

Université du Québec
INRS-Eau, Terre & Environnement

**Caractérisation et datation au carbone-14 par spectrométrie de
masse à accélérateur (SMA ^{14}C) des pellicules de silice
amorphe associées aux sites rupestres; l'exemple du site Nisula,
Québec, Canada**

Par
Maxime Aubert

Mémoire présenté
pour l'obtention
du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Examineur interne

Normand Tassé, Ph.D.
Université du Québec
INRS-ETE

Examineur externe

Jacques Chabot, Ph.D.
Université Laval

Directeur de recherche

Marc Richer-LaFlèche, Ph.D.
Université du Québec
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Alan Watchman, Ph.D.
Australian National University

Codirecteur de recherche

Daniel Arsenault, Ph.D.
Université du Québec à
Montréal

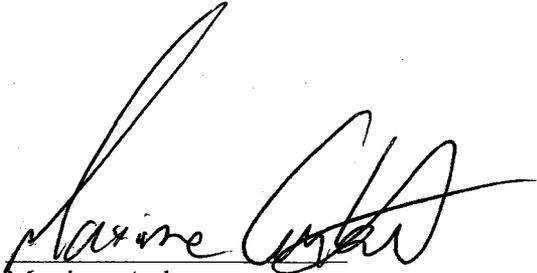


Résumé

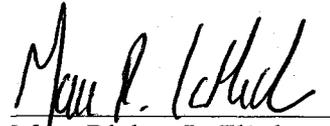
Le dioxyde de silicium hydraté amorphe ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ou opale-A est déposé naturellement à partir de l'eau d'infiltration et de ruissellement. Les revêtements de silice se forment séquentiellement en pellicules très minces et le taux d'accrétion est principalement contrôlé par l'apport de silice en solution sur la surface rocheuse. La datation de concrétions siliceuses offre le potentiel d'évaluer l'ancienneté relative des sites rupestres lorsque la roche a été recouverte par différentes couches de silice amorphe avant et après la création de dessins, de peintures et de gravures. Cette recherche tente de documenter leurs compositions, leurs textures et leurs structures afin d'établir leurs propriétés communes dans le but de développer une technique permettant de les dater.

Initialement, les pellicules de silice commencent à se former sur les surfaces rocheuses stables par un processus comportant l'évaporation et la polymérisation ionique de l'acide silicique présente dans l'eau d'infiltration et de ruissellement. L'agrégation des particules et la déposition des agrégats produisent une mince pellicule de silice. Souvent, la déposition de la silice emprisonne des micro-organismes vivant dans les zones humides. La préservation d'une quantité suffisante de carbone dans cette matière organique fossilisée dans les fines pellicules de silice permet de dater l'âge de déposition de la silice. La micro-excavation des pellicules de silice associées aux oeuvres rupestres combinée à l'utilisation de la spectrométrie de masse à accélérateur permettent d'obtenir des résultats préliminaires au radiocarbone en accord avec les hypothèses archéologiques sur l'antiquité du site étudié de Nisula, Québec (~2500 ans BP).

Certaines caractéristiques isotopiques des pellicules de silice peuvent en effet fournir des informations précieuses sur le cadre temporel, de même qu'à propos des conditions climatiques présentes lorsque ces sites furent créés. Les analyses fondées sur cette approche ouvrent des perspectives exceptionnelles pour l'enrichissement des connaissances des sites rupestres, autant du point de vue géologique, archéologique que paléo-climatique.



Maxime Aubert



Marc Richer-LaFlèche

Alan Watchman

Daniel Arsenault

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier sincèrement mon directeur de recherche, Marc Richer-LaFlèche pour sa confiance, les judicieux conseils et ce, sans compter le fait de m'avoir ouvert les portes de l'INRS-ETE. Merci aussi à Daniel Arsenault de l'UQAM qui m'a initié à la problématique associée à l'archéologie rupestre et qui m'a permis de faire un stage en Australie. J'aimerais également exprimer ma gratitude à Alan Watchman de l'université nationale d'Australie qui a accepté de partager ses connaissances. Les nombreuses discussions que j'ai eu avec ce chercheur ont suscité moult réflexions.

Je ne peux passer sous silence l'apport monétaire fourni par l'Institut national de la recherche scientifique (INRS), l'université Laval, l'Institut culturel Avataq et l'appui inconditionnel du personnel de l'INRS, le groupe d'archéométrie de l'Université Laval et de l'Université James Cook en Australie ayant contribué de près ou de loin à cette recherche. Enfin, merci à ma famille et amis pour leur soutien.



Table des matières

RÉSUMÉ	iii
REMERCIEMENTS	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
CHAPITRE 1– INTRODUCTION	1
1.1 DÉFINITION DU PROBLÈME	1
1.2 OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES	2
1.3 MÉTHODOLOGIE	7
1.4 CONTRIBUTION DE L'AUTEUR ET DES COAUTEURS	8
CHAPITRE 2 – ANALYSES	11
2.1 SUBSTRAT ROCHEUX	11
2.1.1 CARACTÉRISATION PÉTROGRAPHIQUE (MICROSCOPIE À LUMIÈRE POLARISÉE)	11
2.1.2 CHIMIE INORGANIQUE TOTALE (ICP-AES)	13
2.2 PELLICULES DE SILICE AMORPHE (SiO ₂ ·nH ₂ O)	13
2.2.1 ANALYSES D'ÉLÉMENTS MAJEURS PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE/SPECTROMÉTRIE DE DISPERSION D'ÉNERGIE NORAN ET MICROSONDE ÉLECTRONIQUE CAMECA	14
2.3 STRUCTURE DES PELLICULES DE SILICE	20
2.3.1 DIFFRACTION-X	20
2.3.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (FTIR)	22
2.3.3 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE	23
2.4 COMPOSANTS ORGANIQUES OBSERVABLES DANS LES REVÊTEMENTS SILICEUX	26
CHAPITRE 3 – L'ARCHÉOLOGIE RUPESTRE DU BOUCLIER CANADIEN : POTENTIEL ARCHÉOMÉTRIQUE	31
3.1 RÉSUMÉ	32
3.2 L'ARCHÉOLOGIE RUPESTRE AU CANADA	33
3.3 PROCESSUS DE FORMATION DES PELLICULES DE SILICE	36
3.4 DATATION	40
3.4.1 DATATION AU CARBONE-14 PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE À ACCÉLÉRATEUR (SMA ¹⁴ C)	40
3.4.2 EXTRACTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES COUCHES DE SILICE AMORPHE	42
3.4.3 INTERPRÉTATION DES DATATIONS AU ¹⁴ C ET LIMITATION DE LA MÉTHODE	44
3.5 LE SITE NISULA, QUÉBEC	50
3.6 PERSPECTIVES FUTURES	56
3.7 CONCLUSIONS	58
CHAPITRE 4 – RÉFÉRENCES	61

ANNEXE 1 – ÉQUIPMENT ANALYTIQUE	65
Annexe 1.1 ICP-AES	65
Annexe 1.2 Diffraction-X	65
Annexe 1.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	66
Annexe 1.4 Microscopie électronique à balayage/spectrométrie de dispersion de l'énergie NORAN	66
Annexe 1.5 Microsonde électronique CAMECA	66
Annexe 1.6 Micro-excavation/Datation	67
ANNEXE 2 – Analyses par microsonde électronique CAMECA	69
ANNEXE 3 – Rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ vs la distance du substrat rocheux. Analyses réalisées par microsonde électronique CAMECA	71
ANNEXE 4 – Conditions d'opération pour les analyses par microsonde Électronique CAMECA	73

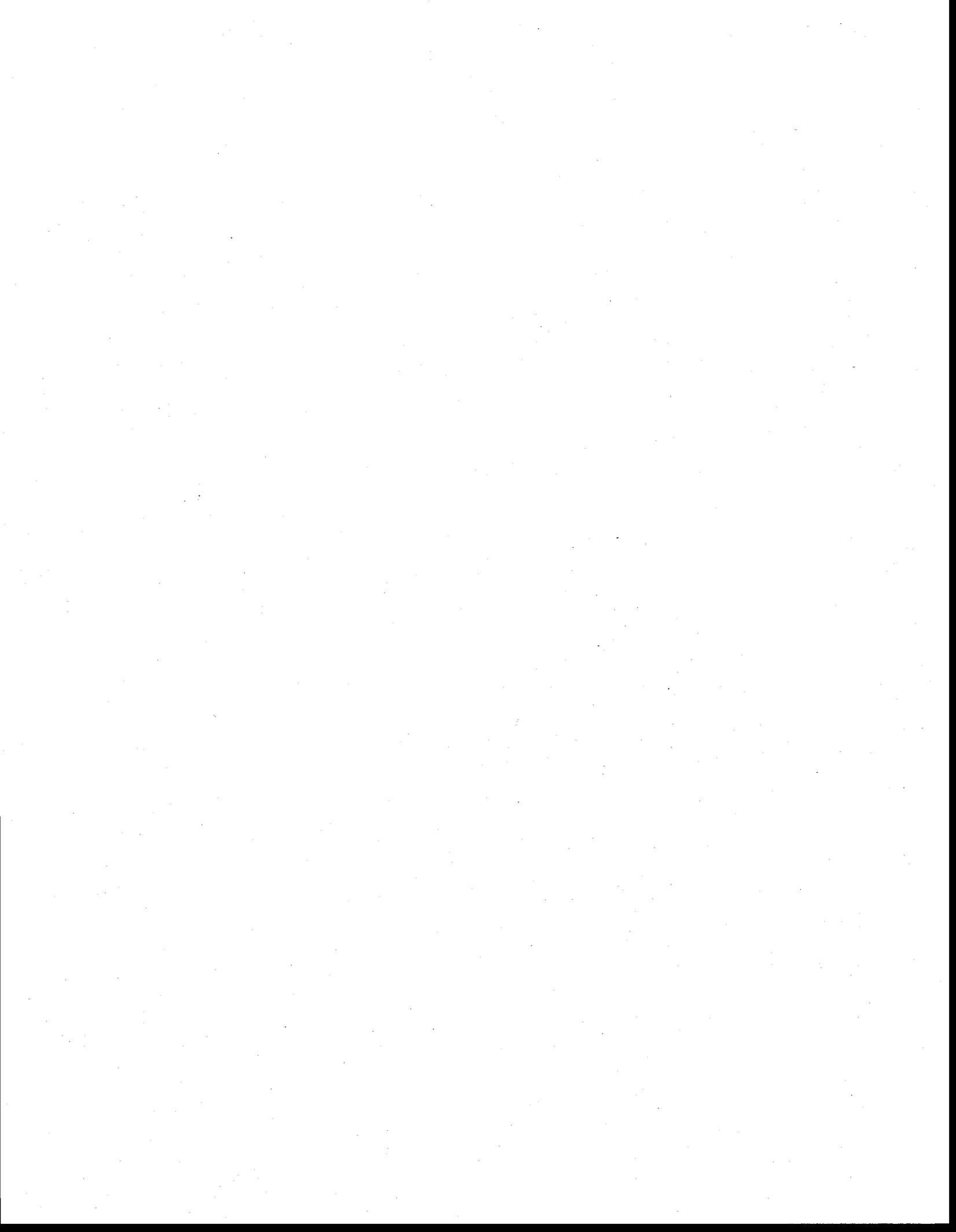
Liste des figures

Figure 1.	Photographies en lumière polarisée du gneiss potassique hôte Des oeuvres rupestres observées sur le site de Nisula (Côte Nord, Québec)	12
Figure 2.	Spectres de dispersion d'énergie NORAN montrant les spectres des principaux éléments présents dans les pellicules de silice provenant du site Nisula	14
Figure 3.	Évaluation de la fraction lithologique dans les revêtements d'opale	17
Figure 4.	Courbes de mélange du spectre de composition observé dans les revêtements pauvres en TiO_2	18
Figure 5.	Corrélation entre le Ba et le S dans les pellicules de silice suggérant la présence de barite	19
Figure 6.	Spectres de diffraction des rayons-X d'une pellicule de silice provenant du site Nisula	21
Figure 7.	Spectres de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) d'une pellicule de silice provenant du site Nisula	22
Figure 8.	Photo prise au MEB montrant, en section, une unité siliceuse finement laminée à la base, ainsi qu'une unité siliceuse centrale compacte et non-laminée et finalement une couche micro-globulaire en surface	24
Figure 9.	Photo prise au MEB montrant la surface d'une pellicule de silice provenant du site de Gnatilia Creek (Australie) montrant le développement de spirales de particules de silice dans les agrégats le tout cimenté par la silice sans aucune structure apparente	25
Figure 10.	Photo prise au MEB montrant un réseau de micro-fissures dans une pellicule de silice après une courte attaque à l'acide fluorhydrique (HF)	26
Figure 11.	Photo prise au MEB montrant une particule de charbon provenant du site de Gnatilia Creek (Australie)	28
Figure 12.	Photo prise au MEB montrant une colonie d'algues provenant du site de Gnatilia Creek (Australie)	28

Figure 13.	Séquence proposée pour expliquer la genèse des pellicules de silice	39
Figure 14.	Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) montrant des diatomées d'eau douce dans une matrice de silice amorphe (Crowrock Inlet, Lake of the Woods, Ontario)	42
Figure 15.	Section polie (Crowrock Inlet, Lake of the Woods, Ontario) montrant une couche de peinture rouge prise entre plusieurs couches de silice	44
Figure 16.	Évaluation de la fraction lithologique dans les revêtements d'opale	47
Figure 17.	Le site Nisula avec la localisation des échantillons récoltés	52
Figure 18.	Photo prise à l'aide d'un microscope binoculaire montrant la peinture orange-rouge et la silice amorphe blanche	54
Figure 19.	Photo prise au MEB montrant, en section, une unité siliceuse finement laminée à la base, ainsi qu'une unité siliceuse centrale compacte et non-laminée et finalement une couche micro-globulaire en surface	55

Liste des tableaux

Tableau 1.	Sommaire des principaux composants carbonés trouvés dans les dépôts minéraux de surface, étendues typiques de leurs environnements et âges de formation	5
Tableau 2.	Abondance des principaux éléments présents dans le substrat rocheux analysé par ICP-AES	13



« Les œuvres d'art préhistoriques mobilier, connues et répertoriées à ce jour, constituent un ensemble de plus de 100 000 objets : figurines, plaquettes, os gravés, cornes de bois décorées appartenant à des musées, des galeries et des collections privées. Mais la plus grande partie de cette production artistique sur les cinq continents est constituée d'environ 700 000 sites de peintures et de gravures sur roche avec, selon certaines estimations, plus de 20 millions d'images et de signes. À ce jour, plus de 99 % de l'art préhistorique connu est en fait de l'art rupestre. Aussi le nombre total de représentations pourrait-il être beaucoup plus élevé. »

(Anati, *Revue du patrimoine mondial*, Unesco, 2001)

Chapitre 1

Introduction

1.1 Définition du problème

Si on exclut l'écriture, l'art rupestre demeure le plus important témoignage de l'histoire culturelle et intellectuelle de l'humanité. Ces œuvres témoignent de plus de 40 000 ans d'aventures humaines. Elles sont parfois les seuls vestiges témoignant des modes de vie et des croyances de populations anciennes.

Nous aimerions connaître précisément quand les dessins, les peintures et les gravures rupestres ont été réalisées. Ainsi, nous pourrions associer ces nouvelles données aux informations ethnographiques et archéologiques disponibles à propos des groupes d'humains probablement responsables de la création de ces œuvres. De plus, afin de planifier adéquatement une stratégie pour minimiser leur détérioration, les autorités responsables de leur conservation et de leur mise en valeur aimeraient bien connaître depuis combien de temps ces dessins, ces peintures et ces gravures sont exposées aux agents climatiques et/ou anthropiques causant leur détérioration.

L'aspect le plus frustrant pour les chercheurs étudiant ces représentations est l'absence de méthodes scientifiques quantitatives permettant d'établir leur âge de façon absolue. En effet, en général, on adopte, pour dater les œuvres rupestres, un modèle évolutif dénué de fondement scientifique. L'idée de base du modèle évolutif est que plus

un art est ancien (« archaïque ») plus il doit être d'un style fruste et grossier. Le corollaire est la croyance en un développement relativement linéaire de la création artistique, avec des progrès constants au fil des siècles ou des millénaires. Or, partout dans le monde où il a été possible d'établir des datations quantitatives, ce modèle s'est révélé erroné (Clottes, 2000). Néanmoins, l'observation de certains critères présents sur les sites rupestres permettent parfois de reconnaître l'ancienneté relative de ces derniers. Par exemple, certaines représentations montrent des objets dont la date d'apparition, dans la culture considérée, est bien établie archéologiquement ou historiquement.

La méthode de datation au carbone-14 peut théoriquement être utilisée pour dater les œuvres rupestres. Toutefois, lorsque des pigments organiques sont présents, l'incertitude sur la provenance du carbone peut induire des conclusions erronées (Beck *et al.*, 1997). De plus, afin de pouvoir dater directement les peintures rupestres par la méthode au carbone-14, il est nécessaire de trouver des quantités suffisantes de carbone organique dans la peinture. Pour la plupart des sites, la peinture utilisée était constituée de pigments minéraux sans liant organique (*e.g.* hématite). Pour palier l'absence de peintures à matrice riche en composés organiques, il est donc impératif de trouver d'autres méthodes permettant de les dater.

1.2 Objectifs et hypothèses

Plusieurs types de dépôt minéraux ont été observés en association avec les œuvres rupestres. Parmi ceux-ci, on retrouve fréquemment les pellicules de silice amorphe ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), de type opale-A, des revêtements carbonatés et du 'rock varnish' riche en manganèse. Mesurer l'activité du carbone-14 contenu dans la matière organique (algues microscopiques, diatomées, bactéries, champignons) emprisonnée dans ces revêtements minéraux situés en dessous et/ou au-dessus d'une couche de peinture ou sur la surface d'une gravure constitue une possibilité intéressante pour dater indirectement l'œuvre rupestre. La méthode établirait donc le moment où les pellicules de silice ont commencé à se former. Idéalement, la méthode permettrait d'obtenir une date maximum et/ou

minimum correspondant à l'époque de réalisation des oeuvres rupestres associées à ce type de revêtement.

Des études préliminaires utilisant la matière organique emprisonnée dans ces dépôts minéraux et l'analyse par datation au carbone-14 par spectrométrie de masse à accélérateur (SMA ^{14}C) ont démontré la faisabilité de dater plusieurs de ces surfaces et donc d'estimer l'époque de réalisation des oeuvres rupestres qui y sont associées. Ainsi, plusieurs substances organiques ont servi à dater les oeuvres rupestres. Par exemple, des fibres de cellulose (Watchman, 1992a; Watchman & Cole, 1993), des sels d'acide oxalique (Watchman, 1993), des diatomées fossilisées et autres micro-organismes (Watchman, 1995), des acides gras (Watchman, 1992b) et de la matière organique non identifiée (Francis *et al.*, 1993) ont été utilisés afin de dater des oeuvres rupestres. Toutefois, notons que d'autres substances carbonées ont été identifiées dans ces revêtements minéraux, compliquant ainsi le processus de datation et menant à des interprétations parfois controversées sur l'âge de certains sites rupestres et plus spécifiquement sur des sites contenant du charbon (Beck *et al.*, 1997), du charbon de bois (McDonald *et al.*, 1990; Beck *et al.*, 1997; Llosas *et al.*, 1999) et du graphite (Watchman, 1995).

La datation au carbone-14 de matières organiques non identifiées n'est pas une donnée fiable, car la relation entre les composants carbonés d'origine inconnue et l'événement que l'on veut dater est incertaine. Conséquemment, l'identification des composants organiques sélectionnés pour la datation doit être parfaitement documentée. De plus, il est important de souligner que le carbone peut provenir de plusieurs sources et réservoirs ayant des âges différents (Tableau 1). À titre d'exemple, pour attester de l'âge de dessins dans les grottes, les préhistoriens ne devraient pas comparer les fragments de charbon de bois trouvés aujourd'hui sur le sol de grottes avec des mesures similaires au radiocarbone obtenues à partir de particules de charbon de bois échantillonnées directement des dessins au charbon de bois sur les parois de cavernes avoisinantes (*e.g.*, grottes de : Chauvet [Clottes *et al.*, 1995]; de Cosquer [Clottes *et al.*, 1993]; et de la Tête du Lion [Comber, 1984]). La coïncidence entre ces paires de dates suggèrent uniquement

que les morceaux de charbon de bois présents sur le sol de la grotte ont probablement servi à faire les dessins, ce parallèle ne prouvant pas que les dessins ont été faits au moment déterminé par la quantité de carbone-14 restant dans les échantillons. Les résultats suggèrent plutôt que les taux d'accumulation et d'érosion dans les grottes sont extrêmement lents et que les morceaux de charbon de bois peuvent demeurer sur le sol des grottes pour une très longue période, les rendant accessibles pour la création d'œuvres rupestres post-paléolithiques.

Tableau 1.

Sommaire des principaux composants carbonés trouvés dans les dépôts minéraux de surface, étendus typiques de leurs environnements et âges de formation.

Composant carboné	Conditions de formation	Âge de formation
cellulose	les plantes se développent à la surface de la terre, les feuilles, les tiges et l'écorce peuvent être transportées d'un environnement sédimentaire à l'autre; l'âge ^{14}C reflète l'activité atmosphérique du ^{14}C à la période de croissance	Quaternaire
lichens	les thalles crustacés se développe sur les surfaces stables ou les hyphes du champignon pénètrent la roche hôte; Des fragments morts peuvent être transportés; l'âge ^{14}C reflète l'activité atmosphérique du ^{14}C à la période de croissance ou bien l'activité des composants dérivés des nutriments dans la roche	Quaternaire
algues (diatomées)	vivent dans l'eau météorique sur les surfaces rocheuses; l'âge ^{14}C reflète l'activité atmosphérique du ^{14}C à la période de croissance ou la contribution des ions de bicarbonate dans eaux riches en carbonates	Quaternaire
champignons	vivent sur les surfaces rocheuses stables et dans les fissures; l'âge ^{14}C reflète l'activité atmosphérique du ^{14}C à la période de croissance, soit des micro-organismes morts, soit des ions de bicarbonate, soit encore des nutriments provenant de la dissolution de la roche	Quaternaire
sels d'oxalate	produit à partir des champignons, des lichens, des algues, des bactéries vivant sur les surfaces rocheuses stables et poussiéreuses; l'âge ^{14}C reflète l'activité atmosphérique du ^{14}C à la période de croissance des organismes et/ou la contribution du substrat rocheux	Quaternaire
charbon de bois	dérivé de la combustion de la cellulose du bois à la surface de la Terre	Quaternaire
matière organique	substances inconnues dérivées de processus et origines variés; âge ^{14}C incertain	Quaternaire ou plus vieux
charbon	dérivé du métamorphisme de résidus de plantes à des conditions de température et de pression élevées sous la surface de la Terre	Mésozoïque/ Paléozoïque
graphite	dérivé du métamorphisme de substances carbonées à des conditions de température et de pression élevées sous la surface de la Terre	Mésozoïque/ Paléozoïque/ Précambrien

(modifié de Watchman, 2000a)

Afin d'identifier les sources probables des différents composants carbonés ainsi que pour comprendre le mode de formation des pellicules de silice, il est primordial de connaître précisément leurs compositions élémentaire et isotopique. Par exemple, les composants sont-ils dérivés de solutions d'eaux souterraines, de poussières éoliennes, de micro-organismes ou de l'altération chimique des roches sur lesquelles les pellicules se sont formées?

