

La métallurgie : histoire, chaîne opératoire et méthodes d'étude

Kévin COSTA

Les origines de la métallurgie base cuivre

PPNA

11600-10500 av. notre ère



Perles en Malachite



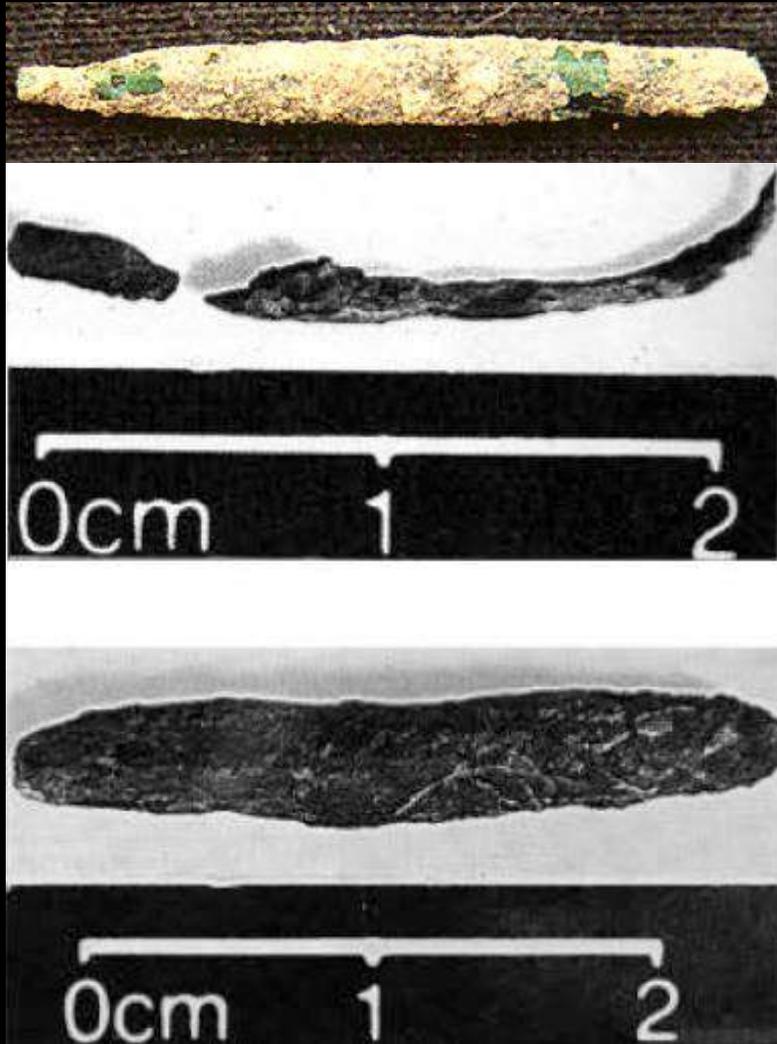
Malachite
 $Cu_2(CO_3)(OH)_2$



Les origines de la métallurgie base cuivre

PPNB

8500-6000 av. notre ère



Poinçons en cuivre natif



Cuivre Natif
Cu



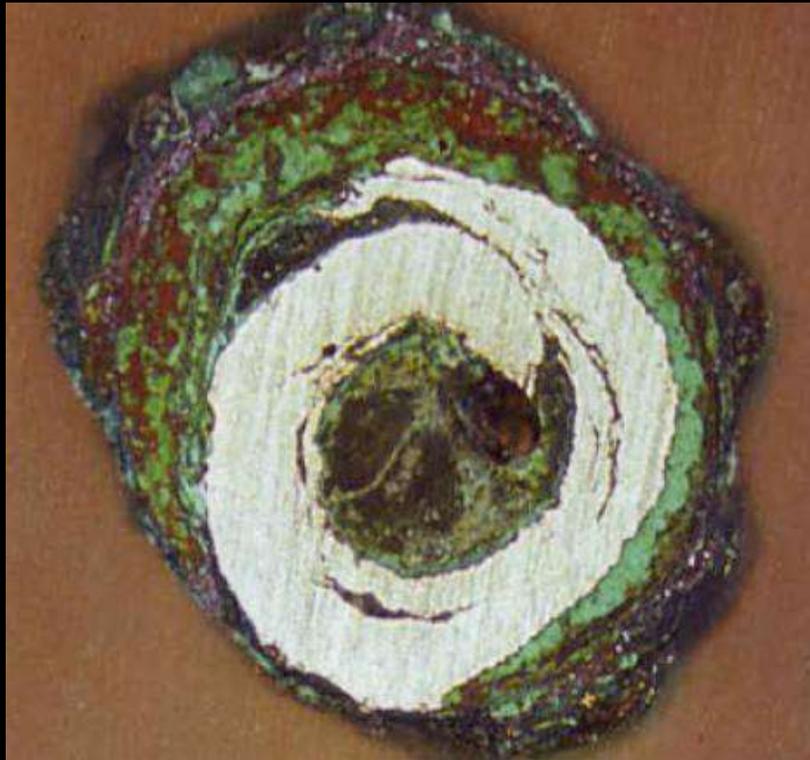
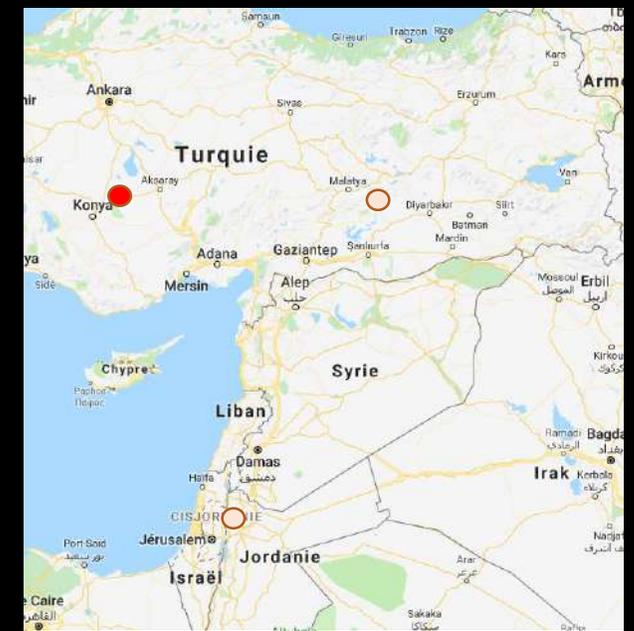
Les origines de la métallurgie base cuivre

