Chapitre 13

Application de la spectrométrie de masse à plasma avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS) à l'étude des recettes de fabrication et de la circulation des verres anciens

Bernard Gratuze
Institut de Recherches sur les Archéomatériaux, Centre Ernest-Babelon, UMR 5060, CNRS - Université d'Orléans, 3 D, rue de la Férollerie, F-45071 Orléans cedex, gratuze@cnrs-orleans.fr

13.1 Introduction

13.1.1 Généralités sur le verre et les verres archéologiques

Aujourd'hui, le terme « verre » se réfère plus à un état de la matière, intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallin (on pourrait identifier le verre à un liquide figé), qu'à un matériau spécifique. On parle d'ailleurs aussi bien de verre métallique que de verre d'oxydes. Cependant, dans un passé récent, le mot « verre » servait essentiellement à désigner le matériau obtenu par fusion de la silice avec un mélange de composés alcalins et de chaux. Le rôle des composés alcalins (soude ou potasse) est principalement d'abaisser le point de fusion de la silice, tandis que la chaux diminue la solubilité du produit. Le verre calco-sodique ainsi produit correspond à un eutectique du mélange ternaire : silice - soude - chaux. La composition de cet eutectique (22 % Na_2O, 5 % CaO, 73 % SiO_2) est très proche de celle des verres syro-palestiniens produits durant toute l'Antiquité.

Il ne faut pas non plus oublier que le verre, sous sa forme naturelle - une roche volcanique appelée obsidienne - est exploité par l'homme dès le Paléolithique, pour son industrie lithique (voir chapitre 2). L'obsidienne est un verre volcanique naturel de composition rhyolitique. Elle se présente le plus souvent sous forme de masses vitreuses noires, mais peut également présenter d'autres teintes : fumée plus ou moins foncée, verte, marron, grise ou rouge et être transparente, translucide ou opaque. Son éclat est généralement gras et sa cassure conchoïdale. L'aspect de ce matériau

s'apparente à celui d'une masse de verre. Parfois, l'obsidienne renferme des bulles de gaz, ou de petits cristaux (microlithes).

Le verre artificiel est l'un des premiers matériaux synthétiques élaborés par l'homme. En effet, c'est vers le quatrième ou le cinquième millénaire avant notre ère qu'apparaissent les premiers objets en roches glaçurées (quartz et stéatite). Puis, presque vers la même époque, viendront les premiers objets fabriqués dans un matériau entièrement synthétique : la faïence, obtenue en chauffant un mélange de poudre de quartz avec une solution alcaline. Si les premiers verres ont probablement été fabriqués vers le milieu du troisième millénaire avant notre ère, il faudra, cependant, attendre la moitié du deuxième millénaire pour que débute une production intensive de verre. Celle-ci, limitée à ses débuts à la fabrication d'objets de prestige, s'amplifiera rapidement, et les objets de parure en verre seront rapidement exportés des centres de production moyen-orientaux vers les confins de l'Europe occidentale. Au premier siècle avant notre ère, grâce à l'invention du soufflage, on assiste à la mutation de l'artisanat verrier en industrie verrière. Les productions se diversifient, le verre devient un matériau commun et, déjà, son commerce se mondialise.

Le verre, ainsi que les glaçures de céramiques (enduits vitrifiés qui imperméabilisent et décorent la surface d'une céramique, et dont la composition, dans le cas des glaçures archéologiques, s'apparente parfois à celle d'un verre) sont des matériaux complexes. Ils se composent principalement d'un composé vitrifiant, qui est en général la silice. Celle-ci peut avoir plusieurs origines : sables siliceux plus ou moins purs, galets de roches siliceuses ou cristaux de quartz broyés. Certains éléments, à des teneurs plus ou moins importantes, peuvent être amenés par ce constituant : ce sont principalement le fer, l'aluminium et le potassium - par la présence d'argiles ou d'aluminosilicates - mais aussi le calcium et le magnésium, si l'on est en présence de sables partiellement calcaires ou dolomitiques. Conjointement à ces éléments, un cortège plus ou moins important d'éléments traces est aussi apporté. Ces éléments traces dépendent de l'origine géologique, voire géographique, du vitrifiant utilisé et de ses constituants mineurs.

Le point de fusion de la silice est élevé (1713°C). Si, de nos jours, l'obtention de telles températures ne pose pas de problème majeur, il n'en a pas toujours été de même. Un agent permettant d'abaisser le point de fusion de la silice, le fondant, doit donc être ajouté au vitrifiant. Ce fondant est en général un oxyde basique : soude, potasse, chaux, oxydes de plomb ou, plus récemment, de bore. L'adjonction de soude ou de potasse seule produit un silicate soluble dans l'eau. Pour limiter cette solubilité, l'ajout d'un troisième agent, le stabilisant, est nécessaire. Cet agent stabilisant est en général le calcium ou l'aluminium. On suppose que dans l'Antiquité, connue pour ses verres sodiques, le stabilisant était involontairement apporté par le sable utilisé. Comme le vitrifiant, les fondants et les stabilisants apportent une kyrielle d'éléments mineurs et traces, caractéristiques de leur origine. Par exemple, nos résultats d'analyse (non publiés à ce jour) montrent que les verres potassiques fabriqués à base de cendres de végétaux forestiers présentent des teneurs plus élevées en phosphore, manganèse, zinc et rubidium que les autres verres.

Le verrier peut aussi incorporer à son mélange de base (vitrifiant/fondant/stabilisant) divers sels ou oxydes métalliques, afin de colorer ou d'opacifier le verre.

Contrairement aux agents colorants, les agents opacifiants sont des sels ou oxydes insolubles dans le verre. Ils vont donc former une phase solide différente de celle du verre ; leur présence, sous forme de grains de taille variable au sein de la matrice vitreuse, rend alors le matériau opaque en diffusant la lumière. Les principaux opacifiants sont les antimoniates de calcium (blanc) et de plomb (jaune), le stannate de plomb (jaune), les oxydes d'antimoine, d'arsenic et d'étain (blanc), le phosphate de calcium (blanc) ainsi que certains oxydes métalliques (Cu_2O et Fe_20_3) ou métaux (Cu) qui peuvent précipiter sous certaines conditions (atmosphère de cuisson, teneurs...). La nature des opacifiants varie selon les périodes.

Il ne faut pas non plus négliger une autre source importante de matière première : le groisil. L'emploi de ce verre de récupération, contemporain ou non de celui fabriqué, est à prendre en compte pour l'interprétation des données issues de l'analyse chimique des objets étudiés : par exemple, à l'époque médiévale, on a utilisé des tesselles de mosaïques romaines pour faire des verres colorés ou opaques.

13.1.2 Les informations recherchées par les analyses

Face à un matériau aussi complexe que le verre, de nombreuses questions se posent afin d'appréhender l'ensemble des paramètres intervenant dans sa fabrication : nature des matières premières, origine et mise en oeuvre de celles-ci, technologie des fours, température et atmosphère de cuisson... Après la production, la commercialisation et la diffusion du verre brut ou des produits finis font aussi partie des problèmes posés. Pour y répondre, une collaboration entre l'archéologue et le chimiste ou le physicien est nécessaire.

Cette curiosité vis-à-vis de la nature de ce matériau s'est manifestée très tôt : les premières analyses de verre anciens effectuées par le chimiste allemand Klaproth datent de 1797 [1]. Il faudra cependant attendre le début du XX^{e} siècle pour voir se développer des études plus systématiques sur ce matériau [2-6]. Il ne faut pas non plus oublier, comme sources de données, les traités de chimie du début du XIX^{e} siècle qui apportent de précieuses informations sur la nature des verres de cette période [7-9].

Les techniques d'analyse élémentaire, qui permettent d'accéder à la composition du matériau, sont, de loin, les plus employées pour ce genre de recherche. Selon les caractéristiques et les performances des méthodes d'analyse mises en œuvre, l'étude de laboratoire permet d'accéder à la composition en éléments majeurs (ce sont les constituants principaux du verre, leurs teneurs sont de l'ordre du pour cent ou de la dizaine de pourcent) ou en éléments mineurs et traces (on peut dire pour simplifier que ce sont les impuretés présentes dans le matériau, leurs teneurs sont généralement comprises entre 0,0001 et 0,1 pour cent).

Parmi l'ensemble de ces éléments, certains ont été introduits délibérément par le verrier (silice, fondants, colorants, décolorants et opacifiants) tandis que d'autres l'ont été involontairement en tant qu'impuretés des différents ingrédients utilisés. Les informations recueillies permettent d'identifier la nature des matières premières utilisées par

le verrier et éventuellement les traitements (purification, concentration, grillage ...) qu'elles ont subis. Les éléments majeurs qui définissent la famille chimique à laquelle appartient le verre dépendent des recettes et des techniques de fabrication mises en œuvre. Les informations relatives aux éléments chromogènes (colorants, décolorants et opacifiants) sont apportées par les éléments mineurs. Parfois, les éléments mineurs et traces permettent d'identifier l'origine géographique de l'un des ingrédients employés.

Si c'est grâce à la présence de ces impuretés, véritables traceurs de la fabrication du verre et donc de sa diffusion, que l'on peut espérer apporter des éléments de réponses aux questions posées, il faut cependant être très prudent dans l'interprétation des données. En effet, certaines impuretés peuvent être introduites lors de la fusion du verre, par échanges entre le creuset et la matière fondue ou avec les cendres volantes du combustible. Ce travail, relativement difficile en raison de la multiplicité des apports possibles d'un même élément trace, est rendu encore plus complexe par l'ajout de verre broyé en tant que matière première (groisil, calcin).

Les techniques d'analyse élémentaire développées par les laboratoires permettent de déterminer la nature des « ingrédients » employés par le verrier. Ces informations, sur l'un des aspects de la fabrication du verre, permettent d'étudier l'évolution des technologies et des recettes de fabrication, la diffusion de la production des ateliers ou l'origine des matières premières (sables, fondants, colorants...).

Tableau 13.1 – Les principaux groupes chimiques de verres d'après les fondants utilisés (teneurs en % pondéraux, les autres constituants principaux sont pour un verre incolore : la silice 50 à 65 % ; l'alumine 0,5 à 5 % ; le phosphore 0,2 à 3 % ; le chlore 0,1 à 1,5 % ; les oxydes de fer 0,2 à 2 % et de manganèse 0,1 à 2 %).

Groupe chimique	% Na_2O	% K_2O	% CaO	% MgO	% PbO	% SnO_2	% Sb_2O_3
Verre sodique ou calco-sodique	12 - 23	0,2 - 8	4 - 16	0,2 - 4,5	< 1	traces	traces
Verre calco-sodo-potassique	4 - 12	9 - 13	7 - 15	2 - 8	< 1	traces	traces
Verre calco-potassique	< 3	8 - 22	6 - 20	0,5 - 9	< 1	traces	traces
Verre calcique	< 1	< 10	20 - 28	< 4	< 1	traces	traces
Verre au plomb (cristal)	< 3	9 - 25	$< 1,5$	< 1	25 - 70	traces	traces
Verre opacifié à l'antimoine	12 - 23	0,2 - 8	4 - 16	0,2 - 4,5	< 1	traces	0,5 - 4
Verre opacifié à l'étain	< 1 - 12	1 - 22	4 - 28	1 - 8	5 - 10	5-10	traces
Glaçures au plomb	0,5 - 10	0,5 - 10	0,5 - 10	< 1	6 - 70	traces	traces
Glaçures opacifiées à l'étain	0,5 - 6	1 - 8	0,5 - 10	< 1	20 - 70	2 - 45	traces

L'analyse des constituants majeurs et mineurs des verres archéologiques permet de les classer en différentes familles chimiques, selon le type de fondant utilisé (tableau 13.1) : dépôts minéraux, cendres de plantes littorales ou forestières, oxydes de plomb... Si l'on exclut les verres plus complexes, tels les verres au plomb et certains verres opacifiés, on observe que les verres archéologiques se répartissent en trois groupes principaux, qui constituent en fait cinq familles chimiques. Nous avons :

- des verres calco-sodiques parmi lesquels l'on distinguera deux familles, selon l'origine (minérale ou végétale) de la soude utilisée,
- des verres sodo-potassiques,
- et des verres calco-potassiques, parmi lesquels là encore, deux familles peuvent être identifiées, suivant les proportions relatives de chaux et de potasse qu'ils contiennent.

