

Approche archéométrique pour l'identification de la provenance des marbres blancs

Isabelle Pianet, Anna Gutiérrez García-Moreno, Pilar Lapuente Mercadal

Résumé

Les méthodes le plus couramment utilisées pour l'identification de provenance des marbres reposent sur l'observation macroscopique, l'étude pétrographique, la réponse en cathodoluminescence et les analyses isotopiques de l' ^{18}O et du ^{13}C . À cette stratégie, une caractérisation à l'échelle moléculaire, voire atomique, peut apporter un complément d'information permettant l'identification de sa provenance. Dans cette présentation, nous vous proposons de découvrir une méthode complémentaire qui, alliée aux méthodes traditionnelles et à la comparaison avec un référentiel géologique, permet de confirmer l'origine géographique du marbre, voire même de préciser la carrière d'où le bloc était extrait à l'occasion de la facture de l'objet. La Résonance Magnétique Nucléaire, ou RMN, s'intéresse, en effet, à une propriété intrinsèque de certains noyaux chimiques, le spin nucléaire, qui, lorsqu'ils sont disposés dans un champ magnétique intense, ont, sous l'action d'un champ radiofréquence adapté, une réponse traduisant leur environnement chimique. Après la présentation de quelques éléments clefs permettant de comprendre en quoi la RMN peut servir l'archéométrie, notamment dans l'identification de provenance de marbres, quelques exemples pour lesquels cette stratégie analytique a été efficace seront présentés.

Citer ce document / Cite this document :

Pianet Isabelle, Gutiérrez García-Moreno Anna, Lapuente Mercadal Pilar. Approche archéométrique pour l'identification de la provenance des marbres blancs. In: Aquitania : une revue inter-régionale d'archéologie, tome 36, 2020. pp. 289-300;

doi : <https://doi.org/10.3406/aquit.2020.1533>

https://www.persee.fr/doc/aquit_0758-9670_2020_num_36_1_1533

Fichier pdf généré le 27/01/2023

Approche archéométrique pour l'identification de la provenance de marbres blancs

Résumé

Les méthodes le plus couramment utilisées pour l'identification de provenance des marbres reposent sur l'observation macroscopique, l'étude pétrographique, la réponse en cathodoluminescence et les analyses isotopiques de ^{18}O et du ^{13}C . À cette stratégie, une caractérisation à l'échelle moléculaire, voire atomique, peut apporter un complément d'information permettant l'identification de sa provenance. Dans cette présentation, nous vous proposons de découvrir une méthode complémentaire qui, allée aux méthodes traditionnelles et à la comparaison avec un référentiel géologique, permet de confirmer l'origine géographique du marbre, voire même de préciser la carrière d'où le bloc était extrait à l'occasion de la facture de l'objet. La Résonance Magnétique Nucléaire, ou RMN, s'intéresse,

en effet, à une propriété intrinsèque de certains noyaux chimiques, le spin nucléaire, qui, lorsqu'ils sont disposés dans un champ magnétique intense, ont, sous l'action d'un champ radiofréquence adapté, une réponse traduisant leur environnement chimique. Après la présentation de quelques éléments clés permettant de comprendre en quoi la RMN peut servir l'archéométrie, notamment dans l'identification de provenance de marbres, quelques exemples pour lesquels cette stratégie analytique a été efficace seront présentés.

MOTS-CLÉS

marbre, provenance, stratégie analytique, résonance magnétique nucléaire.

Abstract

An archaeometric approach for identifying the provenance of white marbles. Examples in Aquitaine

Identification of the provenance of a marble selected for decorative work, a commemorative stele, a statue, and so on, has preoccupied numerous archaeologists ever since the

earliest works of Lepsius in the nineteenth century, in that the distribution network of this noble material enlightens them about the social and economic organization of the

* Isabelle Pianet, IRAMAT-CRP2A, UMR 5060, CNRS, Université Bordeaux Montaigne, Maison de l'Archéologie ; Anna Gutiérrez-García M., ICAC, Tarragona ; Pilar Lapuente Mercadal, Departamento de Ciencias de la Tierra, Área de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, Zaragoza

populations they study. Since that time, many methods have been tried out and to date there is one *modus operandi* about which there is consensus. It rests upon two pillars: a reference collection of marbles from quarries built over the course of time and a multi-technique method involving macroscopic observation, petrographic study, cathodoluminescence, and oxygen-18 and carbon-13 isotope analyses. Although tried and tested, this approach does not always provide an answer to the question of provenance, especially for white marbles.

In these difficult cases, characterization at the molecular or even atomic scale may provide additional information enabling identification. Nuclear magnetic resonance (NMR), based on an intrinsic property of certain chemical nuclei, nuclear spin, has been used in this context. These spins are oriented when exposed to an intense magnetic field (fig. 1) and respond specifically to the impulse of a radiofrequency field (fig. 2). The response to this impulse is the NMR spectrum, properly speaking. In the case of marble, depending on its chemical nature (dolomite or calcite) and depending on whether we look at the carbon or calcium atom, it is possible to observe a signal (or two signals) whose frequency (position on the horizontal axis), intensity, and width tell us about the chemical nature and the presence/absence of 'impurities' (i.e. accessory minerals and/or secondary elements, fig. 3). This 'molecular fingerprint', already used as a decision-making aid when the traditional approach cannot help us choose among several hypotheses as to provenance (Gutiérrez García-M., 2019) also enables us, when the district is identified, to specify the quarry the block was taken from to make the object (fig. 4).

This analytical strategy of 'gradual elimination' has been scrupulously followed in order to identify the provenance of the marble used for the plaque for an epitaph dedicated to *Lucius Antonius Statutus* (ILA 54, Aquitaine museum collection). The combined analyses make it possible to attribute the provenance of the plaque to the Carrière du Château, in the borough of Saint-Béat, on the right bank of the Garonne in the 'Cap du Mont' mountain (fig. 5). For the

marble plaque for the epitaph of *Marcus Iulius Severus* (ILA 152, Aquitaine museum collection), the strategy has indicated a possible provenance as the Puy de Géry quarry, on chemin de Géry on the outskirts of the village of Saint-Béat, which still bears the marks of ancient quarrying (fig. 6).

