

Les analyses chimiques sur objets métalliques des dépôts terrestres de l'âge du Bronze et du premier âge du Fer, l'exemple du nord-ouest de la France : pourquoi faire ?

Cécile Le Carlier de Veslud, Jean-Christophe Le Bannier

► To cite this version:

Cécile Le Carlier de Veslud, Jean-Christophe Le Bannier. Les analyses chimiques sur objets métalliques des dépôts terrestres de l'âge du Bronze et du premier âge du Fer, l'exemple du nord-ouest de la France : pourquoi faire ?. Bulletin de l'Association pour la promotion des recherches sur l'Âge de bronze, UMR 5594 Archéologie, Université de Bourgogne, Faculté des sciences, 2018, pp.135-140. hal-01942993

HAL Id: hal-01942993

<https://hal-univ-rennes1.archives-ouvertes.fr/hal-01942993>

Submitted on 5 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les analyses chimiques sur objets métalliques des dépôts terrestres de l'âge du
Bronze et du premier âge du Fer, l'exemple du nord-ouest de la France :
pourquoi faire ?

C. Le Carlier de Veslud, J.C. Le Bannier

(Laboratoire Archéosciences – Rennes 1 - CNRS)

Historique de la recherche

Les tous premiers travaux ont été réalisés en Allemagne dans la seconde moitié du XIX^{ème} siècle. Cependant, c'est avec le développement de la spectrométrie d'émission atomique (AES) au début des années 1930 que les programmes d'analyses sont réellement relancés. Cette méthode permet de quantifier dans des proportions bien plus faibles les éléments en trace, nécessitant alors un prélèvement bien plus réduit. Plusieurs projets d'ampleur voient alors le jour, en Allemagne, Autriche, France, Suède, Grande-Bretagne, et Union Soviétique. Néanmoins tous n'emploient pas cet outil performant et les valeurs analytiques produites par les différents programmes sont loin d'avoir la précision voulue pour la recherche des sources.

Un programme original est développé sous la direction de S. Junghans et E. Sangmeister, qui renoncent à la volonté de relier les objets aux secteurs miniers mais part du principe que les ateliers de fondeurs reçoivent leur matière première des mêmes sources avant de les transformer en objets finis par des procédés similaires. Ils tentent ainsi de dresser une carte des ateliers de mise en forme du métal afin de définir des limites de diffusion des minerais (Junghans et *al.*, 1974). C'est sur cette même hypothèse de départ, que Rychner développe son étude en Suisse (Rychner et Kläntzchi, 1995). Des programmes actuels sont développés à partir de ces mêmes postulats, en Slovénie, Autriche, Italie, Portugal, Scandinavie et bien sûr aussi en France dont ce programme développé à Rennes (Laboratoire Archéosciences, UMR CReAAH).

Pendant, longtemps, les résultats sont accueillis avec un certain scepticisme par la communauté scientifique du fait de résultats peu probants dans la recherche des sources. Plusieurs raisons sont avancées. La première raison concerne la précision des analyses. Il est vrai que certaines machines employées à l'époque, avec de faibles limites de détection, ne permettaient pas d'obtenir de valeurs fiables pour les éléments mineurs, les éléments en trace n'étant même pas détectés. La seconde raison concerne la représentativité de la prise d'échantillon qui pour certains était trop petite. Depuis, la représentation d'un objet à partir d'échantillons de seulement quelques dizaines de milligrammes a été démontrée à de multiples reprises. Une troisième raison était évoquée en lien avec le traitement des résultats. En effet ces vastes programmes d'analyses ont conduit à la production d'un très grand nombre de données qui semblaient alors surcharger les méthodes de traitement disponibles. Il s'avère *a posteriori* et avec l'aide de nouvelles méthodes statistiques que les groupes identifiés par ces équipes sont fondés et demeurent valides.