Les changements dans la composition géochimique des pellicules de silice en fonction du temps indiquent probablement comment les conditions environnementales ont changé dans l'environnement immédiat d'un site rupestre. Ces données pourraient-elles éventuellement être utilisées pour apprécier indirectement l'évolution des conditions climatiques en milieu continental? Afin de répondre à ces interrogations, nous avons postulé les hypothèses suivantes :

- a) Les pellicules de silice sont des dépôts de surface secondaires formés suite à la précipitation chimique ou biochimique (*e.g.* diatomées) de silice amorphe transportée en solution suite à la météorisation chimique des roches et minéraux.
- b) La composition et la structure des pellicules de silice reflètent principalement la chimie de la solution à partir de laquelle elles se sont formés. Elles indiquent également les taux et les mécanismes selon lesquels la silice a été déposée comme la cyclicité des événements hydriques et climatiques.
- c) Les organismes et micro-organismes habitant les surfaces rocheuses humides sur lesquelles les pellicules de silice sont déposées procurent une source de carbone fossile permettant de dater la formation des pellicules de silice.

Compte tenu de la très faible quantité de carbone organique piégée dans les films de silice, les méthodes classiques de datation au ^{14}C (scintillométrie) sont inadéquates. Pour obtenir des âges ^{14}C pour dater les sites rupestres, il faut utiliser des méthodes plus sensibles comme la spectrométrie de masse à accélérateur.

1.3 Méthodologie

Dans ce mémoire, présenté sous forme d'article, nous décrivons l'apparence, la texture, la composition organique et inorganique et la structure de quelques pellicules de silice recouvrant des parois rocheuses hôtes d'art rupestre sur le site de Nisula (Côte Nord, Québec). Nous avons également examiné leur physionomie en relation avec la roche hôte et les facteurs environnementaux.

Les aspects théoriques de la météorisation des roches et minéraux, du transport des composés dissous par les eaux de ruissellement et de la précipitation de la silice en relation avec les cycles géologique et hydrogéochimique de la silice sont utilisés comme base pour discuter de la genèse des pellicules de silice. Après avoir fait une revue de la littérature portant sur la dissolution des minéraux siliceux, sur la polymérisation de l'acide silicique et sur la précipitation de la silice, nous utiliserons nos propres données afin d'expliquer les principaux mécanismes et facteurs contrôlant la précipitation de la silice et la formation des pellicules de silice. On fait ensuite le point sur les principaux problèmes relatifs à la datation et à la formation des pellicules de silice tout en décrivant systématiquement les principales méthodes pour extraire les substances organiques utilisées pour les datations SMA ^{14}C .

Nous discuterons également des implications portant sur la conservation des sites rupestres, sur la géologie ainsi que sur l'archéologie avant de conclure et faire des recommandations pour les recherches futures. Toutes les citations dans cette recherche sont énumérées dans la section bibliographique. Pour ne pas alourdir le texte, la méthodologie détaillée de l'approche expérimentale utilisée est décrite dans le chapitre 3.4. L'annexe 1 contient les détails pertinents sur l'équipement analytique et les méthodes d'analyses de laboratoire

La diffraction X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microsonde électronique CAMECA, la microscopie en lumière polarisée et la spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES) ont été employées pour identifier les principales composantes inorganiques. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour caractériser et identifier les composants organiques piégés dans les pellicules de silice.

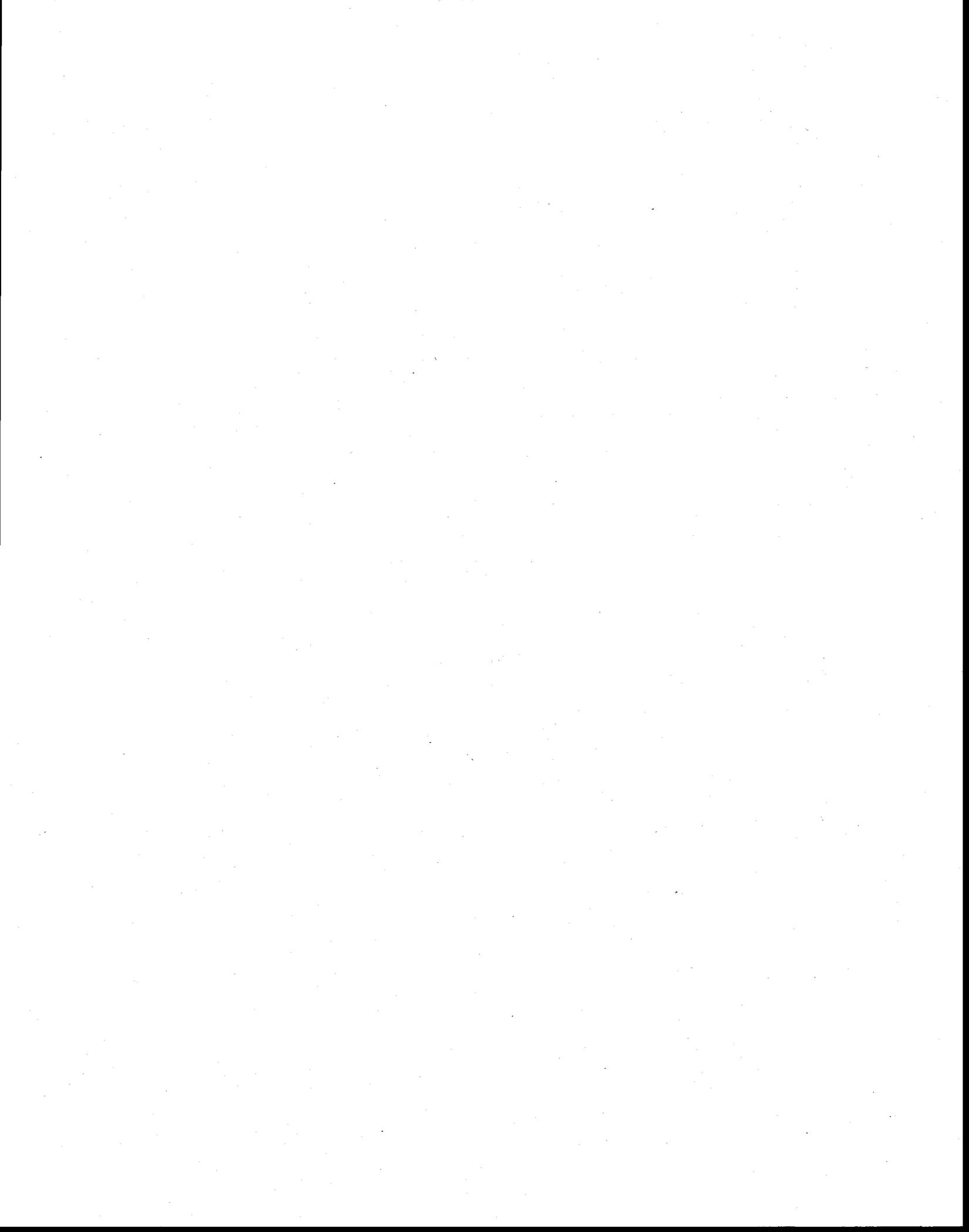
1.4 Contributions de l'auteur et des coauteurs

Ce projet de recherche est une retombée d'un stage de six mois fait en Australie à l'hiver 2000 avec le chercheur australien Alan Watchman, spécialiste de réputation internationale dans le domaine de la datation des sites rupestres. L'échantillonnage et l'analyse de plusieurs sites rupestres de ce pays a été pour moi une expérience unique qui m'a permis de comprendre les problématiques reliées à la datation des sites rupestres et d'acquérir des connaissances à jour dans ce domaine.

Cette expérience a été appliquée au site Nisula (code Borden: DeEh-1) qui fait l'objet de ce mémoire de maîtrise. Situé sur la Haute-Côte-Nord (Québec), le site fut sélectionné en raison de la disponibilité d'échantillons à analyser et de son intérêt archéologique. Cet endroit est l'un des huit sites d'œuvres rupestres à pictogrammes répertoriés au Québec et l'un des plus complexes et des mieux préservés. Il est le seul à être protégé en vertu de la Loi sur les biens culturels. À notre connaissance, il s'agit du seul site rupestre canadien ayant fait l'objet d'une datation quantitative. Nous avons décidé de ne pas mentionner l'emplacement exact du site tant que des mesures durables de protection, de conservation et de mise en valeur n'auront pas été prises.

La problématique et les objectifs de recherche de ce mémoire de maîtrise ont été discutés et élaborés avec Marc Richer-LaFlèche (INRS-Eau, Terre et Environnement), mon directeur de recherche, ainsi que mes codirecteurs Alan Watchman (Australian National University) et Daniel Arsenault (UQAM). Les analyses ont été réalisées à

l'INRS-ETE, à l'Université Laval à l'Institut canadien de conservation. J'ai rédigé moi-même le présent mémoire et l'article.



Chapitre 2

Analyses

2.1 SUBSTRAT ROCHEUX

Le site de Nisula est localisé dans la grande région de Forestville, sur la Côte Nord. Le substrat rocheux est principalement constitué de migmatites précambriennes. Il s'agit d'une roche siliceuse et métamorphique de haute température formée sous l'action de la chaleur et de la pression agissant sur les roches préexistantes. L'examen des parois rocheuses du site montre la présence de larges inclusions de roches ignées et sédimentaires (xénolites) dans une matrice granitique partiellement migmatisée. Les fabriques observées sur les affleurements suggèrent une évolution géologique complexe. Des veines pegmatitiques riches en quartz et feldspaths sont entraînées par la déformation pénétrative associée au processus de migmatisation.

2.1.1 CARACTÉRISATION PÉTROGRAPHIQUE (MICROSCOPIE OPTIQUE EN LUMIÈRE POLARISÉE)

Les principaux minéraux observés dans la matrice granitique de la migmatite sont le quartz, les feldspaths potassiques et calci-sodique, la biotite, et l'amphibole (fig. 1). Les cristaux de quartz, riches en inclusions fluides, montrent des extinctions ondulantes témoignant de l'intensité de la déformation de la roche lors des processus orogéniques. Les feldspaths potassiques et les feldspaths calciques (plagioclase) montrent des signes d'altération, le plagioclase étant nettement plus altéré que les feldspaths potassiques (fig. 1F et 1G). Les cristaux de biotite montrent des extinctions droites. On observe également de la chlorite probablement rétrograde déstabilisant les amphiboles. Localement, nous avons observé des traces d'épidote et de très petites inclusions de carbonates dans les feldspaths calciques.

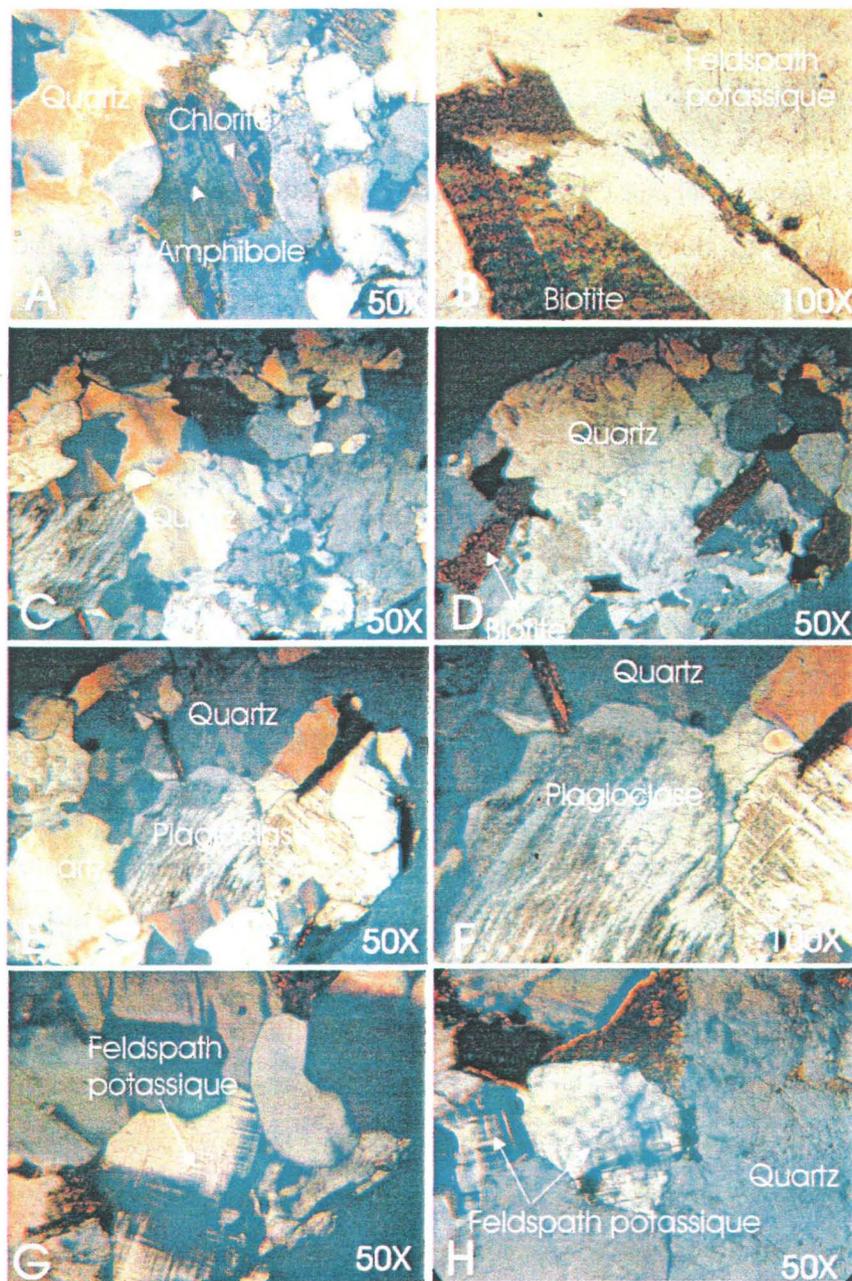


Figure 1. Photographies en lumière polarisée du gneiss potassique hôte des œuvres rupestres observées sur le site de Nisula (Côte Nord, Québec). Notez la texture engrenée des minéraux typiques des roches de haut grade métamorphique.

2.1.2 Chimie inorganique totale (ICP-AES)

La composition chimique de la roche hôte est sub-granitique (tableau 2). L'indice de per-aluminosité ($[Al_2O_3/CaO+Na_2O+K_2O]$ mol.) de cette roche est voisin de 1 ce qui ne suggère pas une origine méta-sédimentaire. L'abondance du K_2O (~3 %) ne suggère pas une affiliation tonalitique ou trondhjémite. Ce type de roche riche en SiO_2 est considéré comme acide et idéal pour libérer des quantités appréciables de silice lors de la météorisation chimique du substrat rocheux.

Tableau 2.

Abondance des principaux éléments présents dans le substrat rocheux analysés par ICP-AES.

Élément-proportion % poids	Limite instrumentale % poids
SiO_2 (72,1)	0,00001
TiO_2 (0,29)	0,000001
Al_2O_3 (15,1)	0,00003
$Fe_2O_3^*$ (1,80)	0,00004
MnO (0,02)	0,000001
MgO (0,82)	0,00005
CaO (2,27)	0,000003
Na_2O (4,72)	0,000005
K_2O (2,88)	0,00001
P_2O_5 (0,11)	0,000005
Total (100,12)	

* (Fe total exprimé en Fe_2O_3)

2.2 PELLICULES DE SILICE AMORPHE ($SiO_2.nH_2O$)

Lors de l'étude du site de Nisula, la très faible épaisseur du dépôt de silice ne permettait pas de prélever suffisamment d'échantillon pour réaliser une analyse complète des éléments majeurs et de la perte au feu. Pour palier à ce manque d'information, nous

avons procédé à une série de micro-analyses présentées dans la section suivante. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA et d'un microscope électronique à balayage.

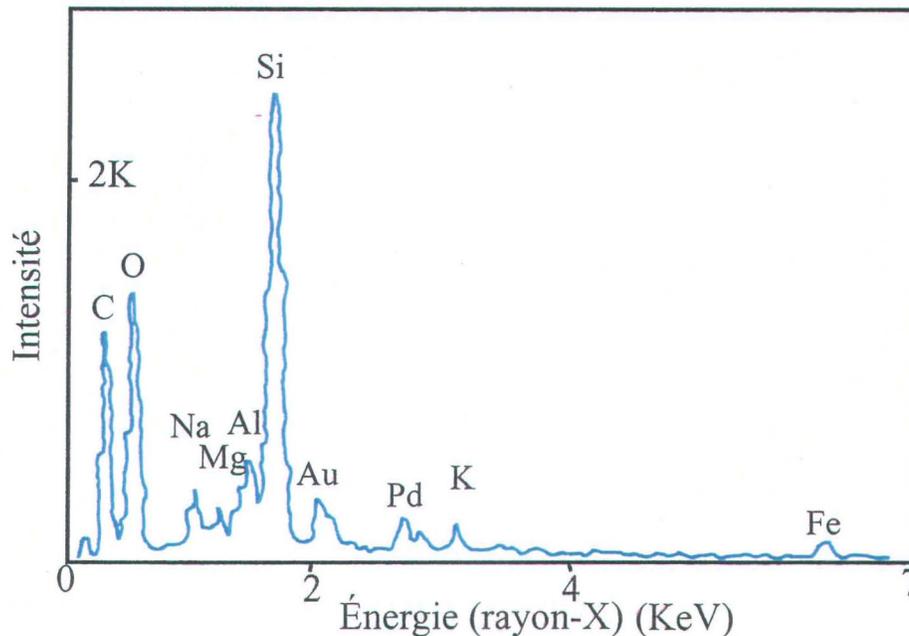


Figure 2. Spectres de dispersion d'énergie NORAN montrant les spectres des principaux éléments présents dans les pellicules de silice provenant du site Nisula. Notez la prédominance du pic de silice. Les pics de Au et Pd sont des artefacts associés au recouvrement conducteur appliqué à l'objet observé.

2.2.1 Analyses d'éléments majeurs par microscopie électronique à balayage/spectrométrie de dispersion d'énergie NORAN et microsonde électronique CAMECA

Les concentrations en silice sont relativement élevées dans les 2 pellicules de silice analysées avec une concentration moyenne en SiO_2 de l'ordre de ~ 72 % poids. Les teneurs élevées en silicium, ainsi que les faibles teneurs des autres cations (excepté l'aluminium) observés dans les différentes couches d'opale indiquent une certaine uniformité dans la composition chimique de ces dépôts (fig.2). Comme ces derniers se sont déposés à différentes époques, ces données suggèrent que des mécanismes relativement uniformes opèrent sous des conditions environnementales parfois variables.

Idéalement, on peut considérer les revêtements d'opale comme de purs précipités chimiques et biochimiques encapsulant ici et là de petites particules organiques et inorganiques. Dans le cas du site de Nisula, nos données de micro-analyse montrent la présence d'éléments anormalement enrichis dans les dépôts de silice. Par exemple, plusieurs bandes analysées montrent des teneurs relativement élevées en TiO_2 . Sachant que le Ti est un élément extrêmement insoluble dans l'eau et non concentré par les organismes vivants, sa présence implique nécessairement l'incorporation de particules minérales dans les dépôts de silice. La figure 3 montre que plusieurs points d'analyse enrichis en TiO_2 le sont également en Al_2O_3 . Pour vérifier la possibilité qu'une proportion significative d' Al_2O_3 soit également présente sous la forme d'alumino-silicates, nous avons calculé une courbe de mélange entre un pôle opalien relativement pur (pauvre en TiO_2) et un pôle représenté par l'analyse de la migmatite (roche granitique). Cette figure et le modèle de mélange suggèrent que plusieurs bandes de silice comportent généralement moins de 8% de microfragments dérivés de la roche hôte tandis que certaines analyses suggèrent un contenu pouvant atteindre une valeur maximale de 20%. Dans certains cas, la présence de ces microparticules minérales pourrait compliquer la détermination des âges au ^{14}C en incorporant du carbone non radioactif de sources précambriennes. De la même façon, des particules peuvent contenir des proportions appréciables d'uranium et de thorium et ainsi compliquer les tentatives de datation de ces matériaux.

Pour vérifier le comportement des autres éléments majeurs, nous avons présenté sur la figure 4 les corrélations avec le TiO_2 . Pour mieux visualiser le processus de mélange, nous avons calculé deux courbes de mélange plus représentatives du spectre de composition observé dans les revêtements pauvres en TiO_2 . La figure 3A permet d'estimer qualitativement la position de 2 vecteurs reflétant les effets lithologiques et chimiques sur la composition des revêtements d'opale de Nisula. Sur la figure 3A, le vecteur sub-v verticale (1) correspond à une augmentation de l'indice de per-aluminosité des échantillons reflétant une incorporation sélective d'aluminium dissous par rapport aux cations basiques. Le deuxième vecteur (2) correspond à un contrôle purement

lithologique et donc influencé par le substrat rocheux local. La figure 4 montre que certains éléments comme le MgO, le FeO, et l' Al_2O_3 semblent affectés par l'incorporation de microparticules de roches ou minéraux. À l'opposé, des éléments comme le MnO semblent peu affectés par ce processus. Cette observation est en accord avec les observations de Hughes et Watchman (1983) et Watchman (1985, 1987) qui ont mentionné que de petites quantités de P, Ca, K et S sont présents dans différents sels de calcium, d'aluminium, de phosphate de potassium et de sulfate.

En plus des éléments majeurs conventionnels, nous avons vérifié le comportement du Ba. La figure 5 montre une bonne corrélation entre le Ba et le S suggérant la présence de barite. La barite étant une phase très insoluble, sa présence dans les films de silice ouvre des possibilités intéressantes pour la géochimie isotopique du S et du Sr.

Un autre point d'intérêt de l'étude géochimique est la constatation que les revêtements opalins sont nettement per-alumineux (excès d'aluminium par rapport aux éléments alcalins) par rapport à la composition du substrat rocheux. Ce point est intéressant car normalement, lors de l'altération des phases minérales par les eaux météoriques, les éléments alcalins et basiques sont plus solubles que l'aluminium. Théoriquement, si le système est complètement fermé, une simple précipitation par saturation des eaux de ruissellement (évaporation) devrait produire des dépôts méta-alumineux (excès d'alcalis et métaux basiques). Cette observation confirme le fait que la précipitation des gels de silice implique des processus complexes faisant intervenir, entre autres, des processus d'absorption sélective d'éléments comme l'aluminium. Dans les conditions naturelles de pH rencontrées dans les eaux de ruissellement des parois rocheuses, les gels de silice peuvent facilement incorporer des molécules d'aluminium.

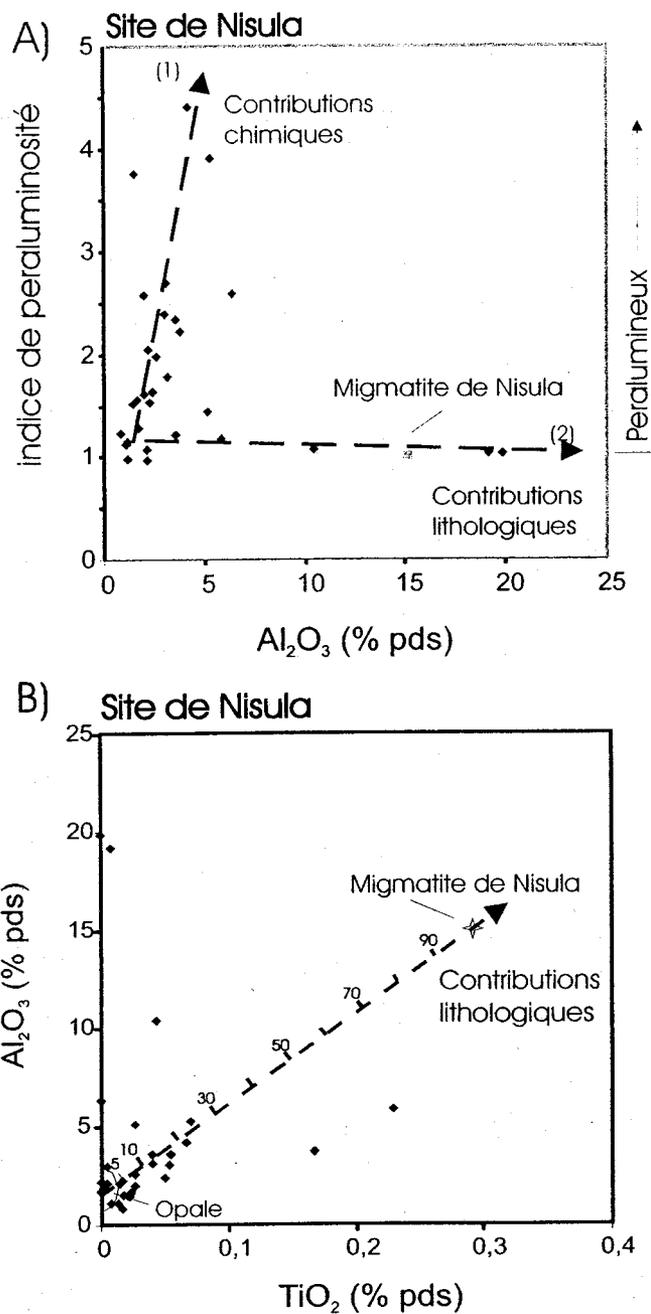


Figure 3. Évaluation de la fraction lithologique dans les revêtements d'opale au site de Nisula.