A comparative approach, referred to as a 'family resemblance' approach, has also been tested on a homogeneous set of votive altars discovered on the site of Montsérié (borough of Bize, Hautes-Pyrénées). These ex-voto, disseminated, for the outstanding ones, in different museums of the region, are made from a white or grey-white marble, whose 'rice grain' texture and sulphurous smell when broken, are indicative of their local origin like those found in the quarries of Saint-Béat, some 20 km from the shrine as the crow flies. The 'molecular fingerprint' of 11 of them has been obtained by NMR of carbon (fig. 7): analysis reveals that nine ex-voto have an NMR signature close to that of the altar of the *Officinarios* (ITLG 23, Saint-Bertrand-de-Comminges archaeological museum collection), suggesting they all come from the same quarry. Now, the altar of the *Officinarios* was found first in the ancient quarry-sanctuary of Mont-Rié at Saint-Béat (left bank of the Garonne), suggesting that the quarry provided many objects spread beyond its sanctuary alone.

In conclusion, carbon NMR has proved effective for identifying the provenance of white marble by two strategic approaches. The strategy of 'gradual elimination' uses the NMR tool as a decision-making aid, whereas that of 'family resemblance' provides the possibility of comparing NMR responses of a number of objects where there is a homogenous corpus for analysis. In addition, this technique has the fundamental advantage for the study of heritage objects of being non-destructive.

Keywords

marble, provenance, analytical strategy, Nuclear Magnetic Resonance.

DE RICHARD LEPSIUS À HARMON ET VALÉRIE CRAIG

Presque un siècle sépare les publications de R. Lepsius¹ et de H. et V. Craig², mais leurs travaux, au travers des approches qu'ils proposent, constituent les deux piliers de l'étude de provenance des marbres. Alors que R. Lepsius posait les bases scientifiques de l'observation pétrographique, H. et V. Craig proposaient une méthode originale basée sur les rapports isotopiques du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) et de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).

Outre leur complémentarité, ces deux méthodes présentent l'avantage d'avoir été utilisées par de nombreuses équipes, en conséquence on dispose désormais de données suffisamment représentatives pour établir une provenance de manière non équivoque³. L'analyse pétrographique effectuée sur des lames minces requiert l'œil d'un expert et permet d'obtenir des informations sur la taille, la forme et la nature (dolomites/calcites) des cristaux... mais aussi sur la présence de minéraux accessoires. Ces informations parce qu'elles témoignent de l'histoire de la genèse du marbre constituent *de facto* un marqueur géographique. Les rapports isotopiques du Carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) et de l'Oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) reflètent, quant à eux, le contexte paléo-environnemental de la formation du marbre⁴, spécifique d'un lieu également. Ces dernières mesures sont faites par rapport à un standard fourni par l'IEAE (International Atomic Energy Agency) : le NBST19 calibré à partir du *Pee Dee Belemnite* (PDB) épuisé.

Ce sont donc bien la combinaison de ces deux approches associées qui permet dans bien des cas de proposer une provenance non équivoque. Et de nombreux exemples illustrent l'efficacité de cette combinaison⁵.

L'APPORT D'UNE TROISIÈME MÉTHODE ANALYTIQUE POUR LES CAS DÉLICATS

Cependant, encore plus nombreux sont les exemples de doute, générant parfois des polémiques, dans ces attributions de provenance, car certains marbres présentent des caractéristiques pétrographiques proches avec un chevauchement important dans le diagramme isotopique. L'exemple le plus illustre est la distinction entre marbre de Carrare et de Göktepe : ces deux marbres ont des caractéristiques pétrographiques et une signature isotopique suffisamment proche pour entraver leur distinction. L'apport d'une troisième approche analytique (dans ce cas, une analyse chimique des éléments traces présents dans la maille cristalline) a permis de distinguer sans ambiguïté ses deux marbres aux profils pétrographiques et isotopiques si proches, le marbre de Göktepe présentant un taux de strontium (700 ppm) significativement supérieur à celui de Carrare (200 ppm)⁶.

Dans ces cas délicats, la troisième méthode doit dévoiler des informations issues d'un autre registre que celles offertes par la pétrographie et l'analyse isotopiques⁷. Ainsi, de nombreuses méthodes physico-chimiques ont vu le jour au cours de ces dernières décennies. Au-delà des dosages d'éléments chimiques présents en faible quantité, voire à l'état de trace, que l'on peut effectuer à partir de différentes méthodes analytiques (activation neutronique, spectrométrie d'absorption atomique, spectrométrie de masse, fluorescence-X, ...), d'autres méthodes ont fait leur preuve. La cathodoluminescence, révèle la répartition du Manganèse dans le matériau⁸, ou la Résonance Paramagnétique Électronique⁹ qui s'intéresse aux éléments paramagnétiques en général, et permet d'estimer la proportion de dolomites dans un marbre.

1- Lepsius 1890.

2- Craig & Craig 1972.

3- Antonelli & Lazzarini 2015.

4- Couchoud 2008.

5- L'Association for the Study of Marbles and Other Stones In Antiquity (ASMOSIA) qui organise des conférences très régulièrement depuis 1988 (12 au total) regorge de ces exemples. <http://asmosia.willamette.edu>

6- Attanasio *et al.* 2015.

7- Barbin & Bourgeois 2000.

8- Ramseyer *et al.* 1991.

9- Attanasio & Platania 2002.