Cependant, c'est seulement depuis l'avènement de l'archéométaballurgie « moderne » que l'identification des problèmes a pu être faite. La fouille des secteurs miniers anciens en Europe et les ateliers métallurgiques associés a permis, d'une part d'identifier ces zones de production, de les dater et de caractériser les minerais employés. D'autre part, l'analyse en laboratoire des matériaux associés (minerais, scories, métal etc...), associée à travaux expérimentaux de réduction des minerais et d'affinage du métal, ont permis de suivre l'évolution de la composition du métal entre le moment où on extrait le minerai de la mine et celui où l'objet manufacturé est produit. Ainsi, il est clair qu'il est impossible de relier le minerai (en tant que matériau minéral) et les objets manufacturés via la chimie élémentaire, comme les premiers programmes ont tenté de le faire. Seule la comparaison métal à métal est possible. Il faut compter aussi avec les travaux d'affinage du cuivre sortant du four de réduction, qui vont changer cette composition élémentaire, avec notamment la baisse de teneur pour certains éléments chimiques, parfois de façon drastique, comme pour le fer.

Comment réaliser alors la connexion entre les secteurs de production localisés d'Europe et les objets manufacturés, notamment ceux que l'on retrouve dans des régions où aucune production de cuivre n'est possible, telles que les bassins parisien et aquitain ou dans une moindre mesure le massif armoricain? Il est nécessaire de réaliser une large étude statistique des compositions chimiques à l'échelle de l'Europe. D'une part, il s'agit de caractériser chimiquement les secteurs de production, c'est-à-dire, connaître la composition chimique élémentaire du métal brut produit, à travers des déchets d'atelier ou du métal produit expérimentalement, et de connaître la composition chimique élémentaire des objets métalliques manufacturés retrouvés dans un environnement proche de ces secteurs. Cependant, les analyses chimiques élémentaires peuvent ne pas suffire pour différencier certains secteurs miniers entre eux. Aussi, d'autres analyses doivent être réalisées. Ce sont des analyses isotopiques du plomb présent à l'état de trace dans les minerais de cuivre. Les rapports entre les différents isotopes du plomb restent constants entre le minerai et le métal, quelques soient les traitements métallurgiques appliqués. En mixant les résultats des compositions chimiques élémentaires et isotopiques, les secteurs de production, tels les mines d'Irlande, du Pays de Galles, d'Autriche, ou encore de Chypre, entre autres, sont maintenant bien mieux appréhendés. En effet si deux minerais peuvent avoir une signature isotopique semblable, il sera moins probable qu'ils aient à la fois une signature isotopique et une signature chimique élémentaires semblables, et vice-versa. Ce sont ces signatures que l'on va rechercher également dans les objets manufacturés. Pour ce faire, les analyses chimiques élémentaires doivent être de qualité et pouvoir doser les éléments en traces en très faibles teneurs. Seules certaines techniques d'analyse le permettent. Ce sont l'ICP-AES (ou ICP-OES), ICP-MS, le PIXE, la fluorescence X de paillasse, ou encore l'activation neutronique. D'autres techniques d'analyses chimiques ne permettent pas d'obtenir les précisions désirées. Ce sont le MEB ou la fluorescence X portable.

Les éléments mineurs et traces présents dans les différents métaux d'alliage

Des analyses réalisées sur des minerais ainsi que sur des lingots métalliques d'étain montrent que ce métal, ajouté au cuivre pour former le bronze, est quasiment pur et que les autres éléments métalliques apportés par ce métal sont en quantités extrêmement basses. Ainsi donc,

l'essentiel des éléments mineurs ou en trace que l'on peut doser dans des objets en bronze est apporté par le cuivre.

Ces éléments sont présents dans les minerais de cuivre en quantités plus ou moins importantes d'un gisement à un autre. Lorsque l'on produit du cuivre à partir de ces minerais, une large partie de ces éléments passe dans le métal. Le dosage de ces éléments dans le métal permet donc d'obtenir une signature chimique des différents gisements à travers de l'analyse du cuivre produit. Néanmoins, au sein d'un même gisement, la teneur de ces éléments métalliques est différente d'une place à une autre. Les différents fragments de minerais collectés d'un même gisement peuvent donc posséder des teneurs variables pour chaque élément mineur. Ainsi donc, la signature chimique d'un gisement via la composition du métal produit, ne correspond pas à des teneurs fixes pour chaque élément, mais des gammes de teneurs qui varient entre deux valeurs extrêmes.