A) Contributions lithologiques (vecteur migmatite) vs contributions chimiques provenant des revêtements d'opale.

B) Courbe de mélange calculée entre l'échantillon de migmatite et la valeur moyenne des analyses d'opale ayant moins de 2,5% Al₂O₃.

Site de Nisula

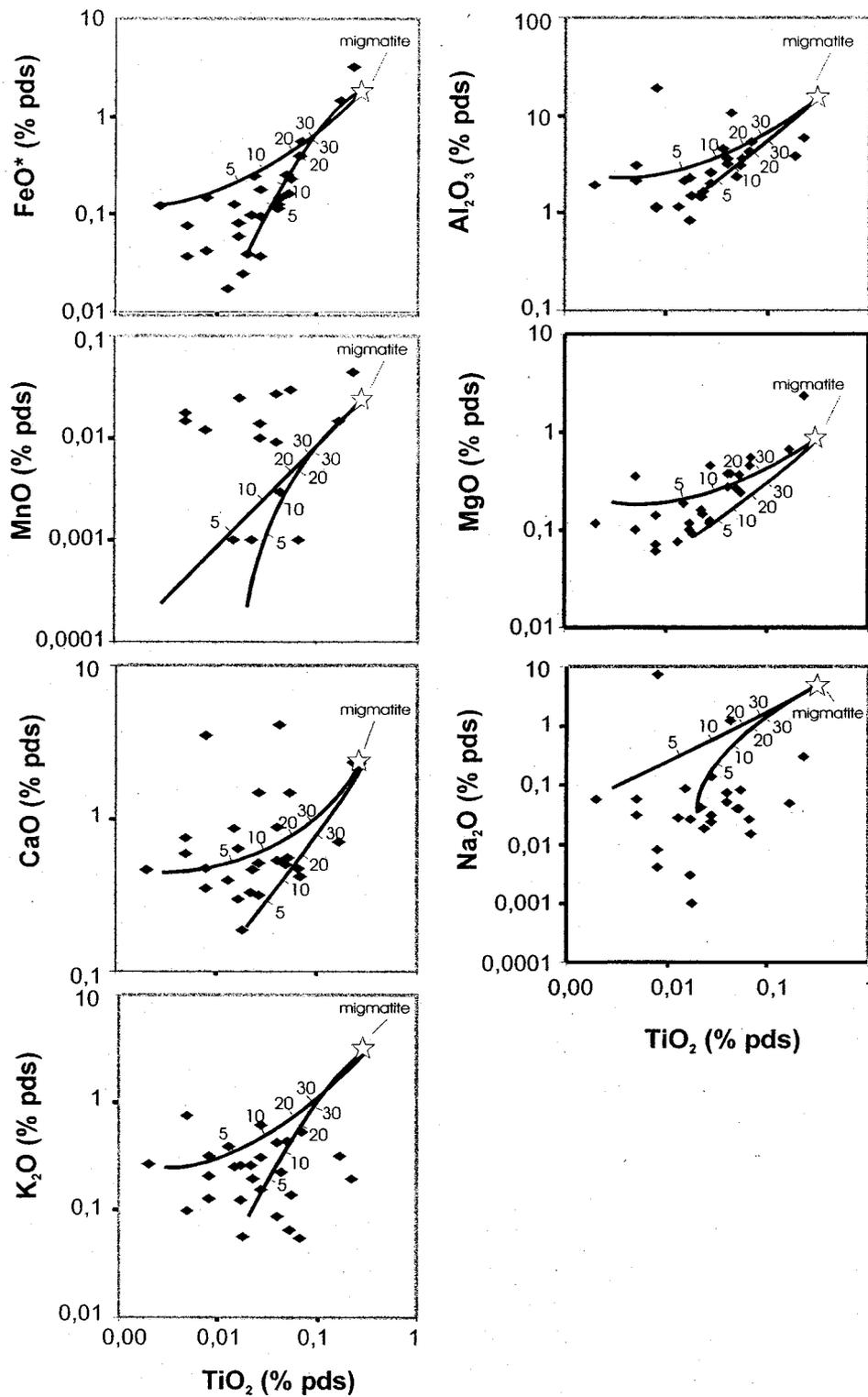


Figure 4. Courbes de mélange du spectre de composition observé dans les revêtements pauvres en TiO_2 .

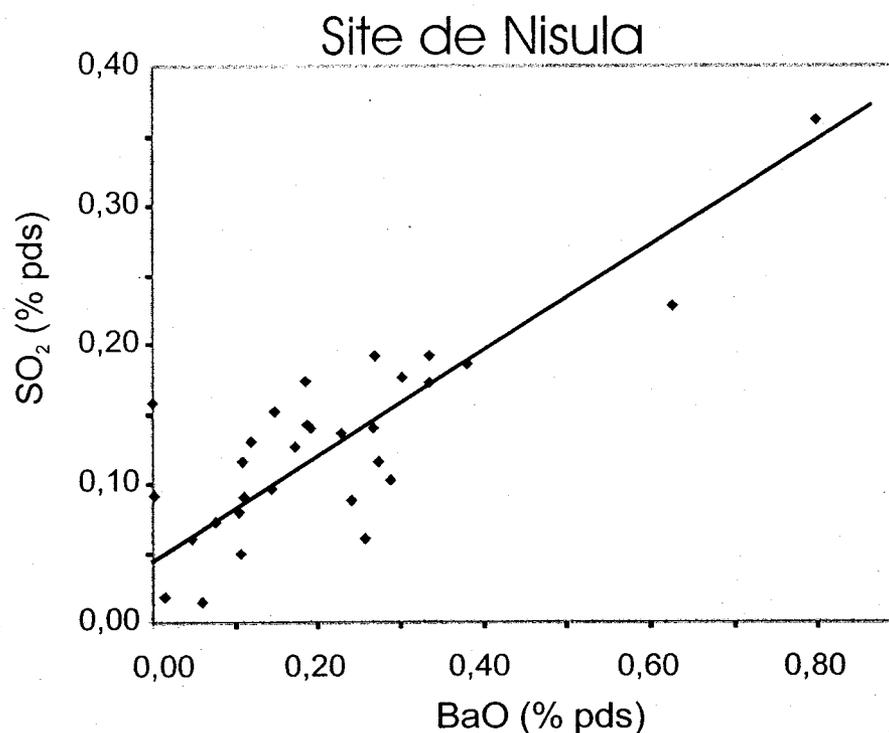


Figure 5. Corrélation entre le Ba et le S dans les pellicules de silice suggérant la présence de barite.

Dans les revêtements d'opale, les traces de sodium (Na), d'aluminium (Al), de magnésium (Mg), de potassium (K) et de fer (Fe) sont principalement attribuées à la météorisation chimique de la biotite et des feldspaths dans le gneiss. De petites quantités de P, de Ca, de K et de S sont présents dans divers sels (sulfates et phosphates) de calcium, d'aluminium et de potassium. Par exemple, Hughes et Watchman (1983) et Watchman (1985, 1987) ont trouvé de la polyhalite ($K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$), de la darapskite de potassium $(Na,K)_3(SO_4)(NO_3) \cdot H_2O$ et du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) associés aux pellicules de silice. Même si ces études ont été réalisées à des sites ayant des substrats rocheux et des conditions environnementales locales très différentes de Nisula, on est d'avis que la météorisation chimique des minéraux silicatés dans les roches le long des voies d'eau d'infiltration et de ruissellement sont les principales sources d'approvisionnement en composants incorporés dans des pellicules de silice. Toutefois, dans certains cas, il est probable qu'une composante atmosphérique ait contribué en particules minérales fines et en aérosols. Dans le cas de sites comme celui de Nisula,

l'exposition des parois rocheuses aux retombées atmosphériques est probablement plus importante que dans des sites de grottes souterraines relativement isolées.

Pour les roches silicatées, le sodium est relié à la fraction minérale de la roche. Dans la migmatite de Nisula, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est de 10. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ vs la distance du substrat rocheux nous indique que jusqu'à 15 microns, les pellicules de silice sont sensibles au substrat rocheux. À partir de 15 microns, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ se stabilise à 2000 indiquant la stabilisation du substrat rocheux (annexe 3).

2.3 STRUCTURE DES PELLICULES DE SILICE

2.3.1 Diffraction-X

Afin de préciser la nature des revêtements de silice sur les parois rocheuses du site de Nisula, nous avons procédé à l'analyse par diffraction des rayons-X de poudres provenant des films de silice (fig. 6). Cette procédure permet entre autres de vérifier le degré de cristallinité des dépôts et d'évaluer la nature des revêtements.

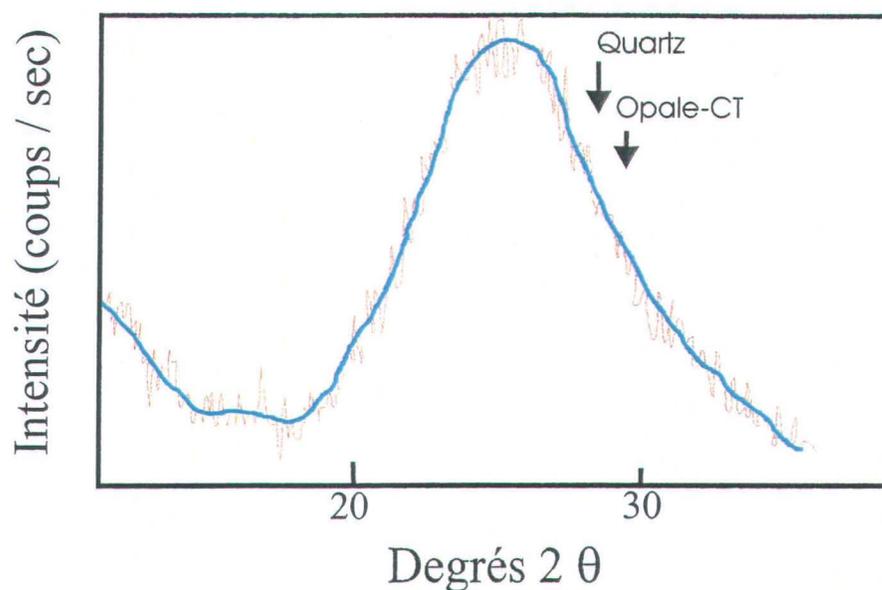


Figure 6. Spectre de diffraction des rayons-X d'une pellicule de silice provenant du site Nisula. Notez la nature évasée du spectre suggérant que la substance en grande partie amorphe (faiblement cristalline). Il s'agit d'une radiation $\text{Co}_{K\alpha}$

Les rayons X diffractés, dispersés selon un modèle évasé et concentrés sur 22° à 27° (2θ) sont équivalents à un espacement (d) apparent de 38 à 40 nm. L'élargissement du tracé de diffraction commence approximativement à un angle 2θ de 17° ($d_{\text{apparent}} = 60$ nm) et se termine à un angle 2θ de 35° ($d_{\text{apparent}} = 20$ nm). Comme les spectres évasés indiquent généralement la présence de substances amorphes, les résultats suggèrent que les pellicules de silice le sont aussi. Quant au modèle très diffus, il est une caractéristique de l'opale-A (Jones et Segnit, 1971; p. 58, figure 1).

Myers and Taylor (1974) ont analysé des revêtements siliceux provenant d'Agawa Bay en Ontario et ils ont obtenu des spectres caractéristiques de substances amorphes. De la même façon, Farr et Adams (1984) ont identifié de la silice amorphe hydratée, de type opale-A, riche en aluminium. Ces dépôts de silice atteignent par endroit une épaisseur de 0,15 millimètre et étaient présents sur des basaltes hawaïens épanchés depuis au moins

8500 ans. Ils ont également observé la présence d'opale-CT (cristobalite-tridymite) dans un revêtement anisotrope présent à la surface d'un basalte de 400 000 ans situé dans un secteur qui reçoit moins de 250 millimètres de pluie par année. Farr et Adams ont attribué la présence d'opale-CT à la cristallisation de la silice amorphe hydratée. Compte tenu de la longue période écoulée depuis la formation de ces dépôts, il semble que les processus de transformation soient relativement lents.

2.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre infra-rouge a de fortes absorptions à 1170 cm^{-1} , entre 940 et 960 cm^{-1} et autour de 790 à 805 cm^{-1} . Entre 3380 et 3400 cm^{-1} , de larges absorptions se produisent, tandis que des absorptions moins proéminentes se produisent à 1625 - 1640 cm^{-1} (fig. 7).

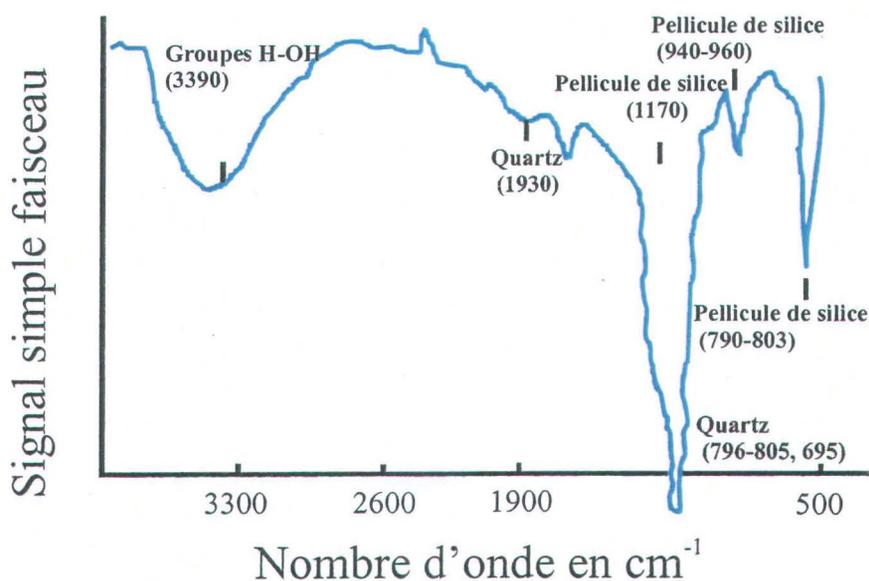


Figure 7. Spectres de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) d'une pellicule de silice provenant du site Nisula.

Les caractéristiques des spectres d'absorption infra-rouge des pellicules de silice les distinguent de la silice et du quartz opalins. L'opale-CT possède des bandes d'absorption aux longueurs d'onde semblables à celles des revêtements silicatés, mais les pellicules de silice n'absorbent pas près de 1930 cm^{-1} . De plus, normalement, l'opale-CT a une absorption beaucoup plus faible et plus large que les pellicules de silice à 3410 cm^{-1} . Dans le quartz, les absorptions infrarouges se produisent à 1930 , $796-805$ et 695 cm^{-1} . Comme ces attributs sont absents des spectres de pellicules de silice de Nisula, le quartz n'est pas une constituante importante de ces revêtements.

Les pellicules de silice montrent de fortes et larges bandes d'absorption des infra-rouges à 3390 cm^{-1} . Ceci indique la présence de liens de type H-OH asymétriques représentant l'eau interstitielle (Jones et Segnit, 1965; Segnit *et al*, 1965). Notons que les vibrations d'absorption typiques des sels de sulfate, de carbonate, de nitrate, d'oxalate et de phosphate sont absentes des spectres. Ces spectres infrarouges confirment les analyses de diffraction-X démontrant que les pellicules de silice du site de Nisula se composent surtout de silice amorphe hydratée.

2.3.3 Microscopie électronique à balayage

Les examens pétrographiques et microscopiques montrent que les couches de silice finement stratifiées se composent d'une série de minces pellicules individuelles d'une épaisseur inférieure à $1\text{ }\mu\text{m}$ (fig. 8). Des couches de silice montrant des textures micro-globulaires. Il s'agit de masses sphériques mesurant approximativement de 1 à $1,5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre (fig. 9), cimentées par de la silice ne montrant aucune structure apparente. Il est à noter que l'accumulation de ces petites particules produit des agrégats siliceux relativement larges et compacts.

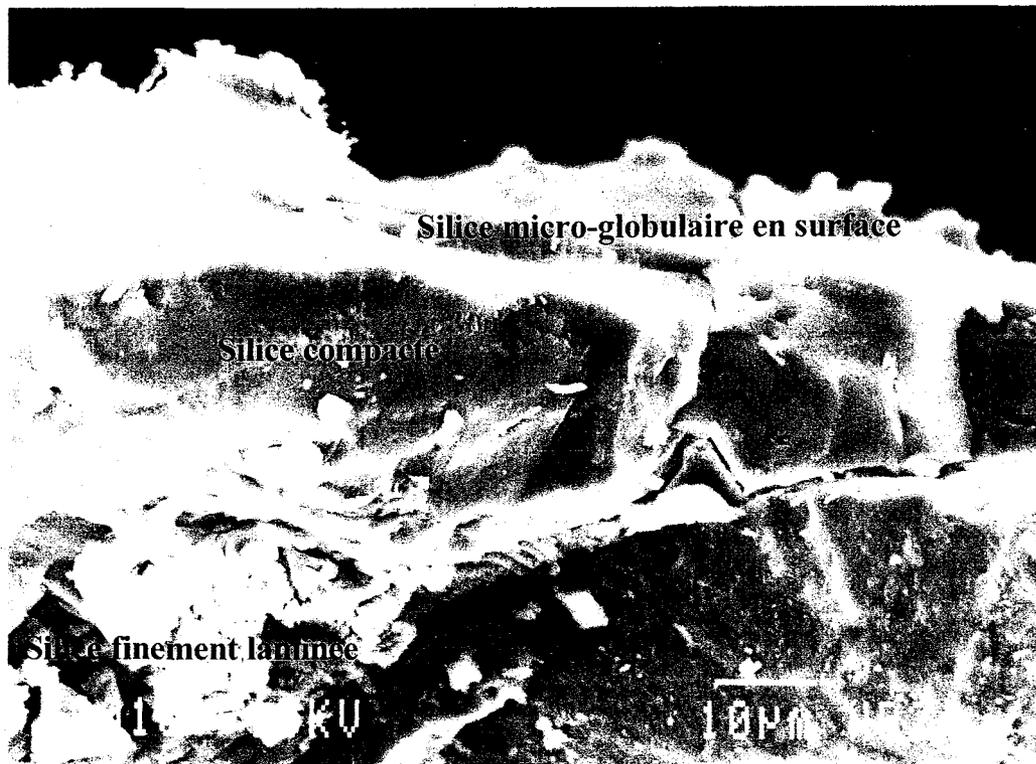


Figure 8. Photo prise au MEB montrant, en section, une unité siliceuse finement laminée à la base, ainsi qu'une unité siliceuse centrale compacte et non-laminée et finalement une couche micro-globulaire en surface.

L'agrégation de ces particules et la cimentation de ces agrégats conduisent à la formation d'un gel amorphe où les polymères de silice remplissent les cavités formées lors du processus d'agrégation. En fonction du temps, la maturation du gel de silice qui en résulte produit une pellicule qui se rétrécit et modifie sa structure. Lors du séchage, les propriétés mécaniques et la perméabilité des pellicules de silice se modifient en raison de la perte de fluide supporteur. Ce séchage peut induire un craquement extensif des revêtements. En effet, l'observation au MEB des pellicules de silice attaquées à l'acide fluorhydrique (HF 48% v/v pour quelques secondes) a révélé la présence de plusieurs micro-fissures (voir fig. 10). On attribue le processus de craquement à la structure relativement fragile des pellicules accompagnée du relâchement de la tension interne provoquée par la déshydratation, le rétrécissement et la réorganisation des agrégats siliceux.

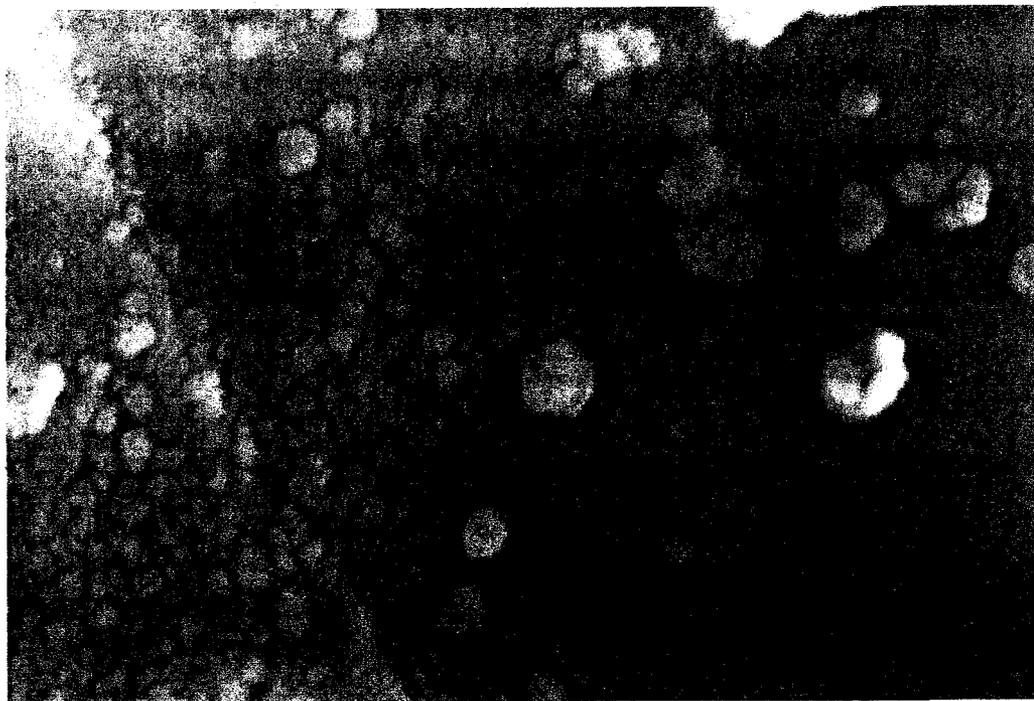


Figure 9. Photo prise au MEB montrant la surface d'une pellicule de silice provenant du site de Gnatilia Creek (Australie) montrant le développement de spirales de particules de silice dans les agrégats le tout cimenté par la silice sans aucune structure apparente. Échelle 100 nm, (Watchman, *Comm. Pers.*)



Figure 10. Photo prise au MEB montrant un réseau de micro-fissures dans une pellicule de silice après une rapide attaque à l'acide fluorhydrique (HF). Échelle : 0,01mm.