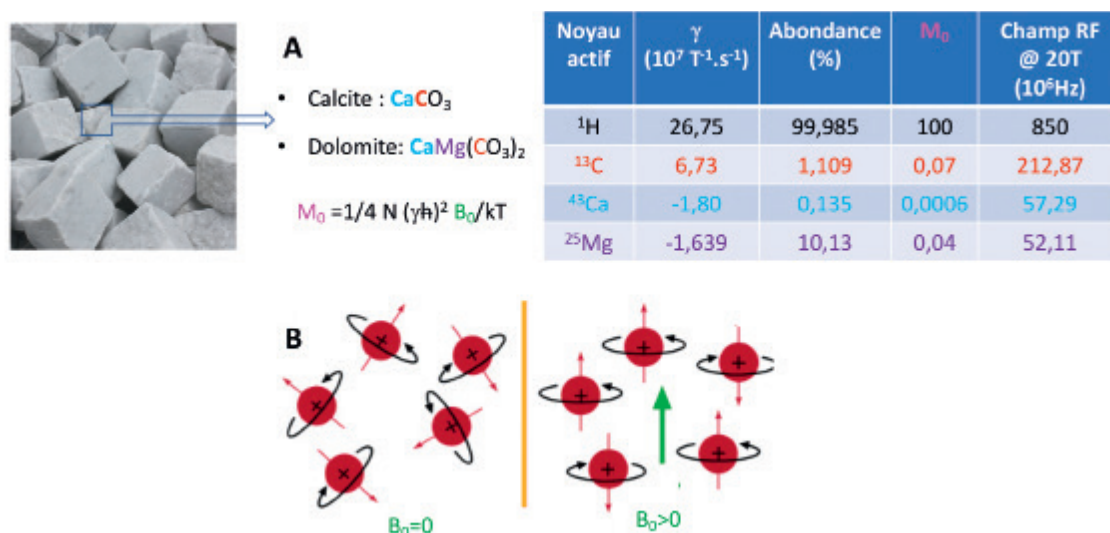


Fig. 1. **A.** Constitution moléculaire du marbre, et les noyaux atomiques observables en RMN. **B.** Effet d'un champ magnétique sur les noyaux actifs en RMN.

A. Molecular composition of marble and the atomic nucleus observable by NMR. **B.** Effect of a magnetic field on active nucleus in NMR.

QU'APPORTERAIT LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ?

La Résonance Magnétique Nucléaire (ou RMN) est une technique qui s'intéresse à une propriété magnétique intrinsèque de certains noyaux atomiques. Elle est complémentaire aux méthodes précédemment décrites, car elle apporte des informations au niveau moléculaire, et dans le cas qui nous occupe, donc, de la calcite et de la dolomite (fig. 1). On peut en effet regarder la/les molécule(s) constitutive(s) sous l'angle de trois noyaux différents, chacun d'entre eux ayant ses spécificités en termes de sensibilité et d'information qu'il peut apporter :

- Le carbone, dont l'isotope actif en RMN est le ^{13}C – abondance naturelle de 1,1 % – est un noyau facilement observable et ne requiert pas d'instrumentation particulière.
- Le calcium, dont l'isotope actif est le ^{43}Ca – abondance naturelle de 0,14 % – est beaucoup moins sensible que le ^{13}C (100 fois moins), et nécessite des champs magnétiques intenses pour pouvoir être détecté¹⁰.
- Le magnésium, dont l'isotope actif est le ^{25}Mg – abondance naturelle de 10 % – a la sensibilité du ^{13}C , mais son faible rapport gyromagnétique (γ , voir fig. 1) requiert, là encore un équipement particulier. D'autre part, ce noyau n'est observable que dans le cas de la dolomite.

Ces isotopes actifs ont la particularité de s'orienter dans un champ magnétique non nul, tout comme de petits aimants. Ce phénomène est représenté dans la fig. 1B : on peut voir que la population des petits aimants se répartit le long du champ magnétique ou dans le sens inverse, de telle sorte qu'il existe toujours un petit excès de population le long du champ magnétique. C'est cette "surpopulation", qui répond à la relation de Boltzmann¹¹, que l'on appellera "aimantation".

10- Dupree et al. 1997.

11- $N_2/N_1 = \exp(-(E_2 - E_1)/k_b T)$, avec N_2 d'énergie E_2 et N_1 d'énergie E_1 , représentant les deux populations.

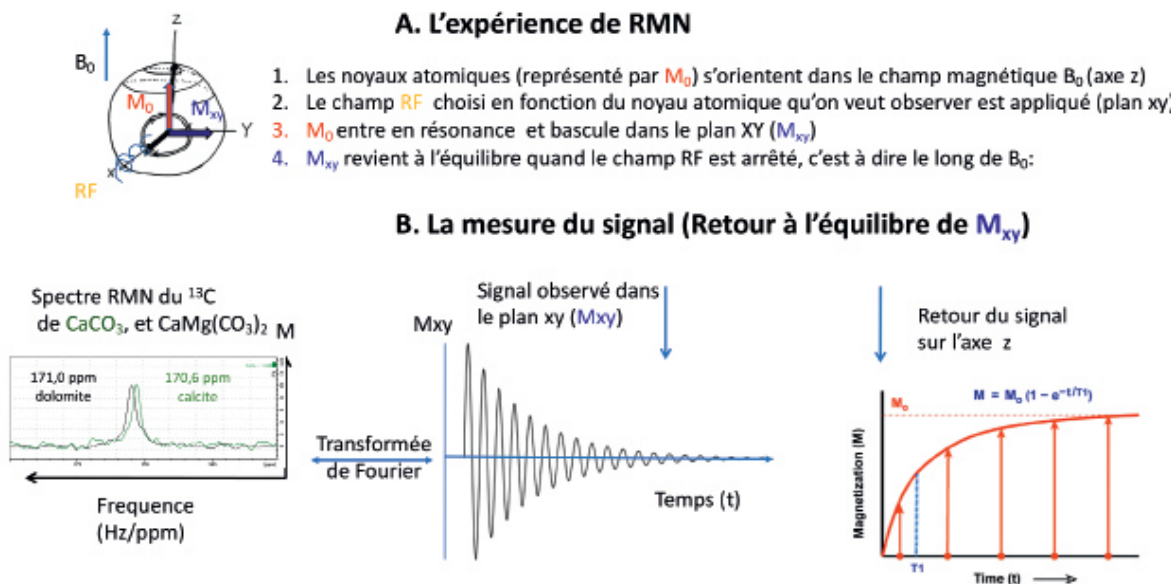


Fig. 2. A. Principe de l'expérience RMN. B. Obtention du signal.