PPNB

8500-6000 av. notre ère



Perles en cuivre natif



Cuivre Natif
Cu



Les origines de la métallurgie base cuivre

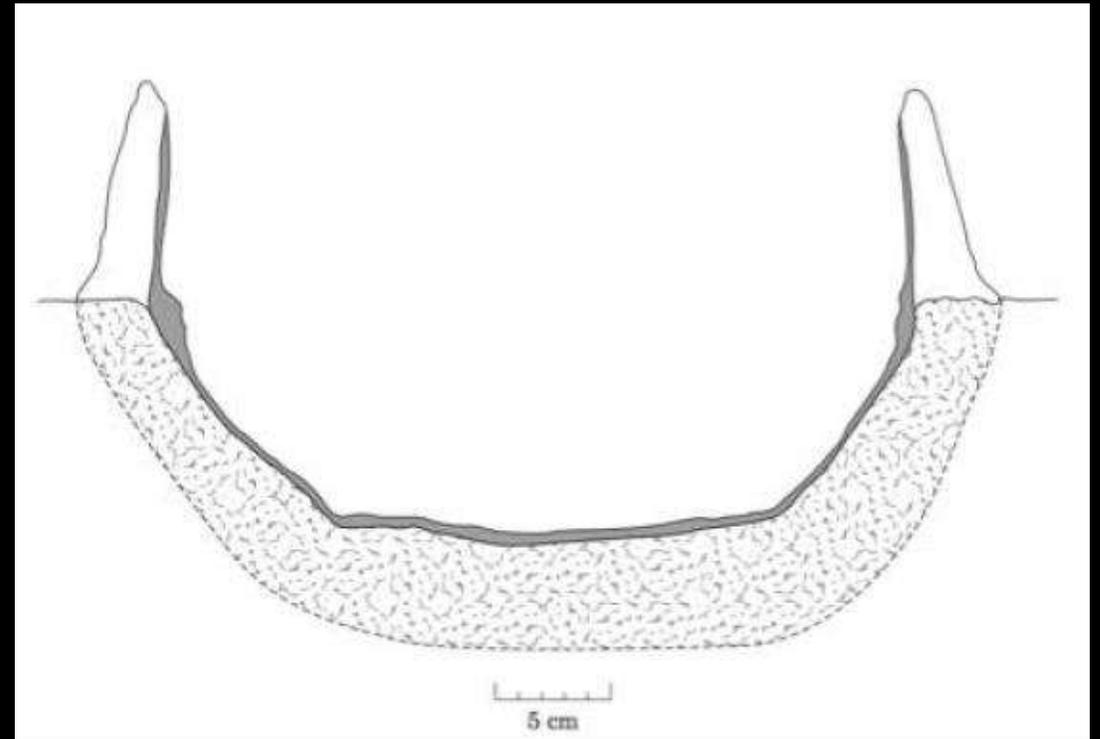
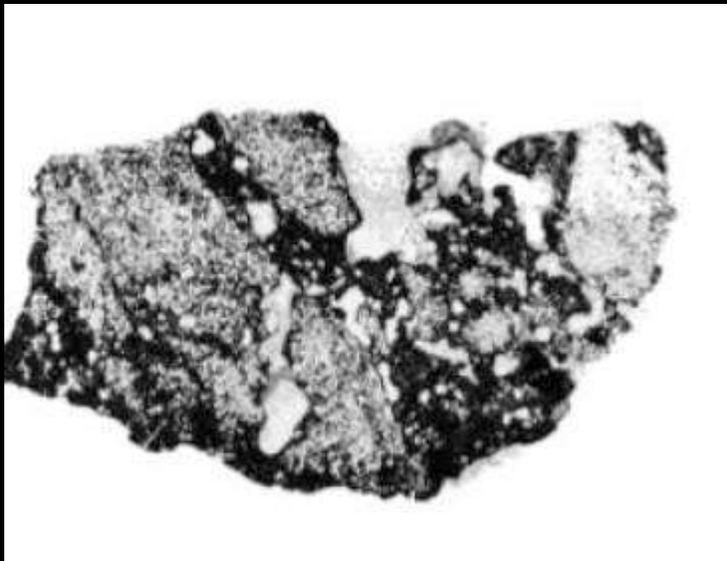
Chalcolithique

