Chapitre 2.1.7
Artefacts cuivreux

Céline TOMCZYK(1), Oliver PRYCE(2)

(1)(2) IRAMAT UMR 7065, CNRS/NIMBE UMR 3685, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette

1 Analyses morphométriques et cartes de répartition

Le cuivre est un métal de base potentiellement échangé à des distances importantes des zones minières ce qui permet de supposer des interactions humaines passées. Des cartes de répartitions permettent de déterminer les secteurs où certains types d'artefacts sont majoritairement présents : il s'agit d'aires de consommation et potentiellement de concentration d'ateliers d'artisans élaborant ces objets. Les études de provenance gagnent donc à débuter par un travail de recensement des artefacts et une étude morphométrique de ces derniers. Des traitements statistiques peuvent alors leur être appliqués (Monna *et al.*, 2013) permettant d'interroger la possible existence d'imitations anciennes ou modernes.

2 Compositions élémentaires

L'étude de la composition élémentaire d'un artefact demande de définir s'il contient des éléments d'alliage. Ces éléments peuvent être exogènes aux gisements de cuivre (par exemple l'étain) ou être associés au cuivre dans les gisements. Ils confèrent des propriétés mécaniques et/ou esthétiques aux cuivres auxquels ils sont alliés et peuvent découler d'une action volontaire s'ils sont présents dans des quantités supérieures à 1 ou 2%[1]. L'observation bivariée de la proportion des différents éléments d'alliages (Bourgarit et Mille, 2014) permet de questionner les pratiques de métallurgie d'élaboration et de déterminer, par exemple, si les artisans bronziers de certaines régions

[1] La présence d'étain dans des quantités inférieures à 1% pourrait indiquer que l'artefact a été produit par recyclage. Cependant, la présence de moins de 2% de plomb dans un artefact cuivreux peut être lié à la fonte de minerais de cuivre riches en plomb et/ou à des recyclages.

ajoutent sensiblement plus de plomb ou d'étain dans les alliages pour créer des artefacts assurant une même fonction.

Les éléments hérités des minéraux fondus peuvent provenir des constituants majeurs des minéraux de cuivre. Parmi les plus courants, la chalcopyrite contient du fer et du soufre alors les cuivres gris contiennent également de l'arsenic et/ou de l'antimoine et parfois de l'argent. En plus de ces constituants majeurs, les minéraux contiennent des éléments traces qui diffèrent selon les types de gisements. Par exemple, les chalcopyrites issues de gisements mafiques contiennent du nickel alors que cet élément est absent des gisements hydrothermaux (George *et al.*, 2018 ; Caraballo *et al.*, 2022).

Les compositions initiales des minéraux fondus peuvent être fortement modifiées par les processus métallurgiques. Certains éléments tels que l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) vaporisent sous atmosphère oxydante alors que d'autres tels que l'argent (Ag) et le nickel (Ni) restent associés au métal (Figure 1). Les concentrations de certains éléments vont donc augmenter et d'autres diminuer entre le minerai fondu et le lingot produit.

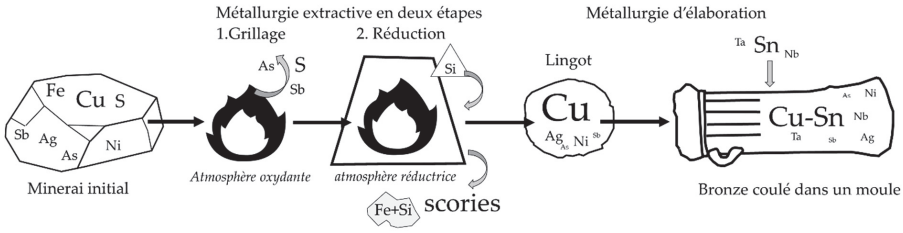


FIG. 1 : Schéma très simplifié des modifications de compositions élémentaires pouvant se produire depuis l'extraction d'un minéral de cuivre sulfuré au bronze produit à partir de ce minerai.