2.4 COMPOSANTS ORGANIQUES OBSERVABLES DANS LES REVÊTEMENTS SILICEUX

Nos observations effectuées sur le site de Nisula démontrent que les micro-organismes survivent sur les surfaces rocheuses périodiquement humides là où les pellicules de silice se forment. De fait, les surfaces rocheuses stables et humides peuvent supporter une grande variété de micro-organismes. Par exemple, suite au travail de Krumbein (1988), Brown et Line (1993) ont identifié des bactéries de type *Streptomyces*, *Bacillus*, *Nocardia* et *Flavobacterium* sur la surface rocheuse d'une caverne en Tasmanie et Jatou (1990) a trouvé des bactéries de type *Corynebacterium* et *Arthrobacter* dans des échantillons provenant de la grotte de Lascaux en France. Les composants organiques associés à l'activité micro-organique sont également présents sur les surfaces rocheuses

altérées (Oelting *et al.*, 1988). Il n'est donc pas étonnant de trouver certains de ces micro-organismes et composants organiques fossilisés dans les pellicules de silice.

L'étude pétrographique des lames minces polies a fournie les premières indications attestant que des composés carbonés, carbonatés et siliceux sont présents dans les pellicules de silice du site de Nisula. La rareté des carbonates dans les migmatites de Nisula contribue à la rareté de ces minéraux dans les pellicules de silice.

Les échantillons du site de Nisula ne se prêtent pas à une étude exhaustive des particules organiques piégées par les revêtements de silice; Nous présentons ici un exemple de résultats obtenus sur le site de Gnatilia Creek en Australie.

Afin de découvrir d'identifier les inclusions organiques observées dans les lames minces polies une fois soustraites de leur matrice de silice, les échantillons ont été immergés dans de l'acide fluorhydrique 50% v/v à froid dans le but d'enlever la matrice siliceuse. Les résidus, essentiellement carbonés, ont été rincés et montés sur une mince pellicule noire en carbone, puis examinés sous un MEB. On y a observé un assortiment de particules de charbon (fig. 11), d'algues et de filaments fongiques (fig. 12) et de la matière organique non identifiable, le tout partiellement dégradé et relativement peu altéré.

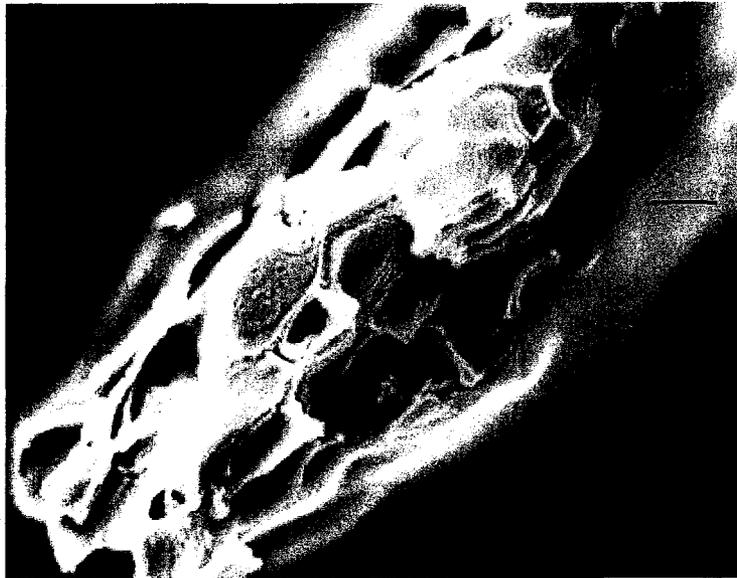


Figure 11. Photo prise au MEB montrant une particule de charbon provenant du site de Gnatilia Creek (Australie). Échelle 0,12 mm; (Watchman, *comm. pers.*).

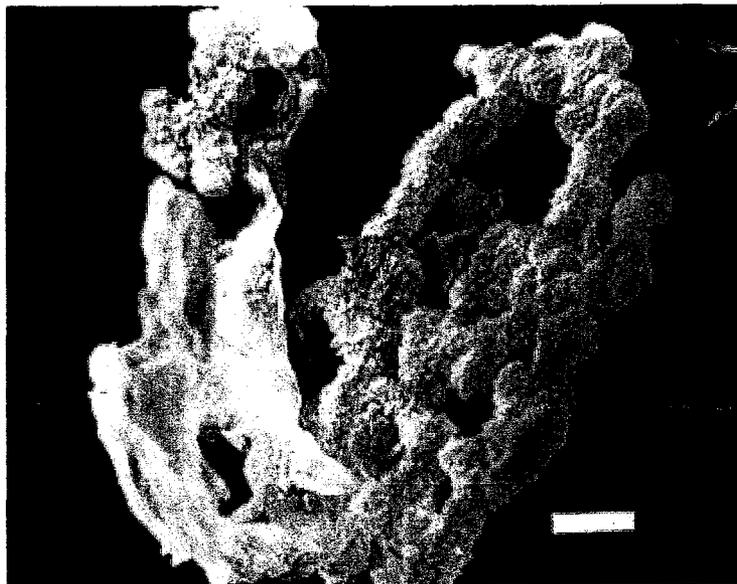
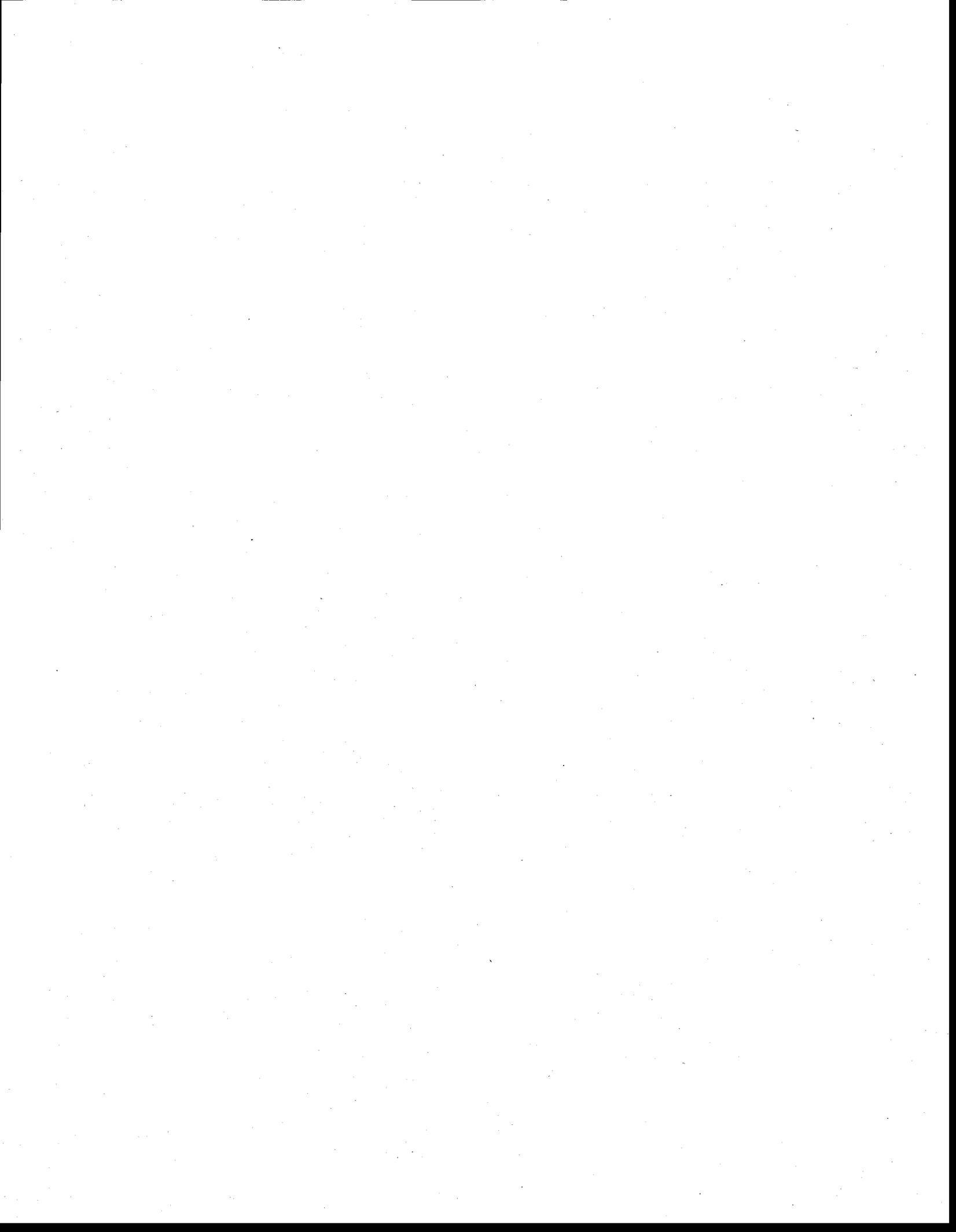


Figure 12. Photo prise au MEB montrant une colonie d'algues provenant du site de Gnatilia Creek (Australie). Échelle 0,05 mm, (Watchman; *comm. pers.*).

Au site de Nisula, l'analyse des substances micro-organiques présentes dans les couches de silice situées immédiatement en dessous de la couche de peinture a livré des âges maximums pour ce site soit : 2500 ± 275 BP (N1; non calibré; OZA-403, $\delta^{13}\text{C}$

présumé = -25) et 2440 ± 610 BP (N2; non calibré; OZB-350, $\delta^{13}\text{C}$ présumé = -25). La similitude des deux résultats suggère la concordance (même âge pour la déposition de la silice à une profondeur uniforme), pour une surface d'environ un mètre carré de gneiss recouvert de silice. Notons que ces âges représentent un mélange de substances micro-organiques déposées à différentes époques car l'ensemble du revêtement de silice a été utilisé (0,075-0,095 mm). Les résultats concordent également avec les opinions archéologiques suggérant l'occupation de la forêt boréale du Québec, il y a environ 2500 ans (Arsenault *et al.*, 1995). Pour plus de détails, voir section 3.5 et annexe 1.6.



Chapitre 3

L'ARCHÉOLOGIE RUPESTRE DU BOUCLIER CANADIEN : POTENTIEL

ARCHÉOMÉTRIQUE

RUPESTRIAN ARCHAEOLOGY OF THE CANADIAN SHIELD:

ARCHAEOMETRIC POTENTIAL

MAXIME AUBERT*, Centre Eau, Terre et Environnement, Institut national de la recherche scientifique, Université du Québec, CP 7500, Sainte-Foy (Québec), G1V 4C7, Canada, 418 654 3164, Maxime_Aubert@inrs-ete.uquebec.ca

ALAN WATCHMAN, Department of Archaeology and Natural History, Research School of Pacific and Asian Studies, Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia, Alan.Watchman@anu.edu.au

DANIEL ARSENAULT, Département d'histoire de l'art, Université du Québec à Montréal, CP 8888, succursale Centre-Ville, Montréal (Québec), H3C 3P8, Canada, Arsenault.Daniel@uqam.ca

LOUIS GAGNON, Institut culturel Avataq, 27 rue des Récollets, Loretteville (Québec), G2A 2W2, Canada, louisgagnon@avataq.qc.ca

3.1 Résumé

Différents types de dépôts minéraux, principalement des silicates, des oxalates et des carbonates ont été observés sur plusieurs sites rupestres de la planète. Ces minéraux se déposent souvent en fines couches qui peuvent être datées, notamment parce qu'elles peuvent contenir une grande variété de matériel datable. De récents développements technologiques permettent l'analyse de certaines de ces composantes associées aux sites rupestres. Ce texte propose des notions théoriques et techniques utiles à la datation des accrétions siliceuses caractérisant habituellement les œuvres rupestres du Bouclier canadien. La datation de concrétions siliceuses offre le potentiel d'évaluer l'ancienneté relative des sites rupestres lorsque la roche a été recouverte par différentes couches de silice amorphe avant et après la création de peintures, de dessins et de gravures. Certaines caractéristiques isotopiques des pellicules de silice peuvent en effet fournir des informations précieuses sur le cadre temporel, de même qu'à propos des conditions climatiques prévalant lorsque ces sites furent créés. Les analyses fondées sur cette approche ouvrent des perspectives exceptionnelles pour l'enrichissement des connaissances des sites rupestres, autant du point de vue géologique, archéologique que paléo-climatique.

Abstract

Different types of mineral deposits, principally silicas, oxalates and carbonates, have been observed at many rock art sites throughout the world. Such mineral deposits are often layered and can be dated because they contain a great variety of datable materials. Recent technological breakthroughs have enabled the analysis of such components related to rock art. This paper looks at theoretical and technical notions that enable the dating of silica skin accretions associated with rock art in the Canadian Shield. The dating of these accretions gives the age of certain rock art sites because the rock may have been covered with layers of silica before and after the creation of paintings and engravings. Certain characteristics of silica films can thus reflect the temporal framework

and also the climatic conditions present when they were formed. They are thus a source of geological, archaeological and paleo-environmental information.

3.2 L'ARCHÉOLOGIE RUPESTRE AU CANADA

Malgré les travaux de quelques pionniers, dont ceux de Selwyn Dewdney (cf. Dewdney et Kidd, 1967), Tom Pohorecky (Pohorecky, 1964) ou de Jack Steinbring (Steinbring, 1998), amorcés durant les années 1960 dans diverses régions du Bouclier canadien, de la Saskatchewan jusqu'au Québec, et les recherches qu'ont poursuivies d'autres archéologues par la suite (e.g. Vastokas et Vastokas 1973; Tassé et Dedwney 1978; Molyneaux 1983; Conway et Conway 1990; Rajnovich 1994), l'archéologie rupestre est demeurée somme toute un champ de spécialisation peu développé par rapport à d'autres branches de l'archéologie. Ce développement laborieux est attribuable à des modèles théoriques peu adaptés à l'analyse des productions et contextes rupestres nord-américains, et manifestement aussi à l'impossibilité d'appliquer des méthodes de datation absolue, en particulier celles faisant appel à la radiodatation. Seules, en fait, d'approximatives corrélations liées à des observations géomorphologiques ou à des liens indirects entre évidences archéologiques et sites rupestres situés à proximité, ou encore une démarche spéculative basée sur la comparaison entre le contenu graphique des sites rupestres et ce qui pouvait être identifié formellement comme similaire dans ce qu'il est convenu d'appeler « l'art mobilier » des groupes amérindiens passés pouvaient permettre de placer plus ou moins arbitrairement les sites en question dans un cadre chronologique pré-établie. Cette situation a en outre comme conséquence de rendre difficile, et parfois pratiquement impossible, l'attribution des sites rupestres à des groupes culturels identifiés dans le paysage paléohistorique ou historique. On peut aussi signaler que la situation habituellement « excentrique » des sites rupestres par rapport aux sites d'occupation amérindiens les rendaient peu aptes à livrer des informations substantielles sur des aspects autres que le domaine spirituel, religieux ou cognitif, domaine souvent du reste peu abordé par l'ensemble des archéologues travaillant dans le Bouclier, davantage préoccupés par des questions de typologie ou de reconstitution de schèmes

d'établissement, de modes de subsistance ou de pratiques techniques (e.g. technologies lithique ou céramique). Mais un tel panorama de la recherche archéologique commence graduellement à se modifier.

En effet, au cours des quinze dernières années, la recherche en archéologie rupestre a connu dans le monde des développements majeurs, grâce en particulier à l'application de nouvelles méthodes en archéométrie et à d'importantes percées réalisées en méthodes de radiodation, notamment par le recours au spectromètre de masse à accélérateur de particules. Certains pays ont ainsi acquis une nette avance dans ce domaine par rapport à l'étude des sites rupestres, en particulier l'Australie et les États-Unis. Or, les sites rupestres du Bouclier Canadien n'ont pas bénéficié de ces avancées technologiques, si ce n'est en certaines régions spécifiques (cf. Arsenault *et al.* 1995; Arsenault, Gagnon et Gendron 1998). Pourtant, on dénombre de la Saskatchewan au Québec plusieurs centaines de sites rupestres, la plupart étant constitués de pictogrammes tracés à l'ocre rouge (riche en hématite) alors qu'un nombre restreint se composent uniquement de pétroglyphes. Ce sont pour l'essentiel des sites à ciel ouvert, donc exposés aux changements climatiques importants qui caractérisent le milieu environnemental propre à la forêt boréale canadienne, ce qui soulève de nombreux problèmes sur le plan de leur analyse et de leur conservation. Il n'en demeure pas moins que leur potentiel d'analyse archéométrique reste énorme dans ce domaine de spécialisation que représente l'archéologie rupestre.

Dans ce qui suit, nous voulons faire état de certaines avenues à emprunter en archéométrie, plus spécifiquement en ce qui a trait à la microradiodation, dont le potentiel devrait permettre d'enrichir de manière spectaculaire nos connaissances des sites rupestres du Bouclier canadien. Nous commencerons par établir les caractéristiques des revêtements minéraux qui se forment sur les rochers ornés, dont le site Nisula constitue un cas exemplaire, avant de discuter de certaines méthodes de datation novatrices qui pourraient être appliquées à plus grande échelle dans les diverses régions du Bouclier canadien où l'on retrouve des sites rupestres. Puis, nous exposerons certains résultats d'analyses archéométriques obtenus sur le site étudié afin de mettre en évidence les

possibilités d'analyse qui s'offrent aux chercheurs désireux d'accroître l'échantillonnage chronologique des sites rupestres du Bouclier canadien ainsi que du reste du Canada.

Afin de pouvoir dater directement les pictogrammes par la méthode au carbone-14, il est nécessaire de trouver des quantités suffisantes de carbone organique dans la peinture. Pour la plupart des sites, la peinture utilisée était constituée de pigments minéraux sans liant organique (ex. hématite). Dans le but de palier l'absence de peinture à matrice riche en composés organiques, il est nécessaire de trouver d'autres sources de carbone organique intimement associées à l'œuvre rupestre. Conséquemment, on essaie de les dater indirectement en obtenant des âges maximums et/ou minimums représentant l'époque de leur création.

Plusieurs types de dépôts minéraux ont été observés en association avec les oeuvres rupestres. Parmi ceux-ci, on retrouve fréquemment les pellicules de silice amorphe ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), de type opale-A et des revêtements carbonatés. En mesurant l'activité du carbone-14 de la matière organique (algues microscopiques, diatomées, bactéries, champignons) emprisonnée dans ces revêtements minéraux situés en dessous et/ou au-dessus d'une couche de peinture ou sur la surface d'une gravure, on peut dater indirectement l'œuvre rupestre. La méthode établit donc le moment où les pellicules de silice ont commencées à se former. On obtient alors une date maximum et/ou minimum correspondant à l'époque de création des oeuvres rupestres retrouvées en association avec ce type de revêtement.

Afin d'identifier les sources probables des composants ainsi que pour comprendre comment les pellicules de silice se forment, il est primordial de connaître précisément leur composition. Par exemple, les composants sont-ils dérivés des solutions d'eau souterraine, de poussières éoliennes, de micro-organismes, ou de l'altération chimique des roches sur lesquelles les pellicules se sont formées? Les changements de composition chimique et isotopiques des pellicules de silice à travers le temps peuvent indiquer comment les conditions environnementales ont influencé les processus de météorisation des roches et affecter la formation sinon la composition même des pellicules de silice.

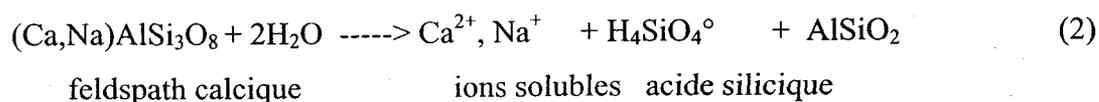
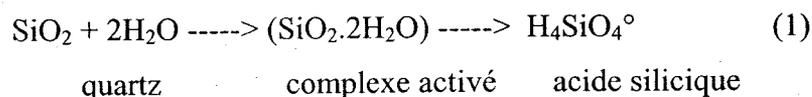
Ces informations pourraient également contribuer à une reconstitution des conditions environnementales locales.

3.3 PROCESSUS DE FORMATION DES PELLICULES DE SILICE

Les pellicules de silice amorphe de type opal-A se forment sur les surfaces rocheuses à des taux variables sensibles, entre autres, aux conditions environnementales. La fréquence d'humidification des surfaces rocheuses ainsi que les propriétés physico-chimiques de l'eau de ruissellement et d'infiltration vont directement influencer le taux de formation des pellicules. On a observé que dans les sites très humides, les pellicules de silice peuvent se former à un taux de 0,25 mm par millénaire, tandis que dans les sites occasionnellement humides, le taux de formation peut être de l'ordre de 0,02 mm par millénaire. La surface des formations rocheuses est une interface dynamique où les pellicules de silice amorphe peuvent se former régulièrement et parfois se détériorer par micro-exfoliation et/ou dissolution chimique. L'examen microscopique de profils de pellicules de silice permet de reconstituer l'historique des processus de déposition et d'érosion. Les pellicules se constituent séquentiellement en couches très minces et le taux d'accrétion est principalement contrôlé par l'apport de silice en solution sur la surface rocheuse. Comme ces facteurs jouent un rôle déterminant dans toute étude archéométrique associée à ces surfaces, il est important de bien comprendre le processus de formation.

La météorisation chimique (dégradation chimique des roches due à des mécanismes naturels) de la silice amorphe, du quartz, des feldspaths, des micas, des pyroxènes et des amphiboles libère de la silice sous la forme d'acide silicique monomérique ($\text{H}_4\text{SiO}_4^\ominus$) (1) et (2). Dans l'eau pure, le taux de dissolution de la silice à partir des minéraux silicatés dépend de l'état de combinaison de la silice. Par exemple, ce taux sera dépendant de la forme cristalline ou amorphe de la silice et de la température ambiante. La silice amorphe est beaucoup plus soluble que le quartz (SiO_2) et sa solubilité s'accroît en fonction de l'augmentation de la température. La solubilité de la silice,

essentiellement la solubilité de l'acide silicique monomérique, est affectée par la pression, le pH (potentiel hydrogène) et la présence de cations et d'acides organiques (composés humiques) dans la solution. Toutefois, dans l'environnement spécifique de mise en place des pellicules de silice amorphe, l'effet de la pression peut être négligé.



Suite à l'interaction eau-sol-roche, l'eau de ruissellement est susceptible de contenir différentes proportions d'acide silicique et une variété d'ions et de composés organiques dissous. Le type de roche, le degré de météorisation et la surface des minéraux silicatés exposés à la météorisation mécanique et chimique jouent un rôle significatif dans la détermination de la composition de l'eau de ruissellement et d'infiltration. Typiquement, les roches crustales du socle précambrien (ex. le gneiss, au site Nisula) contiennent du quartz, des feldspaths et des micas. En fonction de la température, du relief et de l'importance des précipitations, l'altération de ces minéraux silicatés peuvent être altérés relativement rapidement produisant des eaux souterraines riches en acide silicique. Le taux de météorisation des minéraux, les propriétés physico-chimiques de l'eau, la température de la solution et l'activité biologique et micro-biologique affectent la quantité et la nature des matières dissoutes dans l'eau d'infiltration et de ruissellement. La composition de ces eaux riches en silice change en fonction du temps, car les conditions climatiques et hydrologiques locales peuvent changer de saison en saison. Ces variations saisonnières peuvent être mises en évidence par une analyse micro-stratigraphique puisque la composition et l'épaisseur des pellicules changent au fil des saisons.

Les pellicules de silice ne peuvent se former et être préservées que si les volumes d'eau d'infiltration et de ruissellement sont relativement faibles. En effet, de gros

volumes d'eau favorisent la dissolution des composantes minérales solubles et le transport des particules de poussière à l'extérieur des zones de météorisation et des sites d'accumulation potentielle de la silice amorphe. De plus, la présence de volumes importants d'eau permet de diminuer considérablement la précipitation de la silice parce que les taux d'évaporation sont susceptibles d'être faibles. Par contre, les solutions produites sous l'effet de faibles volumes d'eau peuvent contenir d'importantes concentrations de silice et autres variétés ioniques optimisant ainsi les conditions nécessaires à la précipitation et à la préservation de pellicules de silice. D'autres processus, comme la catalysation ionique couplée à l'évaporation, favorisent la polymérisation (union de plusieurs molécules de faible masse moléculaire – monomères – pour former des composés de masse moléculaire élevées) de l'acide silicique. Le taux de déposition de la silice amorphe est contrôlé par les processus affectant la chimie de l'eau et, particulièrement, les conditions et facteurs qui déterminent directement la solubilité de la silice (température, évaporation, teneur en sel, pH, micro-organismes, noyaux de nucléation métalliques en suspension).