L'analyse des éléments traces, que l'on peut définir comme étant les impuretés amenées par les constituants principaux, est, elle aussi, particulièrement importante. Ces éléments permettent, dans certains cas, d'établir une empreinte chimique de l'objet ou de certaines des matières premières utilisées lors de sa fabrication. Ce sont donc de véritables marqueurs de provenance, qui permettent d'étudier la diffusion des matières premières et des produits finis. Plus récemment, les méthodes d'analyse isotopique ont été appliquées à la problématique complexe de la localisation des ateliers primaires de fabrication de verre [10].

Un modèle en constante évolution, construit à partir de l'ensemble des études effectuées sur le verre, met en relation compositions, aires de production et chronologies. L'étude de la composition peut ainsi aider à mieux situer (géographiquement ou chronologiquement) un objet par rapport à l'ensemble des trouvailles effectuées sur un site.

Les informations obtenues sur les additifs de fabrication, tels les colorants, permettent souvent de confirmer et d'affiner la modélisation effectuée à partir des éléments majeurs, mais aussi de définir les technologies mises en œuvre pour adapter l'esthétique (ou d'autres propriétés) des verres.

13.2 Les méthodes d'analyses

De nombreuses méthodes sont employées pour l'étude des objets en verre. Les plus courantes sont aujourd'hui celles qui sont basées sur l'utilisation des rayons X voire gamma émis par le matériau sous l'effet de diverses excitations (SEM-EDX, XRF, PIXE, PIGE...). La plupart d'entre elles ne permettent cependant pas de doser des éléments de très faibles teneurs (éléments traces) et nécessitent une préparation préalable des objets en raison de la corrosion présente à leur surface et du faible pouvoir de pénétration de ces méthodes. De principe différent, les méthodes par spectrométrie de masse (qui permettent de distinguer les isotopes de chaque élément) présentent l'avantage d'une plus grande sensibilité pour les éléments mineurs et traces, mais ont l'inconvénient de nécessiter la mise en solution d'une partie de l'objet. Le couplage de la spectrométrie de masse avec l'ablation laser rend possible l'étude des objets composites ou corrodés sans préparation préalable. Dans le cas des verres opacifiés ou renfermant de nombreux infondus, l'identification des phases minérales présentes dans

les verres n'est cependant pas directement réalisable par cette technique. Le couplage avec d'autres méthodes comme la microscopie électronique ou la microscopie optique est alors indispensable.

13.2.1 La microscopie optique

La microscopie optique est une technique auxiliaire qui apporte de précieuses informations sur la structure macroscopique et microscopique des objets. Les observations sont effectuées soit à l'aide d'une loupe binoculaire (grossissements 6 à 50) soit à l'aide d'un microscope optique équipé d'un polariseur de lumière (grossissement 100 à 2000) en transmission pour les échantillons fins, ou en réflexion pour les objets plus épais.

Dans le cas des objets en verre composite ou présentant une couche de corrosion importante, l'observation à la loupe binoculaire permet de choisir la zone à analyser par les techniques d'analyse élémentaire, et éventuellement d'effectuer un micro décapage mécanique de ces dernières.

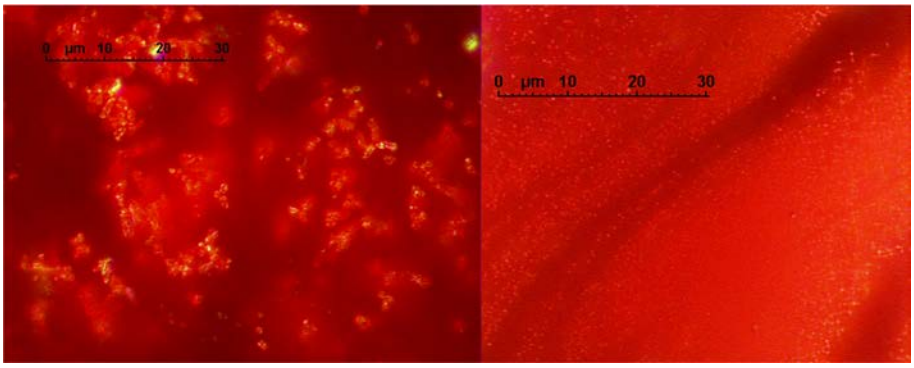


FIGURE 13.1 – Observation de deux verres rouges différents par microscopie optique. Les phases cristallines présentes à l'intérieur du verre de gauche se présentent sous la forme de cristaux rouge orangé translucides et celles du verre de droite sous la forme de petites particules à l'aspect métallique. Dans le premier cas, ce sont des cristaux de cuprite (Cu_2O), dans le second, des cristaux de cuivre (Cu).

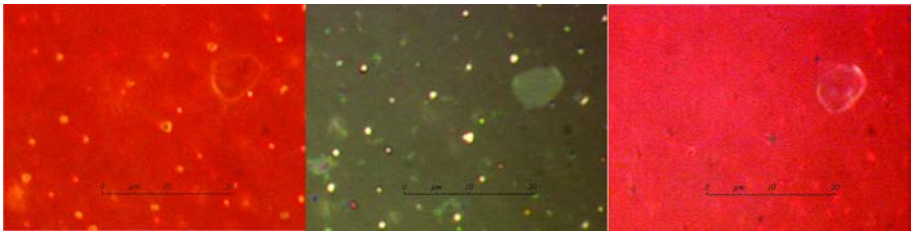


FIGURE 13.2 – Observation de différentes phases à l'intérieur d'un même verre rouge en lumière normale (photo de gauche), puis en lumière polarisée (photo au centre –polarisation normale- et à droite – nicols croisés). On note l'extinction des particules métalliques (cristaux de cuivre) sur la photo de droite, prise entre nicols croisés.

L'observation par microscopie optique joue un rôle important pour l'étude des verres colorés et/ou opacifiés par une phase cristalline disséminée à l'intérieur de la matrice

vitreuse. On peut par exemple, avec un grossissement de l'ordre de 600 ou 1000, différencier facilement les cristaux de cuprite des cristaux de cuivre métallique, dans le cas des verres rouges (figure 13.1).

Lorsque la corrosion du verre n'est pas trop importante, l'observation peut être réalisée directement sur la surface de l'objet, mais parfois un micro polissage s'avère nécessaire. Dans le cas où un polissage plus important est possible, l'étude des phases présentes peut aussi être effectuée en lumière polarisante (figure 13.2).

L'observation des échantillons après analyse par LA-ICP-MS permet enfin de vérifier si le volume d'échantillon prélevé par ablation laser est représentatif ou non de la matrice vitreuse étudiée. On peut ainsi expliquer les différences de composition parfois observées entre les différentes ablations, qui peuvent être liées à la présence de fortes hétérogénéités dans la dissémination de la phase cristalline au sein de la matrice vitreuse, ou dans la distribution de la taille des grains de celle-ci.

13.2.2 La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie de rayonnement X

L'analyse élémentaire seule ne permet pas de répondre aux multiples questions portant sur la structure des verres. La microsonde électronique et la microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission de rayon X sont aujourd'hui les techniques les plus fréquemment employées pour ce type d'étude. Elles présentent l'avantage de rassembler en un seul appareillage une technique d'analyse élémentaire et une technique d'imagerie. Ces techniques sont très utiles pour étudier les différents types de corrosion qui affectent les objets en verre ainsi que leurs structures. Leurs faibles sensibilités pour les éléments mineurs et traces, ainsi que la nécessité de travailler sur des échantillons dont la surface a été préalablement polie et métallisée, sont leurs principaux inconvénients.

La microscopie électronique couplée, en mode traditionnel, à la spectrométrie de rayons X est une technique d'analyse destructive, car elle nécessite de travailler sur un prélèvement préalablement poli et métallisé. L'étude directe des objets est cependant possible. Ce type d'étude ne permet toutefois pas d'effectuer une analyse élémentaire de l'échantillon aussi fiable que celle pratiquée sur une surface polie et métallisée.

Dans le cas des verres, la préparation de l'échantillon est en effet rendue indispensable à cause des produits de corrosion présents à la surface des objets. Le faisceau d'électrons ne permet pas d'analyser une épaisseur de verre supérieure à 0,005 mm, or, la couche d'altération présente à la surface de ce type de matériau est souvent beaucoup plus épaisse. L'analyse directe de l'échantillon ne donnera donc des informations que sur la composition de cette couche.

Il est cependant parfois possible de réaliser des micro-prélèvements sur les objets. L'analyse de la structure du verre et la caractérisation des phases cristallines (figures 13.3 et 13.4) présentes à l'intérieur du verre sont alors possibles [11-12].



FIGURE 13.3 – Étude d'inclusions métalliques à l'intérieur d'un bracelet en verre coloré en bleu par le cobalt. Celles-ci ont été identifiées comme étant de la chalcopyrite ($FeCuS_2$) par spectrométrie de rayon X. La photo de droite montre l'une de ces inclusions analysée par LA-ICP-MS. Le fer et le cuivre ont été détectés par spectrométrie de masse, mais le soufre n'étant pas détecté par cette méthode, la nature de l'inclusion n'a pas pu être déterminée. Les deux méthodes sont donc complémentaires.

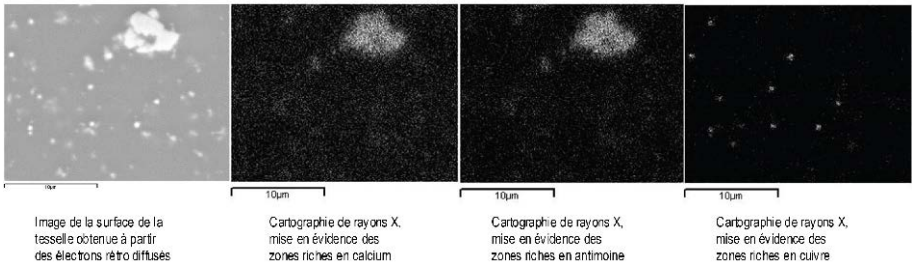


FIGURE 13.4 – Étude des agents opacifiants et colorants d'une tesselle de mosaïque rouge. On observe la présence de deux types d'inclusions : les premières, de taille relativement importante et d'aspect floconneux, ont une couleur blanche en lumière visible, les secondes, de taille inférieure au micromètre, ont un aspect métallique. La spectrométrie de rayon X a permis d'identifier leur nature : les premières sont de l'antimoniate de calcium, et les secondes du cuivre.

13.2.3 La spectrométrie de masse associée à un plasma couplé par induction avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS)

Les premières applications de la méthode LA-ICP-MS à la caractérisation des verres anciens datent du début des années 1990 [13-14]. Dans les années qui suivirent, l'utilisation de cette technique, pour les études archéométriques concernant des matrices diverses comme les matériaux lithiques (obsidiennes, silex) ou les métaux (or, argent), a régulièrement progressé. Depuis le milieu des années 2000, les études utilisant l'ablation laser couplée à l'ICP-MS pour la caractérisation des verres archéologiques sont de plus en plus nombreuses, et le recours à cette technique pour une large gamme de matériaux archéologiques s'est généralisé [15-17].

Cette technique, qui ne nécessite pas une préparation préalable de l'objet la plupart du temps, permet en effet de procéder à des analyses quasi non destructives, avec une grande de résolution spatiale, grâce au laser qui effectue des micro-prélèvements invisibles à l'œil nu (diamètre inférieur à 0,1 mm). Cette propriété est particulièrement appréciable et utile pour l'étude des verres polychromes comme les verres mosaïqués ou les millefiori [18].

Un grand nombre d'éléments chimiques (majeurs, mineurs et traces) sont par ailleurs analysables par cette méthode, qui bénéficie d'une très grande sensibilité pour la plupart d'entre eux (limites de détection inférieures à la ppm). Les interférences chimiques ou spectrométriques ainsi que les effets de matrice rencontrés peuvent être facilement contournés ou corrigés.

