



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Palevol

www.sciencedirect.com



Paléontologie humaine et préhistoire

Patines et cortex de météorisation de grès du site rupestre d'Oum La Leg (Anti-Atlas, Maroc)

Patinas and weathering cortex of sandstone to the rock art from Oum La Leg (Anti-Atlas, Morocco)

Manuel Boizumault^{a,*}, Mohssine El Graoui^b, Susan Searight-Martinet^c, Claude Ney^a, Max Schvoerer^a

^a IRAMAT-CRP2A-UMR 5060, CNRS-université de Bordeaux 3, Maison de l'archéologie, esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France

^b Centre national du patrimoine rupestre (CNPR), complexe culturel, rue Ibn Oubaïda-Daouidiat, BP 511, 40000 Marrakech Médina, Maroc

^c 42, rue Franceville, 20100 Casablanca, Maroc

INFO ARTICLE

Historique de l'article :

Reçu le 26 octobre 2009

Accepté après révision 13 septembre 2010

Disponible sur internet le 10 novembre 2010

Présenté par Yves Coppens

Mots clés :

Patine

Cortex

Art rupestre

Paléoclimat

Maroc

Keywords:

Patinas

Cortex

Rock art

Palaeoclimate

Morocco

RÉSUMÉ

Dans le cadre d'un programme de la Commission européenne « Patine du désert » (DG Recherche ; INCO-CT-FP6-2004-509100), portant en partie sur la préservation du patrimoine rupestre saharien, la démarche a conduit à l'étude de la patine de grès du site rupestre d'Oum La Leg (Anti-Atlas, Maroc). La roche et les figurations de style Tazina sont parfois recouvertes d'une pellicule de couleur brun-ocre qui présente seule une patine grise à brun foncé : la patine du désert. L'étude a montré que cette pellicule correspond à un cortex de météorisation dont la formation est contemporaine du ou des derniers épisodes humides de l'Holocène. À la surface, la diversité des patines est liée à une distribution hétérogène d'oxydes de manganèse (birnessite et todorokite) du fait de remaniements qui ont conduit à l'incorporation de silts éoliens. Des solutions de datation sont alors envisagées pour déterminer un âge *ante quem* des traits gravés.

© 2010 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

ABSTRACT

Within the framework of the European Commission's program "Patine du Desert" (DG Research; INCO-CT-FP6-2004-509100), partially concerning the preservation of Saharan engraved rock art, the approach led to the study of the sandstone patina from the rock art site of Oum La Leg (Anti-Atlas, Morocco). The rock and its Tazina school engravings are sometimes covered with a thin brown-ochre coating which only shows a dark patina, the desert patina. This film corresponds to a weathering cortex whose formation is contemporary with wet events from the Holocene period. On the surface, the patinas' diversity is linked to the heterogeneous distribution of manganese oxides (birnessite and todorokite) due to a reorganisation which led to the incorporation of aeolian silts. Some dating suggestions are made to establish an *ante quem* age for the engraved lines.

© 2010 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : mboizumault@u-bordeaux3.fr (M. Boizumault).

Abridged English version

The desert patina, or rock varnish, corresponds to a thin dark coating (thickness < 200 μm) of air-exposed rock surfaces in arid and semi-arid areas (Liu et al., 2000). Its principal characteristics are the high Fe and Mn contents and the microlamination distribution of manganese oxide in the clay material (Perry and Adams, 1978). The main minerals known for this element are birnessite (Potter and Rossman, 1979) and todorokite (McKeown and Post, 2001). Several mechanisms have been advanced (biotic (Dorn, 2009), abiotic (Dorn and Oberlander, 1981; Krumbein and Jens, 1981) or combined (Dorn, 2009) and correspond to the presence of water (Perry and Adams, 1978). Thus, stratigraphic microlamination can correspond to a record of wet humid events during Pleistocene and Holocene periods (Liu et al., 2000). In the case of the Messak Settafet sandstone (Libya), the texture of patina contemporary with the “Great Humid” (optimum between 10 et 9 ka B.P.) is marked by three Mn-rich laminations, two for the Neolithic Humid (between 6.5 to 4.5 ka B.P.) and only one for the last wet humid period (from 4 to 3 ka B.P.) (Dietzel et al., 2007).

The site of Oum La Leg is located in the Moroccan Anti-Atlas, 50 km southwest of the city of Tata and about 3 km from the village of Oum La Leg. The regional climate is arid (Wilmers, 1990) (rain < 50 mm) and the minimal median temperature in January is of the order of 4 °C with an upper average in July of 40 °C. Sandstorms are frequent from February to September with a maximum in June (Coudé-Gaussen, 1991). Located along a ridge of shale, calcareous sandstone and sandstone (Devonian), the outcrop corresponds to a fold limb (Faik et al., 2001), resulting from the major Hercynian compression (Burkhard et al., 2006). Tazina school engravings are present only on the calcareous sandstone (Searight, 2009). A thin brown-ochre coating is sometimes found on calcareous sandstone and rock art; only this thin coating shows the desert patina. A panel of colours on the surface should be noted: black patinas or ochre brown, sometimes with grey marks.