4500-3500 av. notre ère



Pyrométallurgie

- Foyer de réduction du minerais
- Scories visqueuses



Les origines de la métallurgie base cuivre

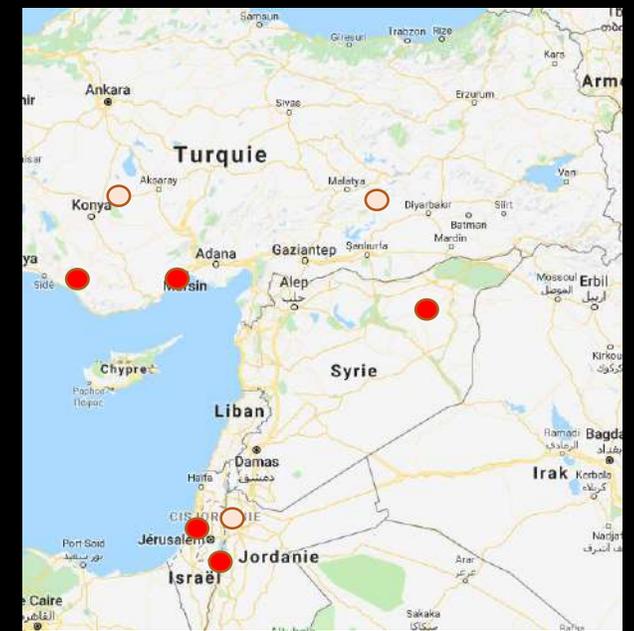
Bronze ancien

3500-2500 av. notre ère



Pyrométallurgie

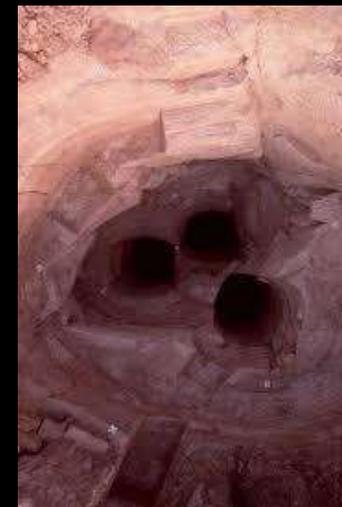
- Foyer de réduction du minerais
- Scories liquides



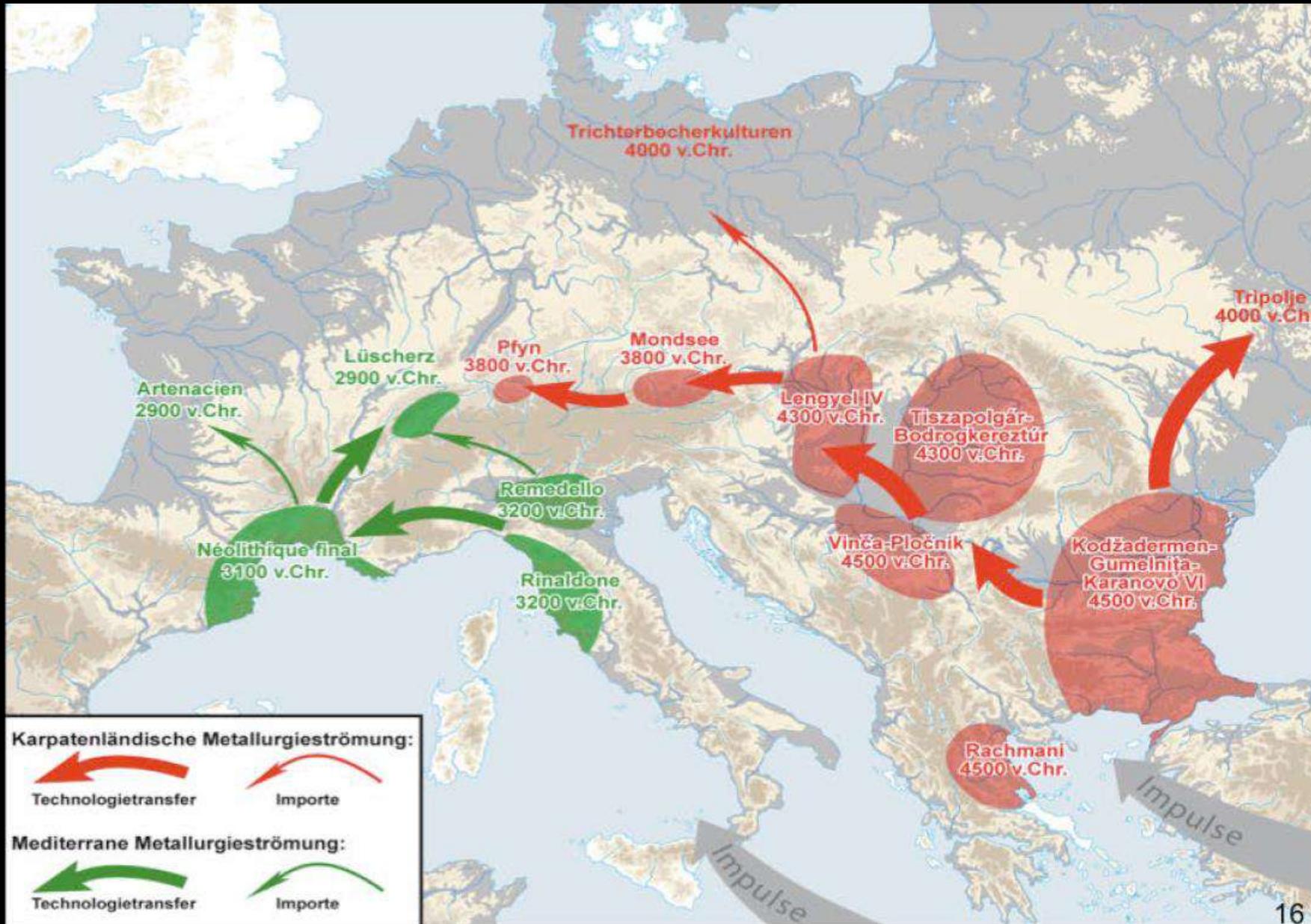
Cadre chronologique de l'évolution de la métallurgie base cuivre