Parmi les autres avantages majeurs de cette technique, on peut citer la possibilité d'effectuer une pré-ablation de la zone à étudier, afin d'éliminer la couche d'altération avant analyse (altération qui peut parfois atteindre plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur). Les verres archéologiques sont en effet souvent altérés en surface et la plupart des méthodes basées sur les rayons X ne permettent pas de doser le matériau sur une profondeur suffisante pour s'affranchir de cette zone d'altération. Une préparation de l'objet, qui implique un prélèvement et un polissage, est alors nécessaire. Ceci induit parfois des dommages irréversibles pour des objets archéologiques de grande valeur ou de très petite taille. L'utilisation de la méthode LA-ICP-MS rend possible l'étude de tels objets (elle permet en effet d'obtenir des dosages fiables jusqu'à 1 mm sous la surface). Cette approche permet également de mesurer des profils de concentration au fur et à mesure que le laser pénètre dans le matériau.

En routine, les concentrations d'une cinquantaine d'éléments peuvent être mesurées par LA-ICP-MS dans les objets en verre, parmi ceux-ci nous trouvons :

— Les éléments majeurs et mineurs issus de la source de silice et des fondants, le plus souvent présents dans des quantités de l'ordre du % : Si, Na, Ca, K, Al, Mg, Cl, P et Fe.
— La plupart des agents colorants et opacifiants, ainsi que les impuretés qui leur sont associées : Mn, Fe, Co, Cu, Sn, Sb et Pb, mais également V, Cr, Ni, Zn, As, Ag, Ba, et Au.
— Des éléments traces, allant du lithium à l'uranium, apportés par les différentes matières premières employées. Parmi ceux-ci, les plus importants pour la classification des verres sont le rubidium, le strontium, le césium, le zirconium, l'uranium, le thorium et les terres rares.

Lors des analyses, les objets sont placés dans une cellule d'ablation avec un ensemble de verres de référence. Des cellules de tailles différentes ont été fabriquées au Centre Ernest-Babelon, d'un diamètre allant de quelques centimètres à la dizaine de centimètres, afin d'étudier des objets de tailles variées. Des cellules peuvent aussi être conçues spécifiquement et sur mesure, pour l'étude d'objets très volumineux. La cellule permet à la fois d'isoler les objets analysés de l'atmosphère, et de transporter la matière prélevée par le laser vers la torche à plasma du spectromètre, grâce à un balayage continu d'argon.

Un prélèvement est effectué sur l'objet placé dans la cellule grâce à un faisceau laser. Le laser utilisé au Centre Ernest-Babelon (Institut de Recherches sur les Archéomatériaux UMR5060 CNRS/Université d'Orléans) est un Nd YAG pulsé dont la fréquence quadruplée permet de travailler dans l'ultra violet à 266 nm [1]. Son énergie maximale est de 3 à 4 mJ et la fréquence de tir peut être ajustée entre 1 Hz et 15 Hz selon

1. Un laser excimer de longueur d'onde 193 nm sera également disponible à l'automne 2014.

les nécessités de l'analyse. Le diamètre du cratère d'ablation peut être modulé de 60 à 100 μm pour une profondeur de 150 à 250 μm en fonction de la durée d'analyse et de la fréquence de tir employée. Un temps de pré-ablation de 20 secondes est programmé avant le début de la mesure du signal, de façon à éliminer la zone de corrosion naturellement présente à la surface des verres. Un flux d'Argon d'environ 1 l/min transporte la matière prélevée vers l'injecteur de la torche à plasma où elle est dissociée, atomisée et ionisée. Les ions sont alors injectés dans la chambre à vide du spectromètre de masse pour les séparer selon leur rapport masse/charge. Les ions sont ensuite collectés par un multiplicateur d'électrons de type channeltron ou une cage de faraday, en fonction de leur nombre.

Les mesures sont effectuées en mode saut de pic en prenant 4 points par pic pour les mesures effectuées via le channeltron, et 10 points par pic en mode faraday. Le balayage en masse du lithium à l'uranium prend environ 2,5 secondes. L'acquisition s'effectue en temps réel, ce qui permet si nécessaire de reconstruire les profils de concentration pour chaque élément mesuré de la surface vers l'intérieur de l'objet. Ceci permet d'une part de vérifier que la totalité de la couche corrodée à été éliminée lors de la pré-ablation, et d'autre part de prendre en compte la présence d'hétérogénéités à l'intérieur du verre (cristaux de matière opacifiante ou grains d'infondus).

Le silicium est mesuré sur l'isotope 29 (^{29}Si) et sert d'étalon interne. Pour l'analyse des verres, la plupart des interférences isobariques (ions de même rapport masse/charge) peuvent être contournées en effectuant les mesures sur des isotopes sans interférence (mêmes si leur abondance isotopique est faible). Il est alors possible de travailler en mode basse résolution, ce qui permet de réduire les temps d'acquisition et d'augmenter la sensibilité.

Les verres étalons de référence sont utilisés pour calculer les coefficients de réponse de chaque élément [19]. Ces coefficients seront ensuite employés pour obtenir des données quantitatives absolues. Afin de s'affranchir des effets de matrice, la composition des verres étalons de référence doit être aussi proche que possible de celle des échantillons analysés. Différents verres étalons sont utilisés afin de mesurer les éléments majeurs, mineurs et traces (tableau 13.2) :

— Un verre de référence commercialisé par le NIST (*National Institute of Standard and Technology*) : SRM610 (*Standard Reference Material* 610). C'est un verre silico-sodo-calcique dopé en éléments traces à des teneurs d'environ 500 ppm. Pour un certain nombre d'éléments, les valeurs sont certifiées. Pour les autres éléments, on utilise les teneurs proposées dans la littérature [20-22]. SRM610 est utilisé pour calculer les coefficients de réponse de l'ensemble des éléments exceptés Mg, Cl, P, K et Fe, présents à des teneurs trop faibles dans ce matériau, et Al dont la teneur n'est pas certifiée.
— Les verres de la société *Corning Glass* A, B, C et D. Les compositions de ces verres ont été conçues pour se rapprocher le plus possible de celles des verres anciens [23-27]. B est un verre sodo-calcique de type soude végétale. C est un verre plombo-potassique à fortes teneurs en baryum et D un verre calco-potassique. Ces verres contiennent également des agents colorants comme le cobalt, le cuivre, l'antimoine, etc. Ces verres étalons sont utilisés afin d'évaluer

le coefficient de réponse pour Na, Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Sb et Pb. Le dernier verre, Corning A, est un verre sodo-calcique de type soude minérale qui est régulièrement analysé en tant que matériau inconnu, afin de valider les protocoles expérimentaux (tableau 13.3).

— Un verre de référence archéologique, APL1, dont la composition a été déterminée par analyse par activation aux neutrons rapides de cyclotron, est utilisé plus particulièrement pour calculer le coefficient de réponse du chlore, qui est un élément important pour les verres anciens et qui se trouve en concentrations trop faibles au sein des autres verres de référence.

Tableau 13.2 – Isotopes mesurés et verres étalons utilisés pour le calcul des coefficients de réponse.

Isotope	Verre étalon utilisé
Na23	SRM610, Corning B et APL1
Al27, K39, Mg24, P31, Fe57	Corning B, C et D et APL1
Cl35	APL1
Ni60	SRM610, Corning B
Si29, Ca44, Ti47, Mn55, Co59, Cu63, Sr88, Sn118, Sb121	SRM610, Corning B et D APL1
Ba137, Pb204	SRM610, Corning B, C et D
Li7, B11, V51, Cr52, Zn66, As75, Rb85, Y89, Zr90, Nb93, Ag107, In115, Cs133, La139, Ce140, Pr141, Nd146, Sm147, Eu153, Gd157, Tb159, Dy163, Ho165, Er166, Tm169, Yb172, Lu175, Hf178, Ta181, Au197, Bi209, Th232, U238	SRM610
Autres éléments analysés occasionnellement : Be9, Se78, Mo95, Cd111, W182	SRM610

Une mesure du bruit de fond est effectuée avant chaque analyse afin de vérifier l'absence de pollution du flux gazeux par l'échantillon précédent. Deux prélèvements par ablation laser sont ensuite effectués pour chaque verre analysé. L'ensemble des verres de référence est analysé une ou plusieurs fois au début et à la fin de chaque séquence analytique, mais aussi régulièrement tout au long de la séquence (tous les 8 échantillons environ) afin de détecter et de corriger les dérives éventuelles de l'électronique de mesure.

La quantité de matière prélevée par le laser pouvant varier d'un échantillon à l'autre en fonction de sa texture et/ou de sa couleur, il n'est pas possible d'utiliser directement la valeur nette du signal mesurée pour chaque isotope, celle-ci n'est en effet pas directement proportionnelle à la teneur d'un élément donné d'un échantillon à l'autre. Afin de normaliser le signal mesuré, les calculs sont basés sur une adaptation de la méthode de l'étalon interne, décrite dans un article précédent [19]. Si l'on admet que la somme de l'ensemble des différents constituants dosés dans les verres est égale ou tend vers 100 %, la formule suivante peut être utilisée pour calculer les concentrations de chacun des éléments détectés :

$$\%Y_mO_n = \frac{\frac{I_Y * \alpha_Y}{I_{Si} * K_Y}}{\sum \frac{I_X * \alpha_X}{I_{Si} * K_X}}$$

Avec : I_y, I_x et I_{Si} les intensités nettes de taux de comptage mesurées pour les éléments Y, X et Si corrigées de l'abondance isotopique de l'isotope utilisé,

α_y et α_x, les facteurs de conversion des éléments X et Y en oxydes.

K_y et K_x, les coefficients de réponse des éléments X et Y obtenus par la formule suivante :

$$K_Y = \frac{I_{Ystd} * [Conc]_{Sistd}}{I_{Sistd} * [Conc]_{Ystd}}$$

Où I_{Ystd} et I_{Sistd} sont les intensités nettes des taux de comptage, corrigées des abondances isotopiques, pour l'élément Y et Si dans les verres étalons et $[Conc]_{Ystd}$ et $[Conc]_{Sistd}$ les concentrations de Y et Si dans les mêmes verres. Le coefficient moyen utilisé correspond à la moyenne des coefficients calculés à partir de chaque étalon sur l'ensemble d'une séquence d'analyse.

Les limites de détection expérimentales des différents éléments dosés sont données dans le tableau 13.4. Elles ont été calculées en prenant comme signal minimum 3 écarts types de la valeur du bruit de fond pour un verre sodique ou potassique avec une teneur moyenne de 70 % de SiO_2, 20 % de soude ou de potasse et 10 % de CaO. La précision et la reproductibilité des mesures sont des paramètres difficiles à appréhender sur des échantillons archéologiques. Ces valeurs peuvent toutefois être estimées à partir des analyses effectuées régulièrement sur le verre étalon Corning A (tableau 13.3).

Il est aussi possible, comme nous l'avons signalé ci-dessus, de déterminer des profils de concentrations sur les objets étudiés. Ce type d'analyse peut être conduit soit pour la totalité des éléments analysés en routine, soit sur une liste plus réduite déterminée en fonction de la nature de la problématique (étude de la composition d'une feuille de métal entre deux couches de verre, caractérisation d'une couche issue d'un traitement de surface, étude d'inclusion, etc.).

Les principales modifications du protocole d'analyse pour la détermination de profils de concentrations concernent la durée d'analyse et la fréquence de tir, qui dépendent de l'épaisseur de la structure que l'on veut étudier. Le bruit de fond est enregistré au début de chaque analyse pendant une vingtaine de secondes avant de déclencher le laser. Le signal est ensuite enregistré pour une durée comprise entre 3 et 10 minutes. La fréquence de tir du laser peut être ajustée entre 1 et 15 Hz suivant la résolution en profondeur désirée. Il est aussi possible de la faire varier en cours d'acquisition, afin de traverser plus ou moins rapidement certaines des couches rencontrées. La vitesse de pénétration du laser pouvant varier en fonction de la nature des couches traversées, les profils de concentration obtenus rendent compte des variations de composition rencontrées au fur et à mesure de la pénétration du laser mais ne peuvent être utilisés

Tableau 13.3 – Composition moyenne mesurée pour le verre Corning A sur une vingtaine de séquences.