Material and methods

Samples of calcareous sandstone with a thin coating and patinas were collected away from the engraved art. Samples were cut perpendicular to the thin coating and were embedded in epoxy resin. Subsequently, sections and thin sections were prepared and observed under white light, cathodoluminescence and polarizing light microscopy. Samples (not covered by graphite) have been observed with a low vacuum SEM (JEOL JSM-6460 LV) and elemental concentrations were measured by EDS (INCA-sight (Oxford industries)) and were reported as oxide weights normalized to 100%. The mineralogical composition of rock, thin coating and patinas was analyzed by X-ray Diffraction using a Siemens D500 (λ (CuK α) = 1.54 Å). Mineralogical determination of Fe and Mn oxides were completed by Raman scattering spectroscopy (Renishaw RM 2000) (emission of the argon-ion laser at wavelength 514.5 nm, power of about 2 mW, 45-scans per accumulated

spectrum) and compared with bibliographic data (Julien et al., 2004; Kim and Stair, 2004).

Results

The analysis of the texture shows that the thin brown-ochre coating is composed of the same mineralogical components as the rock, except for calcic cement. The orientation of micas and distortions recorded by quartz are evidence which proves its endogenous origin. The high permeability of the cortex has probably made the circulation of fluids easier. Then the decalcification of the cement played ceaselessly on the rock and engraved art. Calcic cement has constituted the source of manganese in the black patina and the formation of the cortex coincides then with the release of manganese. An evolution and reorganization of the black patina are also shown by the incorporation of aeolian clay and silt. As regards the brown patina with grey marks, its formation corresponds to the destruction or alteration of the black patina. Its Mn concentration is less important and only birnessite is present. It is difficult to say if this Mn comes from ancient black patina or new decalcification of the cement. A study of the impact of lichens (Boizumault, 2008) showed their role in the dissolution of manganese oxide and alteration of the rock surface in a short time, in comparison with the duration of humid events. As regards the ochre patina, very low in manganese, it would seem to correspond to a more recent aeolian deposition.

Conclusions

The study of the modifications of texture in the subsurface of calcareous sandstone from Oum La Leg (Anti-Atlas, Morocco) shows a peculiar aspect, with the presence of a friable weathering cortex. This has occurred during one or several unspecified events of the Holocene. Weathering reactions happened, however, ceaselessly on the engraved lines and on rock, with the disappearing of calcic cement. Microlamination of manganese does not signal a stratigraphic recording, as could have been suggested in other cases (Liu et al., 2000; Dietzel et al., 2007). The repartition of Mn oxides (birnessite and todorokite) and incorporation of aeolian silt in the black patina show here an important textural reorganization. Destabilized by fluctuating environmental conditions, Mn oxide repartition expresses the diversity of patinas. The reading of the texture of patinas allows a complete history to be understood. It is possible to envisage an *ante quem* age for the engraved lines by optically stimulated luminescence (OSL) if a capping is sufficient, or by an indirect dating, using the measurement of the oxygen isotopic ratios of manganese oxides.

1. Introduction

La patine du désert recouvre les surfaces de roches exposées à l'air des régions arides et semi-arides. D'une coloration brun foncé à noire et d'une épaisseur rarement supérieure à 200 μm (Liu et al., 2000), elle a pour principales caractéristiques ses teneurs en fer et manganèse et la répartition du manganèse en micro-lamines dans les argiles (Perry et Adams, 1978). Les phases cris-

tallines reconnues pour cet élément sont principalement la birnessite ((Na, Ca)_{0,5} (Mn⁴⁺, Mn³⁺)₂O₄ · 1,5H₂O) (Potter et Rossman, 1979) et la todorokite ((Mn, Mg, Ca, Ba, K, Na)₂ Mn₃O₁₂ · 3H₂O) (McKeown et Post, 2001). Les mécanismes de formation proposés pour la patine du désert sont abiotiques (Dorn, 2009), biotiques (Dorn et Oberlander, 1981 ; Krumbein et Jens, 1981), ou mixtes (Dorn, 2009) et toujours associés à la présence d'eau. Ainsi, la structuration des micro-lamines aurait été contrôlée par les variations des paramètres environnementaux passés (Perry et Adams, 1978). Certains auteurs (Liu et al., 2000) proposent d'associer les positions des lamines de manganèse dans la patine du désert aux variations d'humidité durant le Pléistocène et le début de l'Holocène. Des travaux récents (Dietzel et al., 2007) montrent que la texture des patines des grès du Messak Settafet (Libye) pourrait constituer un repère chronologique pour la datation de l'art rupestre gravé patiné. Les patines dont la formation aurait débuté durant le « Grand Humide Holocène » (optimum situé entre 10 et 9 ka B.P.), comporteraient trois lamines de manganèse, tandis qu'il n'y en aurait que deux dans les patines formées à partir de l'« Humide Néolithique » (situé entre 6,5 à 4,5 ka B.P.) et une seule pour le dernier humide (4 à 3 ka B.P.).