Enfin, dans le cas d'un alliage ternaire où du plomb métallique est rajouté au bronze à l'étain, la signature chimique obtenue par le dosage des éléments mineurs et en trace peut être perturbée par la présence du plomb. Les minerais de plomb contiennent eux aussi des éléments métalliques à l'état mineur ou en trace, à l'égale du cuivre parfois. Aussi, les analyses chimiques peuvent conduire à l'obtention d'une signature chimique de mélange.

Méthodologie analytique du Laboratoire Archéosciences

Les objets des dépôts sont prélevés au moyen d'une micro-perceuse permettant un impact limité. La surface est dégagée de sa corrosion et un prélèvement de 40mg de métal sain est effectué (l'altération de surface modifie la composition). Le trou n'est pas rebouché, ce dernier faisant ensuite partie de la vie de l'objet. Un peu de peinture acrylique peut être déposé sur le métal sain afin de limiter le contraste de couleur avec la surface corrodée (Fig.2). Les échantillons obtenus sous forme de copeaux sont ensuite dissouts dans 20 ml de solution acide obtenue par un mélange d'eau déminéralisée, d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, selon le protocole défini par Mille et Bougarit (Mille & Bougarit, 2000).



Aspect d'une hache avant, (à gauche), pendant et après (à droite) prélèvement

La Spectrométrie d'Émission Atomique par Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES) est une méthode d'analyse qui permet la quantification des éléments contenus dans une solution. Pour bénéficier d'une meilleure précision, plusieurs étalons de compositions différentes sont utilisés au préalable pour définir des droites de calibration sur lesquelles l'appareil peut s'appuyer pour les mesures des échantillons. Le rôle des standards, mesurés au début, milieu et fin de séance,

est de permettre d'homogénéiser les résultats de plusieurs séries d'analyses. Les résultats sont systématiquement corrigés par rapport à la valeur du standard en comparant les valeurs théoriques et les valeurs mesurées de celui-ci. Dans cette étude onze éléments chimiques ont été retenus. Il s'agit des éléments d'alliage à savoir le cuivre (Cu) et l'étain (Sn) et le cas échéant le plomb (Pb), qui sont présents en quantité majeure et dont la teneur sera donnée en pourcentage. Huit autres éléments métalliques sont présents en quantités dites mineures ou traces (les teneurs les plus basses dont la fiabilité de la mesure descend aux environs de 1 ppm soit 0,0001 %). Ce sont l'argent (Ag), l'arsenic (As), le bismuth (Bi), le cobalt (Co), le fer (Fe), le nickel (Ni), l'antimoine (Sb) et du zinc (Zn). Les teneurs sont données en ppm pour éviter les trop grandes décimales (10 000 ppm = 1%).

Le programme d'analyses chimiques des objets base cuivre du nord-ouest de la France : postulats de départ et approche statistique

Durant l'âge du Bronze, sur l'ensemble du territoire français, mais plus particulièrement dans le nord-ouest de la France, des objets métalliques ont été rassemblés et déposés dans ce que nous appelons les dépôts terrestres dont la signification reste encore sujette à discussion. L'ampleur du phénomène est variable selon les époques, de même que le nombre d'objets rassemblés par dépôt, ou encore la nature et l'état de ceux-ci (fragmentés ou non, usagés ou bruts de fonderie etc...). Néanmoins, la quantité de métal engagé dans ce phénomène est très impressionnante, alors même que nous n'en avons qu'une vue partielle.

Sur le Massif Armoricaïn, les minéralisations en cuivre sont très limitées. Si la quantité de cuivre disponible a pu être suffisante pour une production d'objets au Bronze ancien (mais non démontrée), il est clair que la production des objets à partir du Bronze moyen est bien trop importante par rapport à la ressource locale. Il a donc fallu faire venir du métal « neuf » de régions de production extérieures au massif en quantité non négligeable pour chaque époque, puisque une grande partie de ce métal a été « retirée » des circuits de consommation pour être immobilisée dans les dépôts terrestres.

C'est pourquoi, il est raisonnable de penser que le phénomène du recyclage des objets n'a pas une influence aussi extraordinaire sur la déviation de la signature chimique, que l'on a souligné avec insistance pendant longtemps, pour tenter de donner une explication simple aux difficultés rencontrées dans les études concernant la recherche des sources du cuivre. En effet, un objet produit à partir d'un lingot de cuivre et recyclé avec un autre objet de même origine, verra sa composition changer légèrement, mais les grandes caractéristiques chimiques propres au métal utilisé seront conservées. Par contre, le recyclage d'un objet exogène pourrait montrer une composition chimique bien différente de la majorité des objets locaux produits par du métal « neuf ». Il en sera de même pour des objets produits à des époques précédentes, si les secteurs de production sont différents les uns des autres.