Si de l'étain est ajouté au cuivre, la composition en éléments traces ne sera que peu modifiée car les minerais d'étain ne présentent pas les mêmes éléments traces que les minerais de cuivre (voir Wang *et al.*, 2022). En revanche, si du plomb ou du zinc sont ajoutés comme élément d'alliage, la similarité éléments traces présents dans ces minéraux et dans les minerais cuivreux rend complexe l'étude des artefacts. Il en va de même si des artefacts sont refondus pour obtenir de nouveaux objets (on parle alors de recyclage) car les concentrations en éléments seront à nouveau modifiées et correspondront à des mélanges.

De plus, la précision de la quantification des éléments contenus dans le cuivre varie selon les appareils de mesure. Les éléments régulièrement comparés sont le fer, le cobalt, le nickel, l'arsenic, l'argent, le cadmium, l'antimoine et le bismuth car il s'agit des éléments pour lesquels les jeux de données anciens présentent des quantifications. Il est cependant possible de considérer plus d'éléments si ces derniers ont été quantifiés pour l'ensemble des artefacts étudiés[2]. Les éléments quantifiés peuvent alors être comparés en projections bivariés. Ces projections ne sont cependant que peu satisfaisantes du fait du nombre conséquent de variables. L'utilisation de sta-

[2]Le manganèse, le soufre et l'or sont également souvent pris en compte.

tistiques multivariées est alors recommandée. Il convient préalablement de s'assurer que la teneur de chaque élément est sous forme quantitative[3] et il est préférable de normaliser les données. Cette dernière opération est particulièrement nécessaire si les compositions élémentaires ont été acquises à l'aide d'appareils différents : l'absence de normalisation pourrait, dans ce cas, conduire au risque de créer des regroupements correspondants aux différentes méthodes d'analyses employées.

L'utilisation d'une Analyse en Composantes Principales (ACP) sur les données précédemment normalisées permet d'en réduire la dimensionnalité et de déterminer si les différences observées entre les artefacts sont principalement attribuables aux variations d'un ou de plusieurs éléments chimiques (*cf.* 6). Si plusieurs classes se distinguent alors plusieurs regroupements peuvent être supposées (Costa *et al.*, 2020). Des assemblages chimiques* significativement différents (un ou des points isolés en ACP) peuvent correspondre à des artefacts de sources* très différentes du reste des artefacts, à des imitations, à des faux ou encore à des erreurs de mesure ou des différences de précision analytique. Enfin, des artefacts issus de recyclages peuvent présenter des compositions qui se positionnent entre deux classes ou au centre de l'ACP (Nørgaard *et al.*, 2019).

Cependant, si les regroupements d'artefacts selon leurs compositions élémentaires soulignent la fonte d'un même type de minerai par des processus métallurgiques similaires, ils ne permettent pas de définir si les minerais fondus proviennent de sources proches ou distantes de leur lieu de consommation sans une reconstruction précise des processus métallurgiques qui appellent des expérimentations complexes à mettre en œuvre.

3 Isotopes du plomb

Pour rechercher la provenance géologique et, par extension, géographique du cuivre contenu dans l'artefact il est possible de réaliser des analyses isotopiques du plomb. Connaître en amont les teneurs en plomb des artefacts est alors primordial car si du plomb est présent comme élément d'alliage, ce sera la source de ce dernier qui sera tracée et non celle du cuivre (le plomb analysé doit être hérité des minéraux de cuivre fondus[4]).

Les isotopes stables du plomb sont au nombre de quatre : ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb. Leurs abondances respectives fournissent des indications sur le modèle âge du gisement car le ^{204}Pb est non radiogénique alors que ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb sont stables mais radiogéniques (ils découlent de la désintégration d'un élément père). Les abondances des isotopes radiogéniques permettent également de caractériser les types de fluides à l'origine de la genèse du gisement car ^{208}Pb provient de la désintégration du thorium qui est un élément très peu mobile contrairement à l'uranium (dont découlent ^{207}Pb et ^{206}Pb) qui est quant à lui très mobile et dont la quantité diminue si

[3] Si l'élément est présent dans une quantité inférieure au seuil de détection il faut indiquer 0. Les éléments pris en compte dépendent donc également des artefacts analysés : parfois certains éléments sont systématiquement présents sous les seuils de détection et ne sont pas pris en compte.