2. Localisation et géologie du site

Le site d'Oum La Leg est situé dans l'Anti-Atlas marocain, à 50 km au sud-ouest de la ville de Tata et à environ 3 km du village du même nom (Fig. 1) (latitude Nord : 29° 11' ; longitude Ouest : 8° 33'). Le climat régional désertique (Wilmers, 1990) s'exprime par des températures moyennes minimales en janvier de l'ordre de 4 °C et des moyennes maximales en juillet supérieures à 40 °C. Les pluies très faibles, inférieures à 50 mm se répartissent sur quelques jours en automne et en hiver et les vents de sable sont fréquents de février à septembre, avec un maximum en juin (Coudé-Gaussens, 1991).

Le site s'étend tout le long d'une crête rocheuse en forme d'épingle, longue de 3 km et large de quelques dizaines de mètres (Fig. 1). Constituée d'affleurements de schistes, de calcaires gréseux et de grès du Dévonien inférieur, elle correspond à un flanc de pli disharmonique d'axe N55 déversé vers le sud-est (Faik et al., 2001). Celui-ci résulte de la compression hercynienne majeure datant de la fin du Carbonifère et du début du Permien dont la direction d'abord NW-SE, a évolué vers une direction N-S et vraisemblablement NE-SW (Burkhard et al., 2006). Actuellement, un oued entaille les argiles du Silurien (Choubert et Marçais, 1952) au nord de l'éperon et il est probable que cette crête rocheuse aurait dominé une sebkha durant les phases humides du début de l'Holocène.

3. Art rupestre et roche support

Les gravures de ce site sont en majorité de style Tazina et leur recensement met en évidence une majorité d'antilopes (de l'ordre de 36 %), de bovidés (15 %) et d'autruches (8 %) (Searight, 2009). Quelques rhinocéros, éléphants, girafes, complètent ce bestiaire auquel sont associées d'autres figurations.

Les gravures de style Tazina se trouvent toutes sur des grès calcaires de teinte grisâtre du Dévonien inférieur ; ce sont des roches d'une grande dureté se présentant en blocs massifs, de dimension décimétrique à métrique. À leur surface, il peut exister une pellicule brun-ocre à brun-rouge, d'une épaisseur variant du millimètre au centimètre, sur laquelle se localise la patine du désert de couleur gris-noir à brune. La patine noire est plus ou moins représentée ; éparse, elle n'est conservée que sur quelques parties des blocs, dans les creux et/ou au fond des traits de gravure. Des passées grisâtres sont à signaler à proximité de la patine noire, mais le plus souvent la surface de la pellicule brun-ocre est seulement d'une teinte légèrement plus sombre (patine ocre), ou bien sans patine.

Il s'agit d'expliquer l'origine et la composition de la pellicule et de la patine, afin d'établir les relations qu'elles ont entre elles et avec l'art rupestre.

4. Matériel et méthode

Des échantillons représentatifs de l'affleurement ont été prélevés par les Drs. M. El Graoui et S. Searight-Martinet, sur des blocs ne portant pas de gravure. Sur les prélèvements de grès gris, la pellicule brun-ocre recouvre les surfaces qui n'ont pas été érodées par le vent, tandis que la patine noire qui ne subsiste qu'en lambeaux ne constitue que très localement un revêtement total. De la patine noire aux pellicules brun-ocre et aux passées grisâtres, les surfaces présentent toute une gamme de coloration.

Les prélèvements ont été débités perpendiculairement à la pellicule brun-ocre, enrobés à l'araldite (HY958), puis polis pour la préparation de lames épaisses ou minces. L'appareillage utilisé pour l'observation en lumière blanche et en cathodoluminescence comporte une loupe binoculaire (Wild Heerbrugg) (grandissements jusqu'à × 50) et une caméra haute définition (Leica DC 300FX). Les conditions opératoires pour l'analyse en cathodoluminescence sont un vide primaire de 50 mTorr dans la chambre d'observation et un réglage de la tension d'accélération de 10 kV. L'équipement de microscopie électronique à balayage (JEOL JSM-6460LV) a permis l'analyse de lames minces non recouvertes et non métallisées (à une pression de 20 Pa). Les analyses de la composition élémentaire ont été acquises via un dispositif de spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie (mode EDS ; INCAx-sight (Oxford Industries)), couplé à la microscopie électronique à balayage (tension d'accélération de 20 kV, distance de travail de 10 mm, taux de comptage de 16 000 à 2000 coups par seconde et gamme d'énergie analysée de 0 à 20 keV). Les données ont été normalisées à 100 % et exprimées sous forme d'oxyde.