Aussi, pour mettre en évidence une signature chimique correspondant à la production d'objets à partir de métal « neuf », d'évaluer la variabilité intrinsèque de cette signature et de distinguer des compositions « exotiques », il a été choisi de mettre en place une approche statistique. Dans chaque dépôt, certains objets ont été prélevés deux fois afin d'estimer l'homogénéité du métal. Cela permet de confirmer qu'une différence chimique entre deux objets est bien réelle.

Compte tenu de la variabilité chimique des gisements minéralisés, il est clair qu'il est nécessaire de réaliser un nombre important d'analyses pour chaque dépôt. Jusqu'à 100 objets dans le dépôt, nous tentons de les analyser tous, sauf ceux qui seraient trop endommagés par le prélèvement, ou trop fins, trop petits ou encore trop corrodés. Au-delà, un compromis est réalisé en fonction essentiellement de la typologie des objets, en prenant en compte toutes les catégories fonctionnelles. Est pris en compte également l'origine stylistique des objets. Notamment, seront analysés des objets pour lesquels il y aura des questionnements sur l'origine potentiellement exotique de ceux-ci. Au final, plusieurs dépôts de même époque et de même aire géographique sont analysés afin de confirmer la signature mise en évidence par l'analyse d'un premier dépôt.

Des résultats à des échelles diverses, de l'objet au dépôt.

Evaluation de l'homogénéité des objets.

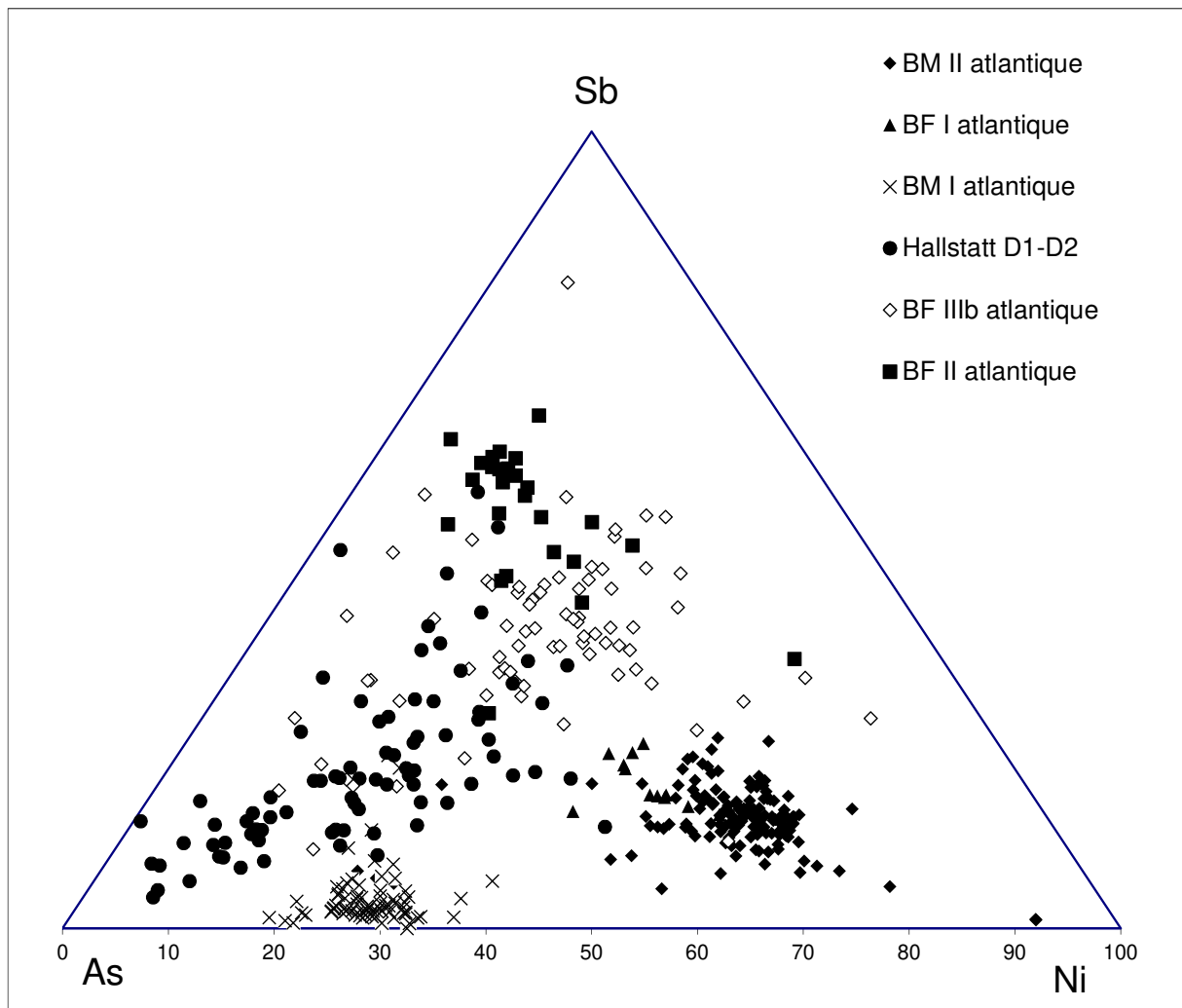
Une double analyse est réalisée systématiquement sur quelques objets pluri-centimétriques de dépôts d'époques et de régions non encore abordées par les nouveaux programmes. Pour les bronzes à l'étain, nous constatons que les deux analyses sont très similaires que ce soit pour les éléments majeurs, mineurs et en trace. Pour les bronzes à étain plombés, les teneurs en éléments majeurs peuvent varier sensiblement, jusqu'à plusieurs pourcents à quelques centimètres de distance. Ce qui par contre est étonnant, ce sont les teneurs en éléments mineurs et en trace qui restent approximativement dans la même gamme de variation. Il est très important de constater que la variation de composition chimique des éléments en trace au sein des objets est largement inférieure à la différence entre deux objets. Ces variations entre objets sont donc bien réelles et représentatives.