A. Principle of the NMR experiment. B. Obtaining the signal.

L'expérience est décrite dans la fig. 2 : le champ radiofréquence (RF) est appliqué pendant un fragment de seconde (généralement 5-10 μs) en respectant strictement la relation de Larmor¹², pour exciter spécifiquement un seul atome (le carbone ou le calcium ou le magnésium, dans notre cas). Autrement dit, pour observer trois atomes différents, il faudra faire trois expériences différentes avec un champ RF approprié pour chacun des atomes (212,87 MHz pour le ^{13}C , 57,29 MHz pour le ^{43}Ca et 52,11 MHz pour le ^{25}Mg dans un champ magnétique de 20 Tesla); on peut faire une analogie avec le fonctionnement d'un poste de radio, pour lequel on ne peut écouter qu'une seule station à la fois. Le signal mesuré est le retour à l'équilibre de l'aimantation (M) le long du champ magnétique B_0 au cours du temps, vu du plan xy (plan perpendiculaire au champ magnétique, fig. 2B, centre) : c'est ce que l'on appelle le signal de précession libre. Ce signal (qui représente la variation de l'intensité de M dans le plan xy - M_{xy} , au cours du temps) est transformé selon un calcul mathématique appelé transformée de Fourier¹³, pour obtenir le spectre RMN proprement dit (fig. 2B, partie gauche). Il représente l'intensité du signal, en fonction de la fréquence, dont l'unité la plus courante est le ppm, car elle permet de s'affranchir de la valeur du champ magnétique utilisé pour faire l'expérience. Ainsi, en fonction de la structure moléculaire de ce que l'on regarde, du noyau que l'on observe, cette fréquence va varier : Vu du ^{13}C , la calcite (170,6 ppm) et la dolomite (171,0 ppm) présentent chacune une résonance spécifique. Cependant, les deux résonances ^{13}C ne peuvent être distinguées lorsque l'on observe un marbre dolomito-calcitique. En revanche, la RMN du ^{43}Ca permet, sans hésitation de distinguer les deux résonances de la calcite (20,8 ppm) de la dolomite (12,0 ppm), voire de les quantifier, la RMN étant une méthode quantitative (fig. 3).

Le retour à l'équilibre de l'aimantation dans le plan (z) du champ magnétique B_0 , après l'excitation du signal, est également un paramètre qui contient de l'information (fig. 2 B, partie droite). Il suit une fonction exponentielle, dépendante d'une variable appelée "temps de relaxation longitudinale" ou T_1 . Il dépend de

12- $\omega_0 = \gamma B_0$, ω_0 étant la fréquence (Hz).

13- J.-B. J. Fourier est un mathématicien et physicien français né le 21 mars 1768 à Auxerre et mort le 16 mai 1830 à Paris.

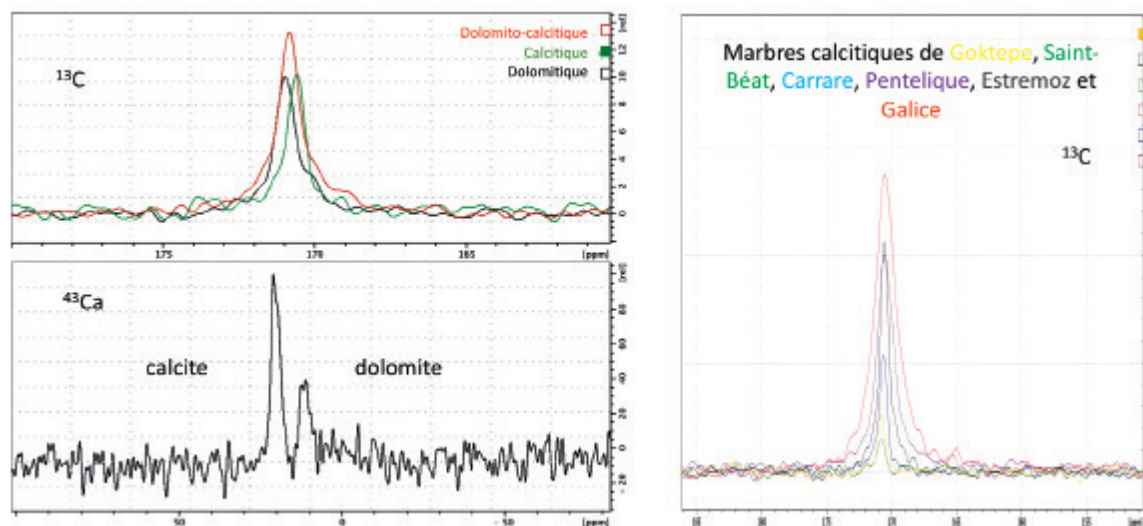


Fig. 3. Spectres RMN du ^{13}C et du ^{43}Ca (gauche) d'un marbre dolomito-calcitique (Carrière de Boutx, Occitanie) et de RMN du ^{13}C de marbres calcitiques de différentes carrières d'après Gutiérrez-Garcia *et al.* 2019 (droite).

NMR spectra of ^{13}C and ^{43}Ca (left) of a dolomitic-calcitic marble (Boutx quarry, Occitanie) and of NMR of ^{13}C of calcitic marbles from different quarries from Gutiérrez-Garcia *et al.* 2019 (right).

nombreux paramètres et en particulier dans le cas de l'observation du ^{13}C , de la présence d'impuretés para/ferromagnétique, qui accélère considérablement le processus, et jouera *in fine* sur l'intensité du signal RMN. Ainsi, l'intensité du signal ^{13}C sera inversement proportionnelle à la pureté du marbre analysé. La fig. 3B présente une série de spectres RMN du ^{13}C de marbres issus de carrières différentes aux profils bien distincts quant à leur intensité, et à leur largeur. Si l'intensité reflète la teneur en espèces para et/ou ferromagnétique dans le marbre, la largeur donne un aperçu de la substitution du calcium par d'autres éléments (strontium, magnésium, manganèse, fer, zinc) dans le réseau cristallin du marbre¹⁴.

Cette "carte d'identité" du marbre a été exploitée au-delà de leur appartenance régionale : La commune de Saint-Béat (Haute-Garonne, Région Occitanie) située aux confins du Val d'Aran recèle plusieurs carrières de marbre exploitées depuis l'Antiquité dans les deux monts qui l'enserrent (Cap de Mont sur la rive droite, et Mont Rié sur la rive gauche). Les spectres RMN du ^{13}C de cinq carrières distinctes présentent des faciès significativement différents¹⁵ (fig. 4).