L'analyse globale des constituants minéralogiques a été réalisée en diffraction de rayons X, au moyen d'un diffractomètre de poudre Siemens D500 (λ (CuK α) = 1,54 Å). L'étude des minéraux argileux a nécessité leur isolement du reste du broyat par sédimentation (méthode à la pipette de Robinson). Pour des identifications minéralogiques ponctuelles, l'appareillage utilisé est un spectromètre Raman

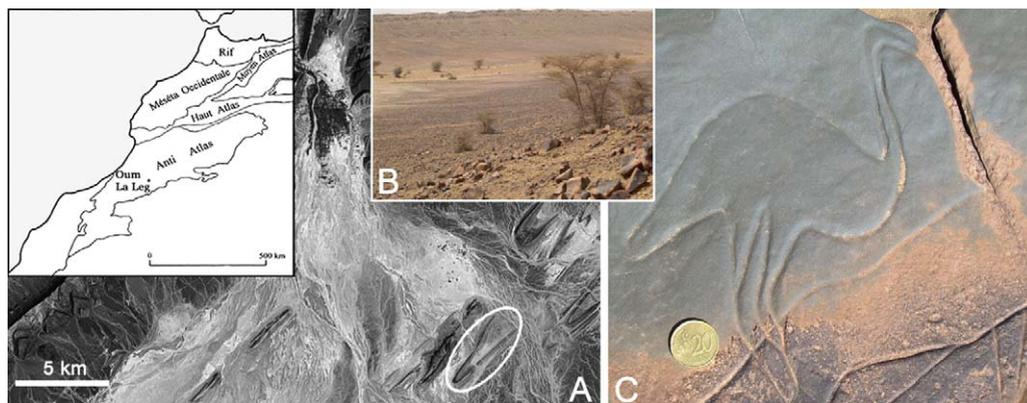


Fig. 1. Localisation du site d'art rupestre d'Oum La Leg (Anti-Atlas, Maroc) (A). Situé le long d'un flanc de pli, il domine une ancienne sebkha (B). Au pied de la figuration d'autruche de style Tazina (C), la dalle présente une patine sombre sur une pellicule brun-ocre, alors que le reste de la surface gravée apparaît directement sur le grès calcaire.

Fig. 1. Map of the site of rock art from Oum La Leg (Anti-Atlas, Morocco) (A). Located along a fold limb, it dominates an ancient sebkha (B). At the feet of the ostrich engraved in the Tazina style (C), the slab shows a thin brown-ochre coating. The rest of the engraved surface appears without it.

Renishaw RM 2000, équipé d'un laser argon ionisé fonctionnant à une longueur d'onde de 514 nm (vert-bleu) et couplé à un microscope confocal Leica. Les spectres ont été obtenus par l'accumulation de balayages successifs (30 à 40) à faible puissance (1 à 2 mW). Leur traitement a été effectué via le logiciel Grams 32 et la détermination des oxydes de manganèse selon des données bibliographiques (Julien et al., 2004; Kim et Stair, 2004).

5. Résultats et discussion

5.1. La roche

Les grès calcaires de texture fine sont constitués essentiellement de quartz isogranulaires dont les diamètres des grains sont toujours inférieurs à 60 μm (Fig. 2C). Les feldspaths, calco-sodiques ou potassiques, ont un diamètre qui n'excède pas celui des quartz et sont différemment représentés selon les échantillons (proportion de l'ordre de 1 à 2% de la roche). La déformation de la roche est bien marquée et soulignée par l'orientation des biotites et muscovites et le cisaillement des quartz parfois accompagnés de queues de recristallisation (Fig. 2C). La biotite est souvent altérée au profit du clinocllore. Outre quelques oxydes de titane (rutile et anatase), proches en dimensions des quartz, seuls quelques hydroxydes de fer (goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$)) dont le diamètre n'excède pas 10 μm sont ponctuellement distribués dans le ciment. Celui-ci est toujours calcitique, faiblement argileux (kaolinite). Il constitue 10 à 25% de la roche et comble l'espace inter-granulaire. Il se compose d'environ 77% de calcium (en CaO), 18% de silicium (en SiO_2), 2,5% de fer (en Fe_2O_3) et de 2% d'aluminium (en Al_2O_3) (Tableau 1). La présence du manganèse, suggérée par une luminescence orangée des carbonates de calcium en cathodoluminescence, est confirmée par les analyses élémentaires qui le détectent parfois. Les teneurs en sodium, potassium et magnésium sont inférieures ou proches de 1%.