La fusion dans un creuset semble homogénéiser le métal avant l'opération de moulage. Tout objet fabriqué à partir du métal provenant d'un même creuset présentera des teneurs en éléments mineurs et en trace très semblables. Ce peut être une grande lame d'épée, un ou deux haches, ou plusieurs petits objets telle qu'une série d'anneaux. L'intérêt de cette observation est de pouvoir attribuer à un même objet deux fragments cassés qui ne recollent pas ensemble.

Evaluation de l'homogénéité des dépôts.

Le programme d'analyse a débuté avec des dépôts des époques du Bronze moyen I et II, du Bronze final I, II et IIIb et du premier âge du Fer, localisés essentiellement dans le complexe atlantique. Les objets de ces dépôts présentent quasiment tous un style « atlantique ». Pour ces périodes, ce sont 1082 analyses qui ont été réalisées, provenant de dépôts localisés essentiellement dans le nord-ouest de la France (206 objets proviennent du Sud-Est et du Sud-Ouest de la France). La représentativité statistique des dépôts n'est pas encore totalement réalisée. Si pour la période du BM2, le nombre de dépôts analysés est suffisant pour confirmer les signatures observées, par contre la période du BF1 demande encore à être étoffée. Néanmoins, à partir de ces premiers résultats, il est possible de constater que les analyses chimiques élémentaires concernant une même période pour une même aire géographique montrent des variations limitées qui permettent de déterminer une signature chimique identifiable. Il est difficile de statuer sur la variabilité de la période du BF1 du fait du manque de données. Pour les périodes du BF3b et du Ha D1-D2 la variabilité est importante. Il est difficile de déterminer pour le moment la cause réelle de cette variabilité. En effet, il est possible

qu'à ces époques, les sources de minerai de cuivre soient multiples, mais également que certaines minéralisations exploitées soient très variables chimiquement. Enfin, pour ces deux périodes, des ajouts de plomb sont effectués pour obtenir un alliage ternaire, ce qui probablement accentue l'hétérogénéité chimique.