Les conditions climatiques, principalement la température, l'évaporation, l'importance des précipitations et les propriétés physico-chimiques de ces dernières, jouent un rôle fondamental dans le processus de formation des pellicules de silice (fig. 13). Ces paramètres affectent les taux de météorisation ainsi que les volumes d'eau de ruissellement et d'infiltration. Ces facteurs aident à contrôler les concentrations de silice soluble ainsi que la stabilité des solutions d'acide silicique.

La précipitation colloïdale de la silice à partir des eaux de surface est soit initiée par l'évaporation (Thiry & Millot, 1987), soit par coprécipitation avec d'autres colloïdes, soit par un mélange de solutions saturées en silice avec des solutions ayant une forte concentration d'électrolytes (Yariv & Cross, 1979). L'évaporation semble l'explication la plus simple pour comprendre l'amorce de la précipitation de la silice aux sites rupestres, car ces surfaces rocheuses sont constamment exposées à la lumière du soleil et au vent. Cette déshydratation provoque la sursaturation du $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ et la polymérisation des monomères d'acide silicique. Ce processus produit de petites particules sphériques de

silice (polymères) qui se regroupent ensemble au contact d'autres variétés ioniques catalytiques, tels que les sels d'aluminium et le chlorure de sodium. L'agrégation des particules et le regroupement de ces agrégats conduisent à la formation d'un gel amorphe où les polymères de silice remplissent les cavités formées lors du processus d'agrégation. En fonction du temps, la maturation du gel qui en résulte produit une pellicule qui se rétrécit et modifie sa structure. Lors du séchage, les propriétés mécaniques et la perméabilité des pellicules de silice se modifient en raison de la perte de fluide supporteur. Ce séchage peut induire un craquement extensif souvent responsable d'une destruction partielle des revêtements de silice. Notons que les pellicules de silice amorphe, de type opale-A, sont fréquemment protégées contre la dissolution (même sous des conditions généralement favorables), car elles peuvent contenir des ions multivalents, spécialement de l'aluminium chimiquement absorbé, réduisant ainsi leur solubilité (Boehm & Schneider, 1962; Liefänder & Stöber, 1960).

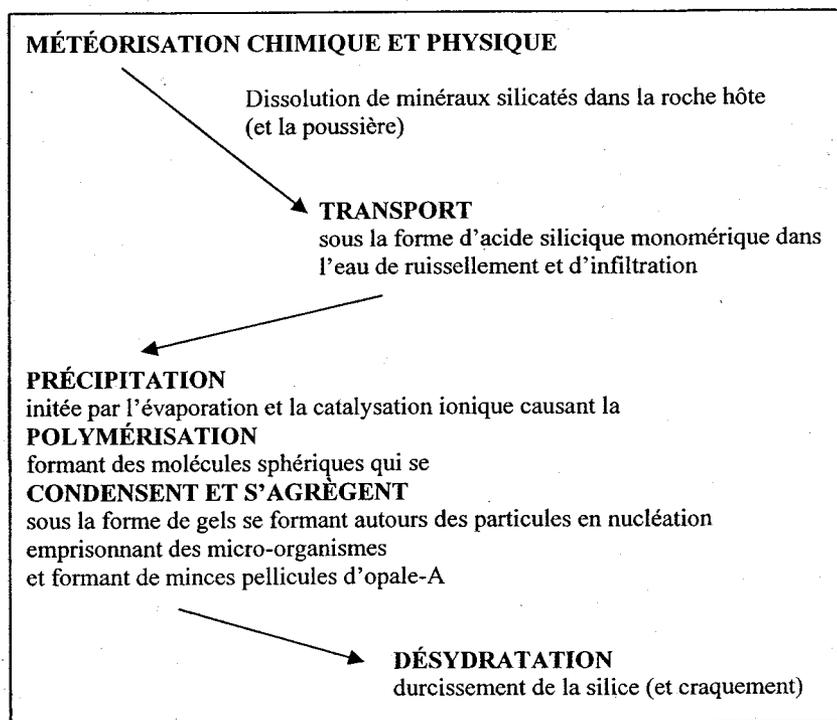


Figure 13. Séquence proposée pour expliquer la genèse des pellicules de silice.

3.4 DATATION

Les chercheurs oeuvrant dans le domaine de l'archéologie rupestre du Bouclier canadien aimeraient bien dater précisément les dessins, les peintures et les gravures rupestres. Une telle information permettrait certes aux archéologues et anthropologues d'enrichir substantiellement les interprétations qui découlent de leurs investigations archéologiques ou ethnographiques à propos du ou des groupes amérindiens à qui ils attribuent la paternité des œuvres rupestres. Plus spécifiquement, ils pourraient fixer certains traits caractéristiques, notamment en validant ou en revoyant de manière plus critique les styles déjà définis selon une séquence chronologique précise pour une région donnée. Plus encore, il leur serait désormais possible d'établir la filiation culturelle des producteurs d'œuvres rupestres selon des cadres chronologiques déjà pré-établis en archéologie canadienne. D'un autre côté, les géomorphologues seraient en mesure d'évaluer plus adéquatement depuis combien de temps les surfaces rocheuses sont exposées, ainsi que les taux d'érosion affectant ces surfaces géomorphiques. Ils seraient alors en mesure de mieux comprendre la fragilité ou la stabilité des différentes formes de relief et ainsi déterminer à quel rythme le paysage évolue. Enfin, visant à améliorer les méthodes de gestion des sites rupestres dont ils ont la responsabilité, et plus particulièrement dans le but de planifier des stratégies efficaces contre l'altération des sites rupestres, les autorités responsables de leur conservation et de leur mise en valeur tireraient grand avantage de savoir depuis combien de temps ces dessins, ces peintures ou ces gravures sont exposés aux agents causant leur détérioration puisque cela leur permettrait d'évaluer à quel taux progressent les dégradations de surface.

3.4.1 Datation au carbone-14 par spectrométrie de masse à accélérateur (SMA ¹⁴C)

Différents résidus micro-organiques de plantes et d'insectes ainsi que des particules de charbon ont été observés dans les pellicules de silice. Comme ces substances contiennent du carbone organique, il est possible de déterminer leurs âges en utilisant la méthode de datation au carbone-14 par spectrométrie de masse à accélérateur (SMA ¹⁴C).

Cette technique permet un gain d'un facteur 1000 sur la taille des échantillons par rapport à la technique classique du comptage radioactif. En mesurant l'âge des algues microscopiques, des bactéries et des champignons qui vivaient autrefois à la surface des roches et qui sont maintenant fossilisés dans la silice, il est possible de déterminer quand la surface rocheuse a commencé à être recouverte par la silice (fig.14). Les dessins, les peintures et les gravures rupestres peuvent effectivement être datés en déterminant l'ancienneté relative des substances organiques captives dans les fines couches de silice situées immédiatement en dessous et au-dessus de la couche de matière pigmentée ayant servi aux motifs tracés en contexte rupestre. Toutefois, rappelons que la datation des particules de charbon n'est pas aussi fiable que la datation de micro-organismes et, par conséquent, la présence de charbon peut induire des erreurs de datation en ce qui concerne les sites rupestres (Beck *et al.* 1998). En effet, ces fragments de bois brûlé peuvent exister dans l'environnement pendant une longue période avant d'être emprisonnés dans les pellicules de silice.

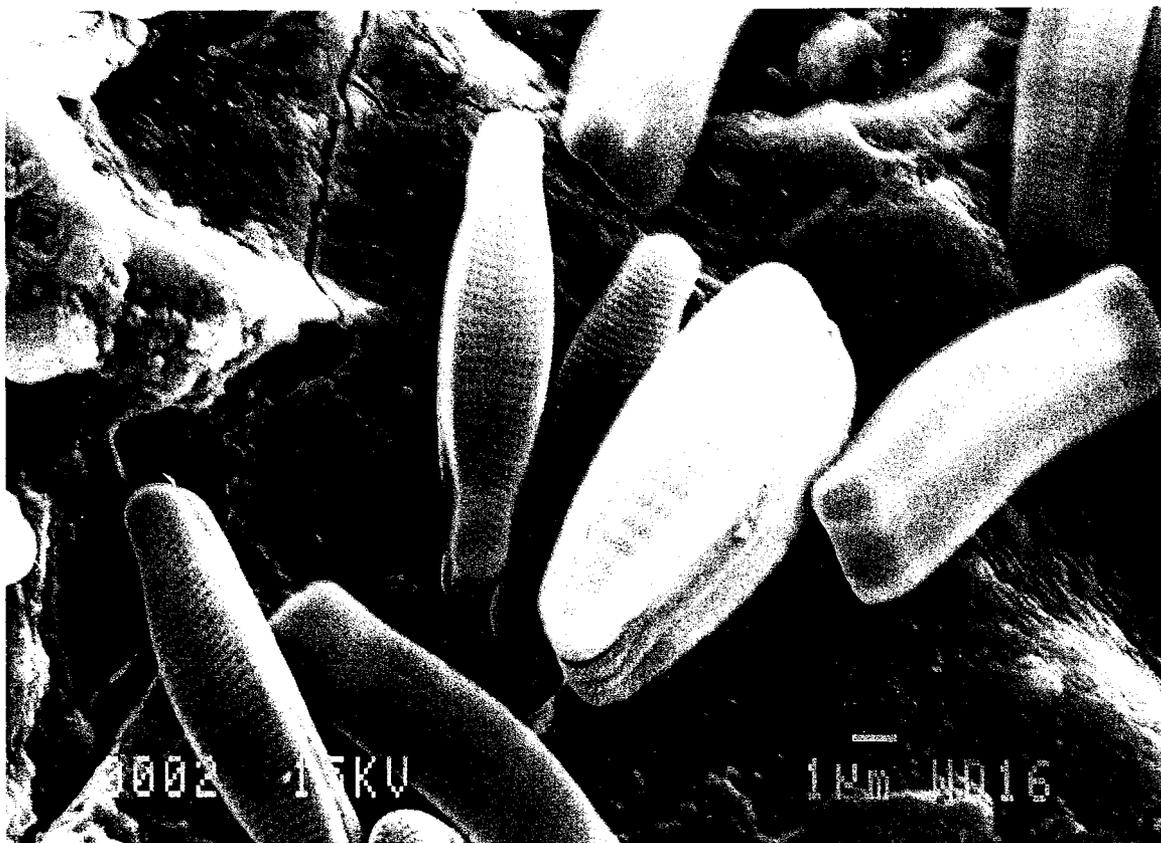


Figure 14. Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) (Crowrock Inlet, Lake of the Woods, Ontario) montrant des diatomées d'eau douce dans une matrice de silice amorphe. Échelle 0,001 mm

3.4.2 Extraction de la matière organique dans les couches de silice amorphe

Un des problèmes majeurs associés à la radiodotation au carbone des pellicules de silice repose dans le mode d'extraction du carbone organique de la matrice de silice amorphe. Le protocole utilisé doit maintenir l'intégrité microstratigraphique de l'échantillon et ce, sans ajouter de contaminant. Idéalement, on ne doit pas utiliser l'ensemble du revêtement de silice amorphe pour dater un site, car on mélangerait alors les substances organiques qui ont été déposées à différentes époques. Deux méthodes peuvent être utilisées pour extraire les substances organiques des pellicules de silice pour radiodotation tout en maintenant l'architecture du dépôt. La première consiste en une micro-excavation du revêtement de silice selon un plan parallèle à la surface de l'échantillon de roche. Le travail se faisant sous microscope binoculaire, il s'agit de dégager une série de fines couches de l'ordre de 0,1 mm d'épaisseur à l'aide de fraises à

dentisterie. Ce travail minutieux permet d'extraire le revêtement de silice occupant la surface de l'échantillon. La poudre de silice ainsi produite peut ensuite être traitée pour en extraire le carbone organique. Ce carbone peut être daté de telle sorte qu'un âge estimé est obtenu pour une période de temps, représentant la moyenne d'âge de tous les constituants organiques emprisonnés dans les couches de silice. Autrement dit, la méthode permet d'obtenir une moyenne d'âge et non la date précise de la mort des micro-organismes. Ce constat repose sur le fait que chaque lame successive contient des fossiles légèrement plus jeunes que celle située immédiatement en dessous (Watchman, 2000b). Pareillement à l'ablation mécanique, il est possible d'utiliser un rayon laser pour échantillonner les couches situées immédiatement en dessous et au-dessus de la peinture (couche pigmentée). Cette méthode d'ablation produit du dioxyde de carbone provenant de la combustion de micro-organismes ayant différents âges. Il en résultera une moyenne pour toutes les sources de carbone. La technologie assurant l'extraction et l'analyse de carbone datable à partir d'une seule couche de silice n'existe pas présentement.

Sur le terrain, les pellicules de silice peuvent être échantillonnées de deux façons. (1) La méthode la plus simple consiste à enlever un fragment de roche dans une zone déjà fragilisée, là où, par exemple, la surface du rocher est marquée par une desquamation ou encore par une intense fissuration. Dans ce cas, le prélèvement systématique du revêtement minéral peut alors être entrepris en laboratoire sous des conditions contrôlées et en utilisant des équipements à la fine pointe de la technologie. (2) Un échantillonnage systématique peut également être entrepris sur le terrain en utilisant une micro-foreuse à piles sèches équipée de fraises à dentisterie. La poudre produite lors du grattage des films de silice est ensuite amassée dans du papier d'aluminium. Contrairement au protocole d'échantillonnage en laboratoire, l'échantillonnage sur le terrain requiert un protocole d'intervention stricte impliquant entre autre le choix d'un site à l'abri du vent et la présence de parois rocheuses sèches.

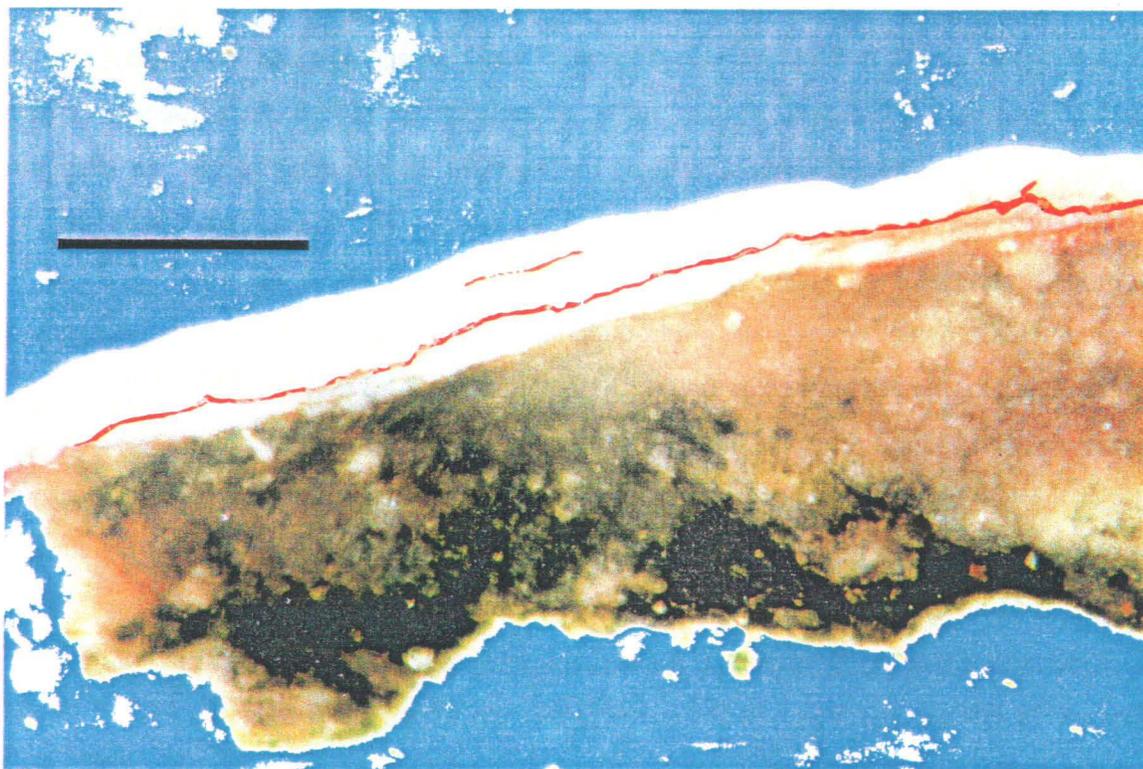


Figure 15. Section polie (Crowrock Inlet, Lake of the Woods, Ontario) montrant une couche de peinture rouge prise entre plusieurs couches de silice. Le bleu représente la résine. Échelle 0,5 mm.

3.4.3 Interprétation des datations au ^{14}C et limitation de la méthode

Le principe de base de la méthode de datation au radiocarbone utilisant le carbone extrait mécaniquement ou par ablation laser présume qu'une succession de minces pellicules de silice amorphe a fossilisé des proportions variables d'algues, de diatomées, de bactéries et de champignons qui colonisaient les surfaces rocheuses périodiquement humides. La datation de ces variétés de matière organique emprisonnées dans les couches de silice amorphe permet de déterminer quand les micro-organismes ont été recouverts et physiquement isolés par la silice. Cette méthode de datation repose en partie sur les deux conditions suivantes, à savoir que (a) le carbone organique ancien n'est pas un contaminant dans la silice et (b) que les composantes organiques sont physiquement stables, chimiquement immobiles et n'échangent pas d'atomes de carbone avec d'autres sources de carbone (hydrosphère, biosphère). Ceci implique aussi que l'exfoliation et la formation d'accrétions secondaires riches en inclusions d'anciens dépôts de silice

provenant de plus haut sur la face rocheuse ne se produisent pas. Des cicatrices d'exfoliation sont parfois visibles sur certaines surfaces couvertes par la silice et leurs présences doit inciter à la plus grande prudence dans l'interprétation des âges obtenus. Toutefois, notons que le processus de reprécipitation de la pellicule silice suite à la dissolution de pellicule de silice amorphe précédemment déposée en amont sur la surface rocheuse est peu probable. En effet, les conditions environnementales et les propriétés physico-chimiques des eaux de ruissellement et d'infiltration favorisent la précipitation. En réalité, les eaux de ruissellement doivent le plus souvent être saturées en silice, ce qui empêche le processus de dissolution des anciennes pellicules. De plus, une augmentation significative du pH est nécessaire pour dissoudre la silice déposée à partir de solutions acides.

Il est présumé dans la technique proposée qu'après la déposition de silice amorphe, les portions de subsurface de la roche ne sont plus habitées par des microorganismes chasmolithiques et endolithiques. S'ils y sont présents, ils devraient être visibles lors de l'étude microscopique. S'ils sont présents dans la poudre échantillonnée, ils vont ajouter du carbone d'un âge différent par rapport aux substances fossilisées, et mener à l'obtention d'âge erroné (ex. moderne) pour l'époque de déposition des pellicules de silice. Cet âge hybride représenterait alors un mélange de différents réservoirs isotopiques de carbone. Il est également présumé qu'aucun processus micro-organique ou inorganique n'a introduit de substances organiques dans la silice après déposition. Si ces processus secondaires sont vérifiés, que des substances organiques ne se sont pas introduites pendant l'échantillonnage et que la contamination ne devient pas un problème effectif, l'âge de la matière organique présente dans les pellicules de silice devrait refléter celle de déposition des pellicules de silice.

La météorisation de roches contenant du carbone de source géologique (lithologique) peut conduire à la contamination des couches de silice (ex. dissolution de calcaire, de dolomies ou de basaltes anciens). Les ions de bicarbonate ou de carbonate peuvent être transportés en solution avec la silice, mais ne sont pas susceptibles de précipiter avec la silice car les carbonates et les bicarbonates sont beaucoup plus solubles

que la silice dans les solutions légèrement acide (van Breeman et Brinkman, Figure 8.2, page 147). Par contre, les algues fixent tout leur carbone à partir de l'eau et elles peuvent alors métaboliser du carbone ancien provenant, par exemple, de la dissolution de carbonates précambriens ou paléozoïques (Flemming et Barnes, 1994). Ce carbone ancien peut alors être incorporé dans la matière organique utilisée pour dater. Toutefois, l'étude présentée dans les sections suivantes consiste en l'étude des pellicules de silice reposant sur un substrat rocheux essentiellement constitué de granite et de gneiss, des roches pratiquement dépourvues de phases carbonatées.

Dans certains cas, il est probable que de fines particules de roche micrométriques soient transportées par les eaux de ruissellement et piégées par les pellicules de silice en formation. Dans le cas du site de Nisula, ce point peut être vérifié en projetant les résultats analytiques du TiO_2 et de l' Al_2O_3 dans un graphique simple (fig. 16B). Compte tenue que le titane est insoluble dans les eaux naturelles, sa présence reflète une composante lithologique dans les pellicules de silice. La figure 16A permet d'estimer qualitativement la position de 2 vecteurs reflétant les effets lithologiques et chimiques sur la composition des revêtements d'opale de Nisula. Sur la figure 16A, le vecteur sub-verticale (1) correspond à une augmentation de l'indice de per-aluminosité des échantillons reflétant une incorporation sélective d'aluminium dissous par rapport aux cations basiques. Le deuxième vecteur (2) correspond à une contrôle purement lithologique et donc influencé par le substrat rocheux local. La figure 16 suggèrent que plusieurs bandes de silice comportent généralement moins de 8% de microfragments dérivés de la roche hôte tandis que certaines analyses suggèrent un contenu pouvant atteindre une valeur maximale de 20%. Pour un substrat granitique, la présence de ces particules ne complique pas la datation au radiocarbone. Par contre, d'autres méthodes de datation isotopiques pourraient être biaisées par ce phénomène.

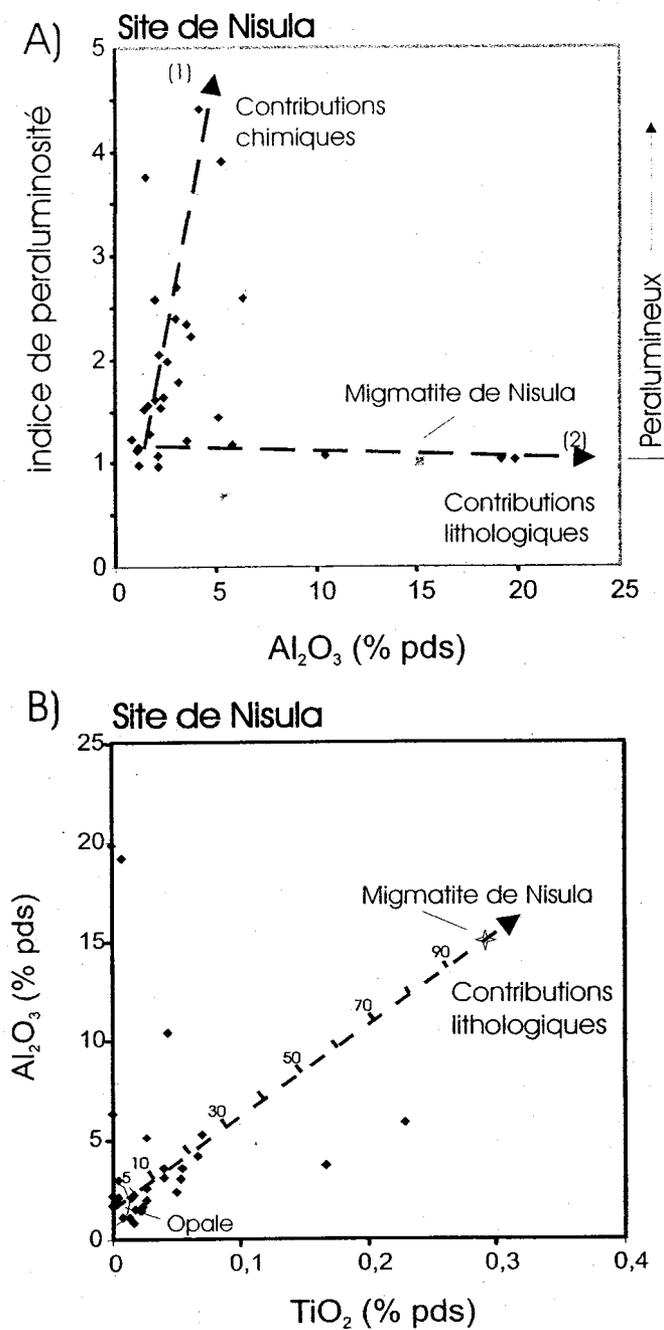


Figure 16. Évaluation de la fraction lithologique dans les revêtements d'opale au site de Nisula.
 A) Contributions lithologiques (vecteur migmatite) vs contributions chimiques provenant des revêtements d'opale.
 B) Courbe de mélange calculée entre l'échantillon de migmatite et la valeur moyenne des analyses d'opale ayant moins de 2,5% Al_2O_3 .