Proche Orient

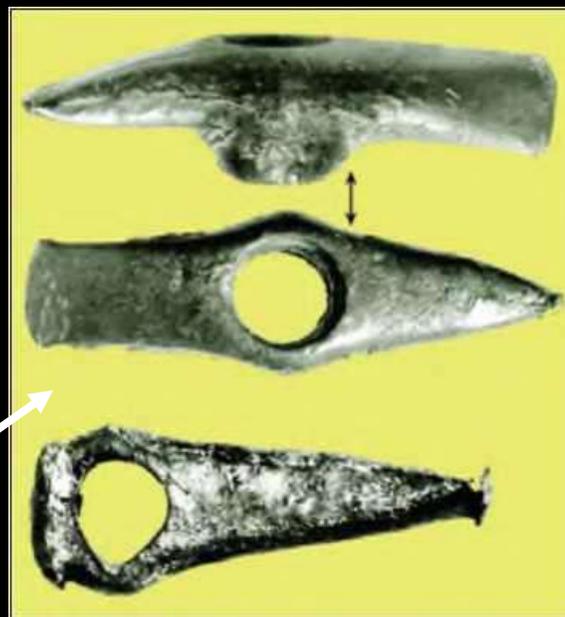
Millénaire	Période	Phase technologique	Éléments caractéristiques
3	Bronze Ancien	5	Scorie liquide Exploitation et exportation de minerais
4	Chalcolithique	4	Scorie visqueuse Exploitation de minerais
5/6	Néolithique	3	Première rare métallurgie extractive
8	PPNB	2	Cuivre Natif 
7/10	PPNB - Natoufien	1	Malachite 