Teneurs en %			[26]	[28]
oxydes	Moyenne	Écart type		
B_2O_3	0,20	0,01	0,20	0,27
Na_2O	15,0	0,2	14,3	13,4
MgO	2,43	0,01	2,66	2,50
Al_2O_3	0,74	0,03	1,00	0,82
SiO_2	66,8	0,3	66,6	67,8
P_2O_5	0,13	0,01	0,13	0,085
Cl	0,13	0,01	0,09	
K_2O	3,01	0,05	2,87	3,46
CaO	5,08	0,14	5,03	4,94
TiO_2	0,68	0,04	0,79	0,74
MnO	1,00	0,01	1,00	1,13
Fe_2O_3	1,10	0,03	1,09	0,98
CoO	0,17	0,01	0,17	0,17
CuO	1,26	0,04	1,17	1,10
SnO_2	0,17	0,003	0,19	0,17
Sb_2O_3	1,54	0,04	1,58	1,67
BaO	0,42	0,02	0,56	0,46
PbO	0,067	0,005	0,12	0,073
Teneurs en ppm				
Li_2O	103	4	100	110
V_2O_5	61	3	60	70
Cr_2O_3	30	2	10	30
NiO	231	6	200	230
ZnO	496	22	440	480
As_2O_3	30	2		
Rb_2O	98	4	100	90

Teneurs en ppm			[26]	[28]
Oxydes	Moyenne	Écart type		
SrO	964	18	1000	1060
Y_2O_3	0,45	0,05		
ZrO_2	49	3	50	50
Nb_2O_3	0,67	0,05	0,60	
Ag	17	1		
Cs_2O	0,21	0,03	0,27	
La_2O_3	0,4	0,1		
CeO_2	0,6	0,5	0,29	
PrO_2	0,07	0,04		
Nd_2O_3	0,2	0,1		
Sm_2O_3	0,04	0,02		
Eu_2O_3	0,02	0,02	0,013	
Gd_2O_3	nd	nd		
Tb_2O_3	0,006	0,001		
Dy_2O_3	0,05	0,004		
Ho_2O_3	0,011	0,004		
Er_2O_3	0,02	0,003		
Tm_2O_3	0,005	0,002		
Yb_2O3	0,03	0,01		
Lu_2O_3	0,02	0,03		
HfO_2	1,1	0,1	1,12	
Ta_2O_3	0,12	0,01	0,14	
Au	0,2	0,1		
Bi	8,1	0,4	10	10
ThO_2	0,34	0,03	0,33	
UO_2	0,27	0,04	0,21	

pour mesurer l'épaisseur des différentes couches identifiées. Les verres étalons sont analysés de la même manière que les verres archéologiques, afin de prendre en compte les phénomènes de fractionnement chimique que l'on peut rencontrer pour certains éléments comme le zinc ou le plomb. Deux modes de calculs des facteurs K_y sont donc utilisés actuellement pour déterminer les profils de concentration :

— si la valeur des facteurs K_y est constante sur la durée de l'analyse, une valeur moyenne de ces facteurs est calculée pour l'ensemble du profil,
— en revanche, si des effets de fractionnement sont détectés sur les verres de référence et que les facteurs K_y varient en fonction du temps, la valeur moyenne de K_y est calculée pour chaque tranche temporelle correspondant à un balayage en masse des éléments étudiés.

Dans les deux cas, les concentrations en oxydes sont évaluées pour chaque tranche temporelle à l'aide de la méthode de calcul présentée ci-dessus. Les concentrations moyennes des zones rencontrées sont alors calculées pour chaque palier observé sur les profils de concentration. Un effet mémoire, dû au transport du prélèvement par le flux d'argon est observé. Ce dernier est plus ou moins important en fonction du volume de la cellule d'analyse utilisée. Ce mode de fonctionnement, bien que moins précis et plus sujet aux contaminations que l'analyse directe des différentes couches à partir d'une section, présente l'intérêt de permettre l'étude, en une seule fois, des objets composites qui présentent une stratification.

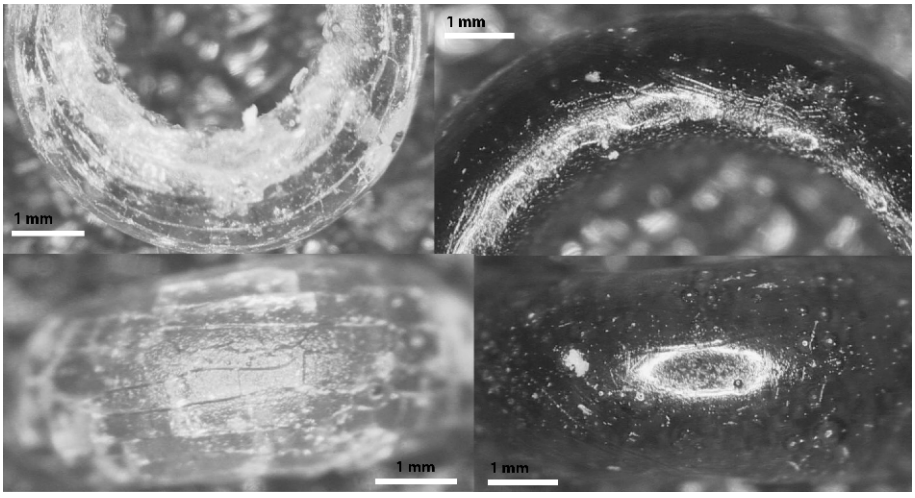


Figure 13.5 – Perles en verre de Mathay. Gauche : Verre potassique très corrodé, on observe une surface fissurée constituée de silice hydratée amorphe. Droite : verre sodo–potassique ne montrant pas de signe d'altération.

Tableau 13.4 – Exemples de limite de détections obtenues en routine par LA-ICP-MS à partir du protocole décrit.

Limites de détection usuelles	Éléments
Inférieures à 10 ppb	Pr, Tb, Ho, Tm, Lu, Ta, Th, U
Entre 10 et 25 ppb	Y, Nb, In, La, Ce, Nd, Sm, Dy, Er, Yb, Hf, Bi
Entre 50 et 100 ppb	V, Au
Entre 100 et 500 ppb	Co, As, Rb, Sr, Zr, Ag, Sb, Cs, Eu
Entre 500 et 1000 ppb	Ni, Zn, Gd
Entre 1 et 10 ppm	Li, B, P, Ti, Cr, Mn, Cu, Sn Ba
Entre 25 et 50 ppm	Mg, Fe, Pb
Entre 200 et 700 ppm	Na, Al, K, Ca, Cl

13.3 Application de la méthode LA-ICP-MS à l'étude de perles en verre découvertes sur trois sites français de l'Âge du Bronze final

Nous allons dans cet exemple illustrer l'apport de l'ICP-MS à ablation laser pour la caractérisation non destructive et l'étude de la provenance des perles en verre de l'Âge du Bronze final.

Durant cette période, des perles en verre présentant une composition particulière, élaborées à partir d'un fondant mixte sodo-potassique, - référencés comme verre LMHK - pour - *Low Magnesium High Potassium* - par Henderson [29-30] ont été mises au jour en Europe Occidentale, sur une zone allant des Iles Britanniques [31] au Nord de la Grèce actuelle [32], en passant par la France [33-36], la Belgique [37], la Suisse [38], le Nord de l'Italie [39-42] et l'Allemagne [43-44]. Parmi les différentes typologies rencontrées pour ce type de matériel [45], trois d'entre elles sont largement prédominantes en dehors de l'Italie : ce sont de petites perles annulaires bleu turquoise, des perles en forme de tonnelet décorées par une spirale continue de verre blanc opaque, et des perles globulaires décorées par 3 ou 4 ocelles proéminents ou non, faits de couches de verres stratifiées bleues et blanches. Comme l'ont montré de nombreuses études, ces verres particuliers sont probablement issus de la région de Frattesina (Fratta Polesine, Rovigo, Italie du Nord). Les perles analysées dans la présente étude proviennent de 3 sites différents :

— le premier est un dépôt homogène de la fin de l'Âge du Bronze découvert fin 2006 dans une forêt voisine du village de Mathay (Doubs, France). Sur ce site, plus de 1000 perles de verre, accompagnées d'objets en cuivre et en or ont été découvertes dans un contenant en céramique [46]. Trois d'entre elles sont de grandes perles globulaires décorées de 4 ocelles proéminents bleus et blancs. Les 1056 autres perles sont des petits annelets bleu turquoise. Deux perles globulaires et 155 petites perles annulaires ont été analysées. Parmi ces dernières,

100 ont été choisies de manière aléatoire et 55 après un examen approfondi de leur surface par microscopie optique et loupe binoculaire (figure 13.5).

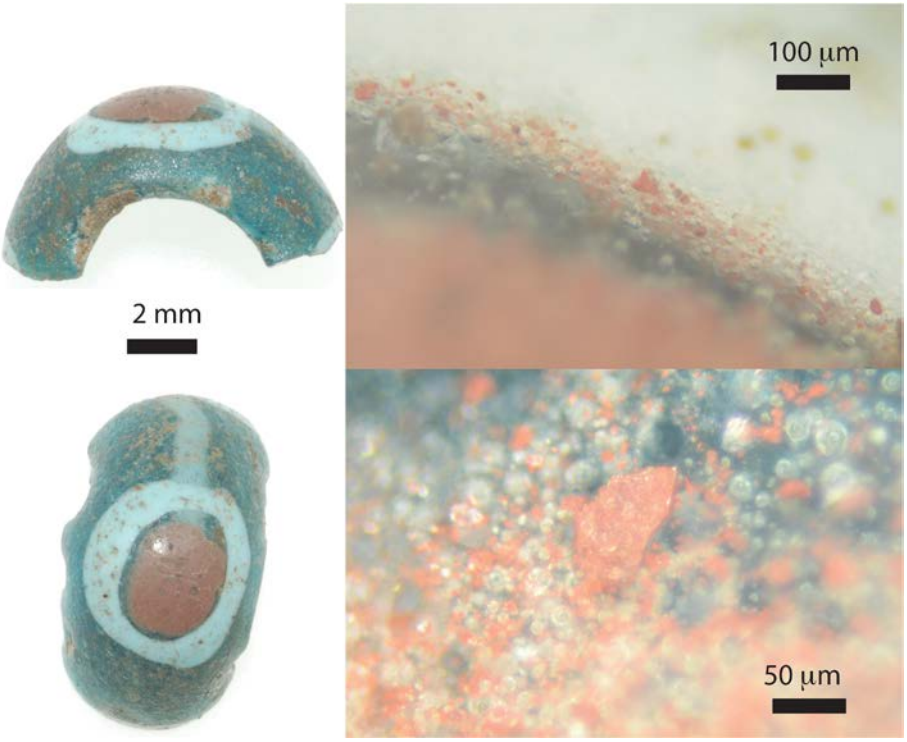


Figure 13.6 – Perles de Toul Goulic. À droite, vue détaillée de la structure du verre blanc (en haut) qui renferme un grand nombre de bulles d'air et du verre rouge (en bas) qui contient à la fois des bulles d'air et des cristaux d'oxydes de fer.

— Le deuxième site, Toul Goulic, est localisé au centre de la Bretagne (entre Rostrenen et Saint Brieuc, Côtes d'Armor). Des fragments de verre (trois perles cassées et un morceau de verre soufflé) y ont été découverts dans un contexte non daté (les trouvailles archéologiques vont de la Protohistoire à la période médiévale). Deux des perles de verre sont réalisées en verre sodo-potassique de type LMHK. La première d'entre elle correspond à une typologie connue pour les productions verrières de la fin de l'Âge du Bronze en Italie du Nord, la seconde présente un faciès particulier, non décrit à ce jour en Italie du Nord pour ce type de verre (figure 13.6). Cette perle cassée est décorée de trois ou quatre ocelles rouges entourés d'une ligne blanche légèrement bleutée. Une ligne équatoriale blanche est également visible sur certaines parties de cette perle. L'examen de la surface fracturée des perles sous microscope optique suggère que l'opacité partielle du verre pourrait être due à la présence de matériaux non fondus dans le verre, plutôt qu'à celle d'agents opacifiants [11].
Pour la perle décorée, les parties bleues et blanches présentent les compositions habituelles des verres de type LMHK (figures 13.7 à 13.9). Seule la partie rouge,

avec une teneur en fer très importante et une teneur en cuivre assez basse (environ 15 % de Fe_2O_3 et 2,4 % de CuO) est d'une composition inhabituelle pour ce type de verre. L'observation au microscope optique de ce verre rouge révèle la présence de grandes particules rouges dans le verre qui pourraient être des grains d'oxydes de fer. La présence d'importantes quantités de fer à l'intérieur du verre rouge est confirmée par des profils de concentrations obtenus par LA-ICP-MS (figure 13.10), ce qui valide l'hypothèse de la présence d'oxyde de fer. Cette utilisation d'oxyde de fer pour produire le verre rouge est inhabituelle pour les verres LMHK : à ce jour, seuls des oxydes de cuivre avaient été identifiés dans les verres rouges de ce type.

