Chapitre 6

Provenance du cuivre et alliages

David Bourgarit, Benoît Mille
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France,
Palais du Louvre, 14, quai François Mitterrand, Paris, France
et UMR7055 Préhistoire et Technologie, 21, allée de l'Université, Nanterre, France

6.1 Introduction

6.1.1 Un peu d'histoire

Il est intéressant de constater que parmi les premières applications des bases de la chimie moderne posées par Lavoisier à la fin du XVIII^{e} siècle figure l'analyse d'objets anciens en cuivre, en l'occurrence des monnaies antiques [1,2]. Au cours du XIX^{e} siècle, un certain nombre de campagnes isolées sont mises en œuvre, le travail le plus marquant étant probablement celui mené par Ernst Von Bibra incluant des analyses de bronzes préhistoriques (résultats publiés en 1869) [3]. Pour Von Bibra, l'objectif premier de ces analyses était la quête d'une datation par la composition, il faut en effet se rappeler que Christian Thomsen venait de poser les premiers jalons du phasage de la protohistoire en âges des métaux. L'avènement de la spectrométrie au cours des années 1930 bouleverse le domaine en améliorant nettement la sensibilité et la rapidité des analyses, rendant possible l'analyse de séries complètes d'objets. Ce travail est initié en Allemagne par Winkler dès 1935 ; Otto et Witter [4] assureront la synthèse de ces premières analyses. Plusieurs programmes sont ensuite lancés à travers l'Europe, à Stuttgart (SAM I, II & III, [5]), à Leningrad puis Moscou (à partir de 1962, cf. bibliographie dans [6]), en Grande-Bretagne [7], à Rennes [8-10]. Selon Ernst Pernicka [11], ces programmes auraient produit près de 100 000 résultats d'analyse !

Toutes ces campagnes d'analyse ont un nouvel objectif en vue, l'interprétation des résultats en termes de provenance : il s'agit d'associer à chaque objet métallique un minerai de cuivre et le gisement correspondant. Au début des années 1970, on prend cependant progressivement conscience que la filiation minerai-objet est plus complexe que prévue, suite à l'intervention de plusieurs équipes de chercheurs en Allemagne et au Royaume-Uni qui testent expérimentalement le comportement des éléments chimiques au cours des transformations métallurgiques. Nous y reviendrons plus en détail

par la suite. Le dernier programme affichant clairement une problématique « provenance » est lancé par Berthoud en 1975 au Moyen-Orient qui, pour interpréter ses résultats, construit un modèle statistique qui essaie d'expliquer les relations minerai-métal [12].

Le début des années 1980 est alors marqué par la naissance de nouveaux programmes d'analyse dont la problématique ne va plus jusqu'à la provenance *stricto senso* des métaux : Northover en particulier [13] remarque que l'analyse d'une série d'objets permet de constituer des groupes de composition. En croisant ensuite les groupes obtenus avec des données issues d'une étude archéologique « classique » (typo-chronologie), il définit le concept de « zones de circulation du métal » (types d'objets, d'impuretés et d'alliages communs qui délimitent des aires de diffusion du métal). Le programme le plus abouti de ce type a été publié par Rychner et Kläntschi [14] qui établissent une véritable « typologie des compositions » et constatent que les variations de composition ont une signification chronologique et géographique, il y est très clairement signifié que l'on ne cherche pas à expliquer les raisons de cette évolution.

6.1.2 La provenance du cuivre aujourd'hui

Aujourd'hui, et ce depuis la fin des années 1980, la quête de la provenance du cuivre fait la synthèse des courants précédents et recouvre donc deux grands aspects.

Il s'agit d'une part d'établir une filiation minerai-objet, et on peut là distinguer deux questions. D'un côté, la seule identification du type de minerai transformé peut être porteuse d'information, car susceptible de rendre compte d'un degré d'avancement technologique. En particulier, la question de la distinction cuivre natif / cuivre provenant du traitement métallurgique de minerai est au cœur des questions des débuts de la métallurgie : on ne peut pas considérer le simple martelage de cuivre natif comme une opération proprement métallurgique [15]. Pour autant, les schémas évolutionnistes trop simplificateurs doivent être considérés avec grande prudence, notamment ceux qui affirment qu'un minerai prétendument complexe à traiter comme la chalcopyrite ne sera exploité qu'à l'issue d'un long et laborieux apprentissage de plusieurs millénaires : les exemples se multiplient de sites chalcolithiques qui ont commencé à traiter ces minerais *ex nihilo* [16,17]. L'autre aspect que recouvre la provenance en termes de filiation minerai-métal est bien évidemment la localisation du gisement de cuivre. Cette problématique renaît peu à peu de ses cendres [18,19], alimentée depuis les années 1980 par un nouvel outil, la mesure des isotopes du plomb [20], et par une prise de conscience des analystes de la nécessité de multiplier les approches.

Parallèlement, la quête de la provenance peut être comprise dans une acception plus large, qui vise à mettre en lumière l'existence même d'un ou plusieurs circuits d'échanges greffés à un site consommateur, sans nécessairement localiser la source. Nous en verrons plusieurs exemples dans la partie « études de cas ». On ne va donc plus affilier objet et minerai, mais les objets entre eux. Un cas extrême dans cette démarche est celui qui consiste à tenter de rapprocher deux objets entre eux, pour tester l'hypothèse d'un même atelier voire d'un même geste ayant présidé à leur fabrication. Ce sont par exemple les « jumeaux de composition » mis en évidence dans les dépôts lorrains de l'Âge du Bronze final [21], la jambe d'un grand bronze antique du Musée

du Louvre qui a pu retrouver sa tête au British Museum [22], les différentes parties d'une statue khmère qui montrent ou pas des similitudes de composition suivant leur mode de production [23] et qui permettent parfois de réintégrer dans un ensemble statuaire des pièces jusqu'alors éparses [24], ou encore la détermination du nombre minimal de statues de bronze du sanctuaire du Vieil-Evreux à partir de l'analyse de la centaine de fragments de bronze qui y ont été retrouvés [25].



Figure 6.1 – Apollon Chatsworth : vues générales de la jambe (Musée du Louvre, inv. BR 69) et de la tête (British Museum, inv. 1958.4-78.1).

Dans un cas comme dans l'autre, l'archéométallurgie est largement à même encore aujourd'hui de traiter la problématique « provenance », pour peu que les contextes ne soient pas trop défavorables et que différentes approches soient croisées : fouilles des sites miniers et des ateliers métallurgiques, reconstitution des circuits d'échange par l'établissement de cartes de répartition des objets, étude technologique, prise en compte du contexte archéologique et de la datation fine, simulations expérimentales des opérations pyrométallurgiques, étude de la géochimie des minerais de cuivre, mesure des rapports isotopiques du plomb et des compositions chimiques élémentaires, etc.

L'objet du présent chapitre est de fournir au lecteur un certain nombre d'outils pour aborder de façon critique les études de provenance du cuivre. On commencera par décrire brièvement les mines et minerais de cuivre exploités depuis les périodes protohistoriques et les marqueurs chimiques susceptibles de les caractériser. On s'attachera ensuite à exposer toute la complexité de la filiation minerai de cuivre – objet, pour finir par présenter quelques études de cas illustrant les divers degrés de filiation auxquels les auteurs ont eu à faire face.

6.2 Mines et minerais de cuivre

6.2.1 Les grands types de minerais de cuivre

Les principaux minerais de cuivre exploités par l'homme sont présentés dans le tableau 6.1. On distingue quatre grands types en fonction de la chronologie des évènements géologiques qui ont présidé à leur formation. Les sulfures primaires sont formés au moment de la création du gisement, dont en particulier la chalcopyrite $CuFeS_2$, le minerai de cuivre le plus abondant dans l'écorce terrestre. Les sulfures remobilisés ont, quant à eux, recristallisé au cours d'épisodes métamorphiques survenus après la création du gisement primaire, et d'événements hydrothermaux haute température. Les plus connus sont les cuivres gris (tétraédrite, tennantite, etc.). Puis on trouve les minerais secondaires formés à basse température par altération en surface, lors de processus bien plus longs que les précédents. Ce sont notamment tous les carbonates, sulfates, et oxydes, le plus connu étant la malachite. Enfin, sous certaines conditions supergènes on peut trouver du cuivre natif. Il est important de noter qu'un même gisement peut avoir subi toutes ces phases de transformations, et donc porter en son sein tout ou partie des quatre types de minerais de cuivre. On verra par la suite que cela peut grandement brouiller les cartes de provenance.

Tableau 6.1 – Principaux minerais de cuivre exploités.

Minerais oxydés	**Minerais sulfurés**
cuprite Cu_2O	chalcopyrite $CuFeS_2$
ténorite CuO	chalcocite Cu_2S
malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$	digénite Cu_9S_5
azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	covellite CuS
olivénite $Cu_2(AsO_4)OH$	bornite Cu_5FeS_4
chrysocolle $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4{\cdot}n(H_2O)$	cubanite $CuFeSnS_4$
chalcanthite $CuSO_4{\cdot}5(H_2O)$	tennantite $(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$
brochantite $Cu_4SO_4(OH)_6$	tetraédrite $(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$
atacamite $Cu_2(OH)_3Cl$	bournonite $CuPbSbS_3$
	énargite Cu_3AsS_4

6.2.2 Signatures géochimiques et techniques d'analyse

6.2.2.1 Impuretés

Un gisement de cuivre possède une signature géochimique qui dépend étroitement de son contexte géologique de formation. On sait ainsi définir des associations minérales spécifiques d'une paragenèse donnée. Le travail entrepris par exemple pour la France méridionale [26] montre que les filons de cuivre tardi-hercyniens sont caractérisés par de fortes teneurs en antimoine, en argent et en arsenic. L'interprétation des résultats d'analyse de composition des objets en alliage à base de cuivre devra donc s'attacher

à mettre en évidence les associations d'impuretés. Plus généralement, une douzaine d'éléments peuvent être présents dans des teneurs relativement fortes (en général autour de 100 à 1000 ppm, mais parfois jusqu'à 1 % voire plus dans le métal réduit) : ce sont le Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Ag, Sn, Sb, Pb, Bi, qui sont systématiquement mesurés par la plupart des équipes s'intéressant aux cuivres et alliages anciens. *A priori*, les seuls minerais capables de fournir ces taux d'impuretés sont les minerais dits polymétalliques : ce sont les sulfures primaires ou remobilisés. Cependant, le métal issu du cuivre natif et des minerais oxydés (normalement réputés relativement purs) peut lui aussi montrer des teneurs notables en impuretés. Jusqu'à 0,6 % d'antimoine ont ainsi été mesurés pour les cuivres natifs de Chypre [27], tandis que ceux du Michigan renferment de l'argent et de l'arsenic jusqu'à 0,3 % [28,29]. À Saint-Véran dans les Hautes-Alpes, les mesures récentes montrent aussi de l'ordre de 0,3 % d'As dans les cuivres natifs (travaux en cours). Ainsi, distinguer un objet issu d'un cuivre natif n'est pas toujours chose aisée [27,30,31] : outre l'observation de la microstructure quand le métal n'est pas fondu, le critère le plus convaincant à ce jour est la présence de mercure. Inversement, la présence d'éléments dits chalcophiles (c'est-à-dire ayant une forte affinité pour le soufre, comme par exemple le sélénium) permet d'écarter l'hypothèse d'un cuivre natif. Les minerais oxydés contiennent généralement, outre le cuivre, d'autres minéraux qui forment la gangue. Des quantités importantes de fer (jusqu'au quart de la quantité de cuivre), de plomb et de zinc (jusqu'à 1 %) sont ainsi relatées pour les minerais oxydés de Timna au Proche-Orient [32,33]. Par ailleurs, on ne peut pas écarter la possibilité de mélanges naturels de minerais, comme nous avons pu le mettre en évidence à Cabrières avec l'utilisation probable de minerais mixtes oxydes-sulfures [34,35].