Cadre chronologique de l'évolution de la métallurgie base cuivre



Cadre chronologique de l'évolution de la métallurgie base cuivre



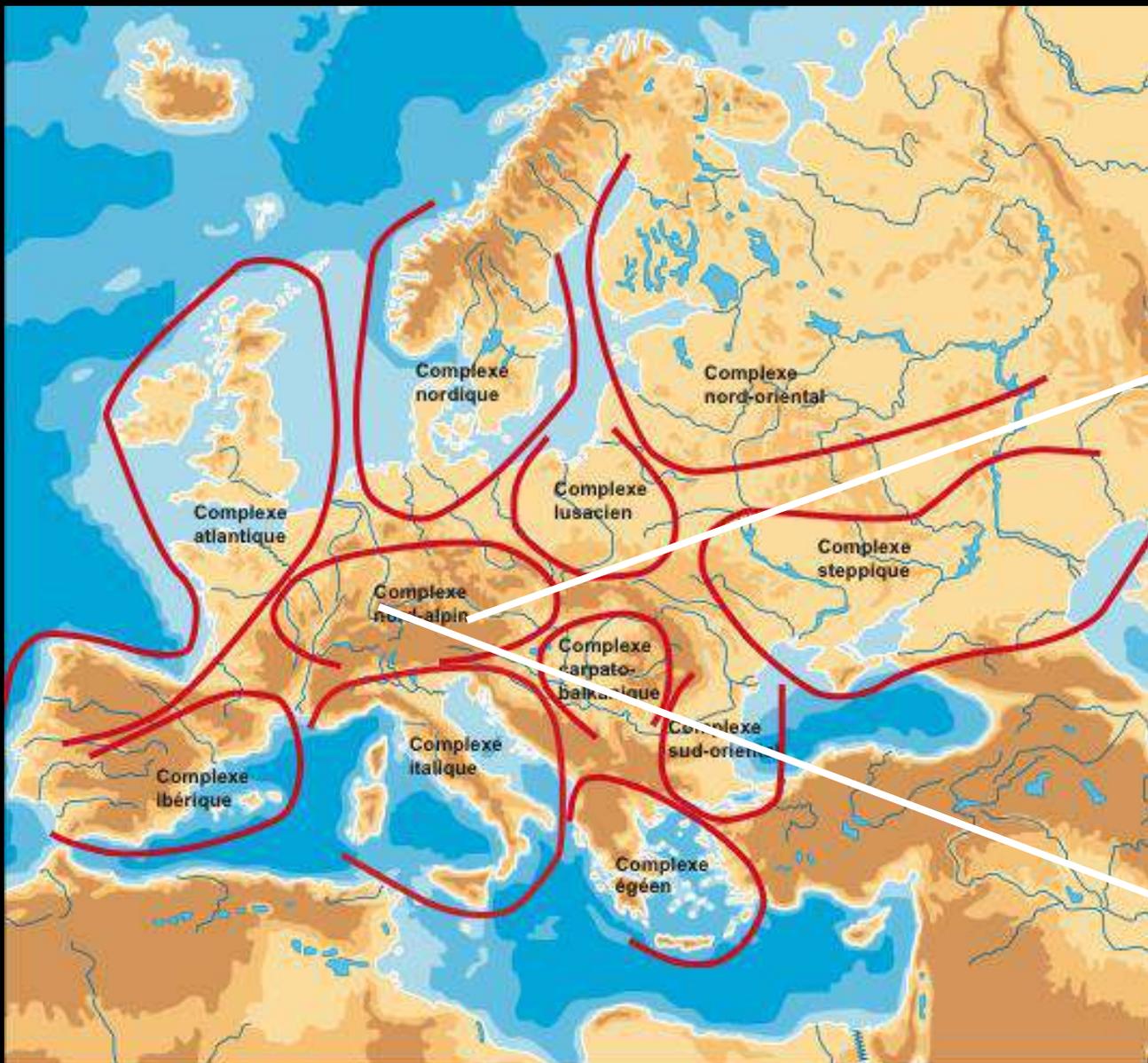
Mines de Ai bunar

4500 avant notre ère

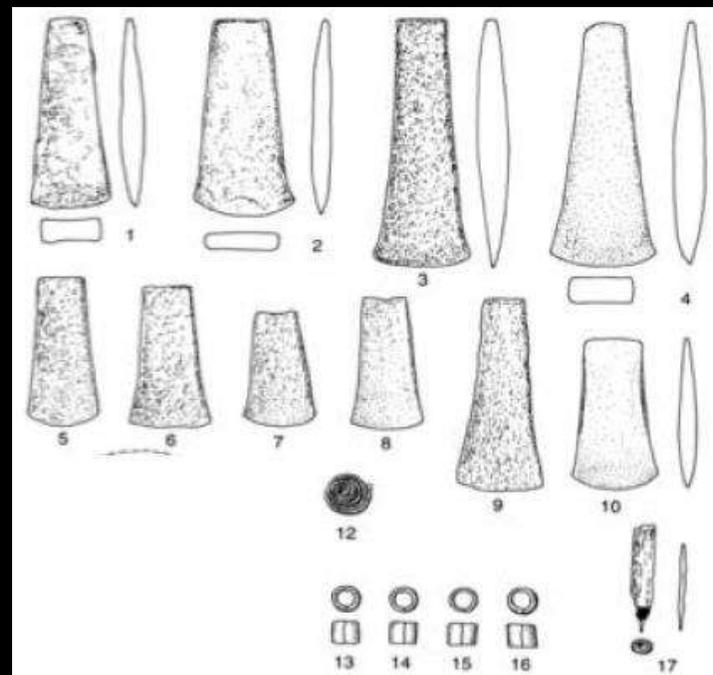


Varna

Cadre chronologique de l'évolution de la métallurgie base cuivre



Brun (2013)



Mondsee (3800-3400 av.n.e)



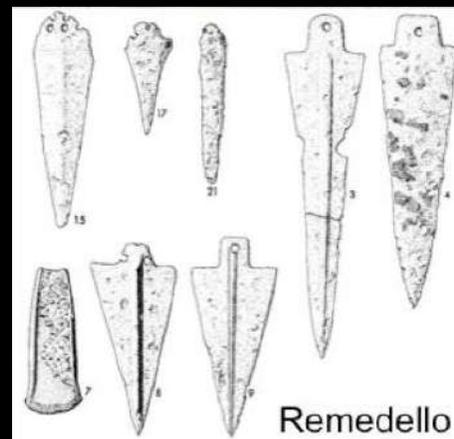
10

Munzingen (4200-3500 av.n.e.)

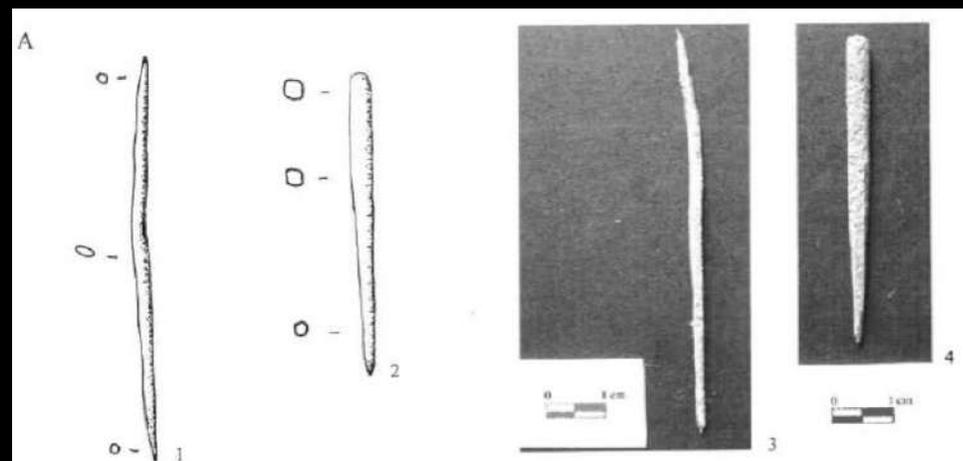
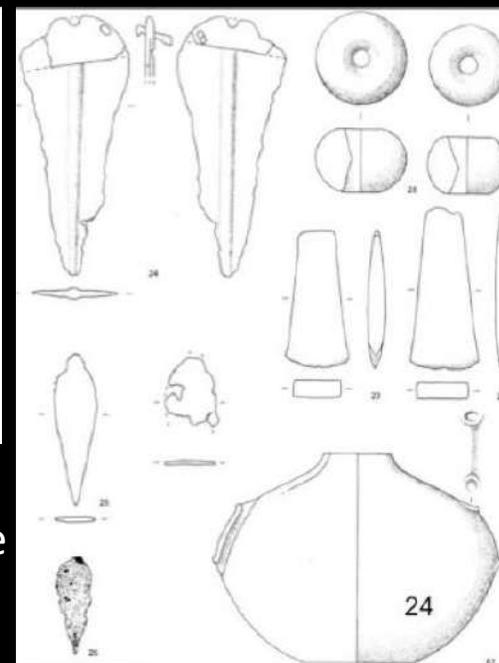
Cadre chronologique de l'évolution de la métallurgie base cuivre



Brun (2013)



Italie
4eme millénaire av.n.e



Cadre chronologique de l'évolution de la métallurgie base cuivre



Brun (2013)