Distribution des analyses représentatives des objets dans le diagramme ternaire As-Ni-Sb

Les signatures les plus fines concernent les périodes du BM1 atlantique et BM2 atlantique. Ainsi donc, pour ces deux périodes, l'identité chimique atlantique est déterminée. Tout objet présentant une composition totalement autre correspondra alors soit à l'utilisation d'un métal « exogène », soit à l'utilisation de métal produit à une période antérieure de l'âge du Bronze. De même, des objets dont l'attribution chronologique serait malaisée par l'étude typologique, pourraient être alors classés grâce à leur composition chimique élémentaire.

Une implication majeure de ces observations est qu'effectivement, la plupart des objets présents dans les dépôts terrestres analysés ont été fabriqués avec du métal « neuf », c'est-à-dire à partir de métal provenant de lingots de cuivre importés. Le recyclage massif d'une grande époque de l'âge du Bronze à une autre, conduisant à des compositions de mélange, recyclage tant mis en avant pour expliquer le non aboutissement des programmes précédents, n'est donc pas un phénomène majeur. De plus, cela implique également, puisque les signatures chimiques

élémentaires sont différentes, que l'origine du cuivre change à chaque période de l'âge du Bronze, ou presque. Ainsi, le changement semble très net entre le BM1 atlantique et le BM2 atlantique. Par contre, le BF1 atlantique semblerait plutôt à une étape de transition entre le BM2 atlantique et le BF2 atlantique.

Distribution et consommation du cuivre en Europe de l'Ouest

La comparaison des compositions chimiques élémentaires des objets de dépôts de même époque situés dans différents secteurs géographiques, permet de reconnaître ceux qui présentent les mêmes caractéristiques, et donc ayant utilisé du cuivre de même origine. L'étude la plus aboutie concerne le BM2 atlantique pour laquelle des dépôts ont été analysés (163 analyses) de plusieurs régions de l'Ouest : Finistère, Ille et Vilaine, Manche, Orne, Eure, Vendée. Ils présentent tous la même signature élémentaire ce qui semble indiquer que dans cette vaste zone géographique, correspondant cependant à la sphère culturelle atlantique, le cuivre provient probablement du même secteur minier. Reste à réaliser les analyses isotopiques pour confirmer cette identité.

Les premières analyses isotopiques du plomb ont été réalisées sur des objets de l'époque précédente, le BM1 atlantique, représenté par le dépôt de Tréboul. Dans un premier temps, nous avons pu constater que la signature chimique élémentaire est similaire à celle obtenue des objets de l'horizon d'Acton Park. Les analyses isotopiques confirment cette ressemblance. De plus, ces signatures coïncident avec celles du métal produit par une mine du Pays de Galles, la mine de Great Orme (com. orale Alan Williams, univ. Liverpool). Ainsi, pour la première fois une origine du cuivre peut être proposée pour les productions métalliques de l'âge du Bronze atlantique.

Suite du projet

Ces premiers résultats sont prometteurs. Il s'agit donc de continuer à alimenter cette base de données, pour les analyses chimiques élémentaires afin de confirmer les signatures des dépôts des différentes périodes pour le Nord-Ouest de la France, tout en ouvrant la zone géographique vers le Sud et l'Est en appliquant la même approche statistique. Des études comparables sont d'ores et déjà lancées par les collègues sur d'autres régions françaises. Dans le même temps, des analyses isotopiques devront être réalisées sur un certain nombre d'objets. C'est par la comparaison des bases de données en chimie élémentaire et isotopique, entre objets manufacturés de différents pays, et avec le cuivre provenant des zones de production, que l'on pourra enfin retracer les grandes voies d'échange du cuivre à l'âge du Bronze à travers le continent européen. Cette étude s'inscrit ainsi dans une dynamique européenne qui ne pourra aboutir que par la mise en commun des bases de données et par le développement des collaborations internationales.

RYCHNER V. & KLÄNTSCHI N. (1995) – Arsenic, nickel et antimoine : une approche de la métallurgie du bronze moyen et final en Suisse par l'analyse spectrométrique, In *Cahiers d'archéologie romande*, 63 et 64.

MILLE B., BOUGARIT D. (2000) – L'analyse des alliages anciens à base cuivre : état des connaissances et développement d'un protocole d'analyse par ICP-AES, In *Revue d'archéométrie*, 24, p. 13-26.