La seule mesure des principales impuretés métalliques ne semble donc pas toujours pertinente pour discriminer *a priori* le type de minerai de cuivre. Une autre voie reste à explorer, celle des impuretés non métalliques, et plus particulièrement le soufre qui n'est pour l'instant qu'épisodiquement analysé. Cet élément est-il vraiment exploitable compte tenu de sa très grande affinité pour le cuivre et des multiples introductions possibles de soufre tout au long de la chaîne opératoire minerai-objet ? Nous manquons de données de référence pour pouvoir répondre, les résultats des quelques études menées sont parfois contradictoires [32,33,36].

Les principales techniques aujourd'hui mises en œuvre pour l'analyse de la composition élémentaire des objets du patrimoine en cuivre et alliages figurent dans le tableau 6.2. La spectrométrie d'émission atomique – aujourd'hui exclusivement opérée par couplage par plasma inductif (ICP-AES) reste la technique la plus utilisée car la plus performante. Elle est parfois assistée de la spectrométrie de masse pour aller chercher les teneurs en dessous de la dizaine de ppm. On signalera le LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) qui a fait son entrée récemment mais qui pour l'heure n'a pas donné de résultats convaincants concernant le dosage des impuretés dans le cuivre [37]. Enfin, si les spectrométries par fluorescence X utilisant des appareils ultra portables se répandent de plus en plus et offrent des possibilités très intéressantes, les sensibilités sont loin d'être suffisantes pour prétendre à aborder la plupart des problématiques de provenance. Nous ne nous étendrons pas d'avantage sur les questions de comparabilité des données acquises par différentes techniques et/ou laboratoires, si ce

Tableau 6.2 – Principales techniques d'analyse utilisées dans des problématiques de provenance d'objets du patrimoine en cuivre et alliages.

	Technique	**Laboratoire**
Activation Neutronique	INAA	Curt Engelhorn Zentrum Archäometrie, Mannheim, Allemagne
	INAA	Toronto, Canada
Spectrométrie X	EDXRF (energy dispersive X-ray fluorescence)	Inst. Patrimonio Historico Espanol, Espagne
	WDSX (wavelength dispersive X-ray spectrometry)	Dept. of Materials, Oxford, Royaume-Uni
	PIXE	C2RMF, Paris, France
	PIXE (particule induced X-ray emission)	Dept. of Nuclear Physics, Oxford, Royaume-Uni
	PIXE + EDXRFet transmission gammas	Labo. Nacional Engheneria e Techno. Industrial, Sacavem, Portugal
	PIXE	Labo. d'Analyses par Réactions Nucléaires, Namur, Belgique
Spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique	AAS	Rathgen Forschungslabor Berlin, Allemagne
	ICP-AES	C2RMF, Paris, France
	ICP-AES	British museum Research Lab, London, Royaume-Uni
	ICP-AES	Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Evanston, IL 60208, États-Unis
	ICP-AES	Nothingam University, Royaume-Uni
	ICP-AES	Mining Museum, Bochum, Allemagne
	ICP-AES	Archaeometry Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui Province, Chine
	ICP-AES + ICP-MS	Geological survey of Israel, Jerusalem, Israël
	ICP-AES	B. Kidric Inst. of Chemistry, Ljubljana, Slovénie
Spectrométrie de masse	(LA)-ICP-MS	Curt Engelhorn Zentrum Archäometrie, Mannheim, Allemagne
	ICP-MS	Université de Dijon, France
	ICP-MS	Dept. Geosciences, Université Padoue, Italie
	ICP-MS	Mining Museum, Bochum, Allemagne

n'est pour signaler que la question reste encore largement débattue, avec des réponses tant négatives [38] que plus positives [39]. Il peut être également utile de signaler la mise en place récente en France d'une nouvelle approche très efficace et pratique pour valider les méthodes d'analyses des matériaux inorganiques [40]. L'intérêt majeur de cet outil de qualification analytique est qu'il permet de choisir la technique d'analyse donnée la plus appropriée pour mesurer un type d'élément donné à une teneur et dans une matrice donnée, en fonction de la fidélité souhaitée [1].

6.2.2.2 Isotopes du plomb

Le principe est commun aux autres systèmes de datation radiométrique basés sur la désintégration des radioisotopes. Autrement dit on ne localise pas directement les minerais de cuivre, mais on date leur âge de formation en analysant la composition isotopique du plomb qu'ils renferment, postulant sur le fait que cet âge sera suffisamment différent pour discriminer des minerais de provenance différente. Ici on utilise trois radioisotopes du plomb, les ^{206}Pb, ^{207}Pb, and ^{208}Pb qui sont en bout de chaîne des séries Uranium et Thorium, que l'on rapporte au ^{204}Pb qui est l'isotope stable naturel dont la quantité est restée constante depuis la formation de la Terre. Cette technique utilisée à partir de la fin des années 1980 [20] pour aider à déterminer la provenance des objets en cuivre et alliages a suscité la polémique dès les années 1990. Gilberto Artioli [41] résume très bien le propos des débats en citant les principaux écueils à éviter, nous y reviendrons ultérieurement. Avant cela, on peut d'ores et déjà écarter un premier problème potentiel : il n'y a pas de fractionnement des teneurs en isotopes lors des divers traitements métallurgiques qui mènent du minerai au métal. Autrement dit, le métal renferme les mêmes teneurs relatives en isotopes du plomb que le minerai de départ.

Concernant les techniques analytiques mises en œuvre, il faut savoir qu'une très grande précision, de l'ordre de 0,1 % sur la mesure, est nécessaire si l'on veut espérer séparer différents gisements de cuivre par leurs signatures isotopiques. De fait, seules des spectrométries de masse à haute précision peuvent être mises en œuvre. Le TIMS est aujourd'hui de plus en plus remplacé par l'ICP-MS haute résolution à multicollecteur. Des essais sont en cours pour valider le LA-ICP-MS pour de telles applications.

6.2.2.3 Autres isotopes (Cu, Sn)

Récemment, les archéométallurgistes ont commencé de se tourner vers d'autres isotopes. Les isotopes de l'étain (^{116}Sn, ^{117}Sn, ^{118}Sn, ^{120}Sn, ^{122}Sn, voir [42,43]), les isotopes du cuivre (^{63}Cu, ^{65}Cu : [44,45]), les isotopes de l'osmium (^{186}0s, ^{187}0s, ^{188}0s : [46]). En particulier, le fractionnement des isotopes du cuivre a été relié à la température de formation du gisement [47,48], il pourrait donc permettre de distinguer différents types de minerais. On observe ainsi [41] un enrichissement en isotopes légers le long de la séquence bornite < chalcopyrite < malachite, cuprite < cuivre natif, si bien que le δ^{65}Cu est susceptible de pouvoir discriminer l'usage d'un sulfure primaire d'un minerai secondaire type malachite pour la production d'un cuivre donné. Plu-

1. Pour les termes permettant de qualifier les performances d'une technique analytique, nous renvoyons à l'excellent glossaire réalisé au CEA par la CETAMA.

sieurs travaux ont été menés dans ce sens sur des problématiques archéométallurgiques [49,50].

6.2.3 Les principales mines de cuivre anciennes connues

Les principales mines et/ou régions minières connues sont indiquées dans le tableau 6.3. Pour une synthèse réalisée surtout sur les gites protohistoriques, nous renvoyons au travail de Paul Craddock [51], qui ne prend évidemment pas en compte les découvertes récentes comme par exemple dans les Alpes françaises Saint-Véran et Les Rousses ; pour les temps modernes (XV^{e} et XVI^{e} siècles) voir la brève synthèse de Westermann [52]. Une mise en garde s'impose d'emblée : en réalité très peu de mines de cuivre ont été étudiées et encore moins fouillées. Les principaux acteurs de l'archéologie minière pour les gites de cuivre sont les allemands du Bergbau Mining Museum, qui se sont intéressés exclusivement aux périodes protohistoriques tant dans les alpes orientales qu'au Proche-Orient, et maintenant en Asie Centrale (voir en particulier les hommages offerts à l'un des piliers de la discipline, G. Weisgerber [53]). Les autrichiens sont aussi très actifs dans le domaine [54,55], ainsi que les britanniques [56], mais toujours principalement autour de contextes protohistoriques. D'une manière générale, les périodes plus récentes (Moyen Âge et Moderne) sont fortement délaissées, si ce n'est le remarquable travail mené dans la région du Harz par l'équipe de Lothar Klappauf [57].

Une des conséquences de cet état de fait est que les références faites aux mines et en particulier aux minerais exploités sont souvent hasardeuses, et en tous cas à considérer avec beaucoup de prudence. D'ailleurs dans le tableau nous n'avons pas indiqué les minerais exploités. Ne parlons pas alors des caractéristiques géochimiques des minerais associés. Il est par exemple surprenant de découvrir que la signature géochimique des minerais de cuivre des mines de Falun en Suède, pourtant dominant le marché du cuivre en Europe à la fin du XVII^{e} siècle [52], ne repose en réalité que sur l'analyse de cinq lingots [58].

6.3 Provenance du cuivre : une problématique difficile à traiter

On a vu en introduction que les études traitant de provenance ont été fortement remises en question à la fin des années 1970, où la complexité de la filiation minerai-objet métallique a commencé d'être mise en lumière par les travaux sur le comportement des éléments chimiques et certaines réflexions méthodologiques [11,59]. On peut en effet envisager la modification du spectre des impuretés pour pratiquement toutes les étapes de la chaîne opératoire de production.

6.3.1 Des biais introduits dès la source : hétérogénéités dans les mines, ubiquité des paragénèses

Les gisements de cuivre peuvent en tant que tels introduire des biais importants dans l'établissement de filiations minerais-métal, et ce à plusieurs niveaux. Tout d'abord on a vu que peu de mines sont bien caractérisées et donc *a fortiori* le minerai exploité durant la période qui intéressera le chercheur, sans compter que les travaux miniers peuvent être oblitérés par des travaux plus modernes. Ceci est d'autant plus gênant

Tableau 6.3 – Principales mines et/ou régions minières connues pour l'exploitation de cuivre durant la Protohistoire, l'Antiquité, le Moyen Âge et/ou les périodes Modernes.

Zone	**Région/district**	**Période**	**Mine**
Est Asiatique	Japon	Moyen Âge	Naganobori
	Chine	Protohistoire	
Sud et Sud Est Asiatique	Cambodge, Laos, Birmanie		
	Inde		
Eurasie	Est Oural	Protohistoire	
	Ouest Oural	Protohistoire	Kargaly, etc.
Asie Centrale	Zeravshan valley	Protohistoire	
	Iran, Afghanistan	Protohistoire	Arisman et autres
Ouest Asie et Est Méditerranée	Golfe d'Oman	Protohistoire	
	Anatolia	Protohistoire	Ergani Maden, Murgul, ect
	Levant	Protohistoire	Timna, Feinan
	Egypte	Protohistoire	Ayn Soukhna
	Chypre	Protohistoire, Antiquité	Ambelikou, Skouriotissa
	Crète	Protohistoire	
	Grèce continentale et Egée	Protohistoire, Antiquité	Phtiotis, Agrokipa,
	Croatie	Moyen Âge - Moderne	Limogardion, Raphina
Europe Orientale Centrale Nord	Serbie	Protohistoire	Rudna Glava, Majdanpek
	Bulgarie	Protohistoire	Ai Bunar
	Massif bohème, Ouest	Moyen Âge - Moderne	Zips, Velem St Veit, Zlate
	Erzgebirge (Slovaquie)	Moyen Âge - Moderne	Neusohl
	Harz – Rammelsberg	Moyen Âge - Moderne	Rammelsberg, Mansfeld
	Scandinavie	Moyen Âge - Moderne	Falun, etc.
	Iles Britanniques	Protohistoire	Ross Island, Mount Gabriel,

Zone	**Région/district**	**Période**	**Mine**
Alpes	Jura		Ste Marie aux mines, etc.
	Autriche	Protohistoire, Moyen Âge	Brixlegg Mitterberg, etc.
	Trentino/alto dige	Protohistoire	
	Suisse	Protohistoire	
	France	Protohistoire	Saint Véran, Les Rousses
	Italie	Protohistoire	
Ouest Méditerranée	Corse	Protohistoire	
	Sardaigne	Protohistoire	
	Toscane	Protohistoire, Moyen Âge	
	Ligurie	Protohistoire	Valle Lagorara, Libiola, Loreto
	Sud Massif Central	Protohistoire	
	Pyrénées Vallée d'Aspe	Protohistoire	
	Péninsule ibérique : Almeria	Protohistoire, Antiquité	Rio Tinto, vers almizaraque
Afrique	Niger	Protohistoire	
Amérique	Amérique du Nord Michigan	Moyen Âge – Moderne	
	Mexique	Protohistoire	
	Pérou	Protohistoire	Batan Grande
	Chili	Protohistoire - Colonial	Atacama

qu'un filon peut présenter en son sein des variations notables de composition, et ce non seulement sur les éléments mais aussi sur les isotopes du plomb [60]. De plus, les associations minérales et les compositions isotopiques définissent un contexte et un âge géologique et non pas une origine géographique. Ainsi le minerai de cuivre tardi-hercynien de notre exemple précédent peut aussi bien être attribué au Sud du Massif Central qu'au Massif armoricain, ou à toute autre formation géologique contemporaine [26]. En d'autres termes certaines signatures géochimiques peuvent être marquées par un fort caractère d'ubiquité.