Dans l'eau de ruissellement, les substances organiques dérivées du lessivage de composés humiques et autres produits de décomposition de la matière organique présente dans le sol sont transportés en quantité pouvant atteindre 20 mg carbone/L (Yariv &

Cross, 1979). De plus, en fonction du pH, ces composés humiques sont plus ou moins solubles dans l'eau. De telles substances peuvent ne pas être entièrement contemporaines avec le carbone associé aux microorganismes tels que les bactéries, les algues, les lichens et les champignons qui vivaient sur les surfaces rocheuses avant d'être fait prisonniers par la silice. Un pré-traitement chimique de la poudre de silice peut facilement éliminer les acides humiques et fulviques et donc supprimer ces contaminants potentiels.

Les champignons posent un problème de taille parce qu'ils métabolisent du carbone provenant de matériel organique mort qui peut être beaucoup plus vieux que le champignon lui-même. Il n'y a pas vraiment de solution à ce problème, excepté peut-être en procédant à l'étude des colonies de champignons habitant les surfaces rocheuses afin de s'assurer de la différence d'âge entre ces derniers et la matière organique morte présente sur la même surface.

Plusieurs raisons pratiques limitent la datation des pellicules de silice et autres revêtements minéraux associés aux sites rupestres. La première est d'avantage d'ordre éthique, car il est inapproprié de prélever de gros échantillons, puisque non seulement l'altération de surface serait manifeste, mais elle pourrait aussi accélérer la détérioration d'une portion significative du site. En outre, on peut raisonnablement envisager que l'impact serait négatif, voire immense et préjudiciable aux bonnes relations avec les populations autochtones qui considéreraient ces prélèvements comme un manque de respect envers leurs us et coutumes; En effet, les populations amérindiennes tiennent habituellement pour sacrées ces productions rupestres issues de leurs ancêtres. Conséquemment, avec la permission des différentes autorités et représentants culturels concernés, seuls de petits échantillons peuvent être prélevés. La taille de ces derniers est de plus contrainte par le poids minimum de graphite ionisé par la source du spectromètre de masse. Même si certains spectromètres de masse peuvent maintenant analyser des échantillons de 10 mg, la masse idéale de graphite est de l'ordre de 50 mg. Afin de respecter cette spécification, le fragment prélevé doit être échantillonné de manière à ce qu'après pré-traitement, il y aura suffisamment de carbone pour permettre une datation au radio-carbone. Il n'est pas toujours possible d'obtenir suffisamment de graphite aux fins

de datation, car la quantité de substances organiques dans la couche de silice est inconnue avant analyse. Il est donc préférable d'échantillonner et d'analyser un fragment à l'aide d'un analyseur élémentaire de type CNS (carbone, azote, soufre). Ce fragment prélevé à proximité d'une peinture ou d'une gravure permettra de déterminer la dimension de l'échantillon nécessaire pour réaliser une datation.

On doit également être capable d'identifier et d'amasser des substances datables qui sont directement associées à l'œuvre rupestre. Afin d'obtenir une date archéologiquement acceptable, l'association entre les substances organiques datées et le dessin, la peinture ou la gravure doit être clairement démontrée. Un tel objectif n'est pas toujours facile à atteindre. De plus, nous ne pouvons dater précisément la surface d'une gravure ou la surface sous et sur une couche de pigments, car les limites (interface) d'une couche n'ont aucune propriété du seul fait que ce sont les propriétés différentes de couches adjacentes qui les définissent (Bourgeois, 1990). La détermination de cette limite peut également être très variable spécialement à l'échelle du nanomètre. En effet, la nature irrégulière des surfaces produit des reliefs micro-topographiques rugueux et ondulés très difficiles à échantillonner. De plus, les perturbations physiques et biologiques diminuent l'exactitude de la délimitation des limites entre le dépôt pigmentaire d'une peinture et les couches minérales, car des mélanges d'ingrédients le long des zones de contacts peuvent s'être formés sur une période de temps considérable. Les processus diagénétiques, telle l'altération chimique postdépositionnelle peuvent également affecter la limite entre la couche pigmentaire et les couches minérales superposées.

Un autre problème d'échantillonnage est causé par la dureté de la roche. Les zones fragilisées d'une paroi rocheuse ne sont pas nécessairement celles où on voudrait prélever un échantillon. De plus, le cisèlement ou le forage des surfaces avec l'aide de forets à tête diamantée laisse des cicatrices évidentes et inacceptables.

Bien que ces difficultés potentielles existent et que les techniques d'extractions soient complexes, la datation des restes micro-organiques retrouvés dans les pellicules de silice est possible tel que démontré par les résultats obtenus jusqu'à maintenant.

3.5 LE SITE NISULA, QUÉBEC

Le site Nisula (DeEh-1) est l'un des rares sites rupestre à avoir fait l'objet d'investigations poussées au Québec. Ce site à pictogrammes, actuellement le plus à l'extrême-est du Bouclier canadien, se trouve au cœur de la forêt boréale québécoise, plus particulièrement dans la région de Forestville, sur la rive nord du fleuve Saint-Laurent. De 1992 à 1997, l'équipe de PÉTRARQ (l'acronyme pour le Projet d'Études, de Traitement et de Reconnaissance de l'Archéologie Rupestre au Québec) a procédé à quatre campagnes d'analyse de ce site, procédant notamment à des relevés techniques en été et en hiver, au prélèvement d'échantillons et à un programme de conservation des vestiges encore visibles, le tout en collaboration avec des représentants des collectivités locales, amérindiennes et allochtones. Les échantillons recueillis lors de ces campagnes ont permis la radiodation de deux des pictogrammes visibles sur le site, dont les résultats et le protocole sont discutés plus loin dans ce texte. Dans un premier temps, il convient de décrire les composantes du site en question, de montrer ses particularités, afin de bien saisir l'importance que sa datation peut receler sur le plan archéologique et scientifique.

Ce site occupe les parties inférieures d'une falaise qui fait environ 20 m de hauteur sur la rive nord d'un lac. Sa surface ornée mesure 2,01 m de hauteur par 6,75 m de longueur et les pictogrammes qui composent son contenu graphique sont localisés entre 2,5 m et 4,5 m par rapport au niveau lacustre moyen (fig. 17). Le contenu graphique de ce site, bien qu'ayant subi une détérioration graduelle due en particulier aux impacts climatiques, comprend un ensemble complexe de motifs inégalement répartis à l'intérieur des quelque 13,5 m carrés de superficie. Comme la quasi-totalité des sites à pictogrammes de la forêts boréale canadienne, ces motifs ont été tracés sur les parties

patinées, concaves et convexes de la façade rocheuse à l'aide d'ocre rouge riche en hématite. Comme l'attestent certaines macrophotographies prises de motifs particuliers, cette ocre fut appliquée avec les doigts uniquement, mais il est pour le moment impossible de déterminer si un quelconque liant fut utilisé préalablement à la production de pictogrammes.

L'analyse détaillée de ce contenu graphique permet d'identifier sur quatre panneaux distincts adjacents (constitués chacun par une surface porteuse autonome sans continuité de relief avec les panneaux adjacents) pas moins de 145 motifs distincts. Cependant, les 6/7 sont uniquement des tracés linéaires ou curvilinéaires sans possibilité d'y reconnaître un motif figuratif. Ce sont en fait des lignes simples, croisées ou enchevêtrées dont l'agencement ne permet aucune association avec des objets matériels connus; Certaines de ces lignes se superposent suffisamment de manière arbitraire pour laisser croire que le site a connu plus d'une période de production de pictogrammes. D'ailleurs, une lecture de quelques motifs à l'aide du code Munsell nous permet de distinguer assez nettement trois tons d'ocre rouge (code Munsell 10R 4/8 red et 10R 5/8 red, et 2.5YR 6/8 light red). D'autres part, un petit nombre seulement des pictogrammes encore visibles affichent un caractère figuratif et ce, sous une forme simplifiée, très schématique. C'est le cas en particulier d'une dizaine de figures d'apparence humaine, animale ou composite. Les personnages anthropomorphes ou hybrides (associant des traits animaux, notamment des cornes, à une silhouette humaine) dominent cependant cette figuration à Nisula et ils sont représentés avec une tête, un tronc, des bras et des jambes sans autre détail anatomique.

Tous ces motifs, qu'ils soient géométriques ou figuratifs, paraissent pâles aujourd'hui, voire en partie effacés, sans doute suite aux divers phénomènes naturels de dégradation qu'a connus le site depuis sa création, suite aux cycles de gel et dégel ou encore au cours du rehaussement des eaux lacustres, peu avant le milieu du XXème, siècle alors qu'avait été aménagée une digue en bois à l'embouchure du lac. Quoiqu'il en soit, le potentiel de datation demeure réalisable en raison de la présence d'un revêtement de silice amorphe visible en plusieurs endroits sur et sous la surface ornée. Il faut

reconnaître ici que les « dessinateurs-peintres » du site ont sans doute tiré profit à la fois de ce revêtement, rendu plus brillant par la présence de silice amorphe, et par le fini relativement poli de la façade rocheuse, du moins à l'endroit même de la composition graphique.

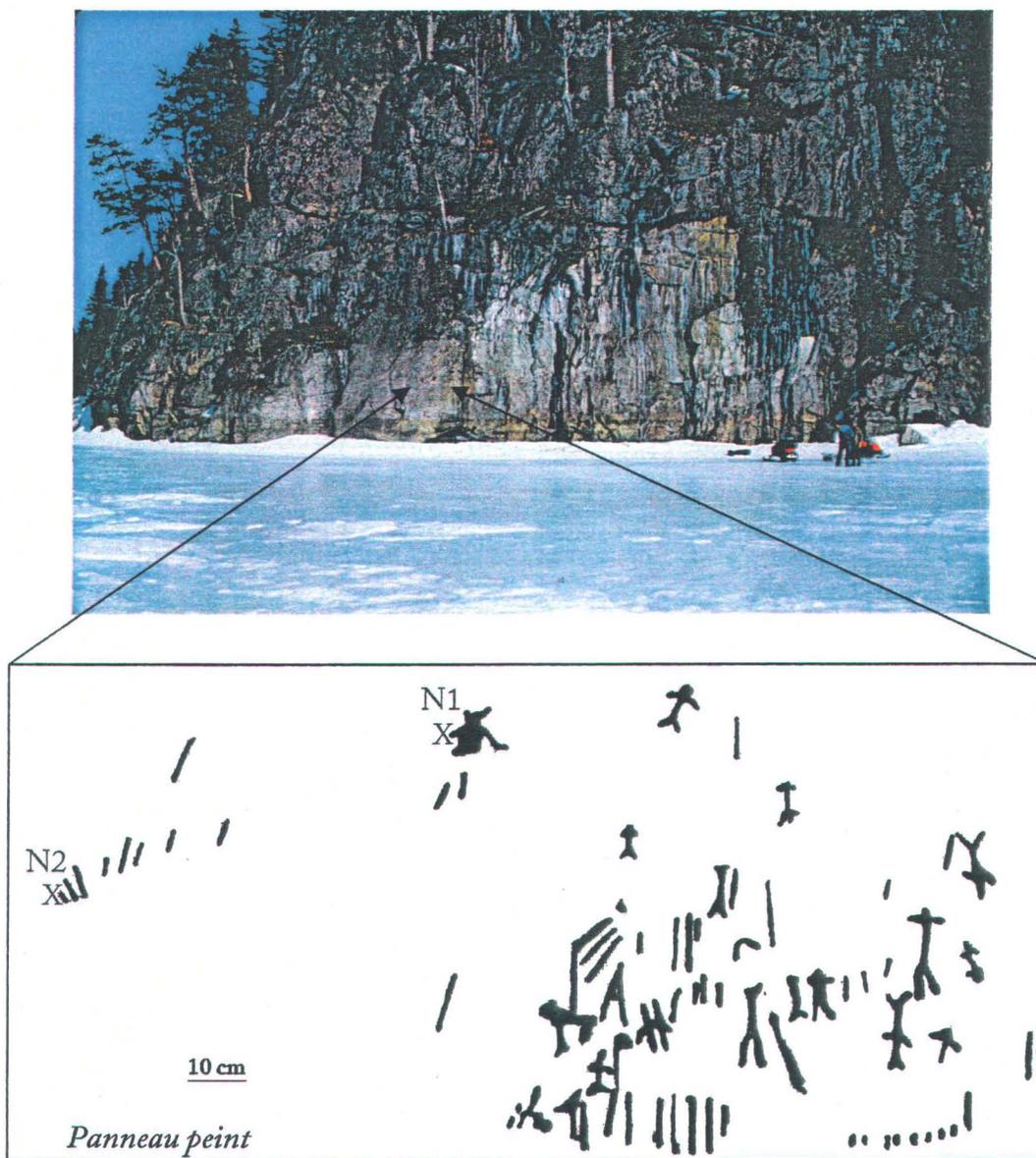


Figure 17. Le site Nisula avec la localisation des échantillons récoltés.

Lors de la dernière glaciation, les glaciers ont poli la surface de la falaise du site Nisula produisant une façade lisse et verticale. Il est probable que la verticalité résulte de

processus tectoniques plus anciens. Différents processus climatiques, géotectoniques ainsi que les effets de la météorisation mécanique et chimique ont endommagé la surface polie et certaines parties de la falaise originale ont été soumises au délitage causant l'effondrement de larges blocs dans le lac, dont une partie de la portion ornée du site qui repose actuellement dans les eaux du lac à plus de 12 m de profondeur. Par conséquent, seule une petite superficie de la falaise, essentiellement le long de sa partie inférieure, présente des signes du polissage par les glaciers et seulement une portion de cette surface a été décorée de pictogrammes.

Le climat de la région est caractérisé par de longs hivers durant lesquels l'eau de surface gèle, la température descendant régulièrement en dessous de -30°C pendant les mois les plus froids, la température moyenne étant de $+15^{\circ}\text{C}$ (Plourde, 1993). Le taux de précipitation annuelle est environ 600 mm (Environnement Canada 1994). Comme l'eau de ruissellement gèle en hiver, elle ne peut pas couler à travers la surface rocheuse. Par contre, tel qu'observé par Arsenault et Gagnon (Arsenault et Gagnon, 1998), malgré les rigueurs du climat hivernal québécois, on assiste à des phases journalières de gel et dégel se manifestant par temps ensoleillé, vers la fin de la matinée, par des hydratations assez abondantes des surfaces ornées. À d'autres périodes de l'année, l'eau de pluie qui tombe au-dessus de la falaise passe à travers différents résidus organiques puis traverse un sol très mince avant de rejoindre la masse rocheuse le long des fissures et fractures.

Le type de roche sur laquelle les peintures ont été faites est de la migmatite précambrienne, une roche métamorphique de haute température formée sous l'action de la chaleur et de la pression agissant sur les roches préexistantes. De larges inclusions de roches ignées et sédimentaires sont présentes dans la roche partiellement migmatisée. Des veines de feldspaths et de quartz antérieures à la déformation régionale sont également présentes. Les principaux minéraux dans la migmatite sont le quartz, le feldspath, la biotite et l'amphibole. Les feldspaths calciques et la biotite sont plus sensibles à la météorisation chimique favorisant ainsi la solubilisation de la silice dans les eaux de ruissellement. Dans un environnement froid et humide comme celui du site Nisula, les processus menant à la météorisation chimique sont très lents en comparaison des

processus physiques causant la micro et macro fracturation des surfaces rocheuses. Ces caractéristiques suggèrent que la précipitation de la silice est principalement contrôlée par la quantité, la durée et la fréquence d'humidification des parois rocheuses. Les taches foncées observées sur la falaise sont formées par l'accumulation d'algues microscopiques et autres matières biologiques présentes aux d'infiltration fréquemment humidifiées.

Deux échantillons ont été prélevés dans le but d'identifier la nature du revêtement minéral et de déterminer l'âge des peintures. Les deux échantillons, N1 et N2, proviennent des abords de zones naturellement exfoliées sur le côté ouest du panneau peint. N1 provient d'un endroit porteur du bras gauche d'une figure anthropomorphe et N2 provient des abords d'un endroit où des lignes rouges ont été peintes. La roche sous chaque échantillon est constituée de migmatite recouverte d'un vernis siliceux très fin d'apparence translucide à transparent. Ayant été déposé non-uniformément en minces pellicules et monticules ondulés à travers la surface rocheuse polie, le vernis est répandu discontinuellement et inégalement à travers la surface. L'épaisseur des minces couches de silice suggère un taux d'accumulation très lent entre 0,02 et 0,03 mm/millénaire. Des traces pigmentées sont présentes sur et juste en dessous de la présente surface.

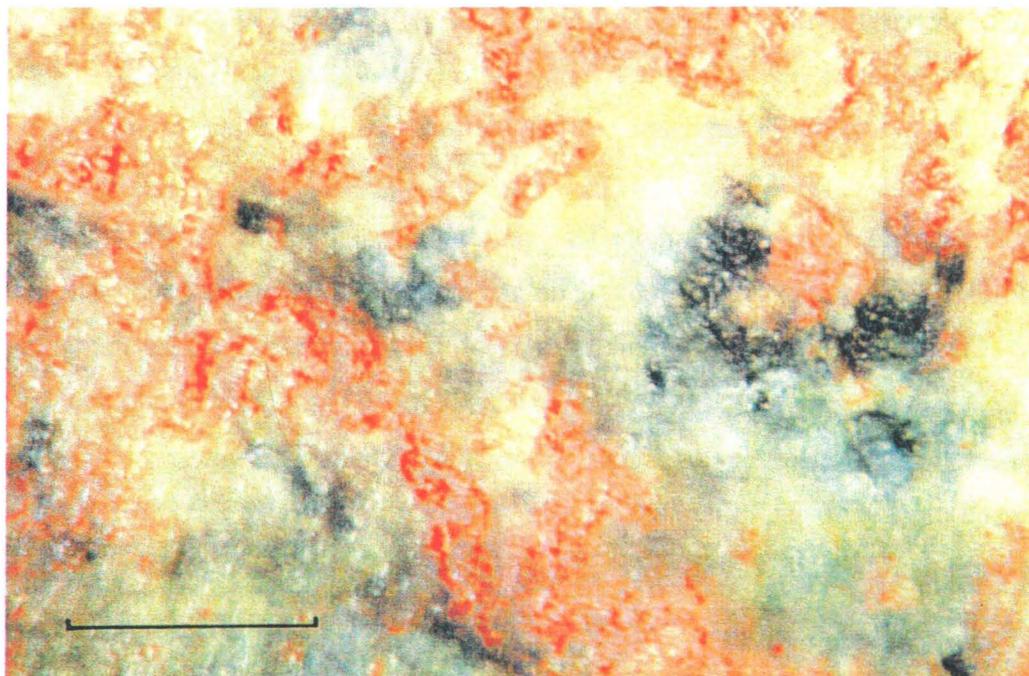


Figure 18. Photo prise à l'aide d'un microscope binoculaire montrant la peinture orange-rouge et la silice amorphe blanche. Échelle 1 mm.

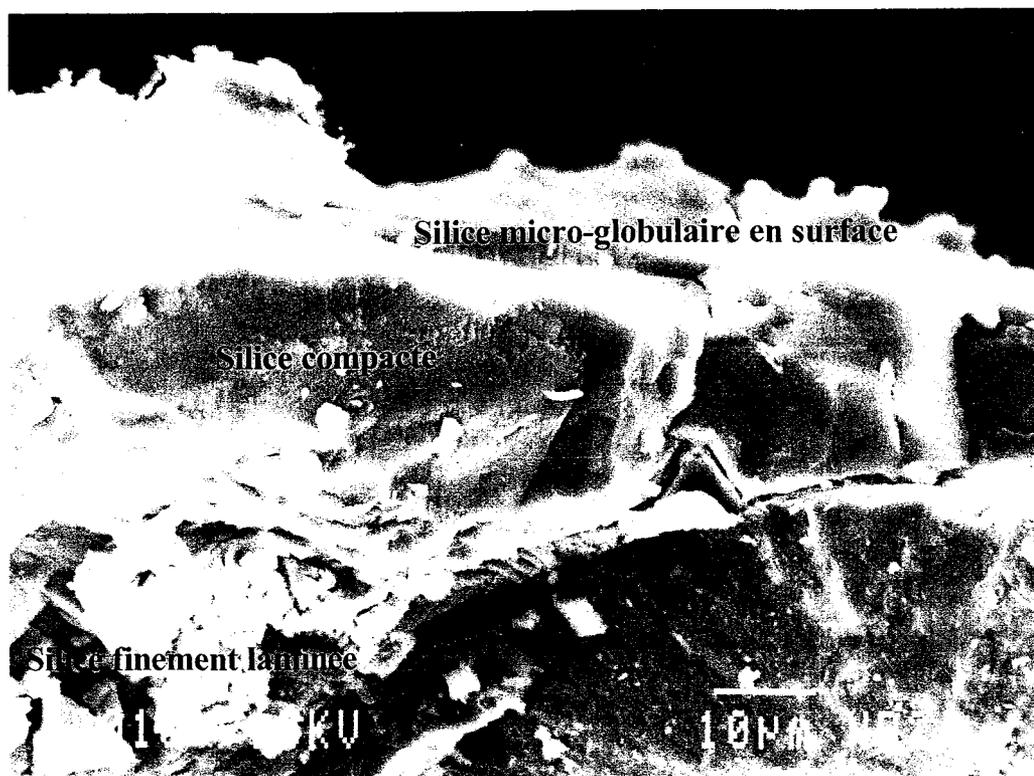


Figure 19. Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) montrant, en section, le substrat rocheux, une unité finement laminée à la base, une unité centrale compacte et non-laminée, et une couche micro-globulaire en surface. Échelle 0,01 mm.

Nos observations effectuées sur le site de Nisula démontrent que les micro-organismes survivent sur les surfaces rocheuses périodiquement humides là où les pellicules de silice se forment. Quoique les échantillons du site de Nisula ne se prêtent pas à une étude exhaustive des particules organiques piégées par les revêtements de silice, l'étude pétrographique des lames minces polies nous a fournies les premières indications attestant que des restes micro-organiques sont présents dans les pellicules de silice du site de Nisula. Dans les échantillons de Nisula, les carbonates ne sont pas présents, car les analyses de diffraction-X et FTIR ne montrent aucun spectre caractéristique de phases carbonatées. Toutefois, nos données géochimiques démontrent la présence de particules micrométriques détritiques provenant de l'érosion des migmatites. Ces particules sont surtout constituées de particules aluminosilicatées.

Après un examen au microscope binoculaire, les échantillons ont été nettoyés et brossés légèrement avec une pinceau en nylon afin d'enlever toutes traces de matières organiques à la surface des échantillons. Ensuite, ils furent nettoyés au peroxyde d'hydrogène 10% afin d'enlever les bactéries et autres microbes habitant la surface actuelle. Après séchage, une micro-foreuse équipée de fraises à dentisterie en tungstène a été utilisée afin de décaper le revêtement de silice. La poudre obtenue fut pesée (N1: 0,0029g; N2: 0,0052g) puis envoyée au laboratoire de l'Australian Nuclear Facility à Sydney.