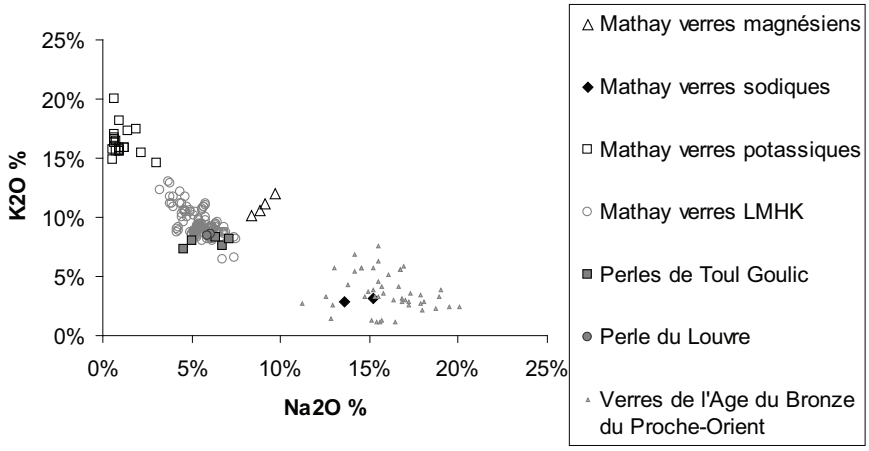


FIGURE 13.7 – Diagramme Na_2O vs K_2O pour les perles de Mathay, Toul Goulic et du Louvre. Ont également été reportées les compositions des perles de verre sodo-calciques originaires du Proche Orient et retrouvées sur différents sites français de l'Âge du Bronze. Quatre types de verres sont observés à Mathay. Les perles de Toul Goulic et du Louvre présentent les mêmes teneurs en Na_2O et K_2O que les perles LMHK de Mathay.

— Le troisième site est celui de la Cour Napoléon au Musée du Louvre à Paris. Le site est daté des XVII^{e} et XVIII^{e} siècles, il a été fouillé de 1984 à 1985, et 383 petits objets en verre, la plupart sous la forme de perles et de tubes, y ont été retrouvés. Parmi eux, 49 ont été analysés [48]. L'une des perles étudiée s'est avérée présenter une typologie et une composition très spécifique, typiques de celles des verres de type LMHK de l'Âge du Bronze final. De par sa composition, cette perle se distingue totalement des autres perles étudiées pour ce site. Son observation par microscopie optique a révélé la présence à l'intérieur de la matrice vitreuse d'une grande quantité d'infondus, ce qui est aussi une des caractéristiques des productions verrières nord italiennes de l'Âge du Bronze final.

À ce jour, plus de 600 perles de verre appartenant au type LMHK et retrouvées sur plus de 70 sites archéologiques, ont été analysées au Centre Ernest-Babelon. Sur la plupart des sites, les découvertes ne comprennent que quelques perles (1 à 5). Seule une petite dizaine d'entre eux totalise plus de 20 perles (Mathay 1059, Bringairet 70,

Baume-Layrou 69, Laprades 46, Kunheim 38, Gouaix 34 et Saint Girons 27). La découverte du site de Mathay nous a ainsi donné l'opportunité d'étudier un corpus important et représentatif de perles de verres importées à l'Âge du Bronze final à partir des ateliers d'Italie du Nord. On peut supposer que ces perles ont été importées sur un intervalle de temps assez court, et ont atteint la population de l'Âge du Bronze vivant à Mathay au même moment. Elles permettent ainsi d'étudier la variabilité de compositions de la production des artisans nord-italiens sur une période brève. Par ailleurs, la comparaison de la composition des perles de Mathay avec celles découvertes à Toul Goulic et dans la cour Napoléon du Louvre pourra permettre de déterminer si les perles de ces deux derniers sites sont susceptibles d'avoir été produites à l'Âge du Bronze, ou à des périodes plus récentes, avec un verre de composition similaire en éléments majeurs à ceux des verres de type LMHK.

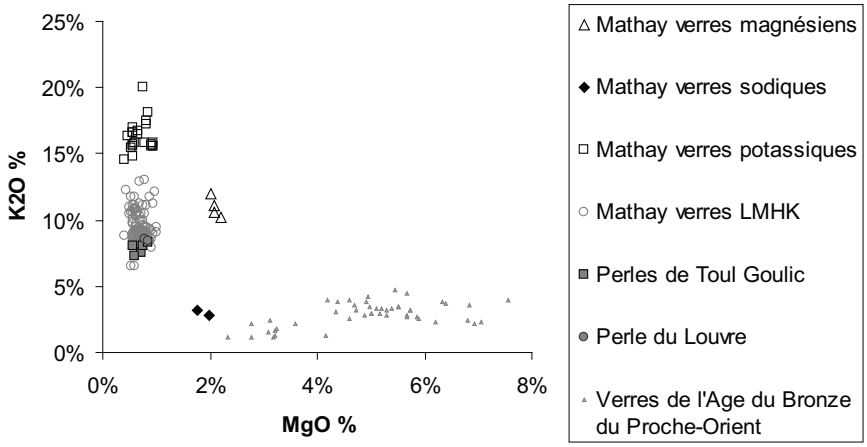


FIGURE 13.8 – Diagramme MgO vs K_2O pour les perles de Mathay, Toul Goulic et du Louvre. Ont également été reportées les compositions des perles de verre sodo-calciques originaires du Proche Orient et retrouvées sur différents sites français de l'Âge du Bronze. Quatre types de verres sont observés à Mathay. Les perles de Toul Goulic et du Louvre présentent les mêmes teneurs en MgO et K_2O que les perles LMHK de Mathay. Les verres sodo calciques de Mathay apparaissent différents des verres sodo calciques de l'Âge du Bronze issus des autres sites archéologiques et supposés provenir du Proche Orient.

Si l'on fait abstraction des analyses effectuées sur les petites perles annulaires de Mathay, deux ensembles principaux de compositions avaient été identifiés par les études précédentes pour les verres de type LMHK. Le premier, représenté par 450 objets, correspond au groupe de composition classique des verres LMHK défini par Henderson, Brill et Biavati [29,39,40]. Le second est un verre dans lequel la soude est pratiquement entièrement remplacée par la potasse [47]. La présence de cette composition particulière, qui forme le pôle potassique des verres LMHK, a aussi été mise en évidence dans le nord de l'Italie [42]. Tandis que le verre de type LMHK « classique » apparaît être relativement résistant à la corrosion, les verres du pôle potassique souffrent très fortement des effets de l'altération. Ceci est démontré par les profils de composition mesurés sur ce type de verres (figure 13.11). Ainsi, les échantillons qui présentent

cette dernière composition sont aisément reconnaissables par un simple examen visuel qui permet de détecter les altérations macroscopiques (figure 13.5). Pour le site de Mathay, 32 exemplaires de ce type de perles ont été analysés sur les 127 identifiés visuellement. La fragilité de ces objets, souvent complètement corrodés, pourrait expliquer que ce groupe est généralement sous-représenté sur les sites étudiés.

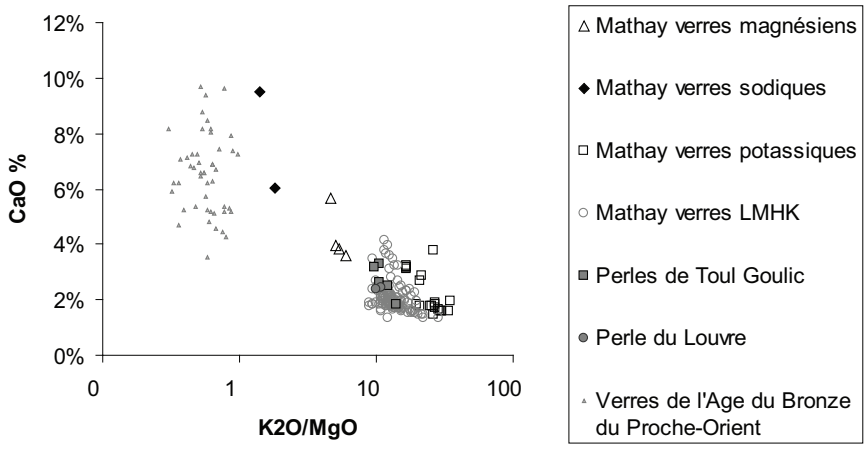


FIGURE 13.9 – Diagramme K_2O/MgO vs CaO pour les perles de Mathay, Toul Goulic et du Louvre. Ont également été reportées les compositions des perles de verre sodo-calciques originaires du Proche Orient et retrouvées sur différents sites français de l'Âge du Bronze. Les perles de Toul Goulic et du Louvre présentent les mêmes caractéristiques que les perles LMHK de Mathay. Les verres sodo calciques de Mathay se distinguent des verres sodo calciques de l'Âge du Bronze issus des autres sites archéologiques et supposés provenir du Proche Orient.

En plus de ces deux compositions, déjà identifiées par les études précédentes, l'étude de l'ensemble des perles annulaires de Mathay a révélé la présence de deux nouveaux types de verre (tableau 13.5) :

— L'un d'eux, représenté par 4 perles, est élaboré à partir d'un fondant mixte sodo-potassique. Il se distingue cependant du type LMHK « classique » par des teneurs significativement plus élevées en MgO (environ 2,1 % au lieu de 0,72 %), CaO (4,3 % au lieu de 2,1 %) et Na_2O (9 % au lieu de 5,4 %) et plus basses en Al_2O_3 (0,75 % au lieu de 1,8 %) et SiO_2 (66,6 % au lieu de 73,8 %). Ces compositions ne sont cependant pas si éloignées de celles des autres verres LMHK, et il est plus que probable que ces verres proviennent de la région de Frattesina, où différents ateliers de productions ont été identifiés (figures 13.7 à 13.9).

— Le second groupe, qui n'est représenté que par 2 objets, est élaboré à partir d'un fondant sodique extrait de cendres de plantes. Par rapport à des verres calco-sodiques de l'Âge de Bronze provenant du proche Orient et retrouvés en Europe, les verres de ce groupe contiennent moins de Sr et de Mg et ont un rapport K_2O/MgO inversé (figures 13.7 à 13.9 et 13.12). Ce rapport est par ailleurs proche de celui trouvé pour les verres calco-sodiques médiévaux

du même type produit en Méditerranée occidentale au Moyen Âge [36]. Il est donc très probable que ces verres soient issus des productions d'ateliers européens, et ne proviennent pas d'importations du Proche-Orient, comme cela est habituellement constaté pour les verres sodiques à base de cendres de plantes de l'Âge du Bronze. Les artisans verriers européens de l'Âge du Bronze pourraient avoir testé différents mélanges de fondants ou de plantes destinés à réaliser les fondants. Il est donc possible que ce type de verre représente le pôle sodique des verres frattesiniens.

Bien qu'à l'heure actuelle, ces deux nouveaux types de verre n'aient jamais été associés à des productions de Frattesina, il y a cependant peu de doute sur leur authenticité, même s'ils représentent moins d'un pourcent de la totalité du corpus de Mathay. Ces perles ont en effet été découvertes à différents endroits du dépôt (qui est un ensemble clos), et ont exactement la même typologie que les perles classiques en verre LMHK. Ceci peut conduire à faire différentes hypothèses :

— La première est que différents fondants étaient utilisés par les artisans de Nord de l'Italie ou que différents sites de production, utilisant des recettes différentes, coexistaient au même moment dans cette région d'Italie à l'Âge du Bronze.