6.3.2 Les transformations pyrométallurgiques

Une fois sorti de la mine, le minerai doit encore parcourir un chemin long et escarpé pour arriver jusqu'à l'objet fini. Il est potentiellement parsemé de plusieurs traitements thermo-mécaniques qui peuvent perturber plus ou moins fortement la signature chimique initiale du minerai.

6.3.2.1 La transformation minerai-métal

Déjà le concassage et le tri du minerai extrait (phase dite d'enrichissement) ont une influence considérable sur les teneurs en métaux associés [61]. Les traitements de réduction qui se déroulent à relativement haute température, à plus de 1000°C pendant des temps souvent longs entraînent certaines ségrégations chimiques. Pollard *et al.* [62] ont montré que dans le cas de minerais oxydés contenant à la fois de l'arsenic, de l'antimoine et du nickel, les teneurs dans le métal résultant dépendent de la température de réduction (figure 6.2) : en atmosphère réductrice le cuivre est obtenu dès 700°C déjà accompagné par l'antimoine et l'arsenic, mais cet arsenic ne sera totalement incorporé dans le métal que lorsque le cuivre sera sous forme liquide ; le nickel devra attendre 1000°C pour être réduit. Craddock et Meeks [63] ont, quant à eux, remarqué que le fer apparaît en teneur notable dans le cuivre relativement tardivement dans l'histoire de la métallurgie. Ils expliquent cela par le fait qu'il faut atteindre des températures de transformation suffisamment élevées et des conditions suffisamment réductrices pour qu'une partie du fer soit réduite avec le cuivre. La réduction des minerais sulfurés peut être précédée soit d'un grillage complet (sulfures transformés en oxydes), soit d'un grillage partiel (obtention d'une matte de sulfures de cuivre). Ce traitement oxydant a une influence certaine sur les éléments, à l'instar des traitements d'affinage du métal par fusion oxydante (voir ci-après). De plus les teneurs en certains éléments dans la matte, dont en particulier le soufre semblent varier suivant la technique de grillage partiel employée [64].

Par ailleurs, lorsqu'une scorie est délibérément produite par ajout d'un fondant pour séparer le cuivre de sa gangue, les impuretés vont se partager entre scorie et métal. Malheureusement les coefficients de partage généralement proposés dans la littérature à partir de résultats expérimentaux restent à notre connaissance confus ou en tous cas peu étayés (il est par exemple souvent difficile de faire la part des éléments plutôt chalcophiles de ceux résolument sidérophiles), et des études plus rigoureuses restent à faire pour appréhender les phénomènes mis en jeu, à l'image des études thermodynamiques réalisées pour la métallurgie moderne [65].

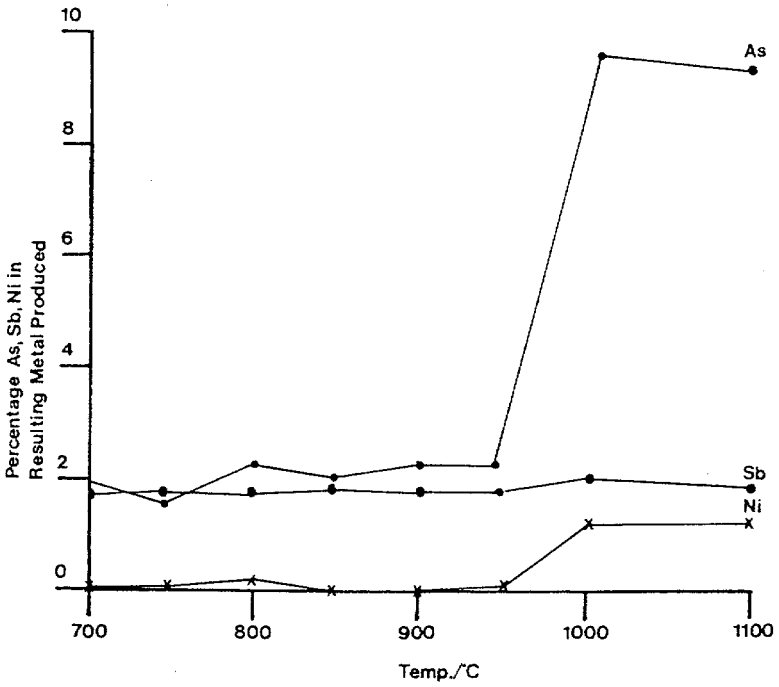


FIGURE 6.2 – Variation des teneurs en impuretés du cuivre en fonction de la température de réduction. Réduction expérimentale de trois différentes charges contenant soit 10 % As, soit 2 % Sb, soit 2 % Ni (en masse), obtenues par mélange de malachite $Cu_2(CO)_3(OH)_2$ avec soit de l'olivénite $Cu_2AsO_4(OH)$, soit de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3, soit de l'oxyde de nickel NiO. Extrait de [62].

Enfin il faut prendre en compte l'apport potentiel d'éléments venant du combustible, des matériaux des structures (four, creuset, etc.) ou du fondant. Ainsi Tylecote et collaborateurs [33] ont introduit de l'arsenic dans du cuivre en utilisant un fondant contenant cet élément, alors que le minerai à réduire en était dépourvu.

Il est bien entendu qu'il n'a été question ici que des traitements pyrométallurgiques. L'extraction du cuivre par les techniques de l'hydrométallurgie efface d'emblée la signature géochimique du minerai puisque seul le cuivre est récupéré sur les électrodes. On connaît mal l'histoire de cette métallurgie [51], relatée en Europe au moins par les textes de la Renaissance mais signalée dès le X^{e} siècle en Chine.

6.3.2.2 Du métal brut d'extraction à l'objet

Entre le métal brut de réduction et l'objet manufacturé de nombreux événements peuvent survenir qui vont modifier la composition du métal. Là encore nous n'allons pas dresser la liste complète des traitements possibles et de leurs conséquences, mais signaler les effets les plus marquants.

D'abord, le métal brut de réduction est fréquemment affiné avant d'être mis en forme. Ce traitement consiste jusqu'au XIX^{e} siècle -avant la mise en place des traitements électrolytiques- en une fusion oxydante qui va provoquer le départ des éléments indésirables sous forme d'oxydes. Ainsi, McKerrell et Tylecote [66] ont montré à partir d'expérimentations sur des alliages Cu-As et Cu-Sb qu'à 1000°C une atmosphère oxydante élimine l'arsenic et l'antimoine, tandis qu'à l'inverse une atmosphère réductrice n'influe pas sur la composition de l'alliage. Mais cet affinage n'est pas pratiqué systématiquement avant le XIX^{e} siècle, ou en tous cas à des degrés qu'il est souvent difficile d'estimer. Cela permet en revanche de différencier clairement des cuivres produits antérieurement au XIX^{e} siècle car beaucoup moins purs.

Lors des opérations de mise en forme par coulée, des phénomènes de ségrégation peuvent survenir au cours de la solidification du métal, qui génèrent des hétérogénéités de composition dans l'objet. Slater et Charles [67] se sont ainsi intéressés au cas du bismuth, et mettent en évidence par des expérimentations des variations de teneurs dépassant 30 % au sein d'un même objet (enrichissement en surface). Par ailleurs, lors de la solidification des alliage à l'arsenic, une ségrégation inverse de l'arsenic peut apparaître en surface [66] : la phase eutectique encore liquide va migrer en surface et constituer là une zone de forte concentration de l'arsenic ; or les analyses se font généralement à partir de prélèvements qui évitent la surface si bien que la teneur réelle en arsenic peut être sous-estimée.

Dans le cas d'un alliage, chaque élément ajouté au cuivre va amener son propre cortège d'impuretés qui peut modifier considérablement le spectre des éléments en traces dans l'objet. Nous avons ainsi pu montrer expérimentalement que des quantités importantes de plomb (jusqu'à 3 % en masse dans le métal), mais aussi de fer et d'arsenic peuvent être introduites par le seul minerai de zinc lors de l'élaboration du laiton par cémentation [68].

Enfin, rien de mieux que le recyclage des métaux pour brouiller les cartes [13,69].

6.3.3 Comment surmonter tous ces problèmes ?

Malgré ce tableau un peu sombre, la problématique provenance peut et continue d'être largement traitée pour les objets en cuivre et alliages [19], nous en verrons quelques exemples dans le dernier paragraphe, pour peu que certaines précautions soient prises.

Une des solutions pour amoindrir le caractère ubiquiste d'une signature géochimique est d'augmenter le nombre et la nature des éléments chimiques ainsi que des isotopes analysés. En effet, certains marqueurs géochimiques spécifiques existent et n'ont quasiment jamais été mesurés par les grands programmes analytiques cités en introduction. Les analyses « panoramiques » des éléments en traces dans les objets métalliques sont très rares, elles ont montré que les teneurs à mesurer sont le plus souvent très faibles : 12 éléments sur les 49 cherchés par Tylecote et collaborateurs [33] dépassent 10 ppm dans le métal ; Berthoud [70], quant à lui, a mesuré systématiquement 33 éléments, son corpus n'est malheureusement pas directement utilisable comme référence car une bonne partie de ses 160 objets étaient corrodés. Lorsque nous avons reconsidéré notre propre protocole d'analyse par ICP-AES [71,72], nous avons rajouté à la liste des 12 éléments habituellement analysés une vingtaine d'autres, dont le Cd, In, Se, Te.

Mais c'est aussi en ayant recours à des techniques capables d'analyser les ultratraces qu'il faut chercher les nouveaux marqueurs [73]. En sus, il conviendrait de traquer les éléments de la famille des terres rares, qui ont largement fait leur preuve pour l'étude des processus géologiques.

Par ailleurs, pour tenter de « lisser » l'hétérogénéité d'un filon de cuivre, plusieurs auteurs ne considèrent pas le niveau absolu des teneurs en impuretés, mais plutôt les rapports d'éléments géochimiquement analogues, comme par exemple Co/Ni ou Se/Te [74]. La tendance actuelle est même de court-circuiter quand cela est possible le minerai, en s'intéressant aux inclusions de cuivre piégées dans les scories produites lors de la réduction du minerai [75]. Il faut toutefois faire attention à la grande hétérogénéité de composition qui peut exister entre les inclusions d'une même scorie.

Côté objets, pour limiter l'accumulation des biais introduits lors des transformations métallurgiques, on privilégiera les analyses faites sur des produits les plus en amont possible dans la chaîne opératoire. Les lingots de cuivre constituent à ce titre un matériel de choix, et par exemple l'essentiel du travail de Gale et Stos Gale sur les échanges en Méditerranée protohistorique [76], bien que largement critiqué, s'est construit sur les fameux lingots en peau de vache.