Site Le Planet



Cabrières

Mines et filons



Matières Premières



Transformation
de la
matière

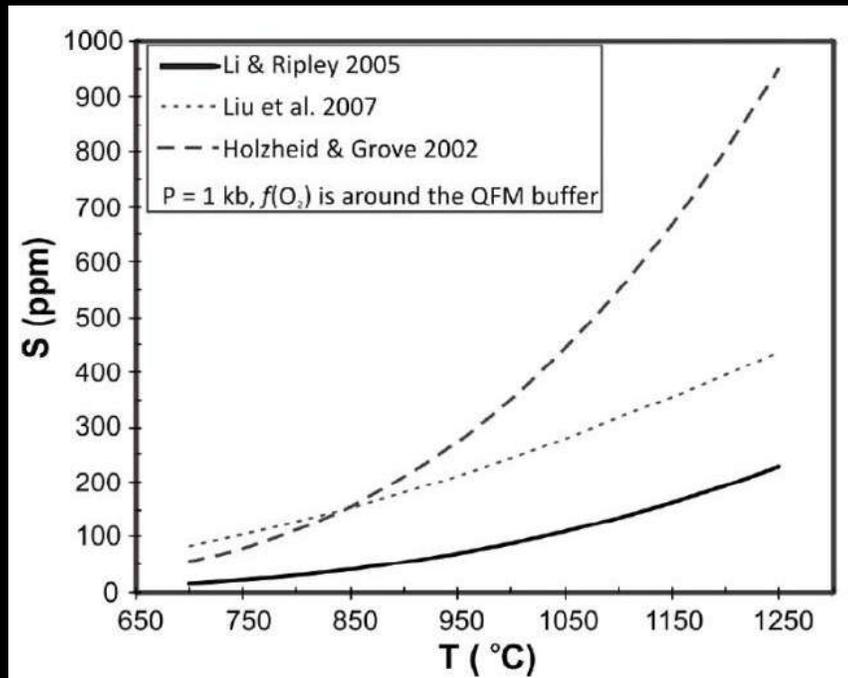
Objets



Où trouve t-on les métaux sur Terre ?

- Les métaux sont issus de magmas

Les métaux s'associent au soufre et plus la température est élevée plus le soufre est présent dans les magmas



Solubilité du soufre en fonction de la température (dans un granite à la pression constante de 1kbar), Yang 2012



Cu : cuivre
Fe: fer
Pb : plomb
Au : or
.....

Où trouve t-on les métaux sur Terre ?

- Les métaux sont issus de magmas

Les métaux ~~s'associent au soufre~~ et plus la température est élevée plus le soufre est présent dans les magmas
S'associent presque tous au soufre



Les magmas acides (granitiques) contiennent très peu de soufre (et le soufre présent y est oxydé). Ces magmas permettent la précipitation d'oxydes métalliques comme l'oxyde d'étain : la cassitérite (qui ne précipite pas en présence de soufre) mais ne permettent pas la précipitation de métaux qui ont besoin de se lier au soufre comme le cuivre.

Où trouve t-on les métaux sur Terre ?

- Les métaux sont issus de magmas
 - Le type de métal présent dépend du type de magma -> On ne trouve pas tous les métaux aux mêmes endroits