5.2. La pellicule brun-ocre

En ce qui concerne la texture de la pellicule brun-ocre, seul le ciment calcitique est absent: les quartz, feldspaths et micas présentent une granulométrie et une orientation identiques à celles de la roche (Fig. 2). Il ne subsiste que l'argile, de la kaolinite, dans l'espace inter-granulaire et des oxy-hydroxydes de fer qui se localisent sous forme de cutane des quartz ou bien associés à de la chlorite. A *contrario* de la roche, cette pellicule friable est très poreuse et perméable à l'eau. À l'approche de la surface, le ciment argileux est plus dense sur une épaisseur qui n'excède pas 100 μm .

L'analyse de la texture de la pellicule brun-ocre montre que celle-ci est composée des mêmes phases minéralogiques que la roche, à l'exception du ciment calcique, absent quasi-systématiquement. L'orientation des micas et les déformations enregistrées par les quartz et les feldspaths sont autant d'éléments qui montrent son origine endogène. Il s'agit d'un cortex de météorisation dont l'absence de ciment calcique explique la fragilité. La formation du cortex par la décalcification du ciment de la roche s'est produite durant une ou plusieurs phases humides de l'Holocène. Il ne semble pas que les réactions hydrolytiques aient été très poussées, puisque les feldspaths (surtout les plagioclases, les plus sensibles à l'hydrolyse) ne présentent pas de signe d'altération. La forte perméabilité du cortex a probablement facilité la circulation de fluides, l'altération du ciment s'est produite continuellement et de ce fait, le cortex a acquis une épaisseur homogène. La corrosion a usé préférentiellement la surface, selon son orientation au vent et/ou ses différences de dureté.

S'il est impossible de savoir si la roche possédait déjà un cortex durant la réalisation de l'œuvre, il est indéniable que le trait de gravure a été pratiqué par incision de la roche. Sinon, la formation d'un nouveau cortex n'aurait pas conservé les traits de gravure et la corrosion aurait détruit le cortex qui porterait seul la figuration.

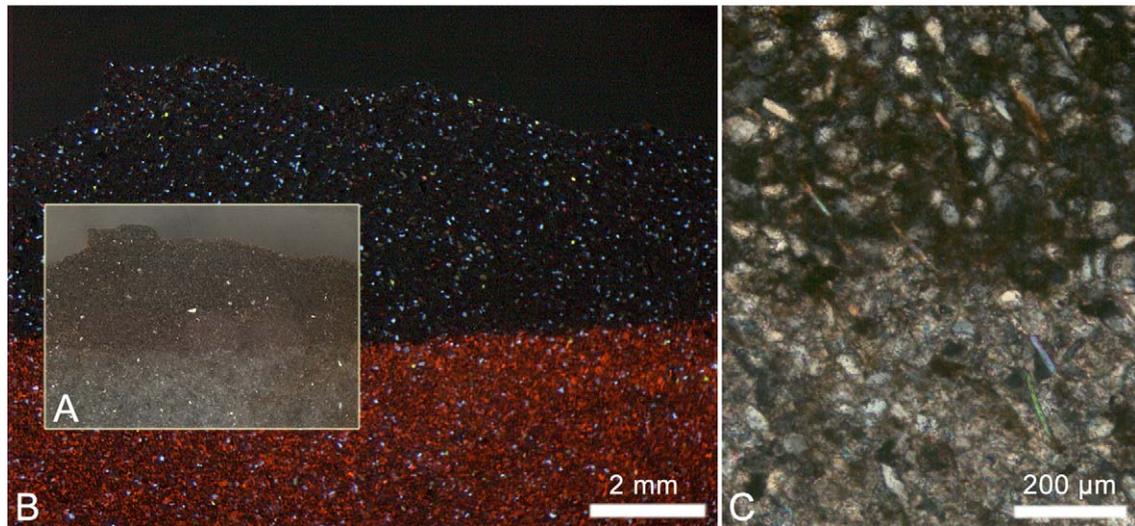


Fig. 2. Images en lumière naturelle (A), en cathodoluminescence (CL) (B) et microscopie de polarisation (LPA) (C) de la coupe transversale de la pellicule brun-ocre d'un échantillon de grès calcaire (Oum La Leg, Anti-Atlas, Maroc) ; La pellicule brun-ocre se distingue de la roche par la disparition du ciment calcitique (luminescence orangée en CL), alors que les autres constituants minéralogiques présentent les mêmes granulométrie et orientation (LPA).

Fig. 2. Images under white light (A), cathodoluminescence (B) and polarizing light microscope (C) of the brown-ochre thin coating cross section of a sample of calcareous sandstone (Oum La Leg, Anti-Atlas, Morocco). The brown-ochre thin coating distinguishes itself from the rock by the disappearance of the cement (orange luminescence under CL). The other mineralogical constituents show the same grain size, distribution and orientation (LPA).