Mais surtout, il convient en premier lieu d'exploiter au mieux toutes les sources documentaires disponibles, qu'elles soient géochimiques, archéologiques ou historiques. Les textes et archives par exemple peuvent renfermer de précieuses indications sur les circuits et modes d'approvisionnement. Les données technologiques peuvent s'avérer également des marqueurs puissants de provenance, les recherches menées actuellement sur l'évolution des techniques de la grande statuaire en bronze durant l'Antiquité en sont un bon exemple [22,77,78]. Enfin, et quels que soient les choix méthodologiques, la quête de la provenance met souvent en jeu quantité de données aux formats variés qui réclament de plus en plus la mise en place d'outils statistiques pointus. Mais cela n'est pas du seul ressort des cuivres (voir notamment S. Leroy *et al.*, chapitre 5, dans ce volume), avec là aussi un regard critique à conserver [79].

6.4 Provenance absolue et provenance relative : études de cas

Nous présentons ici succinctement quelques études de cas réalisées au C2RMF qui tantôt s'intéressent (ou parviennent) à localiser plus ou moins précisément les régions productrices de métal, et tantôt considèrent la provenance au sens plus large. On notera qu'aucune de ces études n'a fait intervenir les isotopes du plomb. Pour une telle étude, nous renvoyons notamment aux remarquables travaux réalisés récemment par l'équipe de Gilberto Artioli.

6.4.1 Mobilier en cuivre dans le bassin Parisien à la fin du Néolithique

Les premiers objets métalliques connus en France ont été découverts pour la plupart dans des sépultures collectives datées de la fin du Néolithique dans le bassin Parisien [80-82]. Parmi les 48 objets recensés, on distingue d'une part dix sept perles en tôle de cuivre de très faible épaisseur retrouvées dans plusieurs hypogées de la Marne (moins de 1 mm pour une masse de moins de 3 g), ainsi qu'un collier de neuf perles

découvert dans la petite allée sépulcrale de Vignely « la Porte aux Bergers » en Seine-et-Marne [83] daté par la dépouille de l'enfant qui portait le collier de la deuxième moitié du IV^{e} millénaire. D'autre part une vingtaine d'objets plus massifs ont été mis au jour, dont des haches plates, des poignards, des pointes de Palmela, des alênes, et des perles nettement plus massives (environ 10 g par perle) (voir figure 6.3).

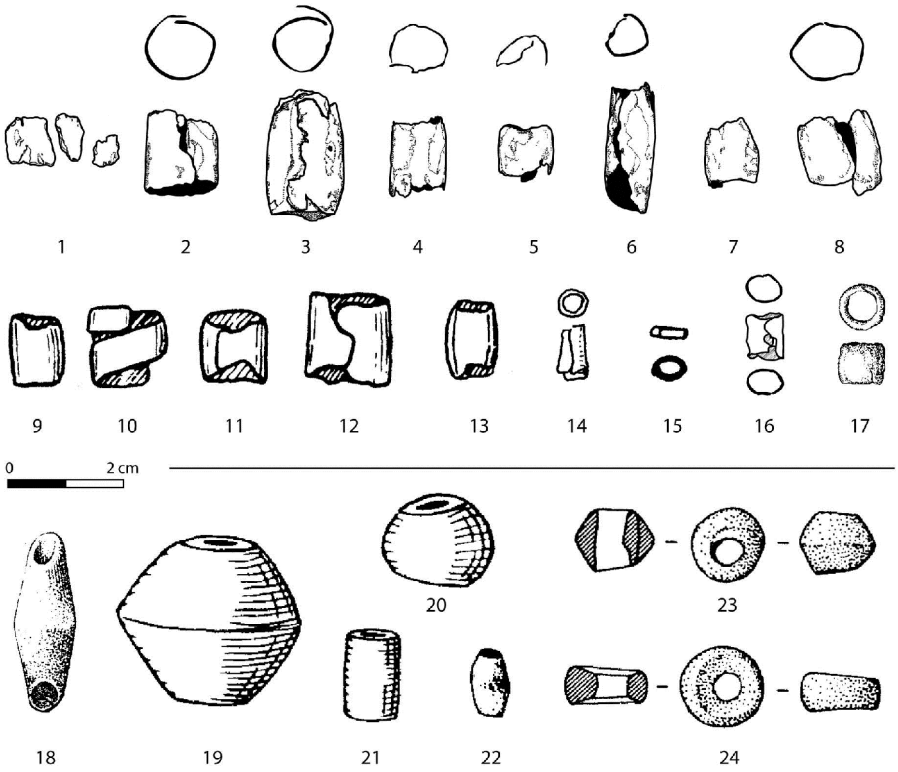


Figure 6.3 – Perles en tôle et perles massives découvertes dans le Bassin Parisien et datées du IV^{e} et III^{e} millénaire, d'après [84].

Le bassin Parisien, un bassin sédimentaire, est une région totalement exempte de gisements de cuivre. Il est donc évident que le métal est exogène : la question de sa provenance –voire de celle des objets manufacturés– est donc particulièrement intéressante, s'agissant de plus des premières occurrences de mobilier métallique signalées à ce jour dans cette région. Pour aborder cette question, trois types de données étaient disponibles : la typologie des objets, leur mode de fabrication, et la composition élémentaire du cuivre. Nous ne rentrerons pas dans le détail des études déjà menées et publiées, pour seulement nous concentrer sur un point particulier : celui de l'ubiquité d'une signature géochimique, en l'occurrence celle des cuivres à fortes impuretés d'argent. En effet, tant certaines perles en tôle des hypogées de la Marne que les perles massives du bassin parisien sont constituées de ce type de métal : faut-il il pour autant leur attribuer une même source d'approvisionnement ? Les perles massives évoquent sans aucun doute possible les productions du midi de la France [82,85], retrouvées en

abondance dans les dolmens de la rive occidentale du Rhône. On soupçonne que le cuivre y était produit de façon disséminée, exploitant les filons de cuivre de la bordure méridionale du Massif Central, et l'on connaît au moins une de ces exploitations, avérée dès le début du III^{e} millénaire, et dont la minéralisation principale est précisément constituée de cuivres à argent et antimoine : le district minier et métallurgique de Cabrières dans l'Hérault [34]. Il paraît donc vraisemblable de situer en Languedoc ou sur les Grands Causses l'origine du cuivre des perles massives du bassin parisien. Pour les perles en tôle des hypogées de la Marne en revanche, les considérations technotypologiques renvoient à un tout autre horizon chrono-culturel, celui de la culture du Horgen de Suisse occidentale qui a livré des objets très semblables utilisant les mêmes techniques de mise en forme du métal (découpage, pliage et enroulement de tôles très fines). On trouve dans cette production également du cuivre très riche en argent. Le cuivre et/ou les perles viennent ils de Suisse occidentale ? Pour l'heure on ne peut que retenir une situation similaire pour le Centre- Nord de la France et la Suisse occidentale vis-à-vis du métal, à savoir deux régions consommant peu de métal, métal probablement issu d'échanges à longue distance. En effet, malgré la disparité de statut des sites (habitat en Suisse Occidentale / sépulture collective dans le Nord de la France), les objets métalliques issus de niveaux Horgen sont rares, tout comme dans le Néolithique récent du Bassin parisien, et il s'agit majoritairement d'objets de parure. Toutes les formes identifiées dans le Centre-Nord de la France et en Suisse occidentale trouvent en fait leurs homologues dans le répertoire métallique de l'Europe centrale et septentrionale de la fin du IV^{e} millénaire au milieu du III^{e} millénaire av. J.-C. Les deux types de métaux identifiés, cuivre très pur ou cuivre à forte impureté d'argent, sont compatibles avec une telle origine [86]. Pour préciser davantage la provenance de ces objets, il faudra avoir recours à d'autres types d'analyses (composition isotopique du plomb) et reconnaître au moins sur quelques objets les différentes techniques de mise en forme mises en jeu pour les objets d'Europe centrale et septentrionale. Il reste donc à revenir sur les objets pour effectuer des études technologiques comparées, seule façon de valider plus avant l'hypothèse de provenance que nous avons proposée.

6.4.2 Les dépôts des Complexes Nord-Alpin et Atlantique à l'Âge du Bronze final

En Europe occidentale durant l'Âge du Bronze final des quantités très importantes d'objets en cuivre et alliage sont déposées dans des contextes non funéraires, hors habitats (voir figure 6.4). L'interprétation de ces dépôts et en particulier des modes de déposition (notamment au regard de leur chronologie relative) suscite encore largement les questionnements [87]. Ce faisant, ces ensembles clos offrent un cadre privilégié pour étudier les modes de circulation du métal. Ainsi, nous avons comparé les compositions élémentaires du métal trouvé dans des horizons Nord-Alpin avec celui issu des cultures Atlantiques au Bronze Final IIIB [21], à travers onze dépôts représentant plus de 900 objets. Les analyses ont été réalisées au C2RMF et dans d'autres laboratoires [9,14].

Les résultats des analyses sont reportés sur la figure 6.5, qui montrent une grande homogénéité et une nette spécificité des alliages et des signatures en impuretés des objets au sein d'un complexe culturel donné. Ainsi le complexe Nord-Alpin est marqué

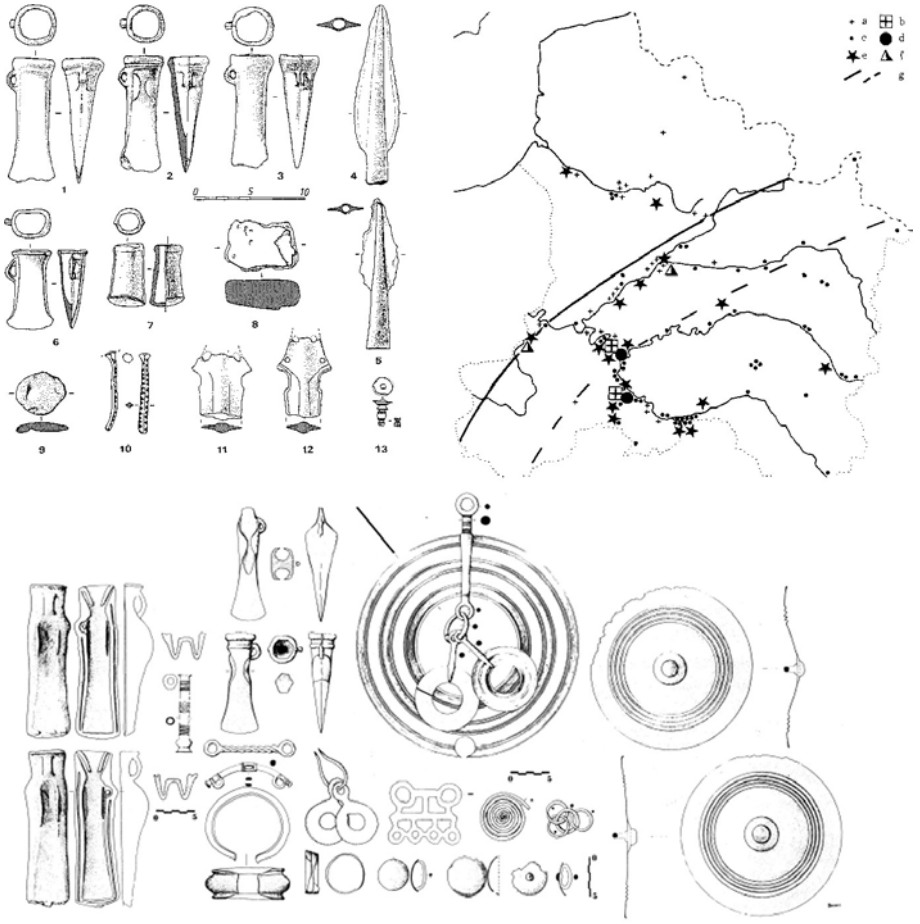


Figure 6.4 – Exemples de mobilier en bronze retrouvé en contexte de dépôt, soit dans le complexe Atlantique, soit dans le complexe Nord Alpin. La carte précise la frontière établie entre ces deux complexes culturels pour la période du Bronze Final IIIB (9^{e} s. av. J.-C.), d'après [21].

par des bronzes avec relativement peu de plomb et de fortes impuretés en antimoine et nickel. Inversement, les bronzes du domaine atlantique sont bien plus alliés, tant en étain qu'en plomb, et emploient un cuivre nettement plus pur que celui de l'Est de la France.