L'analyse des substances micro-organiques présentes dans les couches de silice situées immédiatement en dessous de la couche de peinture a livré des âges maximums pour ce site soit : 2500 ± 275 BP (N1; non calibré; OZA-403, $\delta^{13}\text{C}$ présumé = -25) et 2440 ± 610 BP (N2; non calibré; OZB-350, $\delta^{13}\text{C}$ présumé = -25). La similitude des deux résultats suggère la concordance (même âge pour la déposition de la silice à une profondeur uniforme), pour une surface d'environ un mètre carré de gneiss recouvert de silice. Notons que ces âges représentent un mélange de substances micro-organiques déposées à différentes époques car l'ensemble du revêtement de silice a été utilisé (0,075–0,095 mm). Les résultats concordent également avec les opinions archéologiques suggérant l'occupation de la forêt boréale du Québec, il y a environ 2500 ans (Arsenault *et al.*, 1995).

3.6 PERSPECTIVES FUTURES

Les pellicules de silice amorphe peuvent également contenir de nombreux éléments traces dépendamment de la nature des roches hôtes ainsi que des propriétés physico-chimiques des eaux de ruissellement. Les quantités d'éléments traces dans les pellicules de silice peuvent être directement reliées au transport et à la déposition des composants dérivés de la météorisation chimique d'un groupe de minéraux particuliers. Kinnunen et Ikonen (1991) ont observé des concentrations d'uranium entre 10 et 100 mg/kg dans des dépôts d'opale-A de Finlande. Ces données suggèrent que l'eau

souterraine et l'eau de ruissellement acide peuvent transporter et déposer des concentrations anormalement importantes d'uranium dans des dépôts siliceux secondaires.

Dans des conditions oxydantes, étant soluble dans l'eau et ayant été transporté en solution dans l'eau s'écoulant à la surface des roches, l'uranium se concentre dans les pellicules de silice. Ce processus de fixation de l'uranium n'étant pas documenté dans la littérature, nous croyons que des mécanismes de sorbtion sont responsables de l'enrichissement observé dans les pellicules de silice. Étant beaucoup moins soluble que l'uranium et n'étant pas transporté par l'eau, le thorium est donc originalement absent lorsque que la couche de silice se forme. Cette absence de l'élément fils thorium-230 crée un déséquilibre isotopique et l'uranium-234 présent dans la couche de silice commence à produire cet élément. Il est donc théoriquement possible de dater la formation des pellicules de silice et ainsi les dessins, les peintures et les gravures rupestres associés.

Les pellicules de silice amorphe ne sont pas pures et le thorium et l'uranium peuvent également être présents dans les minéraux accessoires comme les particules d'argile retrouvées dans les pellicules de silice. Ils peuvent également être adsorbés et adsorbés par la matière micro-organique incorporée dans la silice et ainsi fausser les âges calculés par cette méthode. Afin d'éliminer ces contaminants potentiels, nous sommes en train de développer un protocole de micro-extraction chimique séquentielle. Cette technique chimique permettra de séparer les phases organiques, carbonatées, les oxydes de fer et de manganèse, les phosphates et les sulfures pouvant contenir des quantités importantes d'uranium et de thorium. À l'aide de la spectrométrie de masse à thermoionisation (TIMS) ou à multi-collecteurs (MC-ICPMS), les échantillons pourront par la suite être datés utilisant le principe du déséquilibre isotopique uranium-thorium. De plus, les âges peuvent être mesurés sur différentes fractions susceptibles de représenter l'époque de formation des revêtements. Et, comme le contrôle chronologique des séquences dépositionnelles de ces minéraux semble possible, l'analyse des données sur les rapports des isotopes stables de l'oxygène de l'hydrogène et du carbone organique

végétale permettrait également d'estimer l'évolution des paléoclimats du milieu continental.

3.7 CONCLUSION

On retrouve des pellicules de silice amorphe sur plusieurs surfaces rocheuses dans le Bouclier canadien et quelques-unes sont associées directement aux sites rupestres. Afin de dater ces dernières, il est nécessaire de trouver de la matière organique soit sous forme de liant dans la peinture ou soit associée au revêtement minéral situé en dessous et au-dessus de la couche de peinture. Dans la plupart des cas, la peinture était constituée de pigments minéraux sans liant organique. Conséquemment, la seule façon de les dater est de mesurer l'activité du ^{14}C de la matière organique incluse dans la silice amorphe. Des études préliminaires utilisant les microorganismes fossilisés par la silice et la méthode de datation au carbone-14 par spectrométrie de masse à accélérateur (SMA ^{14}C) ont démontré la faisabilité de dater plusieurs de ces surfaces et donc d'évaluer l'âge des peintures et des gravures rupestres qui y sont associées. Toutefois, des tests doivent être entrepris afin de déterminer la fiabilité de cette méthode de datation. Cette validation pourra être accomplie en comparant les résultats obtenus par SMA ^{14}C à ceux obtenus par d'autres méthodes de datation telle celle utilisant le déséquilibre uranium-thorium. Initialement, des essais doivent être entrepris sur des revêtements minéraux associés à aucune peinture afin d'établir des protocoles d'échantillonnage, spécialement la quantité de matériel nécessaire pour déterminer l'âge des différentes couches de revêtement enlevées par micro-excavation. Une fois que ces protocoles et la technique auront été développés, ils pourront ensuite être appliqués à la datation de sites rupestres à travers le Bouclier canadien. Les isotopes stables de l'oxygène, de l'hydrogène du carbone organique végétal pourront également être mesurés sur les mêmes échantillons afin d'indiquer le paléo-environnement au moment où la silice amorphe a été déposée à partir de l'eau. La combinaison de la datation et les informations paléo-environnementales vont accroître considérablement notre savoir sur les traditions rupestres du Bouclier canadien. De plus, l'application de la méthode de datation par le déséquilibre isotopique de

l'uranium aux surfaces rocheuses à d'autres endroits dans le monde pourrait révolutionner l'archéologie rupestre.

REMERCIEMENTS

Les commentaires et corrections de Marc Richer-LaFlèche (INRS-Eau, Terre & Environnement) ont été grandement appréciés.



Chapitre 4

RÉFÉRENCES

- Anati, E., 2001. L'art rupestre : Archives de notre histoire primordiale. *Revue du patrimoine Mondial*. Unesco, numéro 19.
- Arsenault, D. et Gagnon, L., 1998. *Étude des conditions hivernales sur le site Nisula*. Rapport inédit déposé au ministère de la Culture et des Communications du Québec, Québec.
- Arsenault, D., Gagnon, L. et Watchman, A., 1995. Le Project Nisula: recherche pluridisciplinaire autour d'un site à pictogrammes (DeEh-1) en Haute-Côte-Nord. *Paléo-Québec* 23, 17-57.
- Beck, W., Donahue, D., Burr, G., et Jull, A.J.T., 1997. AMS¹⁴C dating of Early Anasazi Petroglyphs from North American Southwest Desert region, *Absrt, Sixth Aust. Arch. Conf.*, Sydney.
- Beck, W., Donahue, D. J., Jull, A. J., Burr, G., Broecker, W. S., Bonani, G., Hajdas, I., Malotki, E., Dorn, R. I., 1998. Ambiguities in Direct Dating of Rock Surfaces Using Radiocarbon Measurements. *Science* 280, 2132-2139.
- Boehm, H.P. et Schneider, M., 1962. Über die Bindung von Aluminium aus Aluminochlorid-Lösungen an Siliciumdioxid-Oberflächen. *Zeitschrift für anorganische allgemeine Chemie* 316, 128-133.
- Bourgeois, J., 1990. Boundaries: A stratigraphic and sedimentological perspective. *Geological Society America Special Paper* 247, 411-416.
- Brown, R. et Line, M., 1993. Microbial investigation at Wargata Mina: a limestone cavern containing Aboriginal hand stencils. *Australian Aboriginal Studies* (2), 51-57.
- Clottes, J., Courtin, J., et Vallaldas, H., 1993. Some very old hand stencils, *Intl. Nwsltr. On Rock Art* 4, 3-4.
- Clottes, J., Chauvet, J.-M., Brunel-Deschamps, E., Hillaire, C., Daugas, J.-P., Arnold, H., Cachier, H., Evin, J., Fortin, P., Oberlin, C., Tisnerat, N., Vallaldas, H., 1995. Les peintures paléolithiques de la Grotte Chauvet-Pont-d'Arc, à Vallon-Pont-d'Arc (Ardèche, France) : datations directes et indirectes par la méthode au radiocarbone. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, série 11a, tome 320, 11 :1133-1140.
- Clottes, J., 2000. *Le musée des roches: L'art rupestre dans le monde*, Éditions du Seuil,

Paris, ISBN 2-02-040377-3

- Combiér, J., 1984. Grotte de la Tête-du-Lion. Pages 595-599 dans *L'art des Cavernes*. Imprimerie nationale, Paris, France.
- Conway, T. et Conway, J., 1990. *Spirits on stone: the Agawa Pictographs*. San Luis Obispo (CA): Heritage Discoveries.
- Dewdney, S. et K.E. Kidd., 1967. *Indian rock paintings of the Great Lakes*. Toronto: University of Toronto Press, Quetico Foundation.
- Farr, T.G. et Adams, J.B., 1984. Rock coatings in Hawaii. *Geological Society America Bulletin* 95, 1077-1083.
- Fleming, D.C.G et Barnes, M.A-T., 1994. *Are the Puquios of Nazca prehistoric?* Texte présenté à la session générale S74, 59^{ième} rencontre annuelle, Society for American Archaeology, Anaheims, California, 21 Avril 1994.
- Francis, J.E., Loendorf, L.L., et Dorn, R.I., 1993. AMS radiocarbon and cation-ratio dating of rock art in the Bighorn Basin of Wyoming and Montana. *Amer. Antiq.* 58, 711-737.
- Hughes, P.J. et Watchman, A., 1983. The deterioration, conservation and management of rock art sites in Kakadu National Park. In D.A. Gillespie (ed.) *The Rock Art Sites of Kakadu National Park - Some Preliminary Research Findings for their Conservation and Management*. 37-86. Australian National Parks and Wildlife Service, Canberra, Special Publication No.10.
- Jones, J.B. et Segnit, E.R., 1971. The nature of opal. 1. Nomenclature and constituent phases. *Journal Geological Society Australia* 18(1), 57-68.
- Kinnunen, K.A., et Ikonen, L., 1991. Opal- a new hydromorphic precipitate type from gravel in southern Finland. *Bulletin Geological Society Finland* 63(2), 95-104.
- Krumbein, W.E., 1988. Biology of stone and materials in buildings - biodeterioration, biotransfer, bioprotection. *Supplement, VI International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1-12. Nicholas Copernicus University, Torun.
- Liefländer, M. et Stöber, W., 1960. Topochemische Reaktionen von Quarz, amorphen Siliciumdioxid und Titandioxid mit Aluminiumtriisobutyl. *Zeitschrift für Naturforsch.* 15B, 411-413.
- Llosas, M.I.H., Watchman, A. et Southon, J., 1999. Pigment analysis and absolute dating of rock paintings, Jujuy, Argentina. Dans: Bahn, P. (Ed.), *Dating and the Most Ancient Rock Art, Oxbow Monographs*, Oxford, pp. 67-74.
- McDonald, J. Office, K., Jull, T., D. Donahue, D., Head, J., et Ford, B., 1990.

- Investigating ^{14}C AMS: Dating prehistoric rock art in the Sydney Sandstone Basin, Australia. *Rock Art Research* 7(2), 83-92.
- Molyneaux, B., 1980. Landscape images. Rock paintings in the Canadian Shield. *Rotunda* 13(3), 6-11
- Myers, R.M. et Taylor, J.M., 1974. An investigation of natural deterioration of Aboriginal rock paintings by scanning electron microanalysis. *Proceedings 9th Annual Conference, Microbeam Analysis Society*, Ottawa, 16A-16C.
- Pohorecky, Z.S. et Jones, T.E.H., 1968. Canada's oldest known pictograph. *Saskatchewan History* 21(1), 30-36.
- Oelting, M., W. Butte et Krumbein, W.E., 1988. Extraction and identification of organic compounds from the surface of weathered stones. Supplement, VI International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 13-20. Nicholas Copernicus University, Torun.
- Plourde, M., 1993. *D'Escamines à Plétipischou. Perspectives archaéologiques en Haute-Côte-Nord*. Rapport non publié, Ministère de la Culture et des Communications du Québec, Québec.
- Rajnovich, G., 1994. *Reading rock art, interpreting the Indian rock paintings of the Canadian Shield*. Toronto: Natural Heritage/Natural History.
- Segnit, E.R., Stevens, T.J. et Jones, J.B., 1965. The role of water in opal. *Journal of the Geological Society of Australia* 12(2), 211-226.
- Steinbrig, J., 1998. Aboriginal Rock Painting Sites in Manitoba. Winnipeg : Manitoba *Archaeological Journal*, 8, 1-2.
- Tassé, G. et Dewdney, S. (éds), 1977. Relevés et travaux récents sur l'art rupestre amérindien. Montréal: Laboratoire d'archéologie de l'Université du Québec à Montréal. *Paléo-Québec*, 8.
- Thiry, M. et Millot, G., 1987. Mineralogical forms of silica and their sequence of formation in silcretes. *Journal Sedimentary Petrology* 57(2), 343-352.
- van Breeman, N. and Brinkman, R., 1978. Chemical equilibria and soil formation. In G.H. Bolt and M.G.M. Bruggenwert (eds), *Soil Chemistry A. Basic elements*, 2nd revised edition, 141-170, Elsevier, Amsterdam.
- Vastokas, J. et Vastokas, R., 1973. *Sacred art of the Algonquins*. Peterborough: Mansard Press.
- Watchman, A., 1985. Mineralogical analysis of silica skins covering rock art. In Jones,

R.(ed) *Archaeological Research in Kakadu National Park*, 281-289. Australian National Parks and Wildlife Service Special Publication No. 13.

- Watchman, A., 1987. Silica skins: a panacea or a dream for rock art conservators. *Rock Art Research* 4(2), 164.
- Watchman, A., 1992a. Composition, formation and age of some Australian silica skins. *Australian Aboriginal Studies* 1, 61-66.
- Watchman, A., 1992b. Radiocarbon dating fatty acids in Holocene siliceous rock surface accretions. *Australian Journal of Earth Sciences* 41, 179-180.
- Watchman, A., 1993. What are silica skins and how are they important in rock art conservation. *Australian Aboriginal Studies* 1, 21-29.
- Watchman, A., et Cole, N., 1993. Accelerator radiocarbon dating of plant-fibre binders in rock paintings from northeastern Australia. *Antiquity* 67, 355-358.
- Watchman, A., 1995. Dating the Foz Côa rock engravings. *Rock Art Research* 12(1), 104-108.
- Watchman, A., 2000a. A Review of the history of rock varnish dating, *Earth Science Reviews*, 49, 261-277.
- Watchman, A., 2000b. Micro-excavation and laser extraction methods for dating carbon in silica skins and oxalate crusts. In G. K. Ward and C. Tuniz (Eds.), *Advances in Dating Australian Rock-markings: Papers from the First Australian Rock-Picture Dating Workshop*, pp. 35-39. Australian Rock Art Research Association, Melbourne.
- Yariv, S. et Cross, H., 1979. *Geochemistry of colloid systems*. 443pp, Springer-Verlag, Berlin.

ANNEXE 1

Équipements analytiques, objectifs expérimentaux et méthodes

L'objectif de cette section est de décrire les objectifs, les équipements et les méthodes utilisés pour obtenir les données présentées dans cette recherche.

Annexe 1.1 ICP-AES

Objectif : Estimer l'abondance des principaux éléments présents dans le substrat rocheux.

Équipement : La digestion des poudres par fusion alcaline a été faite à l'aide d'un appareil de type Fluxy de compagnie Claisse scientific Inc. L'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES) a été faite avec un appareil de type Optima 3000 de la compagnie Perkin Elmer : plasma inductif d'argon couplé à un détecteur multicanaux (SCD) à émission atomique. Les analyses ont été effectuées au laboratoire de l'INRS-ETE.

Méthode : Les échantillons ont été finement pulvérisés à l'aide d'un broyeur à billes d'agate. La méthode de digestion des poudres par fusion alcaline a été utilisée pour l'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES). On a peser dans un creuset de platine 1 g de métaborate de lithium (qualité ultra-pure, Claisse inc.) puis on a ajouter 0.2000g d'échantillon. On ajoute en plus quelques gouttes de bromure de lithium au mélange puis la fusion est effectuée sur le fluxeur. Le magma est ensuite déversé dans un bécher contenant de l'acide nitrique et chlorhydrique et maintenu en agitation durant quelques minutes. La dilution finale est d'environ 500X.

Annexe 1.2 Diffraction-X

Objectif : Identifier les phases cristallines présentes dans les pellicules de silice.

Équipement : Les tracés de diffraction-X ont été obtenus à l'aide d'un générateur à anode tournante de type RU200-BVHF 12 kW équipé d'une cible de cobalt (1,7889 Ka rayons-X) et d'un filament normal de 0,5 x 10 millimètres actionné à 45 kilovolts et 160 mA. L'équipement utilisé est celui de l'Institut canadien de conservation, Ottawa.

Méthode : Les poudres de pellicules de silice ont été montées sur des lames en verre et irradiées sous un faisceau de rayons-X. Les poudres ont été obtenues à l'aide de la microforeuse et ont été analysées directement. Des balayages ont été faits de 5° à 55° 2 θ à 2° minute. Quand des spectres perceptibles furent observés, ils furent identifiées en utilisant des tables de référence de minerais cristallins de type ASTM.

Annexe 1.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Objectif : Identifier la présence de groupes d'hydroxyle associés au silicium afin d'estimer le degré d'hydratation des pellicules de silice.

Équipement : Les spectres de FTIR ont été obtenus en utilisant une cellule pour mini-échantillon en diamant et un spectromètre de type Bomem Mb-120. Les données spectrales ont été rassemblées par un ordinateur de type NEC MultiSync 2A équipé du logiciel Bomem Easy. L'équipement utilisé est celui de l'Institut canadien de conservation, Ottawa.

Méthode : De petites particules de pellicules de silice en poudre ont été positionnées à l'aide de cellules de diamant. Les poudres ont été obtenues à l'aide de la micro-foreuse et ont été analysées directement. Des spectres d'absorption infra-rouge ont été recueillis entre $4\ 000$ à $400\ \text{cm}^{-1}$ à une résolution de $4\ \text{cm}^{-1}$.

Annexe 1.4 Microscopie électronique à balayage/spectrométrie de dispersion de l'énergie NORAN

Objectifs : Les deux principaux objectifs étaient d'observer, à fort grossissement, la texture et la structure des pellicules de silice et d'estimer l'abondance des éléments présents dans les pellicules de silice.

Équipement : À l'université de Laval, un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-840-A fut utilisé. Le système d'analyse d'images de type Tracor-Northern TN 8502/S combiné à une fenêtre au béryllium a permis la détection des rayons-X dérivés des éléments plus lourds que le carbone.

Méthode : Des échantillons en poudres et en section transversales polies et cassées ont été montés et analysés. Des observations ont été faites à différents rapports optiques et plusieurs photographies ont été prises. Les résultats d'analyses sont présentés au chapitre 2 et de nombreuses photographies sont exposées dans ce mémoire afin d'illustrer certains points.

Annexe 1.5 Microsonde électronique CAMECA

Équipement : Les analyses ont été effectuées avec la microsonde électronique CAMECA SX-100 de l'Université Laval.

Méthode : Des échantillons en section transversales polies ont été montés et analysés. L'opérateur de l'appareil était Marc Choquette. Les résultats d'analyses sont présentés dans l'annexe 2. Pour plus de détails voir annexe 3.

Annexe 1.6 Micro-excavation/Datation

Objectif : Décaper le revêtement de silice dans le but de dater les micro-organismes fossilisés dans les différentes couches.

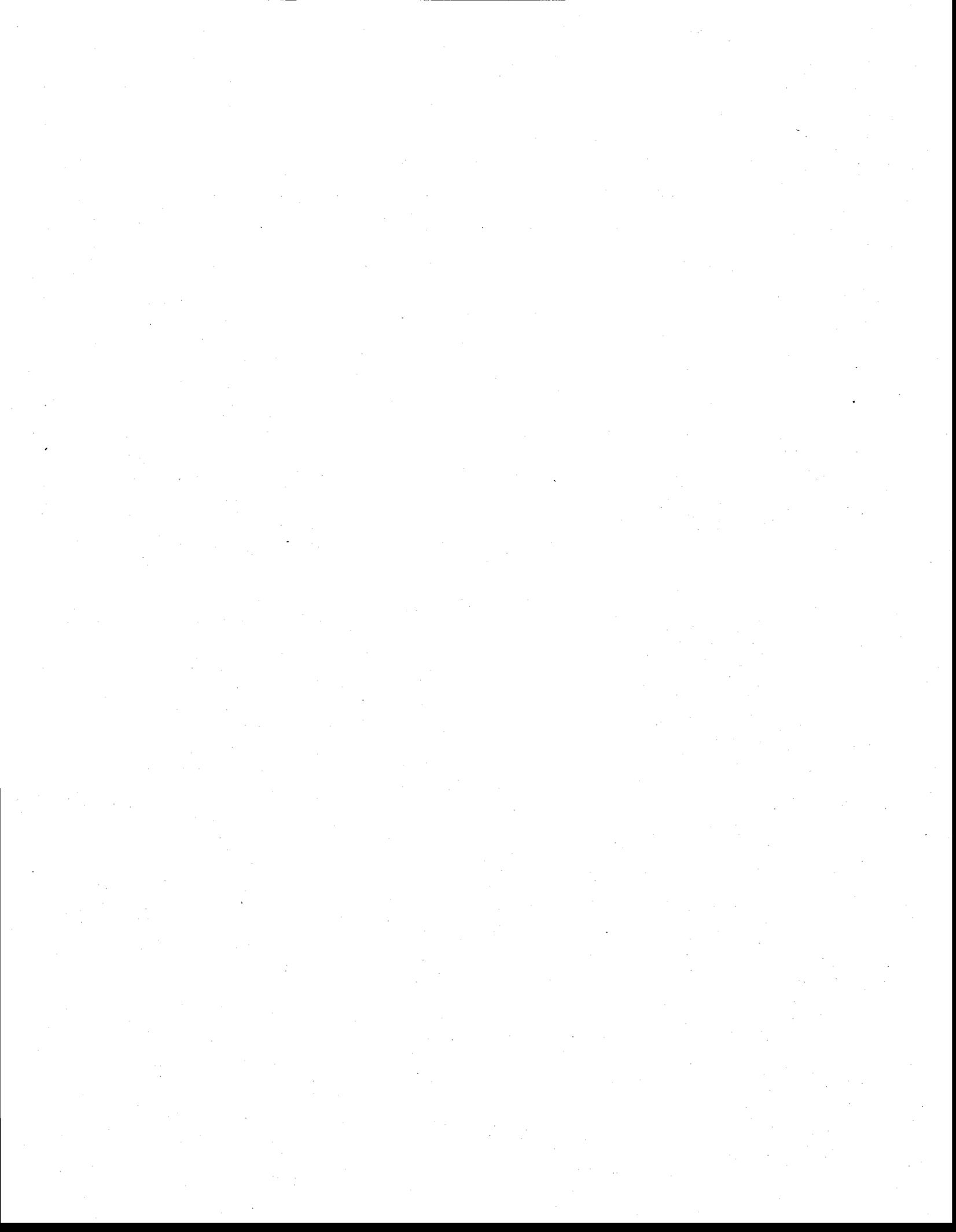
Équipement : Fraises à dentisterie, micro-foreuse, papier d'aluminium, microscope binoculaire

Méthode : Après un examen au microscope binoculaire, les échantillons ont été nettoyés et brossés légèrement avec une pinceau en nylon afin d'enlever toutes traces de matières organiques à la surface des échantillons. Ensuite, ils furent nettoyés au peroxyde d'hydrogène 10% afin d'enlever les bactéries et autres microbes habitant la surface actuelle. Après séchage, une micro-foreuse équipée de fraises à dentisterie en tungstène a été utilisée afin de décaper le revêtement de silice. La poudre obtenue fut pesée (N1: 0,0029g; N2: 0,0052g) puis envoyée au laboratoire de l'Australian Nuclear Facility à Sydney. Ce dernier ne nous a pas fourni les masses de graphite obtenu.