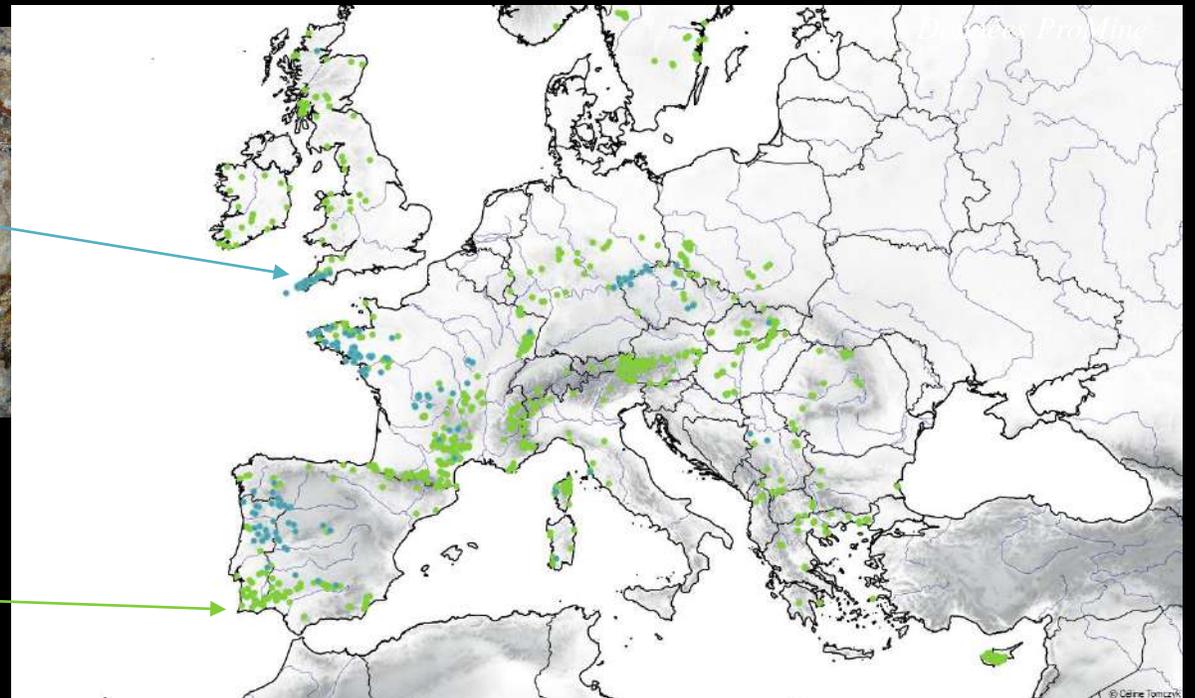
Minéraux de Cu + basalte



Cu : cuivre



Minéraux de Sn + granite
Sn : étain



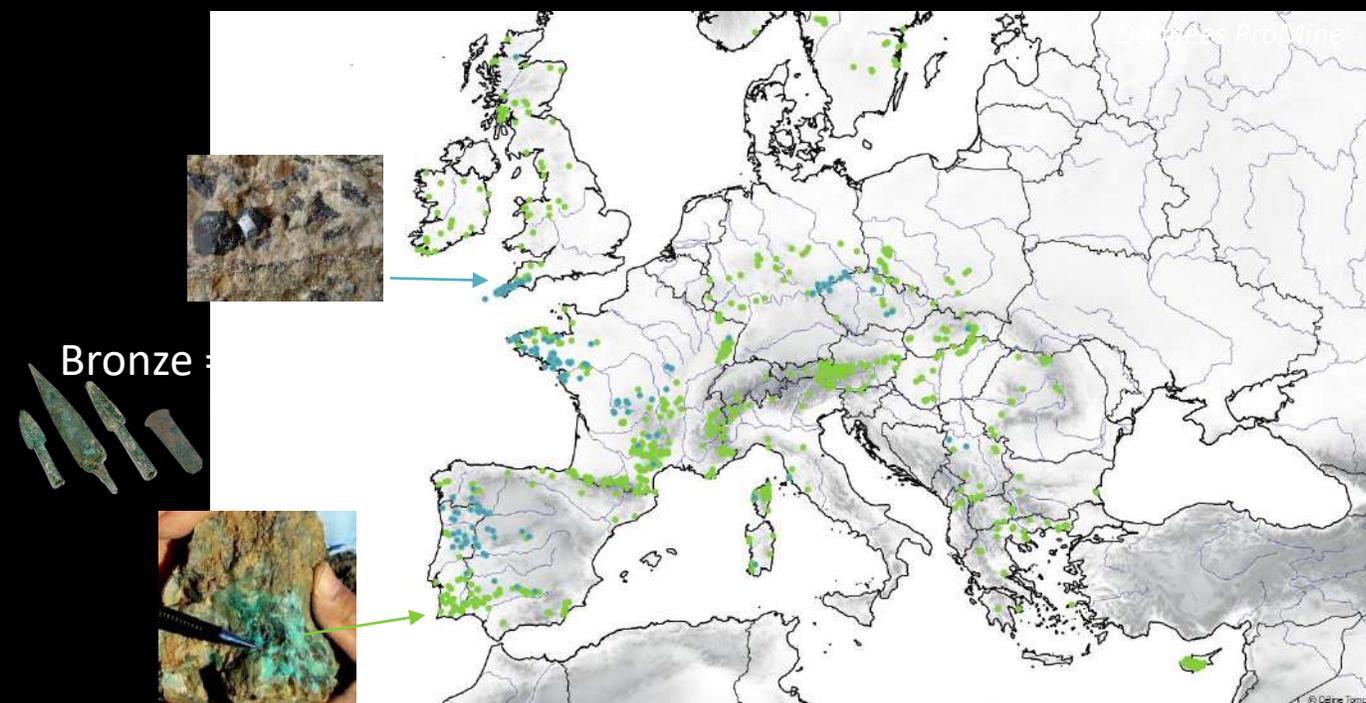
Où trouve t-on les métaux sur Terre ?

- Les métaux sont issus de magmas
 - Le type de métal présent dépend du type de magma -> On ne trouve pas tous les métaux aux mêmes endroits

Échanges à grande distance



Earle et al., 2015



Espèces minérales (=minéraux)

« Oxydes »
secondaires



Limonite
 $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



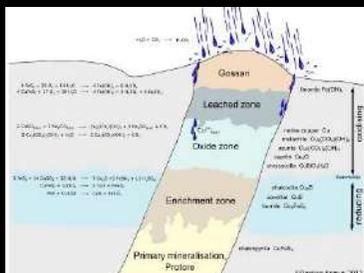
Hématite
 Fe_2O_3



Bindheimite
 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 (\text{O}, \text{OH})$