On voit donc que ces deux groupes culturels bâtissent chacun leur propre réseau d'échange de métal. Dans ce cas précis, les pratiques de recyclage s'opèrent sur le stock de métal en circulation dans chaque complexe culturel, et n'altèrent donc pas la signature chimique des deux groupes de composition, conduisant au contraire au lissage des différences. Il est bien entendu que cette composition moyenne ne permet pas de remonter à la provenance précise des ressources en cuivre utilisées par chacun de ces deux complexes culturels de la fin de l'Âge du Bronze européen. De la même

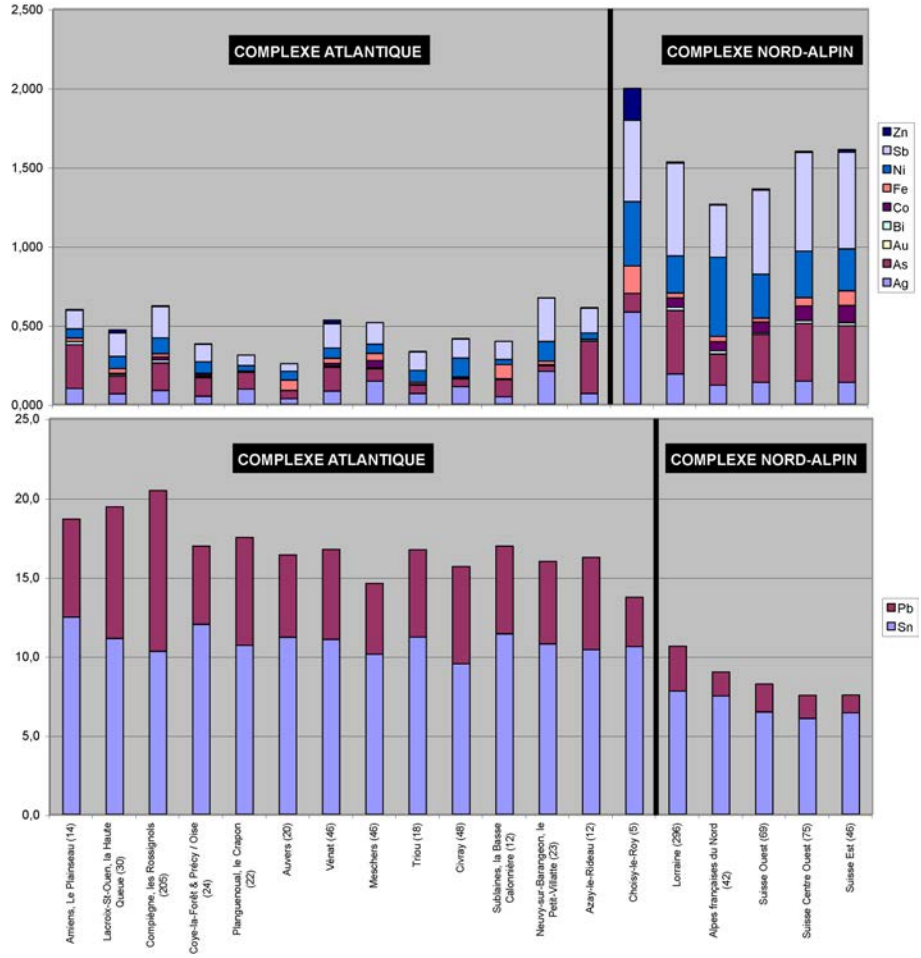


FIGURE 6.5 – Moyenne des compositions en plomb et étain (du mobilier métallique contenu dans plusieurs dépôts de l'Âge du Bronze final IIIB, classés suivant leur position géographique (d'Ouest en Est) et leur appartenance culturelle (complexe Atlantique ou complexe Nord-Alpin). Noter la situation « mixte » du dépôt de Choisy-le-Roy, situé dans la zone tampon entre ; les deux complexes. D'après [21] complété.

façon bien que dans un contexte radicalement différent, on peut montrer qu'au sein du royaume Khmer des XII-XIII^{e} siècles, un changement dans les sources de cuivre (mis en évidence par les seules variations des teneurs en nickel) survient vers la fin XII^{e} siècle, qui s'accompagne d'un changement important dans les pratiques d'alliage [24]. Bien qu'il ne s'agisse pas là, comme pour les dépôts de l'Âge du Bronze, de désigner la ou les sources de cuivre qui ont alimenté ces différents marchés, on voit toute la puissance de ces résultats qui permettent, entre autres, d'affiner des attributions chrono-culturelles. Il n'en reste pas moins que la provenance exacte du cuivre pourrait à terme être précisée. Certes les isotopes du plomb restent difficiles à manier en particulier quand le plomb est ajouté délibérément dans l'alliage, mais l'élargissement de

la gamme des éléments chimiques analysés et des choix judicieux (par exemple analyse systématique des lingots et fragments de lingot de cuivre) pourraient permettre d'apporter enfin des réponses tangibles à ces questions.

6.4.3 Le cratère de Vix

La tombe princière de Vix (Côte d'Or) datée des environs de 500 avant notre ère constitue un des exemples les plus fastueux des tombes à char celtiques sous tumulus [88]. L'emblème de ce faste est un cratère en bronze, pièce maîtresse du service de banquet (figure 6.6), qui représente le plus grand récipient en bronze jamais découvert pour toute l'Antiquité (1,63 m de hauteur, 1100 litres, 209 kg de métal). Le vase est de facture grecque, l'examen comparé et approfondi du style et de certains détails du travail et de la technique établit que les artisans étaient des Grecs de Grande Grèce (Italie méridionale) et que sa date de fabrication du cratère se situe aux environs de 530-520 av. J.-C.



FIGURE 6.6 – Reconstitution de la tombe princière de Vix, montrant au premier plan à gauche le grand cratère grec, un grand bassin et une œnochoé étrusques (au milieu en bas), et le char celtique à l'arrière-plan (photos J. Renoux, J.-L. Duthu).

Le cratère est constitué par l'assemblage d'une quarantaine de pièces de fonderie et de trois parties obtenues par martelage (la panse, le pied et le couvercle). L'analyse élémentaire d'une vingtaine de pièces [89] a permis de mettre en évidence l'emploi de deux qualités de cuivres bien distinctes (figure 6.7) pour l'élaboration des bronzes (10 % en masse d'étain en moyenne), que la lecture de Pline l'ancien (Histoire Naturelle livre XXXIV, p. 94) a permis d'identifier. Un cuivre relativement pur désigné par *regulare* (moins de 100 ppm d'impuretés hormis le fer) a été mis en œuvre dans

l'élaboration du bronze constitutif de tous les éléments mis en forme par déformation plastique, tandis qu'un cuivre de qualité moyenne (autour de 5 000 ppm), le *caldarium* a été utilisé pour les pièces de fonderie. La question se posait de savoir comment l'atelier avait réalisé en pratique ce choix clairement raisonné de cuivre : avait-il lui-même affiné le cuivre impur, ou s'était il fourni en deux qualités différentes de cuivre ?

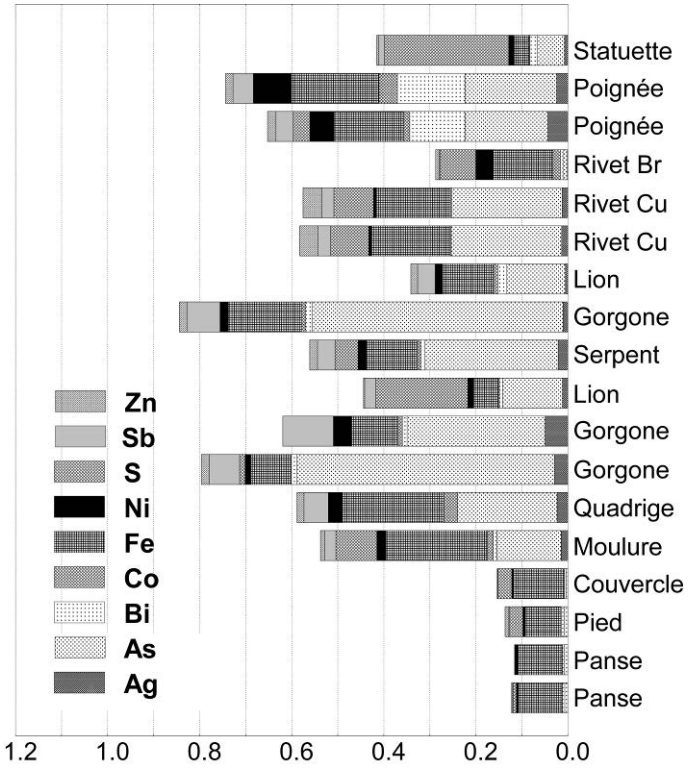


FIGURE 6.7 – Cumul des impuretés (% massique) détectées lors de l'analyse du bronze des différentes parties du Cratère de Vix.

De simples considérations thermodynamiques (figure 6.8) montrent que l'affinage par oxydation sélective à haute température (cuivre liquide) du *caldarium* ne pouvait conduire à la production de *regulare*, dans la mesure où l'oxydation du soufre aurait dû entraîner l'oxydation du fer, sans même parler de l'argent qui lui, ne peut être éliminé par cette voie. Par conséquent, nous avons pu montrer que les deux qualités de cuivre provenaient de deux sources d'approvisionnement différentes et non d'une pratique d'affinage au sein de l'atelier.

Le problème de l'origine exacte des cuivres utilisés pour la fabrication du vase de Vix n'a pas été abordé dans le cadre de cette étude. Néanmoins, nous avons la preuve de la circulation d'un cuivre très pur de type *regulare* à l'époque de la fabrication du cratère, et ce probablement sur des longues distances. En effet, plusieurs centaines de lingots de cuivre ont été retrouvés dans la « cargaison » de l'épave de Rochelongue, échouée au large du cap d'Agde et datée de l'extrême fin du VI^{e} siècle ou du début du

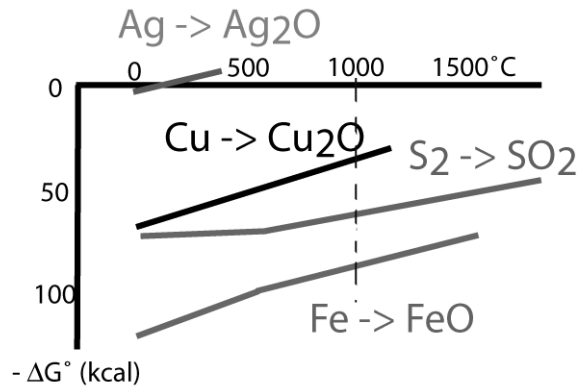


FIGURE 6.8 – Diagramme d'Ellingham simplifié comparant les domaines d'oxydation du cuivre, du soufre, du fer et de l'argent.

V^e siècle avant notre ère [90]. La majeure partie des lingots de cuivre ont été analysés par le groupe de Stuttgart [5] : près de 50 % des 412 lingots analysés renferment moins de 0,15 % d'impuretés.

De plus, si là encore les sources exactes de cuivre n'ont pas été identifiées, le seul fait de mettre en lumière des provenances différentes s'est avéré crucial pour la compréhension du fonctionnement de l'atelier. Car outre de révéler une connaissance très précoce de l'influence de la qualité des métaux sur leurs propriétés mécaniques [2], et de montrer que la pratique de l'affinage sortait du champ de compétences (ou de moyens) d'un atelier de fonderie tel que celui impliqué dans le cratère, le cas du cratère de Vix s'est avéré particulièrement exemplaire. Il montre en effet que, malgré le caractère prestigieux de la commande, l'atelier a eu le souci de minimiser les coûts en cuivre, puisque le *regulare* plus pur (et donc vraisemblablement plus cher) a été exclusivement réservé aux pièces martelées : la fonderie, qui représente pas moins de 100 kg de métal, a été réalisée au moyen d'un métal plus commun.