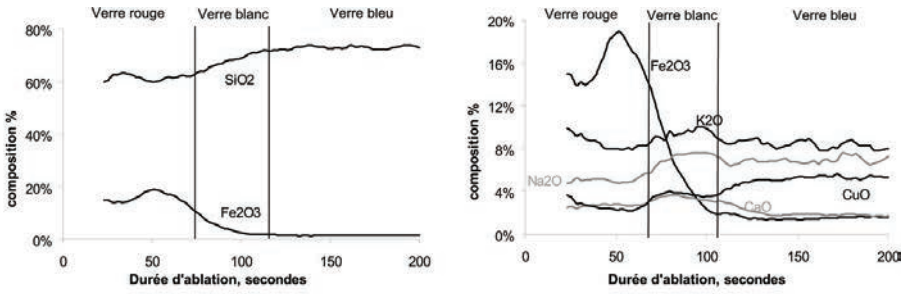


Figure 13.10 – Profils de concentration mesurés sur le verre rouge de la perle de Toul Goulic (silice, soude, potasse, chaux, oxydes de fer et de cuivre). Ils mettent en évidence une forte teneur en oxyde de fer au sein du verre rouge.

Sr et de Mg et ont un rapport K_2O/MgO inversé (figures 13.7 à 13.9 et 13.12). Ce rapport est par ailleurs proche de celui trouvé pour les verres calco-sodiques médiévaux du même type produits en Méditerranée occidentale au Moyen Âge [36]. Il est donc très probable que ces verres soient issus des productions d'ateliers européens, et ne proviennent pas d'importations du Proche-Orient, comme cela est habituellement constaté pour les verres sodiques à base de cendres de plantes de l'Âge du Bronze. Les artisans verriers européens de l'Âge du Bronze pourraient avoir testé différents mélanges de fondants ou de plantes destinés à réaliser les fondants. Il est donc possible que ce type de verre représente le pôle sodique des verres frattesiniens.

— La seconde, si on considère l'existence d'un pôle potassique et d'un pôle sodique pour les verres LMHK produits à Frattesina, suppose que ce qui est actuelle-

ment considéré comme la composition « normale » d'un verre LMHK peut être obtenue en mélangeant 1/3 de verre de type sodique, 2/3 de verre de type potassique et un peu de silice. Il est alors possible que les verres alcalins à fondant mixte produits à Frattesina pendant l'Âge du Bronze résultent de l'emploi d'un fondant obtenu en mélangeant deux types de plantes dans les proportions 1 à 2 : la première caractérisée par des cendres sodiques (salicorne par exemple), la seconde par des cendres potassiques. Ce mélange pourrait avoir été obtenu accidentellement si les deux plantes poussaient au même endroit et étaient récoltées ensemble. En fait, la seule différence importante observée entre ces deux pôles est le rapport silice/fondant. Ainsi, en fonction de la localisation, de l'abondance et de la période des récoltes, il est possible que des plantes donnant des cendres apportant des oxydes d'éléments alcalins différents aient pu être récoltées en proportions différentes. Ceci pourrait expliquer l'existence du pôle potassique, déjà mis en évidence par les précédentes études [42] et celle du pôle sodique mis en évidence ici. La présence d'un pôle magnésien pourrait également s'expliquer par l'utilisation occasionnelle d'un troisième type de plantes, dont les cendres contiendraient plus de MgO et de CaO. Ces nouveaux types de verre pourraient être un élément de réponse à la question encore non résolue à ce jour sur les types de fondants utilisés par les artisans producteurs de verre en Italie du Nord à l'Âge du Bronze [39,42].

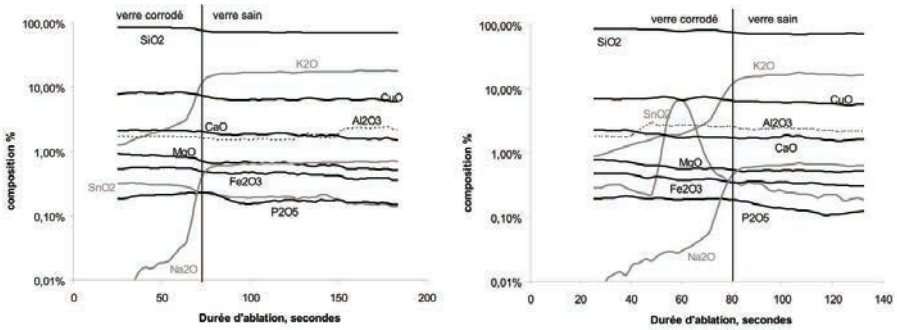


FIGURE 13.11 – Profils de concentration mesurés sur deux perles de verre de Mathay présentant de fortes concentrations en potasse. Un très fort déficit en potasse et en soude est observé au début de la mesure malgré une durée de pré-ablation de 20 s. Sur la courbe de droite, un enrichissement en oxyde d'étain est observe à l'interface entre le verre corrodé et le verre sain.

Si on compare maintenant la composition des perles retrouvées à Toul Goulic et au Louvre avec celles découvertes à Mathay, il apparaît qu'il n'y a aucune différence de teneurs en éléments majeurs, mineurs et traces pour les verres constituant les perles de ces trois sites (tableau 13.6 et figures 13.7 à 13.9). L'aspect visuel des verres utilisés pour réaliser ces perles présente également un grand nombre de similitudes, la principale étant la présence d'une grande proportion de matériau infondu. Cette présence de grains de quartz non fondus a été identifiée à Frattesina lors d'études précédentes [11]. Il est par ailleurs extrêmement peu probable que le même type de verre (matières premières de provenance et de nature identiques) ait été fabriqué au XVII^{e}/XVIII^{e} siècles et à l'Âge du Bronze. On peut donc en déduire que les perles

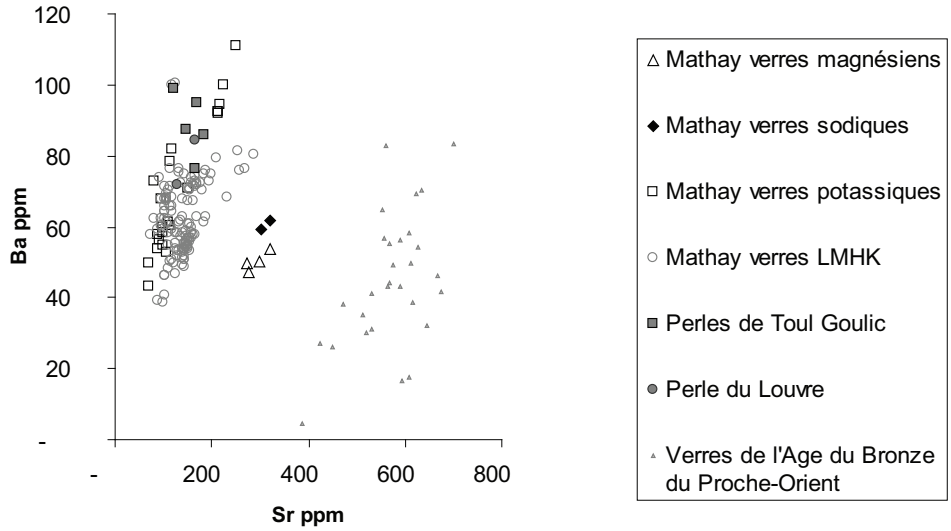


FIGURE 13.12 – Diagramme Ba vs Sr pour les perles de Mathay, Toul Goulic et du Louvre. Ont également été reportées les compositions des perles de verre sodo-calciques originaires du Proche Orient et retrouvées sur différents sites français de l'Âge du Bronze. Les perles de Toul Goulic et du Louvre ont les mêmes compositions que celle des verres LMHK de Mathay. Les perles calco-sodiques de Mathay apparaissent différentes de celles de l'Âge du Bronze provenant du Proche Orient et retrouvées sur d'autres sites archéologiques.

retrouvées au Louvre et à Toul Goulic ont probablement été produites à l'Âge du Bronze par les verriers nord italiens de la région de Frattesina. La présence d'une perle de cette période dans la cour Napoléon du Louvre reste intrigante. Comme aucune couche archéologique de l'Âge du Bronze n'a été découverte lors des fouilles de la cour Napoléon, une des explications possibles est que la perle du Louvre provienne d'un site de l'Âge du Bronze découvert aux XVII^{e} et XVIII^{e} siècles, et qu'elle a été accidentellement perdue dans la cour du Louvre à cette période. En France, des perles identiques ont été retrouvées à Fort-Harrouard (un site de l'Âge du Bronze final localisé au sud ouest de Paris [34]), dans la grotte de Baume Layrou (Gard, Sud de la France), d'autres sont également attestées dans le Nord de l'Italie [45].

En ce qui concerne le site de Toul Goulic, la présence de couches archéologiques, allant de l'Âge du Bronze à la période médiévale, rend probable la présence de perles frattesiniennes sur le site. La typologie de l'une des deux perles de ce site s'inscrit par ailleurs parfaitement au sein des productions de ces ateliers. Pour la seconde perle, il faut noter que malgré l'important travail typo-morphologique publié à ce jour sur les perles de Frattesina [45], sa typologie et la recette de coloration de son verre rouge n'ont pas été identifiées en Italie du Nord. Cette perle pourrait toutefois être rapprochée de l'un des exemplaires décrit par Raftery et Henderson pour le site irlandais de Rathgall (perle no. 9/3670). L'existence de productions des ateliers nord italiens, non encore identifiées à ce jour dans la région de Frattesina, a déjà été

démontrée : c'est le cas en particulier des perles de verre à noyau en argile attribuées à Frattesina. Ces objets ont été découverts à ce jour uniquement en Irlande (sur le site de Rathgall [31]) et en France [34, 49].

13.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté succinctement les différentes problématiques liées aux études de recettes et de circulation des verres archéologiques, ainsi que les méthodes analytiques employées pour caractériser ce matériau et plus particulièrement la spectrométrie de masse à plasma avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS). La complexité de l'approche, les stratégies et la méthodologie multitechnique et comparative mises en oeuvre pour de telles études ont été illustrées par un exemple sur les perles en verre de l'Âge du Bronze final retrouvées sur différents sites français. Comme pour les autres matériaux archéologiques, l'approche archéométrique des problématiques liées au verre nécessite de prendre en compte les référentiels existants, les connaissances archéologiques, la nature des matériaux analysés, les altérations potentielles de ces derniers, afin de bâtir un faisceau d'indices concordants et complémentaires, devant être sans cesse comparé aux découvertes et référentiels existants et réinterprétés au fur et à mesure des nouvelles découvertes.

Pour une documentation plus exhaustive sur l'archéologie et l'archéométrie du verre, le lecteur pourra consulter l'ouvrage collectif récent : Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, *publié sous la direction de Koen Janssens [6] ou consulter les sites internet et les revues éditées par l'AFAV (Association Française pour l'Archéologie du Verre,* `http://afaverre.fr/Afaverre/lafaverre/`*), l'AIHV (Association Internationale pour l'Histoire du Verre,* `http://www.aihv.org/`*) ou Verre & Histoire (*`http://www.verre-histoire.org/`*). Pour les informations concernant plus spécifiquement le vitrail, le site d'infovitrail (*`http://www.infovitrail.com/`*) donne un aperçu de l'ensemble des techniques utilisées pour leur fabrication.*

Tableau 13.5 – Composition moyenne des perles de Mathay.