En résumé, la RMN (et surtout celle du ^{13}C) offre une palette d'informations complémentaires aux traditionnelles analyses pétrographiques et isotopiques, en se focalisant sur des informations au niveau de la composition moléculaire du marbre, du degré de substitution du calcium dans la maille cristalline, et de la présence d'impuretés interstitielles. Il est également important de noter le côté non destructif de la méthode, qui s'opère sur 200 mg de marbre réduit en poudre, et son futur potentiel non invasif¹⁶.

14- Gutiérrez Garcia *et al.* 2019.

15- Pianet *et al.* 2019.

16- Baias & Blümich 2018.

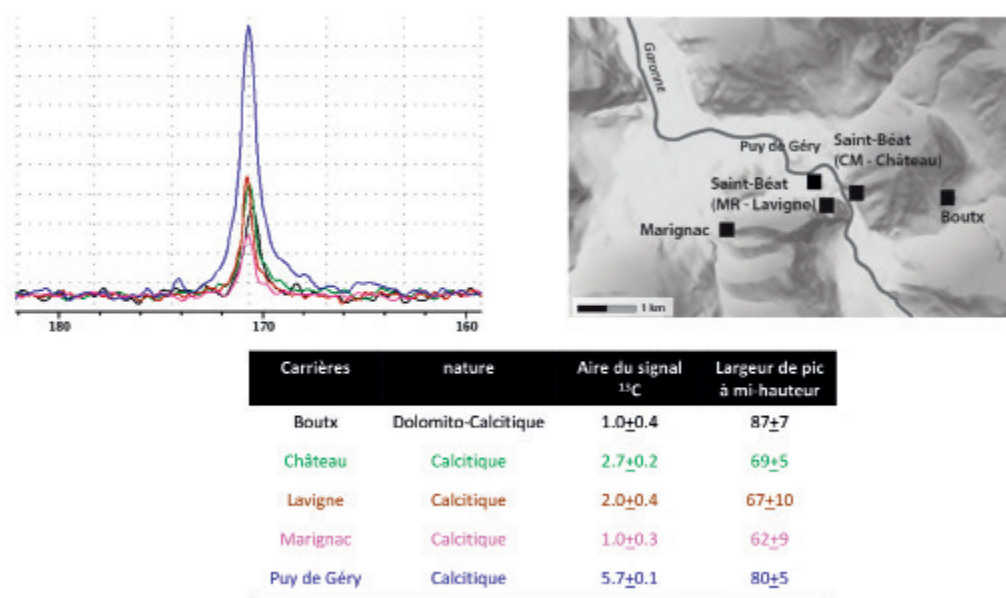


Fig. 4. Les différentes carrières de marbres blancs de Saint-Béat (Boutx, noir ; Château, vert ; Lavigne, marron ; Marignac, magenta ; Puy de Géry, bleu), et leurs caractéristiques RMN ¹³C.

The different white marble quarries of Saint-Béat (Boutx, black; Château, green; Lavigne, brown; Marignac, magenta; Puy de Géry, blue), and their ¹³C NMR characteristics

Le choix d'une stratégie analytique : de l'air de famille à l'élimination progressive

Les méthodes décrites jusqu'à présent s'inscrivent toutes dans une démarche comparative, cherchant "l'air de famille" entre le marbre dont il faut déterminer la provenance et un marbre issu d'une base de données "géologiques", confectionnée au fil du temps par de nombreuses équipes, et qui comporte des données pétrographiques et isotopiques de nombreuses carrières utilisées au cours de l'Antiquité¹⁷. Cependant, cette comparaison, à défaut d'apporter une identification incontestable, permet le plus souvent d'écarter certaines hypothèses de provenance. On peut donc procéder à une élimination progressive, et ne garder que les provenances les plus probables à l'instar des modèles statistiques développés en épidémiologie¹⁸. C'est à ce moment-là qu'une méthode analytique alternative peut intervenir qui, pour servir "d'aide à la prise de décision", doit impérativement tracer des caractéristiques géologiques complémentaires à celles des analyses pétrographiques et isotopiques¹⁹.

Nous avons suivi cette stratégie pour identifier la provenance de pièces muséales en marbre, sélectionnées dans le cadre du projet ROMAÉ²⁰ dont l'objectif était d'étudier les inscriptions romaines réalisées sur marbres blanc et blanc/gris hispaniques et aquitains pour comprendre les raisons à l'origine du choix de ces matériaux. Cette approche ascendante a été utilisée pour identifier la provenance de deux pièces en marbre de l'antique *Burdigala* (épitaphe de *L. Antonius Statutus* et dédicace du mausolée de *M. Iulius Severus*) issues de la collection du musée d'Aquitaine.

17- Antonelli & Lazzarini 2015.

18- Commenges & Jacqmin-Gadda 2015.

19- Barbin & Bourgeois 2000.

20- Projet ROMAÉ, porteuses M. Navarro Caballero, A. Gutiérrez-García M. 2016-2018, ANR-10, Labex 52.

ÉPITAPHE DE L. ANTONIUS STATUTUS.

L'épithaphe²¹ datée du 1^{er} s. p.C. indique que *Lucius Antonius Statutus* était originaire de *Bibilis* et inscrit dans la tribu *Galeria*. Le formulaire de son épithaphe ainsi que la plaque de marbre rectangulaire diffèrent de ce que l'on rencontre habituellement à *Burdigala*, et présentent, en revanche, des caractéristiques propres à sa province d'Hispanie Citérieure²², au point que la question de l'origine du marbre se pose : la plaque a-t-elle été importée, ou s'agit-il d'un marbre pyrénéen comme le suggère L. Valensi²³? Si les analyses pétrographique et isotopique, tout comme le cathodofaciès (fig. 5) laissent suggérer que ce marbre était bien pyrénéen, l'étude du spectre RMN du ¹³C précise la nature calcitique du marbre et la carrière d'où le bloc a été extrait pour sa manufacture (carrière du Château, Saint-Béat). Ainsi, le dédicant, l'affranchi *Ocellio*, n'est pas allé jusqu'à importer la plaque commémorative de la région d'origine du défunt (*Bibilis* était situé au nord-est de l'Hispanie citérieure, dans les Sistema Ibérico S, chaîne que borde la moyenne vallée de l'Ebre²⁴).