[4] La présence de plomb dans des quantités de l'ordre de 1 à 2 % dans des artefacts cuivreux est problématique (Hauptmann *et al.*, 2015) car elle ne permet pas de définir de manière certaine si le plomb est hérité des minéraux de cuivre ou issu d'un apport exogène.

de nouvelles circulations fluides affectent un gisement. Les signatures* isotopiques du plomb ne sont, de plus, modifiées ni par des changements de températures, ni par des réactions d'oxydation ou de réduction (contrairement aux compositions chimiques). La métallurgie extractive comme celle d'élaboration ne modifie donc pas la signature isotopique du plomb qui reste la même depuis le minerai fondu jusqu'au lingot produit. L'ajout d'étain au cuivre ne modifie théoriquement pas sa signature isotopique du plomb contrairement à l'ajout de plomb ou de cuivre exogène (Bray *et al.*, 2015 ; Bray, 2022).

Déterminer la source du cuivre composant un artefact demande la comparaison de deux jeux de données : les signatures des artefacts et des signatures de minerais (accompagnées de signatures scories de réduction si ces dernières sont bien datées[5]). Ces comparaisons se font généralement en projection bivariées. Les abondances des différents isotopes sont pour cela transformées en rapports isotopiques : $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$ (et parfois $^{207}Pb/^{206}Pb$ et $^{208}Pb/^{206}Pb$). Ces rapports peuvent être tracés dans deux diagrammes bivariés (*cf.* 5) mais des chevauchements de signatures entre des zones minières différentes sont courants. Il n'est donc pas toujours possible de définir la région dont provient le cuivre de l'artefact en particulier lorsque le nombre de régions à comparer est important.

L'utilisation de distances euclidiennes (*cf.* 9) est régulièrement utilisé depuis une dizaine d'années[6] afin de contourner la subjectivité de la lecture graphique et d'obtenir des prédictions de provenance par la détermination des voisins les plus proches d'un point donné (soit les points de signatures de gisements les plus proches de la signature d'un artefact donnée).

Néanmoins, d'autres traitement statistiques peuvent ont été développés afin de discrétiser les signatures des différents gisements et ainsi améliorer les prédictions de provenance. Le calcul de la densité par la méthode du noyau (*cf.* 9) permet d'estimer la fonction de densité de probabilité d'une variable (ici les rapports isotopiques) et de déterminer le degré de chevauchement entre différentes zones minières (Baxter *et al.*, 1997). Il peut être utilisé de manière supervisée (De Ceuster et Degryse 2020) pour déterminer la probabilité d'appartenance de chaque artefact à une zone minière. Cette méthode demande cependant de disposer d'au moins 20 analyses par gisement ce qui n'est pas toujours le cas. L'emploi d'une Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) constitue également une alternative intéressante pour discriminer les signatures de gisements selon leur ressemblance[7] car les gisements n'ont alors pas besoin d'être caractérisés par un nombre conséquent de signatures par gisement (Tomczyk *et al.*, 2019).

Des regroupements peuvent également être créés par le calcul de l'intervalle de la variance totale (*cf.* 4) entre les rapports isotopiques d'un assemblage d'artefacts (Pryce

[5] Les scories et les minerais retrouvés dans des ateliers de métallurgie extractive ou des haldes sont parfois plus caractéristiques des minéralisations exploitées dans les temps anciens que les filons encore en place (Baron *et al.*, 2014).

[6] Voir par exemple Stos-Gale, 2009 ; Ling *et al.*, 2014 ; Artioli *et al.*, 2017 ; Holmqvist *et al.*, 2019.