5.3. Les patines

Pour la *patine noire*, le matériel de nature argileuse se localise essentiellement dans les dépressions et ne constitue qu'un revêtement partiel des grains de quartz à la surface de la pellicule brun-ocre. Lorsque la patine est la plus épaisse, les oxydes de manganèse sont observables de la base à la surface du remplissage argileux (Fig. 3). Des « vésicules » de matériel éolien (silts) sont parfois englobées par le matériau argilo-manganésifère et laissent penser à des remaniements du matériel de surface. L'analyse en spectrométrie Raman montre la présence de la nsutite (MnO_2) (pics situés à 395, 514 et 638 cm^{-1}) qui cimente parfois des silts de quartz à la base de la patine. La todorokite ($(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{K}, \text{Na})_2\text{Mn}_3\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (pics à $355, 590\text{ cm}^{-1}$) est associée à la birnessite ($(\text{Na}, \text{Ca})_{0,5}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) (pics à 502, 575 cm^{-1}) en surface et au niveau des lamines de manganèse au sein des argiles (Fig. 3). Les spectres indiquent également la présence d'hématite (Fe_2O_3). Pour la patine noire, les teneurs en silicium, aluminium et fer sont respectivement de 42%

(en SiO_2), 15% (en Al_2O_3) et 10% (en Fe_2O_3), alors que la moyenne des teneurs au niveau des lamines de manganèse est de 20% en MnO (Tableau 1). Les teneurs du baryum (en BaO), magnésium (en MgO) et potassium (en K_2O) sont proches de 3% et celle du calcium de 1,5% (en CaO). Le sodium (en Na_2O), phosphore (en P_2O_5), soufre (en SO_3) et cérium (en CeO) ont des teneurs inférieures à 1%, lorsqu'ils sont détectés.

La présence de plusieurs dioxydes de manganèse (todorokite, birnessite et nsutite) traduit l'existence de domaines de précipitation distincts, « délimités » par le potentiel d'oxydo-réduction du milieu, la valeur de pH et la concentration du manganèse en solution (Renard, 1983). Le ciment calcique constitue vraisemblablement la source de manganèse de la patine noire, puisque les analyses de sa composition élémentaire ainsi que la teinte orangée de la calcite en cathodoluminescence ont montré sa présence (teneur proche ou inférieure à 1%). L'individualisation du cortex de météorisation par décalcification du ciment (dissolution) coïncide alors avec la libération du manganèse en solution et sa précipitation en surface. Une évolution des

Tableau 1

Teneurs élémentaires déterminées par MEB-EDS dans les patines (noires, brunes à passées grises et ocre) et le ciment d'échantillons de grès calcaires (Oum La Leg, Anti-Atlas, Maroc). Les teneurs en sodium, phosphore, titane et cérium, proches ou inférieures à 1% quand ces éléments sont détectés, ne sont pas représentées.

Table 1

Elemental contents, determined by SEM-EDS analyses, in the various patinas (black, brown with grey marks and ochre) and rock cement of samples of calcareous sandstone (Oum La Leg, Anti-Atlas, Morocco). Elemental contents of sodium, phosphorus, titanium and cerium, close to 1% when they are detected, are not represented.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	BaO
Ciment de la roche	$17,8 \pm 3,4$	$1,9 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,8$	< 1	$76,7 \pm 3,7$	< 1	< 1	nd
Patine Noire	$41,9 \pm 3,5$	$15,1 \pm 2,2$	$13,9 \pm 2,2$	$20,0 \pm 3,0$	$1,8 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,9$
Brune à passées grises	$55,4 \pm 5,4$	$21,5 \pm 2,5$	$11,1 \pm 0,28$	$4,5 \pm 1,5$	$1,0 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,7$	$3,3 \pm 0,4$	nd
Ocre	$61,6 \pm 1,9$	$21,7 \pm 1,2$	$13,3 \pm 1,1$	$0,2 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,3$	$4,6 \pm 1,0$	$3,7 \pm 0,6$	nd