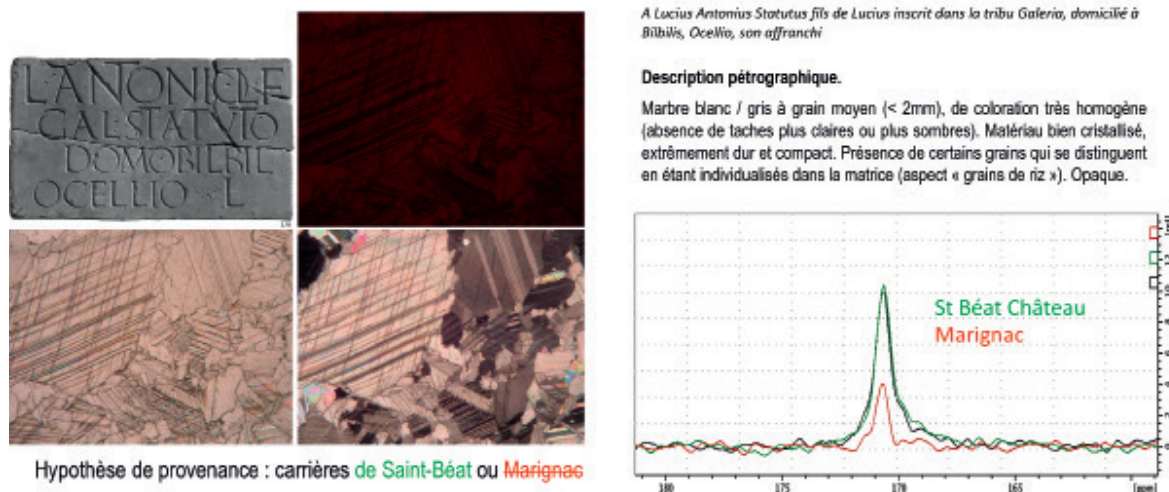


Fig. 5. Identification de la provenance du marbre de l'épithaphe de *L. Antonius Statutus*. (ILA Bordeaux, 54 ; collection du Musée d'Aquitaine ; cl. A. Gutiérrez García).

Identification of the provenance of the marble for the epitaph of *L. Antonius Statutus*. (ILA Bordeaux, 54; collection du Musée d'Aquitaine; photo A. Gutiérrez García).

DÉDICACE DU MAUSOLÉE DE M. IULIUS SEVERUS

Cette épithaphe²⁵, datée du 1^{er} s. p.C., mentionne, elle aussi, la tribu d'appartenance de *Marcus Iulius Severus*, *Volinia*, qui constitue avec l'épithaphe de *L. Antonius Statutus* décrite précédemment, les seules mentions de tribus dans les inscriptions bordelaises. L'identification de la provenance du marbre de cette plaque a été effectuée selon la même stratégie d'élimination progressive, et indique que le marbre utilisé

21- ILA Bordeaux 54, base de données PETRAE. (<http://petrae.huma-num.fr>).

22- Martín-Bueno & Navarro Caballero 1997.

23- Valensi 1971.

24- Plin., *Nat.*, 3.4.

25- ILA Bordeaux 152, base de données PETRAE. (<http://petrae.huma-num.fr>).

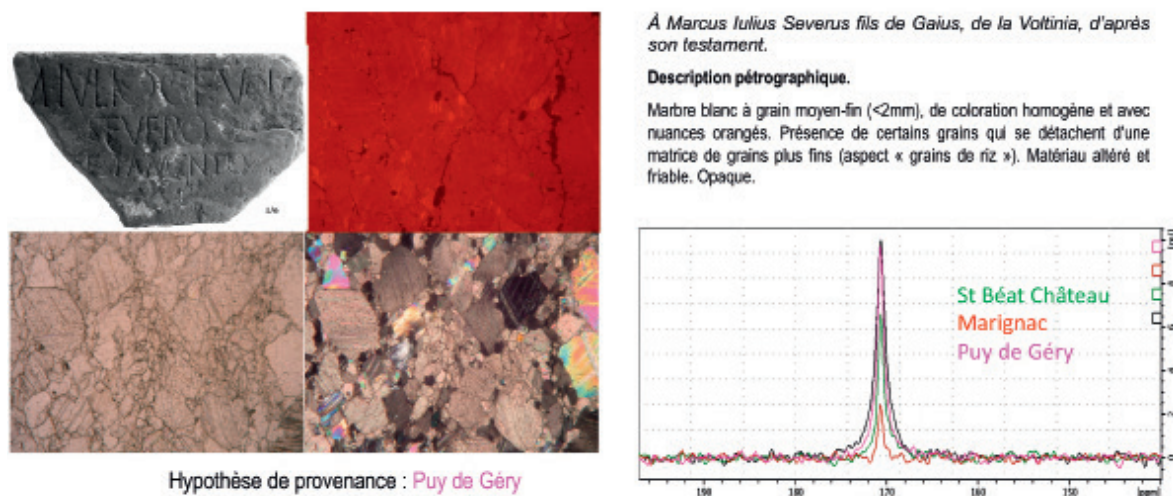


Fig. 6. Identification de la provenance du marbre de la Dédicace du mausolée de *M. Iulius Severus*. (ILA Bordeaux, 152 ; collection du Musée d'Aquitaine ; cl. A. Gutiérrez Garcia).

Identification of the provenance of the marble for the dedication of the mausoleum of *M. Iulius Severus*. (ILA Bordeaux, 152; collection du Musée d'Aquitaine; photo A. Gutiérrez Garcia).

provient de la carrière de Puy de Géry (fig. 6), dont des vestiges d'exploitation antique sont encore visibles aujourd'hui. Cette carrière aurait fourni tout au plus une dizaine de blocs de marbre blanc/gris de grande taille, ce qui en faisait très vraisemblablement un site d'extraction secondaire²⁶, susceptible de fournir des objets mobiliers de plus petite taille comme cette plaque.

