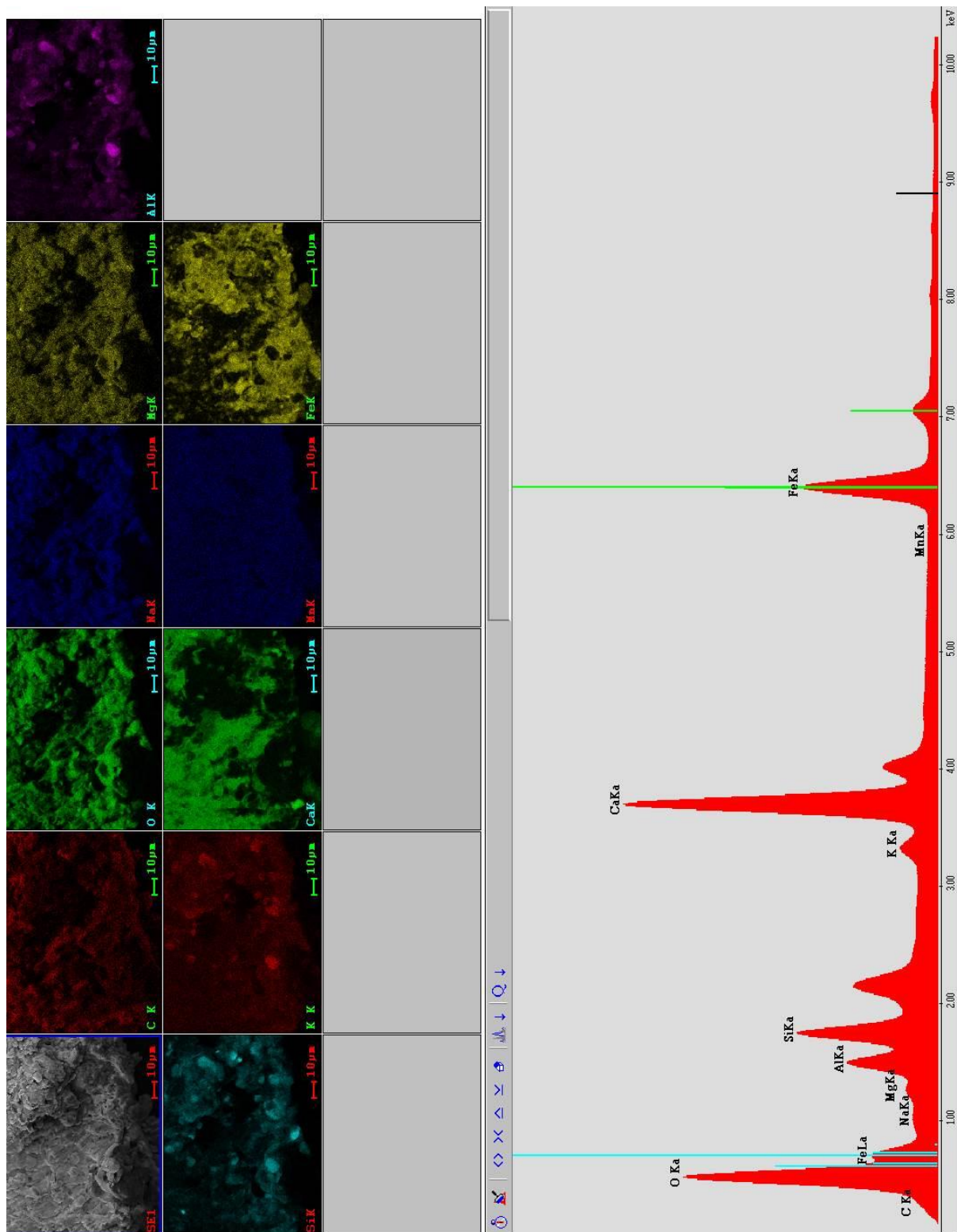




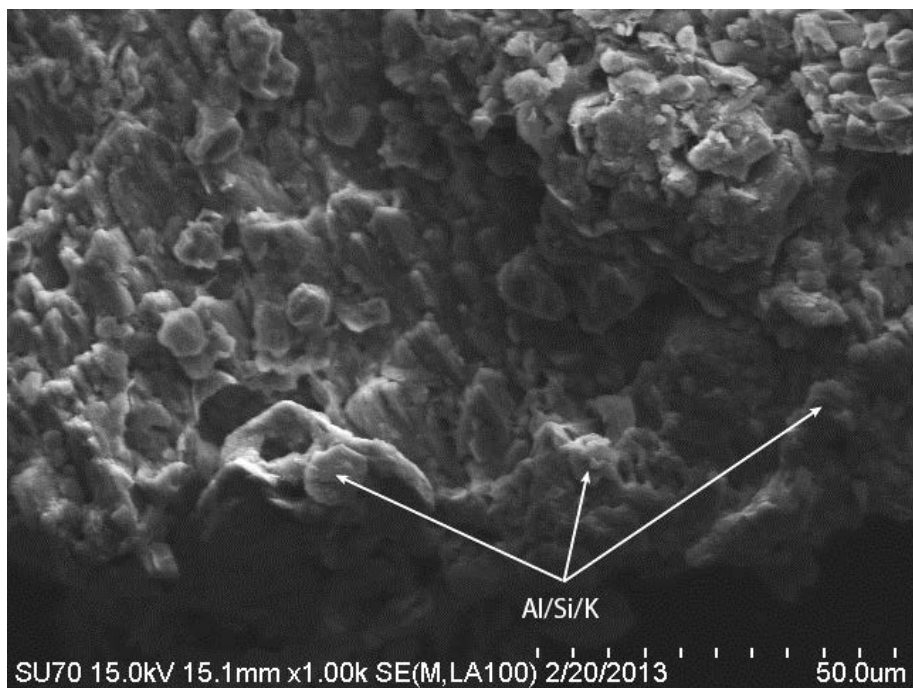
**Fig. 28. Échantillon 2 : cheval sautant rouge de la Salle A. Image SEM. Les grains de silice ont un diamètre régulier, ce qui permet de montrer qu'il s'agit d'une charge ajoutée au pigment.**  
Sample 2: red jumping horse of the Salle A. SEM image. The silica grains have a regular diameter, which shows that a load was added to the pigment.



**Fig. 29. Cervidé (renne ?) rouge du Diverticule.**  
Red cervid (reindeer?) of the Diverticule.



**Fig. 30. Échantillon 3 : cervidé (renne ?) rouge du Diverticule. Image SEM-EDX. L'analyse indique la présence de pigment de fer mélangé à un liant composé d'argile.**  
*Sample 3: red cervid (reindeer?) of the Diverticule. SEM-EDX image. The analysis indicates the presence of an iron pigment mixed with a binder made of clay.*



**Fig. 31. Échantillon 3 : cervidé (renne ?) rouge du Diverticule. Image SEM. De fines particules d'argile ont été mélangées au pigment.**  
*Sample 3: red cervid (reindeer?) of the Diverticule. SEM image. Thin particles of clay have been mixed with the pigment.*