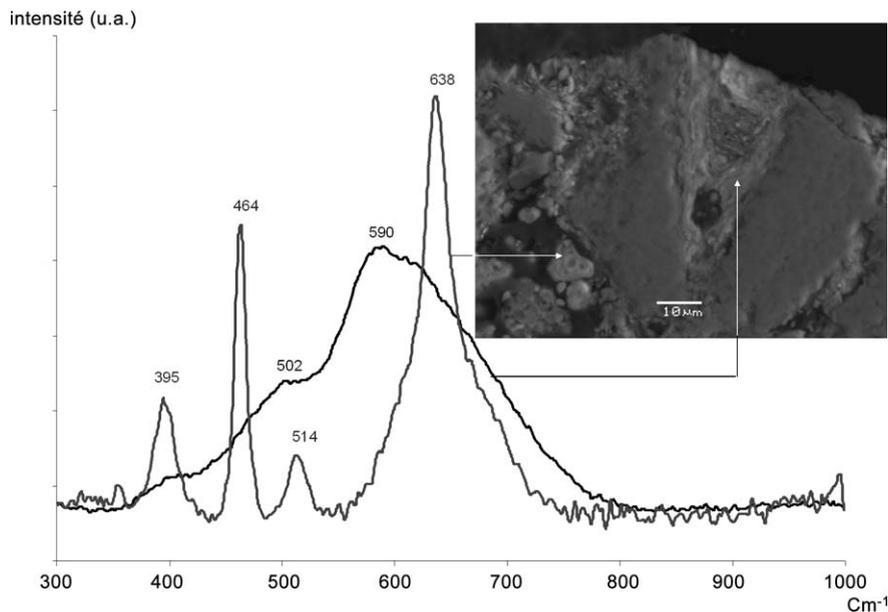


Fig. 3. Spectres Raman de la patine noire d'un échantillon de grès calcaire (Oum La Leg, Anti-Atlas, Maroc). En surface et au niveau des lamines de manganèse, le signal Raman exprime la contribution de dioxydes de manganèse (birnessite (502, 575 cm^{-1}) et todorokite (590 cm^{-1}) et d'oxyde de fer (hématite (410 cm^{-1} , 611 cm^{-1} , 661 cm^{-1})). Plus en profondeur, l'analyse permet de préciser la présence d'un autre dioxyde de manganèse (nsutite (395, 514 et 638 cm^{-1})) qui englobe un quartz (464 cm^{-1}).

Fig. 3. Raman scattering spectra of black patina of a sample (calcareous sandstone, Oum La Leg, Anti-Atlas, Morocco). In surface and in the layering of manganese, the Raman signal shows the presence of manganese dioxides (birnessite (502, 575 cm^{-1}) and todorokite (590 cm^{-1}) and hematite (410 cm^{-1} , 611 cm^{-1} , 661 cm^{-1}). At the base of the patina, another dioxide (nsutite (395, 514 and 638 cm^{-1})) includes one quartz (464 cm^{-1}).

apports d'éléments divers et donc de la chimie des solutions aqueuses est ensuite avérée durant la formation de la patine noire, par l'incorporation de matériau argilo-silteux éolien et par des remaniements drastiques.

Pour la *patine brun-ocre à passées grises*, seules les lamines de manganèse sont observables et l'analyse en spectrométrie Raman ne signale que la présence de la birnessite et de l'hématite. Les teneurs en silicium, aluminium et fer sont de l'ordre de 55,5% (en SiO_2), 21,5% (en Al_2O_3) et 10% (en Fe_2O_3) (Tableau 1). Pour le manganèse, les valeurs oscillent entre 7 et 2% (en MnO) et la moyenne se situe à 4,5%. Les teneurs en magnésium (en MgO) et potassium (en K_2O) avoisinent 3% et celles du calcium (en CaO) et du titane (en TiO_2) 1%. Le sodium (en Na_2O), le phosphore (en P_2O_5) et le cérium (en CeO) ont des teneurs toujours inférieures à 1% quand ils sont détectés.

La destruction ou du moins la disparition partielle de la patine noire, se traduit par la formation de la patine brun-ocre à passées grisâtres. Ici, la teneur moins importante du manganèse en solution conduit à la formation de birnessite seule. Dans ce cas, il est difficile de déterminer si le manganèse provient directement du ciment ou du remaniement de patines noires préexistantes. De même, si les réactions mises en jeu sous-entendent des conditions humides, elles ne permettent pas pour autant de préciser à quel événement elles correspondent, d'autant que l'étude de l'impact de lichens (Boizumault, 2008) a montré leur rôle sur la mobilisation du manganèse et l'altération de la surface de la roche dans des temps « très courts », par rapport à la durée des épisodes humides.

Pour la *patine ocre*, l'essentiel du matériel est argileux et les silts éoliens sont généralement orientés parallèlement à la surface. Les teneurs en manganèse sont faibles et toujours inférieures à 1% (en MnO), lorsqu'il est détecté. Les teneurs en silicium, aluminium et fer sont alors respectivement de 61,5% (en SiO_2), 21,5% (en Al_2O_3) et légèrement inférieures à 7% (en Fe_2O_3) (Tableau 1). Celles du magnésium et du potassium sont proches de 4,5% (en MgO) et 3,5% (en K_2O), alors que les données moyennes pour le sodium (en Na_2O), calcium (en CaO) et le titane (en TiO_2) sont toujours inférieures à 1%. À noter que ces derniers éléments ne sont pas systématiquement détectés.

En ce qui concerne les patines ocre, très pauvres en manganèse, elles correspondraient à un seul dépôt éolien plus récent. L'origine éolienne est confirmée par la présence des silts à la forme émoussée. Leur « orientation de forme », parallèle à la surface de la roche, traduit une action de l'eau pour laquelle les rares précipitations actuelles suffisent probablement.