6.4.4 Un atelier de bronzier dans le Paris du XIV^e siècle : l'exemple de l'hôtel de Mongelas

La métallurgie des alliages à base de cuivre est encore relativement méconnue pour le Moyen Âge, si on excepte les nombreuses analyses réalisées sur du mobilier liturgique et autres objets de prestige, et les rares études menées au Royaume-Uni sur des ateliers de bronziers. La fouille préventive en 2003-2004 d'un atelier métallurgique à Paris [92,93], daté de la première moitié du XIV^e siècle a constitué une opportunité exceptionnelle pour démarrer la caractérisation d'une métallurgie tournée vers les objets du quotidien tels que les objets de parure en cuivre ou encore les objets plus gros comme la vaisselle obtenue par fonderie. Les niveaux d'atelier encore en place ont livré une quantité importante d'artefacts, des déchets de fabrication jusqu'aux objets finis, exclusivement des petits modules (figure 6.9).

2. Le flanc de bronze a dû subir une déformation très importante estimée à une réduction d'épaisseur de l'ordre de 4/5 pour que soient montées les parois du cratère [91].

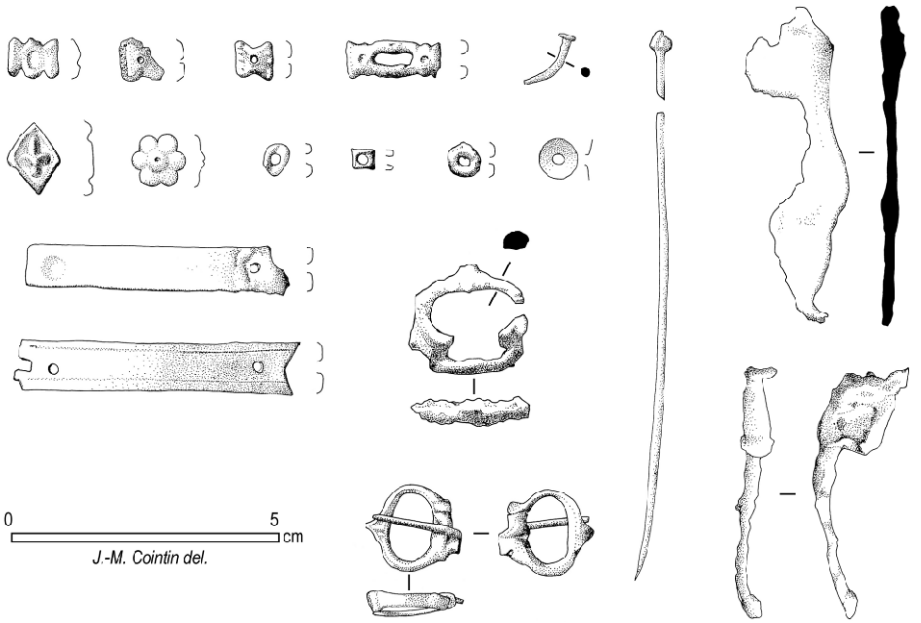


Figure 6.9 – Exemple de mobilier retrouvé sur le site de l'Hôtel de Mongelas, Paris : essentiellement de la petite parure vestimentaire, des éléments de ceinture (d'après N. Thomas, communication personnelle).

L'analyse élémentaire du mobilier métallique, à savoir 146 artefacts (dont la moitié environ d'objets finis) a été réalisée par PIXE en microfaisceau extrait, en raison des petites dimensions des artefacts qui interdisaient pour la plupart le prélèvement et donc l'usage de l'ICP-AES, plus performant pour ce type de matériaux [71]. De fait, la sensibilité des mesures était moindre que celle habituellement atteinte par ICP-AES, avec en moyenne la perte d'un facteur 10 à 100 sur les limites de détection de la plupart des éléments : on passe ainsi de la dizaine de ppm à la centaine de ppm, voire plus. Pour autant, les résultats obtenus ont permis d'avancer grandement dans la compréhension de l'atelier [94], notamment dans sa façon de gérer les approvisionnements en métal. En particulier il s'agissait de comprendre où et comment les huit classes d'alliages à base de cuivre mises en évidence (figure 6.10), qui intègrent dans leur palette le zinc en sus de l'étain et du plomb, avaient été élaborées. En somme, d'où provenaient ces alliages : pénétraient-ils dans l'atelier prêts à l'emploi, ou étaient ils élaborés sur place et, si oui, de quelle façon les mélanges étaient-ils effectués ?

Divers traitements de données réalisés sur les teneurs en éléments d'addition (Sn, Zn, Pb) et certaines impuretés (Fe, S, Sb) ont conduit au schéma présenté sur la (figure 6.11), qui place le laiton, ici un alliage de zinc à environ 25 % en masse de zinc au cœur du système d'approvisionnement. Ce laiton, acheté à l'extérieur de l'atelier et qui constitue à coup sûr le métal de plus grande valeur est plus ou moins dilué par ajout d'un « bronze » issu du recyclage. Du plomb est ajouté selon les besoins. Plusieurs questions restent en suspens concernant les provenances. Celle du laiton tout d'abord : est-il produit à Paris dans un autre atelier ou fait-il l'objet d'un

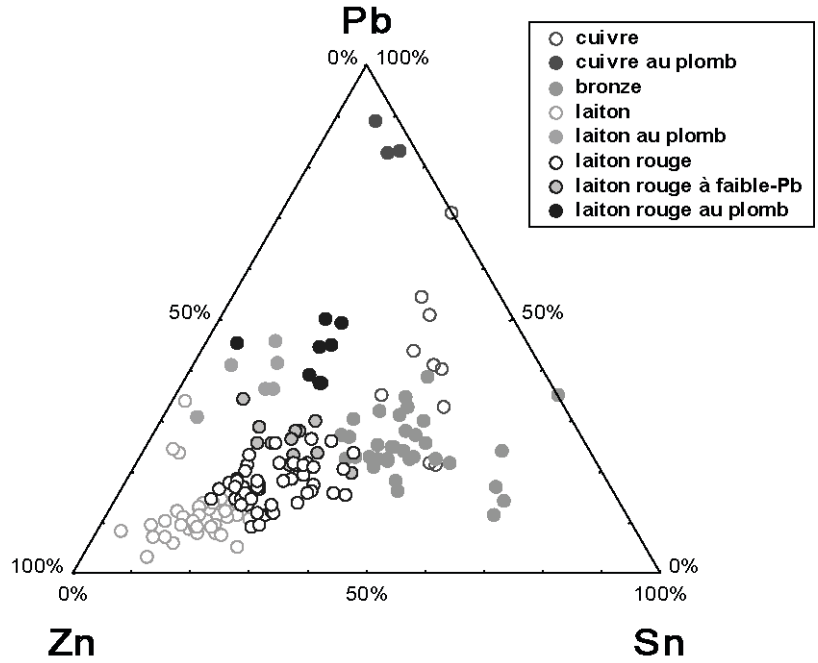


FIGURE 6.10 – Diagramme ternaire Zn Sn Pb montrant les huit classes d'alliage mises en évidence sur l'atelier de bronzier de l'Hôtel de Mongelas à Paris, au début du XIV^{e} siècle (% massique, analyses par PIXE, graphe d'après [94]).

commerce à longue distance, importé par exemple des grandes régions productrices, et notamment des grands centres de production de la vallée mosane ? Plusieurs pistes sont à l'étude pour tenter de traquer l'origine du zinc, en mettant en particulier à contribution la simulation expérimentale [95]. L'origine du bronze de recyclage est tout aussi importante. Ce bronze représente en effet la seule source d'étain dans le système, et la question se pose de savoir quels objets pouvaient générer par le recyclage ces quantités importantes d'étain. Si la moyenne fonderie et notamment la vaisselle et les chaudrons constituent les candidats tous désignés, on ne retrouve pas en revanche dans le métal les marqueurs chimiques correspondants, nous attendrions en particulier de fortes impuretés de plomb et d'antimoine.

6.4.5 Conclusion

Plus que pour la plupart des matériaux non métalliques, la composition chimique élémentaire du cuivre est sujette à changement tout au long de son utilisation : on l'extrait à chaud de son minerai, on le mélange à d'autres métaux, on le recycle à l'envi. Plusieurs travaux menés essentiellement durant les années 1970 ont bien montré que retrouver le minerai d'origine ou trace des circuits d'échange que le cuivre a arpentés peut s'avérer particulièrement complexe. D'où la nécessité, aujourd'hui bien comprise de croiser tant que possible les approches, et de prêter un œil critique aux résultats issus des différents champs disciplinaires.

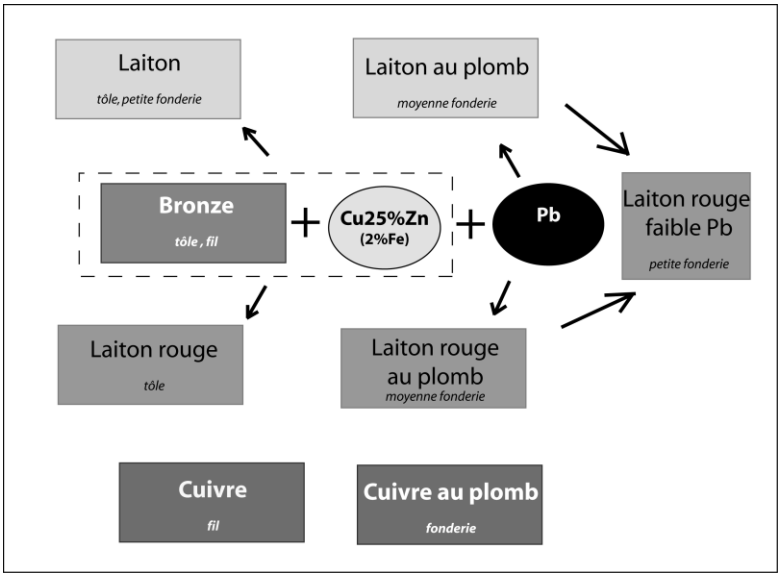


FIGURE 6.11 – Schéma montrant les modes d'approvisionnement et d'élaboration d'alliages au sein de l'atelier de l'Hôtel de Mongelas : deux types de cuivres, un laiton, et du plomb sont achetés. Noter que la part du recyclage dans ce schéma d'approvisionnement et d'élaboration n'est pas indiquée (graphe d'après [94]).

Mais c'est surtout en amont de l'étude que l'œil critique doit se poser, pour bien définir la question à traiter. Car la recherche de la provenance du cuivre constitutif des objets du patrimoine peut –et se doit de– revêtir de multiples aspects. Il existe certes des contextes idéaux qui permettent de localiser précisément la mine d'où a été extrait le minerai puis le métal. Mais souvent des quêtes de provenance moins absolues suffisent pour répondre aux interrogations des archéologues et historiens. Ainsi, la seule comparaison des cuivres de différents objets ou ensemble d'objets peut constituer un apport informatif important dans les études des modes d'approvisionnement voire d'organisation au sein d'un atelier et/ou d'une entité culturelle donnés. Car souvent la question est plus de déterminer d'où provient l'objet que le cuivre qui le constitue.

6.5 Bibliographie

[1] M.H. Klaproth, Beiträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper, vol. 6, 76–89, 1815.

[2] A.M. Pollard, From bells to cannon – the beginnings of Archaeological chemistry in the eighteenth Century. Oxford Journal of Archaeology. 32(3), 335-341, 2013.

[3] E.F. von Bibra, Die Bronzen und Kupferlegierungen der alten und ältesten Völker, mit Rücksichtnahme auf jene der Neuzeit, Verlag von Ferdinand Enke, Erlangen, 211 pages, 1869.

[4] H. Otto, W. Witter, Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 224 pages, 1952.

[5] S. Junghans, E. Sangmeister, M. Schröder, Studien zu den Anfängen der Metallurgie, Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas, in vol. I, II-1, II-2, II-3, II-4, Gebr. Mann Verlag, Berlin. 1960, 1968 et 1974.