L'analyse des substances micro-organiques présentes dans les couches de silice situées immédiatement en dessous de la couche de peinture a livré des âges maximums pour ce site soit : 2500 ± 275 BP (N1; non calibré; OZA-403, $\delta^{13}\text{C}$ présumé = -25) et 2440 ± 610 BP (N2; non calibré; OZB-350, $\delta^{13}\text{C}$ présumé = -25). La similitude des deux résultats suggère la concordance (même âge pour la déposition de la silice à une profondeur uniforme), pour une surface d'environ un mètre carré de gneiss recouvert de silice. Notons que ces âges représentent un mélange de substances micro-organiques déposées à différentes époques car l'ensemble du revêtement de silice a été utilisé (0,075-0,095 mm). Les résultats concordent également avec les opinions archéologiques suggérant l'occupation de la forêt boréale du Québec, il y a environ 2500 ans.

no. de lab :	OZA-403	no. de lab :	OZB-350
âge ^{14}C :	$2,500 \pm 275$	âge ^{14}C :	$2,440 \pm 610$ BP
$\delta^{13}\text{C}$ présumé (‰) :	-25	$\delta^{13}\text{C}$ présumé (‰) :	-25
échantillon :	micro-organismes	échantillon :	micro-organismes
âge cal.* :	2870-2301 BP	âge cal.* :	3163-1861 BP

*Les âges calibrés ont été obtenus à partir de la banque de données INTCAL98 (Stuiver *et al.*, 1998).



ANNEXE 2

Analyses par microsonde électronique CAMECA

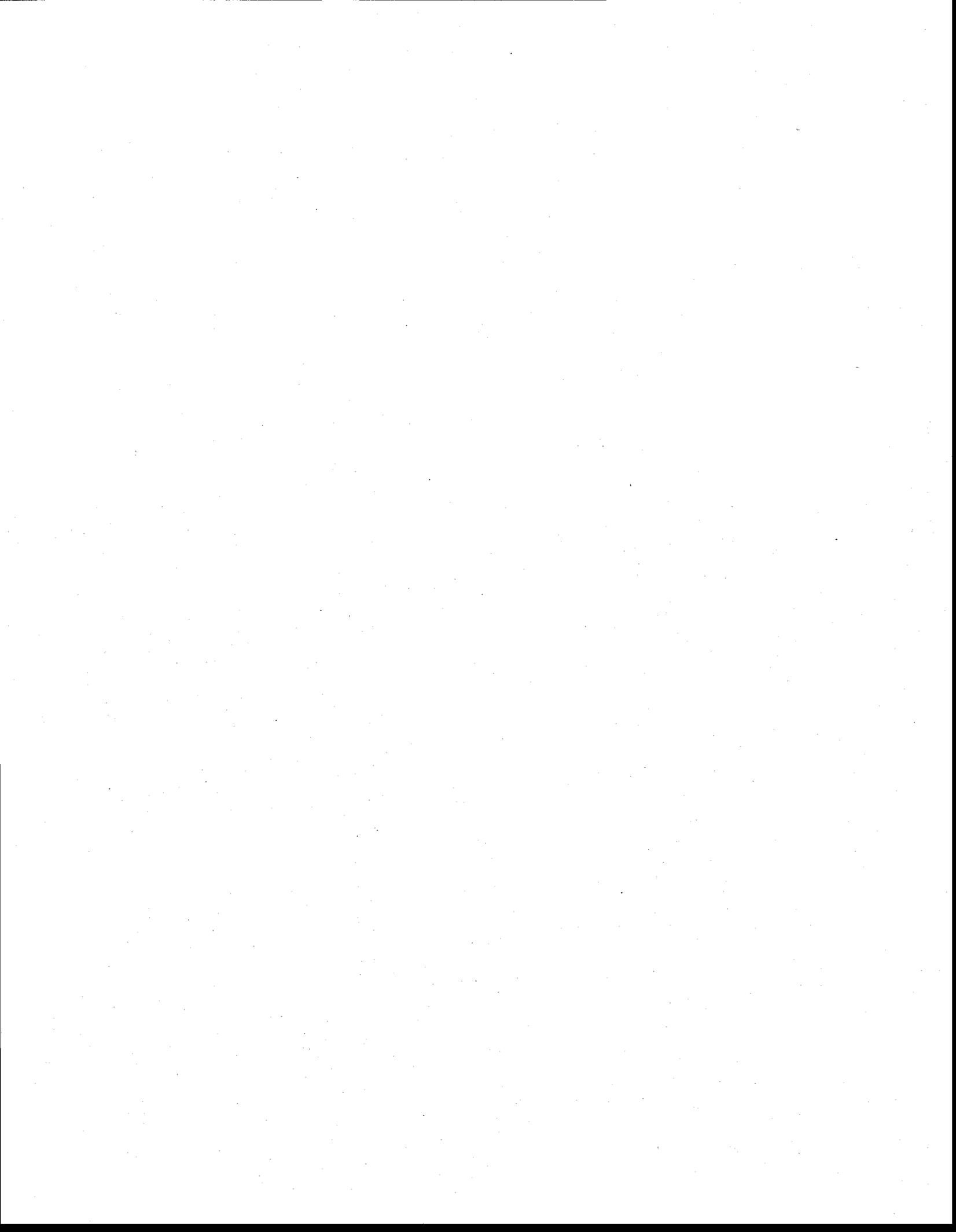
L'objectif de cette section est de présenter les résultats d'analyses par microsonde électronique CAMECA réalisées sur le revêtement de silice du site de Nisula. Deux tracés verticaux (en coupe) ont été réalisés de l'extérieur vers l'intérieur.

TRACÉ 1

	FeO	Cr2O3	TiO2	MnO	BaO	Cl	K2O	Na2O	F	SiO2	CaO	SO2	Al2O3	P2O5	MgO	Total
#1	0,176	0	0,027	0,014	0,188	0,001	0,61	0,143	1,076	70,077	1,471	0,142	5,164	0,055	0,448	79,593
#2	0,126	0	0,015	0,001	0,148	0,021	0,249	0,089	0	78,54	0,863	0,152	2,124	0,002	0,187	82,521
#3	0,037	0,076	0,005	0,018	0,241	0,013	0,749	0,031	0	61,759	0,75	0,088	2,148	0,027	0,099	66,046
#4	0,08	0,025	0,017	0,025	0,256	0,017	0,257	0,027	0,024	56,315	0,642	0,06	2,284	0	0,118	0,148
#5	0	0	0,002	0	0,288	0,007	0,265	0,057	0	70,669	0,459	0,102	1,959	0	0,116	73,927
#6	0,136	0,022	0	0,013	0,111	0,009	0,292	0,036	0	67,687	0,534	0,09	1,731	0,005	0,111	70,781
#7	0,107	0,051	0	0	0,334	0,009	0,22	0,039	0,024	72,53	0,427	0,172	2,218	0	0,187	76,322
#8	0,037	0	0,027	0	0,274	0,008	0,305	0,031	0	60,567	0,513	0,116	2,609	0	0,116	64,606
#9	0,252	0	0,05	0	0	0,022	0,44	0,04	0,012	74,374	0,5	0,158	2,373	0	0,265	78,489
#10	0,042	0,006	0,008	0,012	0,172	0,017	0,126	0,004	0	71,375	0,472	0,126	1,12	0,027	0,143	73,654
#11	0,396	0,013	0,067	0,001	0,119	0,007	0,054	0,026	0,06	75,498	0,472	0,13	4,219	0,023	0,456	81,544
#12	0,126	0,022	0,04	0,027	0,267	0,019	0,086	0,051	0,03	60,052	0,872	0,14	3,153	0,016	0,275	65,18
#13	0,149	0	0,043	0,003	0,303	0,012	0,223	1,232	0,095	70,199	4,133	0,176	10,42	0,027	0,381	87,4
#14	0,229	0,032	0,055	0,03	0,626	0,023	0,139	0,084	0,012	49,773	1,473	0,228	3,592	0,005	0,239	56,54
#15	0,202	0,025	0	0	0,015	0,007	0,208	7,385	0	64,992	3,821	0,018	19,867	0,009	0,083	96,636

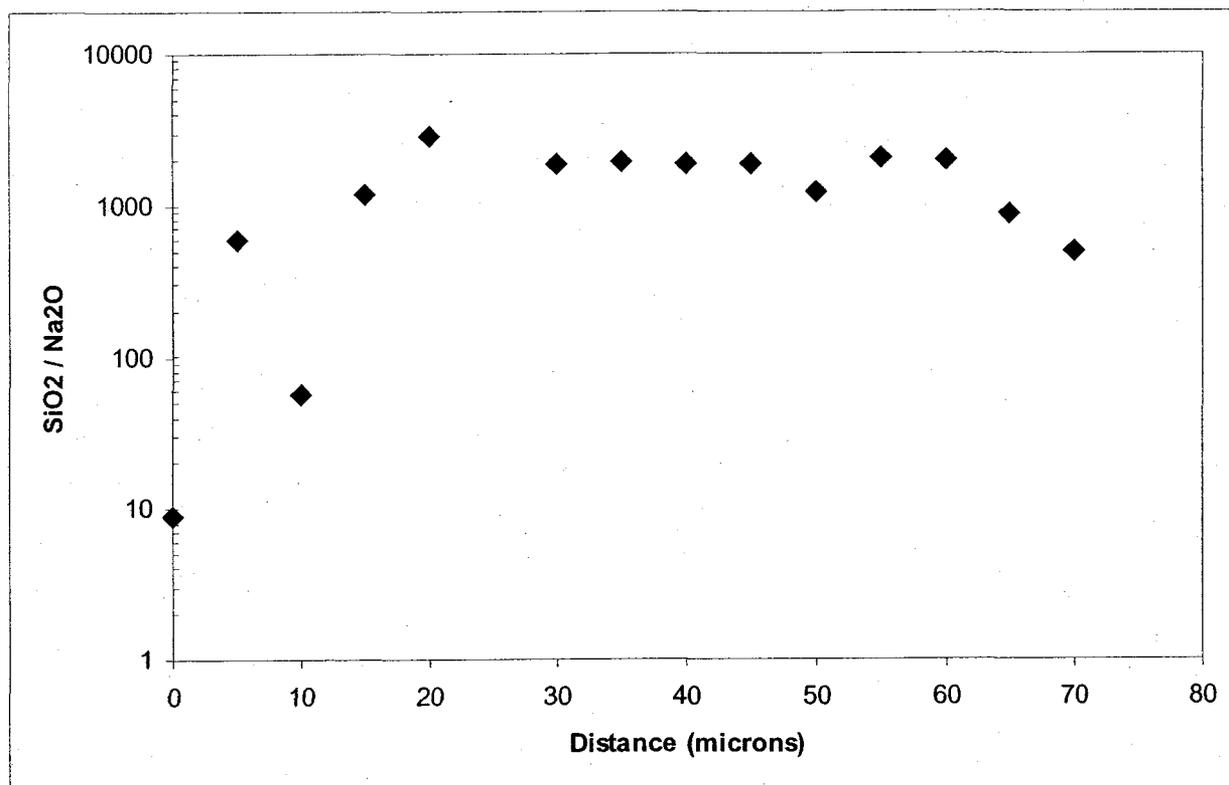
TRACÉ 2

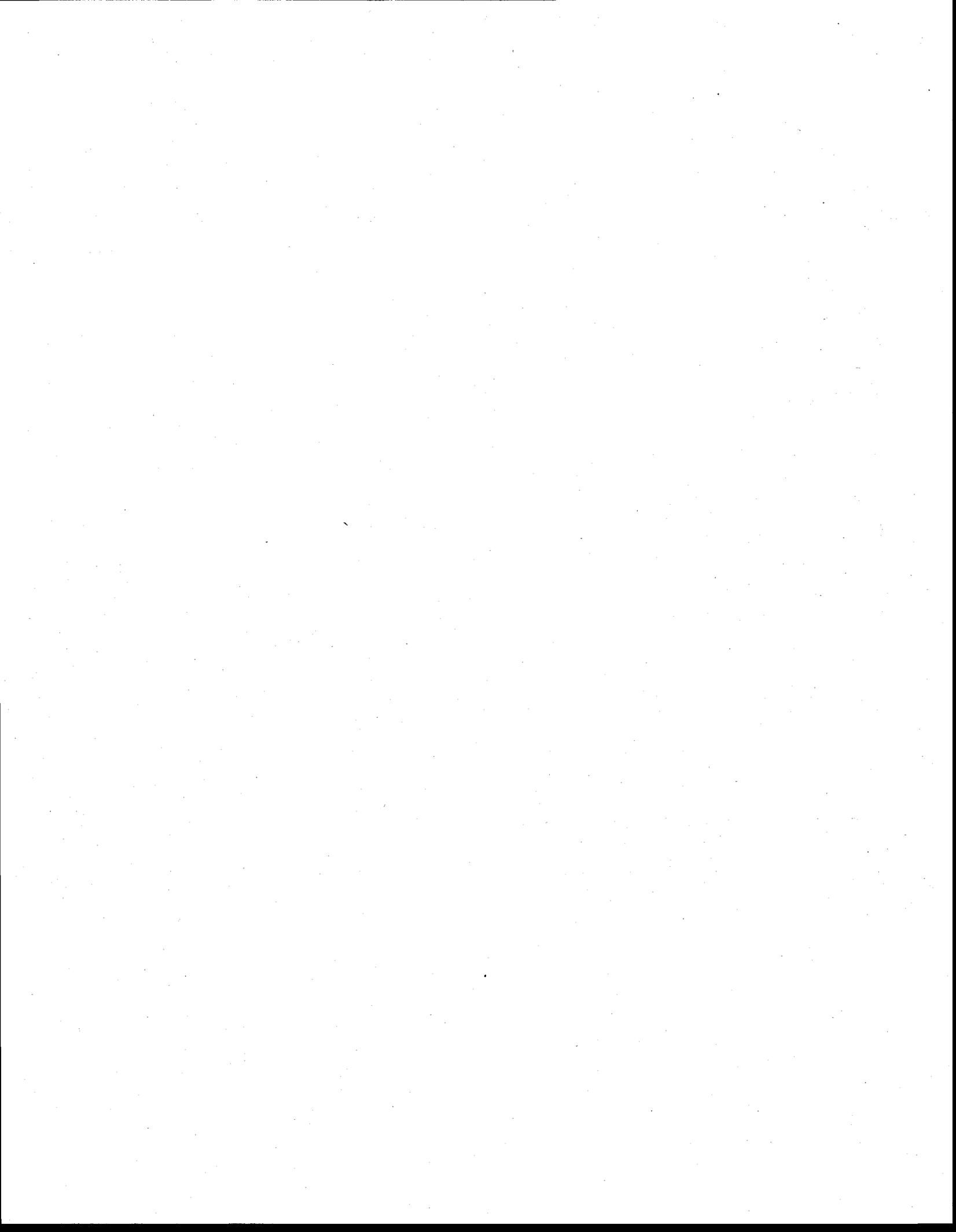
#16	0,179	0	0	0,037	0,335	0,009	0,457	0,09	0,083	72,599	1	0,192	6,367	0,046	0,436	81,834
#17	0,075	0,01	0,005	0,015	0,381	0,003	0,098	0,059	0	77,352	0,582	0,186	3,021	0,057	0,352	82,2
#18	0,116	0	0,04	0,009	0,269	0,002	0,419	0,075	0,054	75,243	0,526	0,192	3,588	0,041	0,375	80,954
#19	0,099	0,013	0,022	0	0,184	0,008	0,259	0,043	0	79,293	0,329	0,174	1,445	0,025	0,159	82,055
#20	0,017	0,016	0,013	0	0,047	0,009	0,391	0,028	0,054	78,865	0,393	0,06	1,158	0	0,075	81,13
#21	0	0	0,008	0	0,105	0,019	0,32	0,008	0	60,557	0,347	0,08	1,136	0	0,06	62,643
#22	0,094	0,019	0,027	0,01	0,076	0,006	0,152	0,024	0	78,976	0,312	0,072	1,99	0,06	0,126	81,946
#23	0,024	0,019	0,018	0	0,106	0,005	0,057	0,001	0,03	81,107	0,186	0,05	1,506	0	0,091	83,204
#24	0,059	0	0,017	0	0,144	0,022	0,124	0,003	0,036	72,03	0,298	0,096	0,837	0,018	0,099	73,784
#25	0,242	0	0,023	0,001	0,228	0,011	0,193	0,018	0	70,716	0,458	0,136	1,668	0	0,146	73,841
#26	0,557	0	0,07	0	0,109	0,006	0,524	0,015	0,089	72,468	0,418	0,116	5,279	0,023	0,552	80,231
#27	0,163	0	0,053	0	0,191	0,003	0,065	0,039	0,018	77,75	0,557	0,14	3,101	0,005	0,365	82,453
#28	3,183	0,013	0,229	0,044	0,002	0,008	0,196	0,311	0,046	61,224	2,328	0,092	5,857	0,016	2,358	75,91
#29	1,441	0	0,167	0,015	0,798	0,013	0,313	0,05	0,105	65,595	0,701	0,362	3,76	0,05	0,662	74,035
#30	0,149	0,06	0,008	0	0,059	0,006	0,208	7,251	0,04	61,017	3,526	0,014	19,191	0,048	0,071	91,652



ANNEXE 3

Rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ vs la distance du substrat rocheux. Analyses réalisées par microsonde électronique CAMECA





ANNEXE 4

Conditions d'opération pour les analyses par microsonde électronique
CAMECA

Quantitative Analysis Declaration

Label:opale
 Date:Tue Jan 13 13:36:06 2004
 Type:Stoi
 Take Off Angle:40.
 Iteration Limit:0.000

Condition #1 15.0 kV 20.0 nA

Sp1 LIF

Fe Ka Shift:0 Valence:2
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:0 (-)Bkg:-500 Slope:1.000
 Standard:hemvz Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 1333.53
 Bias(V):1296 Gain(*):413 DeadTime(us):3
 Baseline:953 Window:2252 Mode:Pha Diff
 SineTheta:48084 I(C/s/nA):96.329 Date:26/Feb/ 3

Cr Ka Shift:0 Valence:3
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:0 (-)Bkg:-600 Slope:1.000
 Standard:chromi Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 1231.83
 Bias(V):1296 Gain(*):413 DeadTime(us):3
 Baseline:722 Window:2072 Mode:Pha Diff
 SineTheta:56869 I(C/s/nA):89.943 Date:01/Aug/ 2

Sp2 LLIF

Ti Ka Shift:0 Valence:4
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:0 (-)Bkg:-600 Slope:1.000
 Standard:rut Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 656.96
 Bias(V):1809 Gain(*):357 DeadTime(us):3
 Baseline:560 Window:1849 Mode:Pha Diff
 SineTheta:68300 I(C/s/nA):297.388 Date:05/Aug/ 2

Mn Ka Shift:0 Valence:2
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0

(+)Bkg:500 (-)Bkg:-500 Slope:0.000
 Standard:willevz Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 357.44
 Bias(V):1809 Gain(*):357 DeadTime(us):3
 Baseline:833 Window:2164 Mode:Pha Diff
 SineTheta:52207 I(C/s/nA):26.819 Date:01/Aug/ 2

Ba La Shift:0 Valence:2
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:0 (-)Bkg:-600 Slope:1.000
 Standard:barite Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 1702.95
 Bias(V):1813 Gain(*):362 DeadTime(us):3
 Baseline:560 Window:1831 Mode:Pha Diff
 SineTheta:68953 I(C/s/nA):112.538 Date:25/Nov/ 2

Sp3 LPET

Cl Ka Shift:0 Valence:-1
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:0 (-)Bkg:-600 Slope:1.000
 Standard:tugvz Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 162.58
 Bias(V):1850 Gain(*):895 DeadTime(us):3
 Baseline:741 Window:3728 Mode:Pha Integral
 SineTheta:54062 I(C/s/nA):108.346 Date:11/Jun/ 1

K Ka Shift:0 Valence:1
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:0 (-)Bkg:-500 Slope:1.000
 Standard:ortho Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 165.53
 Bias(V):1853 Gain(*):897 DeadTime(us):3
 Baseline:574 Window:3530 Mode:Pha Diff
 SineTheta:42742 I(C/s/nA):277.578 Date:05/Aug/ 2

Ca Ka Shift:0 Valence:2
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:0 (-)Bkg:-600 Slope:1.000
 Standard:plagvz Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 147.49
 Bias(V):1848 Gain(*):878 DeadTime(us):3
 Baseline:741 Window:3728 Mode:Pha Diff
 SineTheta:38387 I(C/s/nA):245.684 Date:19/Jun/ 2

S Ka Shift:0 Valence:4
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:600 (-)Bkg:0 Slope:1.000
 Standard:chalco Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 300.26
 Bias(V):1855 Gain(*):933 DeadTime(us):3
 Baseline:560 Window:2539 Mode:Pha Diff
 SineTheta:61448 I(C/s/nA):451.799 Date:03/May/ 2

Sp4 TAP

Na Ka Shift:0 Valence:1
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:500 (-)Bkg:0 Slope:1.000
 Standard:alb Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 286.05
 Bias(V):1291 Gain(*):2584 DeadTime(us):3
 Baseline:560 Window:4498 Mode:Pha Diff
 SineTheta:46348 I(C/s/nA):72.693 Date:01/Apr/ 3

F Ka Shift:0 Valence:-1
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:700 (-)Bkg:0 Slope:1.000
 Standard:flux Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 5067.20
 Bias(V):1287 Gain(*):2543 DeadTime(us):3
 Baseline:560 Window:3187 Mode:Pha Diff
 SineTheta:71284 I(C/s/nA):16.684 Date:20/Feb/ 2

Si Ka Shift:0 Valence:4
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:600 (-)Bkg:0 Slope:1.000
 Standard:qzvx Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 224.68
 Bias(V):1290 Gain(*):2570 DeadTime(us):3
 Baseline:560 Window:4960 Mode:Pha Diff
 SineTheta:27737 I(C/s/nA):1085.110 Date:26/Feb/ 3

Sp5 TAP

Al Ka Shift:0 Valence:3
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:600 (-)Bkg:0 Slope:1.000
 Standard:plagvz Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 190.09
 Bias(V):1284 Gain(*):2556 DeadTime(us):3
 Baseline:560 Window:4960 Mode:Pha Diff
 SineTheta:32461 I(C/s/nA):306.286 Date:26/Feb/ 3

Mg Ka Shift:0 Valence:2
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0
 (+)Bkg:600 (-)Bkg:0 Slope:1.000
 Standard:mgo Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 342.14
 Bias(V):1284 Gain(*):2556 DeadTime(us):3
 Baseline:560 Window:4960 Mode:Pha Diff
 SineTheta:38501 I(C/s/nA):955.883 Date:26/Feb/ 3

P Ka Shift:0 Valence:5
 Time(sec):20 Bkg(sec):10.0

(+)Bkg:500	(-)Bkg:0	Slope:1.000
Standard:apt	Esti 3 Sig.D.L.(ppm): 245.58	
Bias(V):1283	Gain(*):2500	DeadTime(us):3
Baseline:560	Window:4960	Mode:Pha Diff
SineTheta:23958	I(C/s/nA):311.238	Date:21/Nov/ 1

Not analyzed :O