Oxyde %	Composition moyenne et écart type de 22 perles de type potassique		Compositions moyenne et écart type de 123 perles de type LMHK		Oxyde %	Compositions des 4 verres LMHK magnésiens de Mathay				Oxyde %	Compositions des 2 verres sodiques de Mathay	
						MAT 339 40	MAT 160	MAT 294 A	MAT 294 B		MAT 271	MAT 339 15
Na_2O	1,1 %	*0,6 %*	5,5 %	*0,8 %*	Na_2O	8,37 %	8,82 %	9,70 %	9,09 %	Na_2O	15,2 %	13,6 %
MgO	0,70 %	*0,17 %*	0,70 %	*0,12 %*	MgO	2,19 %	2,09 %	2,01 %	2,09 %	MgO	1,76 %	1,99 %
Al_2O_3	1,72 %	*0,47 %*	1,79 %	*0,32 %*	Al_2O_3	0,81 %	0,76 %	0,68 %	0,73 %	Al_2O_3	1,45 %	1,91 %
SiO_2	71,3 %	*1,5 %*	73,9 %	*1,5 %*	SiO_2	67,1 %	67,5 %	65,4 %	66,6 %	SiO_2	63,7 %	62,9 %
P_2O_5	0,24 %	*0,10 %*	0,18 %	*0,04 %*	P_2O_5	0,13 %	0,23 %	0,23 %	0,24 %	P_2O_5	0,37 %	0,30 %
Cl	0,04 %	*0,04 %*	0,08 %	*0,05 %*	Cl	0,60 %	0,62 %	0,59 %	0,60 %	Cl	1,13 %	1,08 %
K_2O	16,29 %	*1,18 %*	9,37 %	*1,13 %*	K_2O	10,1 %	10,6 %	12,0 %	11,1 %	K_2O	3,15 %	2,83 %
CaO	2,23 %	*0,74 %*	2,06 %	*0,54 %*	CaO	5,67 %	3,97 %	3,58 %	3,81 %	CaO	6,02 %	9,48 %
Fe_2O_3	0,45 %	*0,11 %*	0,51 %	*0,11 %*	Fe_2O_3	0,28 %	0,41 %	0,39 %	0,39 %	Fe_2O_3	1,06 %	0,89 %
CuO	5,53 %	*1,33 %*	5,36 %	*1,57 %*	CuO	3,85 %	4,29 %	4,67 %	4,64 %	CuO	5,33 %	4,25 %
SnO_2	0,30 %	*0,24 %*	0,35 %	*0,17 %*	SnO_2	0,55 %	0,38 %	0,38 %	0,37 %	SnO_2	0,48 %	0,49 %
Oxyde ppm					Oxyde ppm					Oxyde ppm		
Li_2O	76	*27*	89	*28*	Li_2O	42				Li_2O		51
B_2O_3	99	*17*	102	*18*	B_2O_3	142	146	156	159	B_2O_3	315	286
TiO_2	523	*132*	565	*101*	TiO_2	472	545	485	493	TiO_2	736	719
V_2O_5	12	*3*	12	*3*	V_2O_5	7,5	11	11	11	V_2O_5	33	23
Cr_2O_3	8	*2*	10	*2*	Cr_2O_3	6,6	11	9,9	9,9	Cr_2O_3	24	15
MnO	95	*28*	113	*21*	MnO	1 177	980	985	981	MnO	501	464
CoO	27	*8*	52	*225*	CoO	19	33	35	34	CoO	55	36
NiO	45	*28*	103	*483*	NiO	26	35	38	37	NiO	67	48
ZnO	104	*42*	98	*20*	ZnO	90	130	148	140	ZnO	128	72
As_2O_3	52	*15*	91	*308*	As_2O_3	47	72	74	76	As_2O_3	139	92

Oxyde %	Composition moyenne et écart type de 22 perles de type potassique		Compositions moyenne et écart type de 123 perles de type LMHK		Oxyde %	Compositions des 4 verres LMHK magnésiens de Mathay				Oxyde %	Compositions des 2 verres sodiques de Mathay	
Rb_2O	231	*62*	128	*31*	Rb_2O	114	180	195	181	Rb_2O	18	10
SrO	133	*58*	141	*36*	SrO	273	320	278	300	SrO	301	322
Y_2O_3	2,4	*0,61*	3,7	*0,74*	Y_2O_3	2,5	3,3	2,5	2,8	Y_2O_3	4,5	4,4
ZrO_2	17	*6*	28	*12*	ZrO_2	33	35	27	31	ZrO_2	26	31
Nb_2O_3	1,4	*0,49*	1,9	*1,13*	Nb_2O_3	0,98	1,4	1,2	1,3	Nb_2O_3	1,2	1,1
Ag	17	*11*	20	*7*	Ag	15	27	55	29	Ag	21	12
Sb_2O_3	23	*14*	63	*271*	Sb_2O_3	217	387	404	412	Sb_2O_3	609	343
Cs_2O	0,88	*0,22*	0,64	*0,11*	Cs_2O		0,48	0,55	0,53	Cs_2O	0,18	
BaO	71	*19*	62	*10*	BaO	50	54	47	50	BaO	59	62
La_2O_3	3,4	*1,15*	4,4	*0,97*	La_2O_3	2,6	3,3	2,4	2,6	La_2O_3	3,0	2,6
CeO_2	6,4	*2,12*	8,0	*1,64*	CeO_2	4,4	6,2	4,9	4,9	CeO_2	4,7	4,0
PrO_2	0,71	*0,23*	0,93	*0,19*	PrO_2	0,51	0,73	0,55	0,61	PrO_2	0,68	0,57
Nd_2O_3	2,9	*1,0*	3,9	*0,79*	Nd_2O_3	2,7	2,9	2,4	2,3	Nd_2O_3	3,0	3,1
Sm_2O_3	0,57	*0,18*	0,81	*0,19*	Sm_2O_3	0,47	0,46	0,59	0,56	Sm_2O_3	0,75	0,65
Eu_2O_3	0,14	*0,06*	0,16	*0,05*	Eu_2O_3	0,11	0,10	0,09	0,08	Eu_2O_3	0,18	0,18
Gd_2O_3	0,50	*0,21*	0,73	*0,26*	Gd_2O_3	0,54	0,29	0,34	0,44	Gd_2O_3	0,58	0,64
Tb_2O_3	0,08	*0,03*	0,12	*0,03*	Tb_2O_3	0,08	0,08	0,06	0,07	Tb_2O_3	0,09	0,11
Dy_2O_3	0,50	*0,17*	0,70	*0,17*	Dy_2O_3	0,50	0,50	0,38	0,48	Dy_2O_3	0,68	0,80
Ho_2O_3	0,11	*0,09*	0,13	*0,03*	Ho_2O_3	0,09	0,11	0,08	0,09	Ho_2O_3	0,13	0,14
Er_2O_3	0,26	*0,09*	0,39	*0,10*	Er_2O_3	0,29	0,31	0,21	0,23	Er_2O_3	0,39	0,48
Tm_2O_3	0,04	*0,02*	0,05	*0,03*	Tm_2O_3	0,03	0,04	0,03	0,04	Tm_2O_3	0,05	0,08
Yb_2O_3	0,30	*0,17*	0,38	*0,10*	Yb_2O_3	0,25	0,27	0,24	0,27	Yb_2O_3	0,46	0,46
Lu_2O_3	0,04	*0,02*	0,05	*0,02*	Lu_2O_3	0,04	0,03	0,03	0,04	Lu_2O_3	0,06	0,06
HfO_2	0,48	*0,15*	0,73	*0,27*	HfO_2	0,85	0,86	0,63	0,70	HfO_2	0,58	0,72
Ta_2O_3	0,11	*0,04*	0,16	*0,08*	Ta_2O_3	0,08	0,11	0,08	0,08	Ta_2O_3	0,06	0,07
Au	0,51	*0,28*	0,41	*0,19*	Au	1,2	1,7	1,7	1,7	Au	2,2	0,84
PbO	58	*75*	73	*36*	PbO	248	400	386	370	PbO	261	160
Bi	3,9	*2,7*	4,5	*2,1*	Bi	4,1	10	9,6	9,9	Bi	3,3	1,7
ThO_2	1,2	*0,59*	1,6	*0,32*	ThO_2	0,89	1,1	0,76	0,86	ThO_2	0,78	0,74
UO_2	0,25	*0,08*	0,29	*0,08*	UO_2	0,19	0,31	0,31	0,31	UO_2	0,63	0,40

Tableau 13.6 – Composition moyenne des verres des perles du Louvre et de Toul Goulic.

	Louvre N°48259 19 969	Oxyde %	Toul Goulic N°1 verre bleu	Toul Goulic N°2 verre bleu	Toul Goulic N°2 verre rouge	Toul Goulic N°2 cercle blanc bleuté	Toul Goulic N°2 ligne équatoriale blanche
Oxyde %	Teneur	oxyde	Teneur	Teneur	Teneur	Teneur	Teneur
Na_2O	5,91 %	Na_2O	6,72 %	7,10 %	4,57 %	4,99 %	6,34 %
MgO	0,84 %	MgO	0,72 %	0,57 %	0,60 %	0,75 %	0,86 %
Al_2O_3	1,97 %	Al_2O_3	2,39 %	1,77 %	1,71 %	1,84 %	2,11 %
SiO_2	74,4 %	SiO_2	76,4 %	74,5 %	64,9 %	75,6 %	74,3 %
P_2O_5	0,22 %	P_2O_5	0,22 %	0,17 %	0,63 %	0,93 %	0,65 %
Cl	0,17 %	Cl	0,14 %	0,17 %	0,09 %	0,73 %	0,24 %
K_2O	8,43 %	K_2O	7,51 %	8,08 %	7,30 %	8,04 %	8,34 %
CaO	2,35 %	CaO	2,60 %	1,86 %	2,50 %	3,28 %	3,19 %
Fe_2O_3	1,05 %	Fe_2O_3	0,87 %	0,87 %	14,8 %	0,66 %	0,84 %
CuO	4,12 %	CuO	2,12 %	4,35 %	2,44 %	2,93 %	2,71 %
SnO_2	0,31 %	SnO_2	0,005 %	0,219 %	0,026 %	0,041 %	0,16 %
Oxyde ppm		Oxyde ppm					
Li_2O	75	Li_2O	55	61	35	50	46
B_2O_3	106	B_2O_3	94	200	92	102	152
TiO_2	941	TiO_2	711	689	2 128	635	748
V_2O_5	19	V_2O_5	23	22	20	20	27
Cr_2O_3	14	Cr_2O_3	21	22	19	16	23
MnO	168	MnO	196	207	312	178	204
CoO	15	CoO	287	61	93	28	30
NiO	23	NiO	809	185	598	81	89
ZnO	111	ZnO	107	153	115	152	160
As_2O_3	24	As_2O_3	344	256	251	76	94
Rb_2O	139	Rb_2O	147	172	107	111	152
SrO	167	SrO	183	123	149	165	171
Y_2O_3	5,3	Y_2O_3	4,5	3,1	3,5	3,7	3,8
ZrO_2	46	ZrO_2	33	20	25	25	25
Nb_2O_3	3,6	Nb_2O_3	2,5	2,2	2,0	1,8	2,1
Ag	15	Ag	32	25	22	18	14

	Louvre N°48259 19 969	Oxyde %	Toul Goulic N°1 verre bleu	Toul Goulic N°2 verre bleu	Toul Goulic N°2 verre rouge	Toul Goulic N°2 cercle blanc bleuté	Toul Goulic N°2 ligne équatoriale blanche
Sb_2O_3	13	Sb_2O_3	216	543	208	112	188
Cs_2O		Cs_2O	0,69	1,4	0,65	0,69	1,1
BaO	84	BaO	86	99	87	76	95
La_2O_3	6,9	La_2O_3	5,6	4,6	4,5	5,1	5,2
CeO_2	14	CeO_2	12	9,4	9,10	12	11
PrO_2	1,5	PrO_2	1,4	0,90	0,97	1,1	1,1
Nd_2O_3	5,7	Nd_2O_3	4,9	3,4	3,8	4,1	4,9
Sm_2O_3	1,2	Sm_2O_3	1,0	0,73	0,82	0,83	0,92
Eu_2O_3	0,17	Eu_2O_3	0,19	0,15	0,13	0,16	0,18
Gd_2O_3	0,51	Gd_2O_3	0,88	0,60	0,67	0,68	0,77
Tb_2O_3	0,17	Tb_2O_3	0,14	0,09	0,12	0,11	0,12
Dy_2O_3	0,94	Dy_2O_3	0,84	0,58	0,67	0,67	0,74
Ho_2O_3	0,21	Ho_2O_3	0,17	0,11	0,13	0,13	0,15
Er_2O_3	0,53	Er_2O_3	0,49	0,32	0,36	0,38	0,41
Tm_2O_3	0,10	Tm_2O_3	0,07	0,05	0,05	0,05	0,06
Yb_2O_3	0,64	Yb_2O_3	0,52	0,35	0,37	0,41	0,44
Lu_2O_3	0,07	Lu_2O_3	0,08	0,05	0,06	0,05	0,06
HfO_2	1,3	HfO_2	0,86	0,49	0,69	0,66	0,63
Ta_2O_3	0,19	Ta_2O_3	0,17	0,16	0,14	0,13	0,14
Au	0,23	Au	0,17	0,46	1,9	0,92	0,54
PbO	40	PbO	26	314	90	47	99
Bi	3,1	Bi	1,4	11	2,4	2,3	3,7
ThO_2	2,5	ThO_2	1,9	1,6	1,6	1,7	1,8
UO_2	0,56	UO_2	0,57	0,32	0,42	0,42	0,46

13.5 Bibliographie

[1] M.H. Klaproth, Sur quelques vitrifications antiques. Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et Belles-Lettres, Classe de Philosophie expérimentale, Berlin. 3-16, 1801.