[6] E.N. Chernykh, Ancient metallurgy in the USSR, the early metal age, Cambridge University press, Cambridge, 335 pages, 1992.

[7] H.H. Coghlan, H. Case, Early metallurgy of copper in Ireland and Britain. Proceedings of the Prehistoric Society. 23, 91-123, 1958.

[8] P.R. Giot, J.R. Bourhis, J. Briard, Analyses spectrographiques d'objets préhistoriques et antiques, première et deuxième séries, travaux du laboratoire d'anthropologie préhistorique de Rennes, Rennes, 1966 et 1970.

[9] J.R. Bourhis, P.R. Giot, J. Briard, Analyses spectrographiques d'objets préhistoriques et antiques, 3ème et 4ème séries, Travaux du laboratoire Anthropologie-Préhistoire-Protohistoire-Quaternaire Armoricains, Université de Rennes, Rennes, 1975 et 1979.

[10] J. Briard, J.R. Bourhis (eds), PaléométaIlurgie de la France Atlantique (1) et (2), travaux du laboratoire « Anthropologie-Préhistoire-Protohistoire-Quaternaire armoricains », Université de Rennes, Rennes, 1984, 1985.

[11] E. Pernicka, « Whither metal analysis in archaeology » dans L'atelier du bronzier en Europe du XX^{e} au VIII^{e} siècle avant notre ère. Actes du colloque international Bronze 96 de Neuchâtel et Dijon, eds. C. Mordant, M. Pernot, V. Rychner, vol. 1, p. 259-267, 1998.

[12] T. Berthoud, S. Bonnefous, M. Dechoux, J. Françaix, « Data analysis : towards a model of chemical modification of copper from ores to metal » dans Scientific studies in early mining and extractive metallurgy, eds. P.T. Craddock, British Occasional Paper n° 20, p. 87-102. 1980.

[13] P. Northover, The exploration of long-distance movement of bronze in Bronze and Early Iron Age Europe. Bulletin of the Institute of Archaeology London. 19, 45-72, 1982.

[14] V. Rychner, N. Kläntschi, Arsenic, Nickel, Antimoine : une approche de la métallurgie du Bronze Moyen et Final en Suisse par l'analyse spectrométrique. Cahiers d'Archéologie Romande. 63, 2 volumes, 1995.

[15] D. Bourgarit, B. Mille, Les premiers objets métalliques ont-ils été fabriqués par des métallurgistes ? Actualité Chimique. 312-313, 54-60, 2007.

[16] D. Bourgarit, « Chacolithic copper smelting » dans Metals and mines, eds. S. La Niece, D. Hook, P.T. Craddock, Archetype Publications Ltd, London. p. 3-14, 2007.

[17] B. Mille, D. Bourgarit, « Du minerai de cuivre sulfuré exploité dès le Chalcolithique : les exemples de Cabrières (Hérault) et Al Claus (Tarn et Garonne) » dans Paléométallurgie des cuivres. Actes du colloque de Bourg-en-Bresse et Beaune, eds. M.C. Frère-Sautot, éditions Monique Mergoil, Montagnac. p. 27-36, 1998.

[18] E. Pernicka, « Archaeometallurgy : examples of the application of scientific methods to the provenance of archaeological metal objects » dans Physics methods in archaeometry, eds. M. Martini, M. Milazzo, M. Piacentini, IOS Press, p. 309-329, 2004.

[19] T. Rehren, E. Pernicka, Coins, artefacts and isotopes, archaeometallurgy and archaeometry. Archaeometry. 50(2), 232–248, 2008.

[20] F. Begemann, S. Schmitt-Strecker, E. Pernicka, « Isotopic composition of lead in early metal artefacts, results, possibilities and limitations » dans Proceedings of the International Symposium Old World Archaeometallurgy, Heidelberg 1987, eds. A. Hauptmannn, E. Pernicka, G.A. Wagner, p. 269-278, 1989.

[21] C. Véber, B. Mille, D. Bourgarit, « Analyse élémentaire des dépôts lorrains : essai de caractérisation d'une production métallique de la fin de l'Âge du Bronze » dans The problem of Early tin, eds. A. Giumlia-Mair, F. Lo Schiavo, Archaeopress, Oxford. p. 67-76, 2003.

[22] A. Bouquillon, S. Descamps, A. Hermary, B. Mille, Une nouvelle étude de l'Apollon Chatsworth. Revue Archéologique. 42(2), 227-261, 2006.

[23] D. Bourgarit, B. Mille, T. Borel, P. Baptiste, T. Zéphir, « A Millennium of Khmer Bronze Metallurgy : A Technical Study of Seventy-five Bronze Artefacts from the Musee Guimet and the Phnom Penh National Museum » dans Scientific Research in the field of Asian art, Washington, eds. P. Jett, Archetype Publications Ltd, London. p. 103-126, 2003.

[24] B. Vincent, D. Bourgarit, P. Jett, « Khmer Bronze Metallurgy during the Angkorian Period (12th-13th Century) : Technical Investigation of a New Selected Corpus of Bronze Artifacts from the Phnom Penh National Museum » dans Studies of Ancient Asian Metallurgy using Scientific Methods, eds. P. Jett, B. McCarthy, J.G. Douglas, Archetype Publications Ltd, p. 124-153, 2012.

[25] A. Azema, B. Mille, F. Pilon, J.-C. Birolleau, L. Guyard, Étude archéométallurgique du dépôt de grands bronzes du sanctuaire gallo-romain du Vieil-Evreux (Eure). Archéosciences. 36, 153-172, 2012.

[26] M. Leblanc, Gîtes et gisements de cuivre de la France méridionale : typologie et caractéristiques géochimiques. Archéologie en Languedoc. 21, 21-25, 1997.

[27] R. Maddin, T. Stech Wheeler, J.D. Muhly, Distinguishing artifacts made of native copper. Journal of Archaeological Science. 7, 211-255, 1980.

[28] J.L. Mauk, R.G.V. Hancock, Trace element geochemistry of native copper from the white pine mine, Michigan (USA) : implications for sourcing artefacts. Archaeometry. 40(1), 97-107, 1998.

[29] H.K. Coopera, J.M. Dukeb, A. Simonettic, G. Chen, Trace element and Pb isotope provenance analyses of native copper in northwestern North America : results of a recent pilot study using INAA, ICP-MS, and LA-MC-ICP-MS. Journal of Archaeological Science. 35(6), 1732-1747, 2008.

[30] E. Pernicka, F. Begemann, S. Schmitt-Strecker, H. Todorova, I. Kuleff, Prehistoric copper in Bulgaria, its composition and provenance. Eurasia Antiqua. 3, 41-180, 1997.

[31] M.L. Wayman, M.J.M. Duke, « The effects of melting on native copper » dans The Beginnings of metallurgy, eds. A. Hauptmann, E. Pernicka, T. Rehren, Ü. Yalçin, Der Anschnitt, 9, Bochum, p. 55-66, 1999.

[32] J.F. Merkel, « Experimental reconstruction of Bronze Age copper smelting based on archaeological evidence from Timna » dans The ancient metallurgy of copper, eds. B. Rothenberg, London. p. 78-122, 1990.

[33] R.F. Tylecote, H.A. Ghaznavi, P.J. Boydell, Partitioning of trace elements between the ores, fluxes, slags and metal during the smelting of copper. Journal of Archaeological Sciences. 4, 305-333, 1977.

[34] P. Ambert, V. Figueroa-Larre, J.L. Guendon, V. Klemm, M. Laroche, S. Rovira, C. Strahm, « The Copper Mines of Cabrières (Hérault) in Southern France and the Chalcolithic Metallurgy » dans Metals and Society, studies in honour of Barbara S. Ottaway, eds. T.L. Kienlin, B.W. Roberts, Habelt, Bonn. p. 285-295, 2009.

[35] D. Bourgarit, B. Mille, M. Prange, P. Ambert, A. Hauptmann. « Chalcolithic fahlore smelting at Cabrières : reconstruction of smelting processes by archaeometallurgical finds » dans proceedings International conference : archaeometallurgy in Europe 2003, Associazione italiana di metallurgia, Milan. p. 431-440, 2003.

[36] G. Rapp Jr, Determining the origins of sulfide smelting, proceedings Old World Archaeometallurgy, Heidelberg 1987, eds. A. Hauptmannn, E. Pernicka, G.A. Wagner, 269-278, 107-110, 1989.

[37] R. Fantoni, L. Caneve, F. Colao, L. Fornarini, V. Lazic, V. Spizzichino, « Determination of composition of quaternary bronzes alloys (Cu, Sn, Zn, Pb) by means of laser induced breakdown spectroscopy » dans proceedings International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor Metallic Collections, Cairo, eds. V. Argyropoulos, A. Hein, M. Abdel Harith, Published by the Department of Conservation of Antiquities and Works of Art, T.E.I. of Athens. p. 78-84, 2007.

[38] A. Heginbotham, A. Bezur, M. Bouchard, J.M. Davis, K. Eremin, J.H. Frantz, L. Glinsman, L.-A. Hayek, D. Hook, V. Kantarelou, A.G. Karydas, L. Lee, J. Mass, C. Matsen, B. McCarthy, M. McGath, A. Shugar, J. Sirois, D. Smith, R. J. Speakman, « An evaluation of inter-laboratory reproducibility for quantitative XRF of historic copper alloys » dans proceedings ICOM-CC Metal Working Group, Interim Meeting : Metal 2010 Charleston (SC) USA, eds. P. Mardikian, C. Chemello, C. Watters, P. Hull, Clemson University. p. 178-188, 2010.

[39] R. Müller, E. Pernicka, « Chemical Analyses in Archaeometallurgy : a view on the Iberian Peninsula » dans Metals and Society, studies in honour of Barbara S. Ottaway, eds. T.L. Kienlin, B.W. Roberts, Habelt, Bonn. p. 296-306, 2009.

[40] M. Feinberg, G. Granier, J.-M. Mermet, Interpretation of interlaboratory trials based on accuracy profiles. Journal of AOAC International. 93(2), 725-733, 2010.

[41] G. Artioli, Scientific methods and cultural heritage. An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science, Oxford University Press, Oxford, New York, 536 pages, 2010.

[42] F. Begemann, K. Kallas, S. Schmitt-Strecker, E. Pernicka, « Tracing ancient tin via isotope analyses » dans The Beginnings of metallurgy, eds. A. Hauptmann, E. Pernicka, T. Rehren, Ü. Yalçin, Der Anschnitt, 9, Bochum, p. 277-284, 1999.

[43] R. Clayton, C. Gillis, E. Pernicka, N.H. Gale, « Further data on the possible use of tin isotopes in provenance and archeometallurgical studies » dans proceedings 33rd International Symposium on Archaeometry, Vrije Universiteit, Amsterdam, 2002.

[44] N. Gale, A.P. Woodhead, S. Stos-Gale, A. Walder, I. Bowen, Natural variations detected in the isotopic composition of copper : possible applications to archaeology and geochemistry. International Journal of Mass Spectrometry. 184, 1-9, 1999.

[45] M. Marelli, B. Giussani, I. Angelini, G. Artioli, S. Recchia, Improving the quality of $^{63}Cu/^{65}Cu$ ratio determination by ICP-QMS through a careful evaluation of instrumental performances. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 25(6), 893-898, 2010.

[46] S.A. Junk, E. Pernicka, An assessment of Osmium-isotope ratios as a new tool to determine the provenance determination of gold with platinum-group metal inclusions. Archaeometry. 45(2), 313-331, 2003.

[47] P.B. Larson, K. Maher, F.C. Ramos, Z. Chang, M. Gaspar, L.D. Meinert, Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. Chemical Geology. 201(3-4), 337-350, 2003.

[48] X.K. Zhu, R.K. O'Nions, Y. Guo, N.S. Belshaw, D. Rickard, Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry : implications for use as geochemical tracers. Chemical Geology, 163(1–4), 139-149, 2000.