AUTELS VOTIFS DE MONTSÉRIÉ

Un ensemble d'autels votifs du site de Montsérié majoritairement dédiés au dieu Pyrénéen Erg  a fait également l'objet d'une étude de provenance : 11 d'entre eux conservés au Musée Massey de Tarbes ont pu être analysés (fig. 7). L'analyse visuelle préliminaire montre qu'ils ont été conçus dans un marbre blanc à blanc/gris, à texture hétérogène en "grain de riz" pour nombre d'entre eux, et dont la cassure lib re une franche odeur de soufre, signature des marbres des Pyrénées, voire de la région de Saint-Béat.

L'analyse par RMN du ¹³C d'un fragment prélevé sur ces *ex-voto* permet de voir la diversité des sources de marbre utilisées pour la confection de ces objets. Le tableau de la fig. 6 qui présente l'aire et la largeur de raie de la résonance du carbonate de calcium montre une très grande homog nit  de ces marbres quant à leur provenance : neuf d'entre eux présentent un marbre dont les caractéristiques sont compatibles avec celle du marbre blanc de Marignac (intensité et largeur de raie). Ce sont les mêmes caractéristiques RMN que l'on retrouve pour l'analyse de l'autel des *Officinatores*²⁷ (collection du musée archéologique de Saint-Bertrand-de-Comminges), découvert dans la carrière antique du mont Ri  par B. Sapène en 1946 et retrouvé en 2016 en Norvège, après une disparition mystérieuse de 70 ans²⁸. Cette carrière antique, carrière de Rapp,  

26- Fabre & Sablayrolles 2002.

27- ILTG 23.

28- Schenck 1995.

N° échantillon	Aire	Largeur de raie (Hz)
21113	0,9	58
21115	2,2	65
21117	1,1	58
21118	2,0	65
21119	1,4	58
21120	1,4	58
21121	1,1	51
21122	1,3	58
21123	0,9	58
21124	0,8	58
21125	0,9	58
22854	1,2	58

Fig. 7. Les autels votifs de Montsérié (21113-21125, collection musée Massey, Tarbes), et l'autel des *Officinatores* (22854, Musée Archéologique de Saint-Bertrand-de-Comminges. Cl. A. Gutiérrez Garcia).

The votive altars of Montsérié (21113-21125, collection musée Massey, Tarbes), and the altar of the *Officinatores* (22854, Musée Archéologique de Saint-Bertrand-de-Comminges. Photos A. Gutiérrez Garcia).

proximité du lieu-dit “Mailh des Figures” se situe en aplomb des carrières souterraines actuellement exploitées à Saint-Béat (La Vigne), et à proximité de celle de marbre blanc de Marignac.

Cette carrière – disparue peu de temps après sa découverte²⁹ – aurait abrité un sanctuaire antique. Son front était creusé de petites alvéoles susceptibles d’accueillir des *ex-voto* et gravé de figures naïves (d’où le nom de “Mailh aux Figures”). Des quarante autels répertoriés par B. Sapène³⁰, certains ont disparu, mais celui des *Officinatores* – décrit par B. Sapène comme une pièce exceptionnelle par sa dédicace à Sylvain et sa facture de grande qualité et dont on a longtemps cru qu’il avait subi le même sort³¹ – est la propriété du musée archéologique de Saint-Bertrand-de-Comminges depuis 2016.

Ainsi les réponses RMN similaires entre cet autel dédié au dieu Sylvain par des “*Officinatores*” du marbre et les autels retrouvés dans le sanctuaire de Montsérié, confirment que cette carrière antique a fourni de nombreux objets mobiliers disséminés au-delà de son seul sanctuaire.

29- Le 20 janvier 1947, suite à l’exploitation faite par la Société des Produits Azotés de Lannemezan, la paroi s’effondre, emmenant avec elle de nombreux vestiges.

30- Sapène 1946.

31- Labrousse 1948.

Enfin, deux des autels de Montsérié présentaient, quant à eux, des profils RMN plus proches des marbres issus des carrières de Lavigne ou du Château (le profil RMN de ces deux marbres étant proche).

Cette approche comparative, lorsque la quantité de mobilier archéologique d'un même site est en nombre suffisant, peut permettre d'acquérir des informations sur les carrières utilisées au moment où ce sanctuaire était en fonction, voire d'apporter des informations permettant de préciser la chronologie, toujours incertaine, de leur exploitation³².

CONCLUSION

Remonter à la provenance d'un marbre blanc est depuis toujours une gageure, et l'utilisation de plusieurs méthodes combinées est désormais la règle. La stratégie compte aussi, parce que devant le nombre croissant d'informations, devant la difficulté de standardiser les protocoles expérimentaux, les méthodes d'analyses, les bases de données d'un laboratoire à un autre..., l'utilisation des outils statistiques devient complexe, voire inopérante. Par exemple, la pétrographie repose sur l'œil d'un.e expert.e, et n'est par essence pas "quantitatif" et de ce fait délicat à incorporer dans une base de données. La stratégie qui repose sur une élimination progressive paraît être efficace. La première étape est le travail de l'expert.e dont l'œil averti pourra exclure certaines provenances, avec l'aide concertée du contexte archéologique de l'objet à l'étude. Dans la deuxième étape, les données isotopiques, voire de catholuminescence peuvent parfois aider à trancher et souvent à exclure encore des provenances. Enfin, quand il reste plusieurs choix, une méthode complémentaire est requise pour aider à la prise de décision. La RMN, présentée dans ce mémoire, est une méthode qui présente des avantages certains et dont les résultats permettent, dans certains cas, d'aller jusqu'à préciser la carrière utilisée, lorsque celle-ci est connue, bien entendu. Cette méthode peut être également intéressante lorsqu'on possède un ensemble de pièces issu d'un même site (comme le cas des autels votifs de Montsérié) qui permet d'apporter des précisions sur le site en question (de chronologie par exemple), voire d'identifier de nouvelles sources d'approvisionnement.