[7] Cette ressemblance s'exprime sous la forme d'une matrice de distances ou de similarité, exprimant la distance existant entre chaque individu* pris deux à deux. Plusieurs possibilités existent pour calculer ces similarités (la plus courante étant l'utilisation de coefficients de corrélation de Pearson correspondant à la covariance des deux lignes comparées, standardisées par les écarts types).

et al., 2023) afin d'identifier les artefacts présentant une signature commune (et donc résultant d'une même source de production primaire du cuivre). Il n'est alors pas nécessaire de disposer de signatures isotopiques du plomb de minerais mais les artefacts pris en compte doivent être rigoureusement sélectionnés (même chronologie et compositions élémentaires similaires).

Cependant, si l'emploi de statistiques multivariées permet de diminuer les similarités de signatures isotopiques entre régions minières distinctes, elles ne permettent pas de définir si un métal est issu du recyclage d'autres artefacts ou de mélanges de plusieurs minerais issus de gisement différents (pouvant se produire dans des ateliers centralisés). Longman *et al.* (2018) proposent à ce titre d'utiliser des modèles bayésiens mais ce type de traitement demande de formuler des hypothèses concernant les régions sources possibles.

4 Exemple appliqué : les lingots de type peau de bœuf

Les lingots de type peau de bœuf se diffusent dans le pourtour méditerranéen entre 1600 et 1000 avant notre ère. Ces lingots de cuivre très pauvres en imputés ont été découverts dans de nombreux sites (Figure 2) et leur nombre important en Sardaigne (23 sites de découverte), en Crète (14) et à Chypre (10) ont fait supposé une origine possible de l'une de ces trois îles.



Fig. 2 : Localisation des sites où des lingots peau de bœuf ont été découverts (d'après Kaiser, 2013, Liard, 2010, Ling et Stos-Gale, 2015 et Sabatini, 2016).

Des analyses de composition élémentaires et d'isotopie du plomb ont rapidement été menées afin de définir la source de ces derniers et nous illustrerons notre propos à l'aide des données acquises par Gale et Stos-Gale (1986). Les auteurs ont analysé des lingots de deux types différents : des lingots dits de type I découverts en Crète et des lingots de type III découverts à Chypre. Une ACP réalisée sur les compositions élémentaires normalisées permet de souligner que les lingots se divisent en deux groupes de composition différente : les lingots découverts en Crète sont riches en plomb (Pb) (les

points se projettent à proximité du vecteur correspondant à la variable plomb soit dans la partie gauche du digramme) alors que les lingots découverts à Chypre qui se projettent à droite du diagramme du fait de leur plus forte teneur en argent (Ag), antimoine (Sb), arsenic (As) mais aussi en or (Au) et en étain (Sn).

Les compositions des lingots ne constituant pas un groupe de composition unique, l'hypothèse d'un centre unique de production de tous les lingots peut être rejetée.