[2] H.P. Parodi, « La verrerie en Egypte », thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, 1908.

[3] H.C. Benrath, Die Glassfabrikation, Braunschweig, 1875.

[4] B. Gratuze, Le verre : les éléments de réponses que peuvent proposer les méthodes de caractérisation physico-chimiques aux problématiques archéologiques posées par ce matériau. Revue d'archéométrie. 18, 75-87,1994.

[5] B. Gratuze, L'apport des analyses de verres archéologiques : étude de cas. Techne. 6, Verres-émaux-glaçures, 8-18, 1997.

[6] K. Janssens, Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, Éditions John Wiley & Sons Ltd, New-Dehli, 2 vol., 746 pages, 2013.

[7] P. Berthier, Traité des essais par la voie sèche : ou, Des propriétés, de la composition et de l'essai des substances métalliques et des combustibles. À l'usage des ingénieurs des mines, des exploitants et des directeurs d'usines, Éditions Thomine, Paris, tome 1, 460-466, 1834.

[8] J.J. Berzelius, Traité de Chimie, nouvelle édition, Éditions Valerius, Bruxelles, T 1, 594-596, 1839.

[9] J.-B. Dumas, Traité de chimie : appliquée aux arts, imp. De Cosson, Paris, 536-540, 1830.

[10] P. Degryse, « Isotope-Ratio Technique in Glass Studies » dans Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, ed K. Janssens, John Wiley & Sons Ltd, New-Dehli. Vol 1, chap 3.2, p. 235-345, 2013.

[11] G. Artioli, I. Angelini, A. Polla, Crystal and phase transition in protohistoric glass materials. Phase Transitions. 81/2 & 3, 233–252, 2008.

[12] I. Biron, M.-H. Chopinet, Colouring, « Decolouring and Opacifying of glass » dans Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, ed K. Janssens, John Wiley & Sons Ltd, New-Dehli. Vol 1, chap 1.3, p. 49-65, 2013.

[13] B. Gratuze, A. Giovagnoli, J.-N. Barrandon, P. Telouk, J.-L. Imbert, Apport de la méthode ICP-MS couplée à l'ablation laser pour la caractérisation des archéomatériaux. Revue d'Archéométrie. 17, 89-104, 1993.

[14] P. Telouk, « Développements de la spectrométrie ICP-MS dans les domaines de l'archéologie et de la géologie Utilisation de l'ablation laser», thèse de doctorat de l'Université de Lyon, 178 pages, 1993.

[15] L. Dussubieux, « L'apport de l'ablation laser couplée à l'ICP-MS à la caractérisation des verres : application à l'étude du verre archéologique de l'Océan Indien », thèse de l'Université d'Orléans, 275 pages, 2001.

[16] R.J. Speakman, H. Neff, « Laser ablation ICP-MS in archaeological research » dans Laser ablation ICP-MS in archaeological research, eds. R.J. Speakman, H. Neff, Édition University of New Mexico Press, Albuquerque. p. 1-14, 2005.

[17] K. Janssens, R. van Grieken, Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials. Wilson & Wilson's comprehensive analytical chemistry, 42, Elsevier, Amsterdam, 800 pages, 2004.

[18] M.D. Nenna, B. Gratuze, Étude diachronique des compositions de verres employés dans les vases mosaïqués antiques : résultats préliminaires », Annales of the 17th Congress of the International Association for the History of Glass, eds. K. Janssens, P. Degryse, P. Cosyns, J. Caen, L. Van't dack, AIHV, Antwerp. p. 199-205, 2009.

[19] B. Gratuze, Obsidian characteristion by laser ablation ICP-MS and its application to prehistoric trade in the Mediterranean and the Near East : sources and distribution of obsidian within the Aegean and Anatolia. Journal of Archaeological Science. 26, 869-881, 1999.

[20] K. Hollocher, J. Ruiz, Major and trace element determination on NIST glass standard reference material 611, 612, 614 and 1834 by inductively coupled plasma mass spectrometry. Geostandards Newsletter. 19,/1, 27-34, 1995.

[21] M.D. Norman, N.J. Pearson, A. Sharma, W.L. Griffin, Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS : instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. Geostandards Newsletter. 20/2, 247-262, 1996.

[22] N.J.G. Pearce, W.T. Perkins, J.A. Westgate, M.P. Gorton, S.E. Jackson, C.R. Neal, S.P. Chenery, A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. Geostandards Newsletter. 21/1, 115-144, 1997.

[23] R.H. Brill, Chemical analyses of early glasses, Éditions The Corning Museum of Glass, New York, 2 vol., 1999.

[24] M. Verità, R. Basso, M.T. Wypyski, R.J. Koestler, X-ray Microanalysis of Ancient Glassy Materials : A Comparative Study of Wavelength Dispersive and Energy Dispersive Techniques. Archaeometry. 36/2, 241-251, 1994.

[25] H. Bronk, I.C. Freestone, A quasi non-destructive microsampling technique for the analysis of intact glass objects by SEM-EDXA. Archaeometry. 43, 517-528, 2001.

[26] E.P. Vicenzi, S. Eggins, A. Logan, R. Wysoczanski, Microbeam characterization of Corning archeological reference glasses : New additions to the Smithsonian microbeam standard collection. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 107/6, 719-727, 2002.

[27] L. Dussubieux, P. Robertshaw, M.D. Glascock, LA-ICP-MS analysis of African beads : Laboratory inter-comparison with an emphasis on the impact of corrosion on data interpretation. Int. J. Mass Spectrom. 284/1-3, 152-161, 2009.

[28] B. Wagner, A. Nowak, E. Bulska, K. Hametner, D. Günther, , Critical assessment of the elemental composition of Corning archeological reference glasses by LA-ICP-MS. Anal Bioanal Chem. 402, 1667–1677, 2012.

[29] J. Henderson, Electron probe microanalysis of mixed-alkali glasses. Archaeometry. 30, 1, 77-91, 1988.

[30] J. Henderson, « The earliest glass in Britain and Ireland » dans Le verre préromain en Europe occidentale ed. M. Feugère, Éditions Monique Mergoil, Montagnac. p.13-24, 1989.

[31] B. Raftery, J. Henderson, « Some glass beads of the Later Bronze Age in Ireland » dans Frey et al., Glasperlen der vorrömischen Eisenzeit I, Mayence. p. 39-53. 1987.

[32] K. Nikita, J. Henderson, G. Nightingale, « An archaeological and scientific study of Mycenaean glass from Elateia-Alonaki, Greece », Annales of the 17th Congress of the International Association for the History of Glass, eds. K. Janssens, P. Degryse, P. Cosyns, J. Caen, L. Van't dack, AIHV, Antwerp. p. 39–46, 2009.

[33] J. Guilaine, B. Gratuze, J.N. Barrandon, « Les perles de verre du chalcolithique et de l'Âge du Bronze. Analyses d'exemplaires trouvés en France », L'Âge du Bronze Atlantique, Actes du 1er colloque du parc archéologique de Beynac, eds. C. Chevillot, A. Coffyn, Association des musées du Sarladais, Beynac et Cazenac. p. 255-266, 1991.

[34] B. Gratuze, C. Louboutin, Y. Billaud, Les perles protohistoriques en verre du musée des Antiquités nationales. Antiquités nationales. 30, 13-24, 1998.

[35] R. Azemar, Y. Billaud, G. Costantini, B. Gratuze, Les perles protohistoriques de l'Aveyron. Cahiers d'Archéologie Aveyronnaise. 14, 75-88, 2000.

[36] B. Gratuze, Y. Billaud, « La circulation des perles en verre dans le Bassin méditerranéen de l'Âge du Bronze moyen jusqu'au Hallstatt », Échanges et commerce du verre dans le monde antique, actes du colloque de l'AFAV, Aix-en-Provence Marseille 7-9 juin 2001, Monographie Instrumentum 24, eds. D. Foy et M.D. Nenna, Ed. Monique Mergoil, Montagnac. p. 11-15, 2003.

[37] P. Cosyns, E. Warmenbol, J. Bourgeois, P. Degryse, « Pre-Roman glass beads in Belgium », Annales du 16e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, London 2003, AIHV, Nottingham, AIHV, p. 323-326, 2005.

[38] J. Henderson, « Chemical analysis of the glass and faience from Hauterive-Champréveyres, Switzerland » dans Hauterive-Champréveyres 9, Métal et Parure au Bronze Final, Archéologie neuchâteloise 17, ed. A-M. Rychner-Faraggi, Musée Cantonal d'Archéologie, Neuchâtel. p. 111-117, 1993.

[39] A. Biavati, M. Verità, The glass from Frattesina, a glassmaking center in the late Bronze Age. Rivista della Staz. Sper. Vetro. 4, 295-299, 1989.

[40] R.H. Brill, Chemical analysis of some glasses from Frattesina. Journal of Glass Studies. 34, 11-22, 1992.

[41] P. Bellintani, A. Biavati, M. Verità, « Alcune considerazioni su materiali vetrosi da constesti dell'età del Bronzo media e recente dell'Italia settentrionale », Il vetro dall'antichità all'età contemporanea : aspetti tecnologici, funzionali e commerciali, Atti 2e Giornate Nazionali di Studio, AIHV , Milan. p. 15-24, 1998.

[42] I. Angelini, G. Artioli, P. Bellintani, V. Diella, M. Gemmi, A. Polla, A. Rossi, Chemical analyses of Bronze Age glasses from Frattesina di Rovigo, Northern Italy. Journal of Archaeological Science. 31, 1175-1184, 2004.

[43] G. Hartmann, I. Kappel, K. Grote, B. Arndt, Chemistry and technology of prehistoric glass from Lower Saxony and Hesse. Journal of Archaeological Science. 24, 547-559, 1997.

[44] S. Mildner, F. Falkenstein, J.-P. Schmidt, U. Schüssler, Materialanalytische Untersuchungen an ausgewählten Glasperlen des bronzezeitlichen Hortfundes von Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Bodendenkmalpflege in Mecklenburg-Vorpommern. 57, 43-63, 2009.

[45] P. Bellintani, L. Stefan, « Nuovi dati sul primo vetro europeo : il caso di Frattesina », Atti del Primo Convegno Interdisciplinare sul Vetro nei Beni Culturali e nell'Arte di Ieri e di Oggi, Parma 27-28 novembre 2008, p. 71-86, 2010.

[46] J.F. Piningre, B. Armbruster, B. Gratuze, Le dépôt de Mathay (Doubs, Franche-Comté). Premiers résultats. Bulletin de l'APRAB. 8, (sous presse).

[47] S. Plouin, M.-P. Koenig, B. Gratuze, « Les perles en verre de l'âge du Bronze d'Alsace et de Lorraine », Le verre en Lorraine et dans les régions voisines ; Actes des 26ème rencontres de l'AFAV, Metz 2011, Monographie Instrumentum 42, eds. V. Arveiller et H. Cabart, Éditions Monique Mergoil, Montagnac. p. 11-36, 2012.

[48] L. Dussubieux, B. Gratuze, Composition of 16th – 18th c. A.D. glass beads found in Paris. Beads. 24, 26-38, 2012.

[49] J.-M. Séguier, V. Delattre, G. Gratuze, R. Peake, A. Viand avec la collaboration de C. Didelot, F. Masse, C. Relier, Les nécropoles protohistoriques de « La Haute Grève » à Gouaix (Seine-et-Marne). Contribution à l'étude des pratiques funéraires au cours de l'étape moyenne du Bronze final (XIIe-XIe siècle av. J.-C.) et au début du second Âge du Fer (Ve-IIIe siècle av. J.-C.) dans le sud du Bassin parisien. RACF. Supplément au n° 37, 57-62, 2010.