6. Conclusion

L'étude des modifications de texture en sub-surface des grès calcaires d'Oum La Leg (Anti-Atlas, Maroc) montre un aspect singulier vis-à-vis des grès, par la formation d'un cortex de météorisation fragile. Les réactions hydrolytiques ayant eu cours se sont produites tout aussi continûment, au niveau du trait de gravure, que du reste de la roche par disparition du ciment calcique.

Les données concernant la texture des patines ne signalent pas un enregistrement stratigraphique par les

lamines de manganèse, qui puisse être corrélé aux données paléo-environnementales, comme il a pu être suggéré dans d'autres cas (Dietzel et al., 2007 ; Liu et al., 2000). La répartition des oxydes de manganèse (birnessite, todorokite et nsutite), l'incorporation de silt éolien dans la patine noire montrent ici que des remaniements ont été opérés. Déstabilisés par des conditions environnementales fluctuantes, les oxydes de manganèse suivent une répartition qui s'exprime par une diversité de coloration de surface et donc des patines. La lecture de la texture des patines permet donc de saisir une histoire complexe. Il est alors possible d'envisager la mesure d'un âge *ante quem* du trait gravé, soit par Luminescence Optiquement Stimulée (OSL) si un recouvrement est suffisant et proche dans le temps de l'exécution de la gravure, soit par une méthode indirecte, par la mesure des rapports isotopiques de l'oxygène lié au manganèse.

References

- Boizumault, M., 2008. Patine du Désert : re-création de la patine de grès sahariens, porteurs d'œuvres gravées ou peintes, témoins depuis dix millénaires, de l'adaptation de sociétés anciennes à des crises climatiques, Thèse de Doctorat en Physique des Archéomatériaux, 318 p.
- Burkhard, M., Caritg, S., Helg, U., Robert-Charrue, C., Soullaimani, A., 2006. Tectonics of the Anti-Atlas of Morocco. C. R. Geoscience 338, 11–24.
- Choubert, G., Marçais J., 1952. Géologie du Maroc, Monographies régionales du XIX^e Congrès Géologique International, n° 6, Rabat, 194 p.
- Coudé-Gaussen, G., 1991. Les poussières sahariennes : cycle sédimentaire et place dans les environnements et paléoenvironnements désertiques, éd. John Libbey Eurotext, 475 p.
- Dietzel, M., Kolmer, H., Pölt, P., Simic, S., 2007. Desert varnish and petroglyphs on sandstone—Geochemical composition and climate changes from Pleistocene to Holocene (Libya). *Chemie der Erde* 68, 31–43.
- Dorn R., 2009. Desert Rock Coatings, *Geomorphology of Desert Environments*, Springer Netherlands, 153–186.
- Dorn, R.I., Oberlander, T.M., 1981. Microbial origin of desert varnish. *Science* 213, 1245–1247.
- Faik, F., Belfoul, M.A., Bouabdelli, M., Hassenforder, B., 2001. Les structures de la couverture Néoprotérozoïque terminal et Paléozoïque de la région de Tata, Anti-Atlas, centre-occidental, Maroc : déformation polyphasée, ou interactions socle/couverture pendant l'orogénèse hercynienne ? *J. Afric. Earth Sci.* 32 (4), 765–776.
- Julien, C., Massot, M., Poinson, C., 2004. Lattice vibrations of manganese oxides, Part I Periodic structure. *Spectrochimica Acta Part A* 60, 689–700.
- Kim, H.S., Stair, P.C., 2004. Bacterially produced manganese oxide and todorokite: UV Raman spectroscopic comparison. *J. Phys. Chem. B* 108, 17019–17026.
- Krumbein, W.E., Jens, K., 1981. Biogenic rocks varnishes of the Negev Desert (Israel) and Ecological study of Iron and Manganese Transformation by Cyanobacteria and Fungi. *Oecologia* 50, 25–38.
- Liu, T., Broecker, W.S., Bell, J.W., Mandeville, C.W., 2000. Terminal Pleistocene wet event recorded in rock varnish from Las Vegas Valley, southern Nevada. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 161, 423–433.
- McKeown, D.A., Post, J.E., 2001. Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Miner.* 86 (5), 701–713.
- Perry, R.S., Adams, J.B., 1978. Desert varnish: evidence for cyclic deposition of manganese. *Nature* 276 (30), 489–491.
- Potter, R.M., Rossman, G.R., 1979. The manganese and iron oxide mineralogy of desert varnish. *Chem. Geol.* 25, 79–94.
- Renard, D., 1983. Estimation des énergies standards de Gibbs de certains bioxydes de manganèse—Application aux formations marines. *Mineral. Deposita* 18, 257–265.
- Searight, S., 2009. Oum El Aleg : un site de gravures rupestres. *Bull. Arch. Maroc* XXI, 69–92.
- Wilmers, W., 1990. À propos de l'hydrogéologie de Tata, province de Tata, Maroc Sud, éd. Pain pour le monde-Brot für die Welt, Stuttgart, 20.