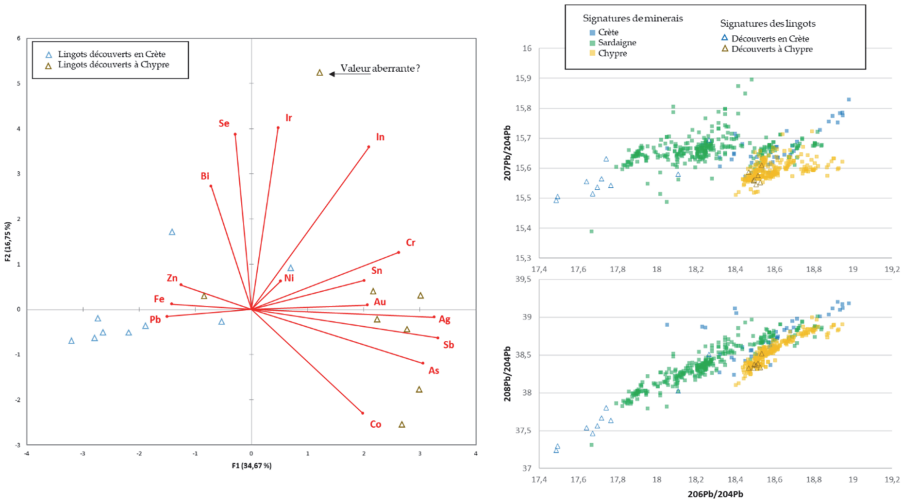


Fig. 3 : Analyse en composantes principales sur données normalisées, projection sur le plan défini par les deux premiers facteurs (à gauche)[8]et projection bivariée des signatures isotopiques du plomb des minerais et des signatures de lingots étudiés (à droite)[9]

Les analyses isotopiques du plomb indiquent que les lingots découverts à Chypre présentent des signatures qui se superposent à celles des minerais de cuivre chypriotes permettant de supposer qu'ils sont issus de la fonte de minerais locaux. Les lingots de Crète ne sont quant à eux issus d'aucune des trois sources supposées à l'exception de deux d'entre eux dont les signatures se rapprochent des gisements sardes.

Les isotopes du plomb et les compositions élémentaires indiquent donc deux sources différentes : l'une chypriote qui produirait des lingots ayant conservé des traces d'argent, d'antonine et d'arsenic des minerais de cuivre fondus, l'autre n'en contenant pas et étant riche en plomb. Deux hypothèses peuvent alors être émises pour expliquer l'origine des lingots peaux de bœufs découverts en Crète : ils pourraient être issus de recyclages ou avoir été produit dans une zone minière encore à découvrir.

[8]Un lingot chypriote s'isole dans l'ACP de part de très fortes teneurs en indium (In) et iridium (Ir). Cette valeur apparaît aberrante et pourrait être due à une erreur de quantification.

[9]Les signatures isotopiques des gisements sont issues de Stos-Gale *et al.*, 1997 ; Begemann *et al.*, 2001 ; Valera et Valera, 2005 et de la base de données Oxalid (Stos-Gale et Gale, 2009).

5 En conclusion : la nécessité de croiser les résultats

Les statistiques multivariées constituent un outil pour réduire la dimensionnalité des données élémentaires et discriminer des groupes statistiquement cohérents. Si les projections bivariées demeurent courantes, des traitements statistiques sont de plus en plus employés car (i) la quantité d'éléments quantifiés dans les artefacts ne fait que s'accroître du fait des progrès analytiques tout comme (ii) le nombre de régions géologiques analysées par isotopie du plomb.

Cependant, les résultats obtenus ne permettent que rarement d'identifier des provenances certaines et, si des non-adéquations avec certaines régions sources peuvent facilement être pointées, il n'est que rarement possible de trancher entre plusieurs hypothèses de provenance. Il est alors important de confronter les résultats obtenus afin de réduire l'incertitude concernant les provenances : morpho-typologiques et technologiques (pratiques de travail), élémentaires majeurs (traditions d'alliage), élémentaires mineurs et traces (dépendant du minéral) et isotopes du plomb (zone d'extraction minière).

En résumé :

Enfin, il convient de souligner qu'un résultat incertain aujourd'hui peut devenir positif si un nouveau lieu de production est découvert.

- Il faut toujours prendre en compte la période pour construire des jeux de données (un cuivre romain ne peut pas être cohérent avec des artefacts ou des gisements d'Amérique du sud) : les statistiques ne fournissent qu'une information mathématique sur des données qui doivent avoir été précédemment réfléchies.
- Des artefacts peuvent s'isoler statistiquement pour plusieurs motifs : mélanges et/ou recyclages, provenance lointaine, imitation ou encore erreur analytique.
- La présence de plomb exogène en tant qu'élément d'alliage ne permet pas de rechercher la provenance d'un artefact cuivreux : il modifie la signature isotopique de ce dernier et les minéraux plombifères présentent des éléments traces sensiblement identiques à ceux des minerais de cuivre.