[49] F. Colpani, M. Marelli, B. Giussani, S. Recchia, I. Angelini, B. Baumgarten, G. Artioli, « Copper isotopic ratio and trace elements spectrometric measurements (ICP-QMS) within Alps and Apennine Cu-ores : discovering regional geochemical tracers for archaeometrical purposes by advanced chemmometric techniques » dans Atti del IV Congresso Nazionale AIAr, Pisa 2006, eds. C. D'Amico, Pàtron Editore, Bologna. p. 547–559, 2007.

[50] S. Klein, Y. Lahaye, G.P. Brey, H.M. von Kaenel, The early Roman imperial AES coinage II : tracing the copper sources by analysis of lead and copper isotopes - copper coins of Augustus and Tiberius. Archaeometry. 46, 469-480, 2004.

[51] P.T. Craddock, Early metal mining and production. Edinburgh University press Edinburgh, 363 pages, 1995.

[52] E. Westermann, « Copper production, trade and use in Europe from the end of the fifteenth century to the end of the eighteenth century » dans Copper as canvas, Oxford University Press, Oxford. p. 117-130, 1999.

[53] T. Stöllner, G. Körlin, G. Steffens, J. Cierny, Man and Mining, Der Anschnitt, 16, Deutsches Bergbau Museum, Bochum, 547 pages, 2003.

[54] G. Goldenberg, « L'exploitation du cuivre dans les Alpes Autrichiennes à l'Âge du Bronze » dans L'atelier du bronzier en Europe du XX^{e} au VIII^{e} siècle avant notre ère, eds. C. Mordant, M. Pernot, V. Rychner, CTHS, Paris, tome 2, p. 9-24, 1998.

[55] G. Goldenberg, B. Rieser, « Die Fahlerzlagerstätten von Schwaz/Brixlegg in Nordtirol - ein weiteres Zentrum urgeschichtlicher Kupferproduktion in den österreichischen Alpen » dans Alpenkupfer - Rame delle Alpi, eds. G. Weisgerber, G. Goldenberg, Deutsches Bergbau Museum, Bochum. p. 37-52, 2004.

[56] S. Timberlake, « Early Mining research in Britain : the developments of the last ten years » dans Mining and metal production through the ages, eds. P. Craddock, J. Lang, British Museum Press, London. p. 21-41, 2003.

[57] L. Klappauf, C. Bartels, F.A. Linke, B. Asmus, « Das Montanwesen am Rammelsberg und im Westharz. Historische und archäologische Quellen zum 12. und 13. Jahrhundert » dans Bild und Bestie. Hildesheimer Bronzen der Stauferzeit, eds. M. Brandt, Dom-Museum Hildesheim, Hildesheim. p. 65-76, 2008.

[58] H. Forshell, The inception of copper mining in Falun : relation between element composition in copper artifacts, mining and manufacturing technology and historic development with particular emphasis on copper from the Falu mine, Theses and papers in archaeology, Institute of Archaeology, Stockholm University, 189 pages, 1992.

[59] P. Budd, R. Haggerty, A.M. Pollard, B. Scaife, R.G. Thomas, Rethinking the quest for provenance. Antiquity. 70, 168-174, 1996.

[60] R.A Ixer, « The role of Ore Geology and Ores in the Archeological Provenancing of Metals » dans Metals in Antiquity, eds. S. Young, A.M. Pollard, P. Budd, R.A. Ixer, BAR international series 792, Archaeopress, Oxford. p. 43-52, 1999.

[61] J.F. Merkel, Ore beneficiation during the late Bronze/Early Iron Age at Timna, Israel. MASCA Journal. 3(5), 164-169, 1985.

[62] A.M. Pollard, R.G. Thomas, D.P. Ware, P.A. Williams, « Experimental smelting of secondary copper minerals : implications for Early Bronze Age metallurgy in Britain » dans Archaeometry' 90, eds. E. Pernicka, G.A. Wagner, Birkhaüser Verlag. p. 127- 136, 1991.

[63] P.T. Craddock, N.D. Meeks, Iron in ancient copper. Archaeometry. 29(2), 187-204, 1987.

[64] R.C.P. Doonan, Sweat, fire and brimstone : pre-treatment of copper ore and the effects on smelting techniques. Journal of the Historical Metallurgy Society. 28(2), 84-97, 1994.

[65] A. Yazawa, Distribution of various elements between copper, matte and slag. Erzmetall. 33(7/8), 377-382, 1980.

[66] H. Mc Kerrell, R.F. Tylecote, The working of copper-arsenic alloys in the Early Bronze Age and the effect on determining a provenance. Proceedings of the Prehistoric Society. 38, 209-218, 1972.

[67] E.A. Slater, J.A. Charles, Archaeological classification by metal analysis. Antiquity. 44, 207-213, 1970.

[68] D. Bourgarit, N. Thomas, Ancient brasses : misconceptions and new insights, proc. 3rd Archaeometallurgy in Europe, 2011, Bochum, soumis.

[69] S.P. Needham, « Modelling the flow of metal in the Bronze Age » dans L'atelier du bronzier en Europe du XXe au VIIIe siècle avant notre ère, eds. C. Mordant, M. Pernot, V. Rychner, CTHS, Paris, tome 3, p. 285-307, 1998.

[70] T. Berthoud, Étude par l'analyse de traces et la modélisation de la filiation entre minerai de cuivre et objets archéologiques du Moyen-Orient, Thèse d'état, Université Paris 6, 1979.

[71] D. Bourgarit, B. Mille, The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by Inductively-Coupled-Plasma Atomic-Emission-Spectrometry (ICP-AES) : an optimized methodology reveals some secrets of the Vix Crater. Measurement Science and Technology. 14, 1538-1555, 2003.

[72] B. Mille, L'analyse des métaux archéologiques, pourquoi ? Le cas des alliages protohistoriques à base de cuivre, texte inédit produit dans le cadre du séminaire de L. Olivier en 1999.

[73] G. Artioli, B. Baumgarten, M. Marelli, B. Giussani, S. Recchia, P. Nimis, I. Giunti, I. Angelini, P. Omenetto, Chemical and isotopic tracers in Alpine copper deposits : geochemical links between mines and metal. Geo.Alp, 5, 139-148, 2008.

[74] T. Seeliger, E. Pernicka, G.A. Wagner, F. Begemann, S. Schmitt-Strecker, C. Eibner, Ö. Öztunali, I. Baranyi, Archäometallurgische Untersuchungen in Nord- und Ostanatolien. Jb. Röm. German. Zentralmuseum Mainz, 32, 597-659, 1985.

[75] G. Artioli, I. Giunti, I. Angelini, G. Arca, B. Giussani, M. Marelli, M. Recchia, P. Nimis, P. Omenetto, I. Villa, Legami geochimici fra miniere, scorie e metallo : verso un modello per determinare la provenienza e la diffusione del rame preistorico. Frammenti. 2, 81-89, 2010.

[76] N. Gale, S. Stos-Gale, « Archaeometallurgical research in the Aegean » dans Die Anfänge der Metallurgie in der Alten Welt / The beginnings of Metallurgy in the Old World, eds. P.K. Bartheleim, p. 277-302, 2002.

[77] B. Mille, D. Robcis, « Le cas des grands bronzes antiques : étudier pour restaurer ou restaurer pour étudier ? » dans La restauration des peintures et des sculptures, eds. P.-Y. Kairis, B. Sarrazin, F. Trémolières, Armand Colin, Paris. p. 101-115, 2012.

[78] B. Mille, « The Casting Techniques of Antique South Arabian Large Bronze Statues » dans Scientific Research on Ancient Asian Metallurgy, eds. P. Jett, B. McCarthy, J.G. Douglas, Archetype Publications Ltd, p. 225-247, 2012.

[79] K. Michelaki, R.G.V. Hancock, Chemistry versus data dispersion : is there a better way to assess and interpret archaeometric data ? Archaeometry. 53, 1259-1279, 2011.

[80] A. Augereau, P. Brunet, L. Costa, R. Cottiaux, T. Hamon, E. Ihuel, F. Langry-François, P. Magne, A. Maingaud, N. Mallet, R. Martineau, B. Mille, L.-A. Millet-Richard, A. Polloni, C. Renard, G. Richard, L. Salanova, A. Samzun, I. Sidéra, M. Sohn. Le Néolithique récent dans le Centre Nord de la France (3400/3300-2800/2700 av. J.-C.) : l'avenir du Seine-Oise-Marne en question, proc. Congrès du Centenaire : un siècle de construction du discours scientifique en Préhistoire, Avignon. p. 165-184, 2007.

[81] B. Mille, L. Bouquet, Le métal au troisième millénaire dans le Centre Nord de la France. Praehistoricae et Anthropologica. 115, 197-215, 2004.

[82] B. Mille, L. Carozza, « Moving into the Metal Ages : The Social Importance of Metal at the End of the Neolithic period in France » dans Metals and Society, studies in honour of Barbara S. Ottaway, eds. T.L. Kienlin, B.W. Roberts, Habelt, Bonn. p. 143-171, 2009.

[83] P. Allard, M.-F. André, P. Chambon, F. Lafage, I. Praud, « La sépulture collective de Vignely, La Porte aux Bergers (Seine-et-Marne) » dans Le Néolithique du Centre-Ouest de la France, eds. X. Gutherz, R. Joussaume, p. 395-401, 1998.

[84] L. Bouquet, V. Figueroa-Larre, M. Laroche, J.L. Guendon, P. Ambert, Les neuf bouches (district minier de Cabrières Péret), la plus ancienne exploitation minière de cuivre de France. Bulletin de la Société Préhistorique Française. 3(1), 143-159, 2006.

[85] B. Mille, « Se parer de métal : étude du mobilier métallique de la grotte sépulcrale d'Artenac à Saint-Mary (Charente) » dans La grotte sépulcrale d'Artenac à Saint-Mary (Charente), révision du gisement éponyme, eds. G. Bailloud, C. Burnez, H. Duday, C. Louboutin, Société Préhistorique Française, collection Travaux, 8, p. 56-70, 2008.

[86] B. Ottaway, Earliest copper ornaments in Northern Europe. Proceeding of the Prehistoric Society. 39, 294-353, 1973.

[87] C. Véber, Métallurgie des dépôts de bronzes à la fin de l'Âge du Bronze final (IX^{e}-VIII^{e} av. J.-C.) dans le domaine Sarre-Lorraine, essai de caractérisation d'une production bronzière au travers des études techniques : formage et analyses élémentaires, British Archaeological Reports, International Series, vol. 2024, Oxford, 340 pages, 2009.

[88] C.Rolley (eds), La tombe princière de Vix, Picard, Dijon, 2 volumes, 383 et 135 pages, 2003.

[89] B. Mille, D. Bourgarit, « Composition élémentaire des bronzes de la tombe de Vix » dans La tombe de Vix, eds. C. Rolley, Picard, Dijon. p. 253-265, 2003.

[90] A. Bouscaras, C. Hugues, La cargaison des bronzes de Rochelongue (Agde, Hérault) dans Hommages à F. Benoît, Revue d'Études Ligures 33, p. 173-184, 1972.

[91] M. Pernot, « Étude technique de quelques objets en bronze » dans La tombe de Vix, eds. C. Rolley, Picard, Dijon. p. 265-277, 2003.

[92] N. Thomas, D. Bourgarit, M. Pernot, Un atelier parisien de « bronziers » au XIV^{e} s. : fabrication de masse d'objets du quotidien. Techné hors-série. 36-42, 2008.

[93] N. Thomas, Les ateliers urbains de travail du cuivre et de ses alliages au bas Moyen Âge : Archéologie et histoire d'un site parisien du XIV^{e} siècle dans la Villeneuve du Temple (1325-1350), thèse de doctorat de l'université de Paris 1, 2009.

[94] D. Bourgarit, N. Thomas, Late medieval copper alloying practices : a view from a Parisian workshop of the 14th century AD. Journal of Archaeological Science. 39(10), 3052-3070, 2012.

[95] D. Bourgarit, N. Thomas, The ancient brass cementation processes : from laboratory to field experiments. Historical Metallurgy. 20(1), 8-16, 2011.