REMERCIEMENTS

Les autrices remercient chaleureusement A. Zieglé (Musée d'Aquitaine de Bordeaux), J.-L. et Q. Schenck-David (Musée Archéologique de Saint-Bertrand-de-Comminges) et J. Girodet (Musée Massey de Tarbes) pour les avoir accueillies si gentiment et avec beaucoup de disponibilités, leur avoir laissé l'accès aux collections et prélever des échantillons sur des objets dont on sait combien ils leur sont chers. Nous souhaitons également remercier M. Navarro-Caballero pour son aide précieuse dans nos choix lors des prélèvements, S. Boudoumi qui nous a accompagnées dans les prélèvements et dans la préparation de certains échantillons, et M.-C. Savin qui parfois a dû mettre la main à la patte avec toujours beaucoup d'enthousiasme. Nous remercions aussi C. Rossy pour l'accès au spectromètre 400 MHz du CESAMO (ISM, UMR 5255, Université de Bordeaux) ainsi que J. Trebosc pour l'accès au 900 MHz afin d'enregistrer les spectres en ⁴³Ca (Plateforme RMN, Université de Lille I).

Ces recherches ont bénéficié du financement de l'ANR (ANR10-LAB52, labex LaScArBx), et de l'IR-RMN-THC Fr3050 CNRS.

32- Venco 2018.

Bibliographie

- Antonelli, F. et Lazzarini, L. (2015) : "An updated petrographic and isotopic reference database for white marbles used in antiquity", *Rendiconti Lincei*, 26, 399-413.
- Attanasio, D. et Platania, R. (2002) : "Refinement and assessment of the classification rule for and update of the EPR petrographic marble database", in: Lazzarini, éd. 2002, 149-156.
- Attanasio, D., Bruno, M., Prochaska, W. et Yavuz, A. B. (2015) : "A multi-method database of the black and white marbles of Göktepe (Aphrodisias), including isotopic, EPR, trace and petrographic data", *Archaeometry*, 57 (2), 217-245.
- Baías, M. et Blümich, B. (2018) : "Nondestructive testing of objects from cultural heritage with NMR", in : Webb, éd. 2018, 293-304.
- Barbin, V. et Bourgeois, B. (2000) : "Où en est l'analyse des marbres ? ", *RAN*, 33, 261-266.
- Cabanot, J., Sablayrolles, R. et Schenck, J.-L. (1995) : *Les marbres blancs des Pyrénées : approches scientifiques et historiques*, Saint-Bertrand-de-Comminges.
- Commenges, D. et Jacqmin-Gadda, H. (2015) : *Modèles biostatistiques pour l'épidémiologie*, Louvain-la-Neuve.
- Couchoud, I. (2008) : "Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone dans les spéléothèmes : des archives paléoenvironnementales", *Quaternaire*, 19 (3), 275-291.
- Craig, H. et Craig, V. (1972) : "Greek Marbles: Determination of Provenance by Isotopic Analysis", *Science*, 176, 401-403.
- Dupree, R., Howes, A. P. et Kohn, S. C. (1997) : "Natural abundance solid state ^{43}Ca NMR" *Chemical Physics Letters*, 276, 399-404.
- Fabre, J.-M. et Sablayrolles, R. (2002) : "Carrières de marbre des Pyrénées Centrales. Le point sur la recherche", *Gallia*, 59, 61-81.
- Gutiérrez García, M., A., Savin, M.-C., Cantin, N., Boudoumi, S., Lapuente, P. et Pianet, I. (2019) : "NMR as a new tool for cultural heritage application: The provenance of ancient white marbles", *Archeometry*, 61 (4), 795-808.
- Labrousse, M. (1948) : "Un sanctuaire rupestre Gallo-Romain dans les Pyrénées", *RA*, 31/32, 481-521.
- Lazzarini, L., éd. (2002) : *Interdisciplinary Studies on Ancient Stone: ASMOSIA VI, Proceedings of the Sixth International Conference of the Association for the Study of Marble and Other Stones in Antiquity, Venice, June 15-18, 2000*, Padoue.
- Lepsius, R. (1890) : *Griechische marmorstudien*, Berlin.
- Martin-Bueno, M. et Navarro Caballero, M. (1997) : "Estudio sobre la epigrafía romana de 'Bilbilis' (E.R.Bil.)", *Veleia*, 14, 205-240.
- Maurin, L. et Navarro Caballero, M. (2010) : *Inscriptions Latines d'Aquitaine (ILA)*, Bordeaux, Bordeaux.
- Pianet, I., Gutiérrez García, M., A., Savin, M.-C., Lapuente, M. P., Sánchez de la Torre, M. et Le Bourdonnec, F.-X. (2019) : "Sourcing and nuclear magnetic resonance: new applications for old materials", *STAR: Science and Technology of Archaeological Research* [En ligne], mis en ligne le 06 aout 2019.
- Ramsayer, K., Burns, S.J., Decrouez, D., Maier, J.-L. et Chamay, J. (1991) : "Cathodoluminescence signature of white marble artefacts", *MRS Proceedings*, 185, 299-308.
- Sapène, B. (1946) : "Autels votifs, ateliers de marbrier et sanctuaire romain découvert à Saint-Béat (H^{te}-G^{ne}), en 1946", *Revue de Comminges*, 69, 283-325.
- Schenk, J.-L. (1995) : "Métamorphisme et métamorphose, essai d'identification d'un atelier de taille : les *marmorarii* de Saint-Béat", in : Cabanot et al. 1995, 169-196.
- Valensi, L. (1971) : *Bordeaux 2000 ans d'histoire*, Bordeaux.
- Venco, C. (2018) : *L'habitat fortifié du Cap des Pènes et le sanctuaire du Dieu Erge de la Protohistoire à l'Antiquité Tardive. Bize/Montsérié (Hautes-Pyrénées). Rapport de Sondages Archéologiques Programmés*, DRAC/SRA Occitanie, Toulouse.
- Webb, G. A., éd. (2018) : *Modern Magnetic Resonance*, Cham.
- Wuilleumier, P. (1963) : *Inscriptions Latines des Trois Gaules*, Paris.