Malachite
 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$



↑
altération

Sulfures
primaires



Pyrite
 FeS_2

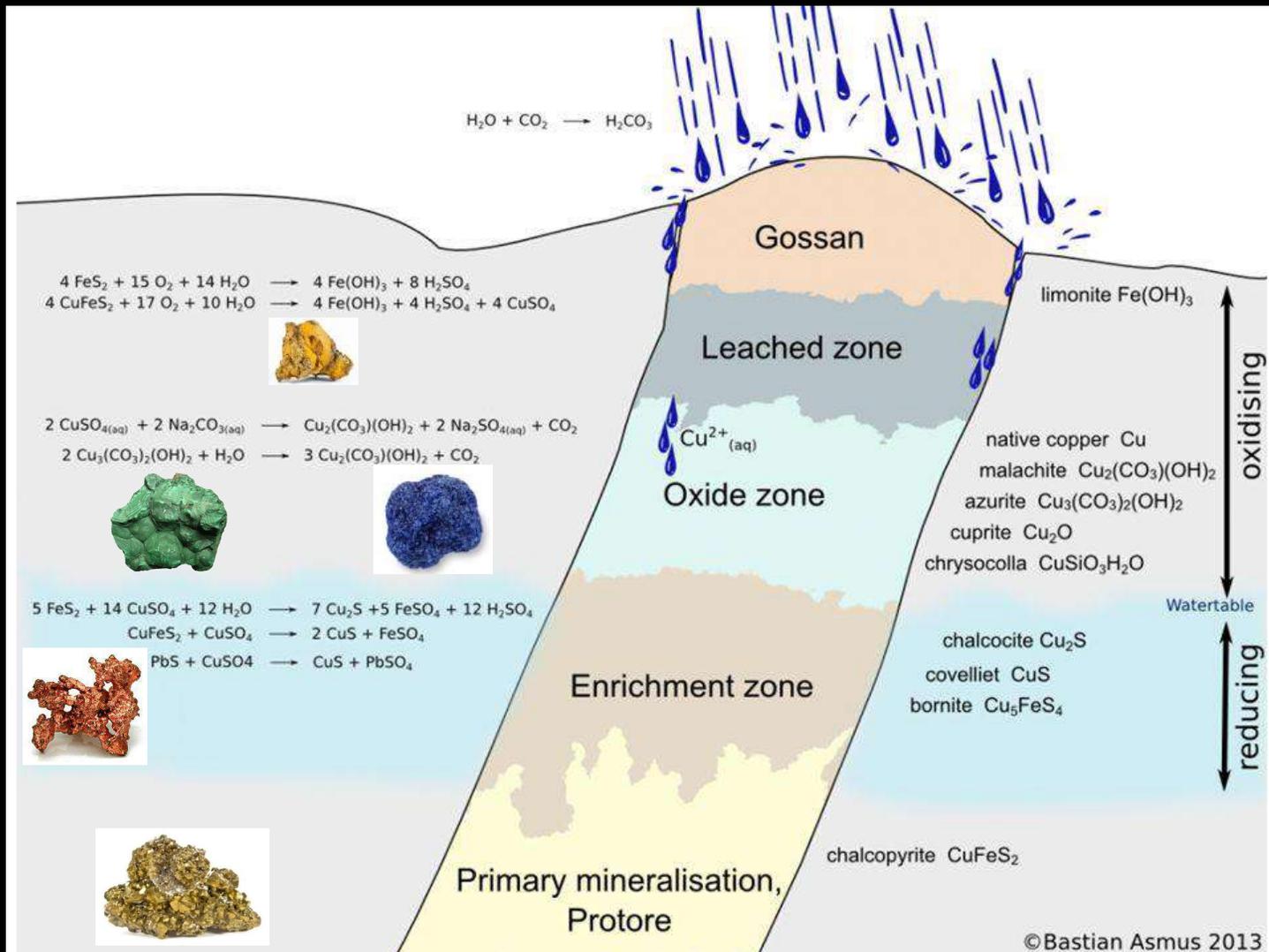


Bournonite
 PbCuSbS_3

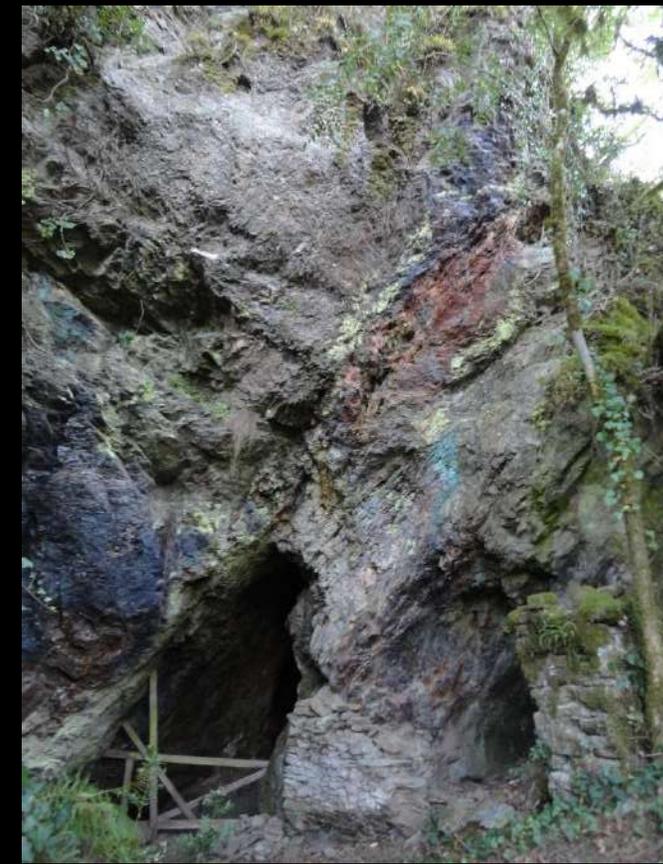


Chalcopyrite
 CuFeS_2

Altération supergène



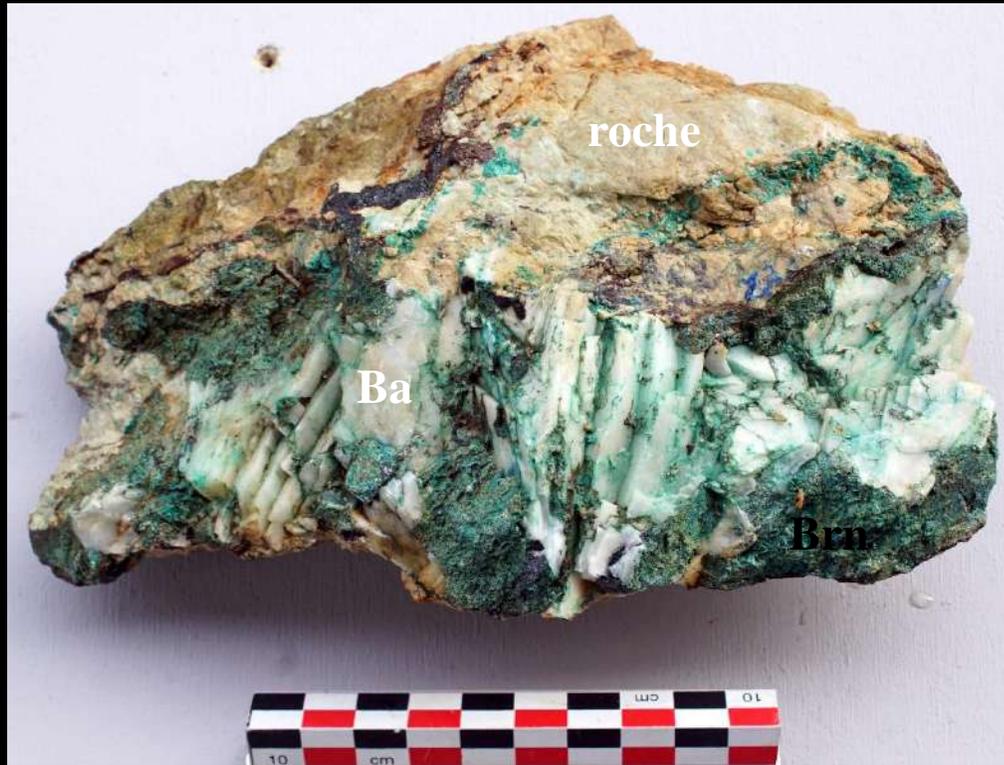
Enrichissement jusqu'à 20% de cuivre !



Initialement 3-4% de cuivre

Qu'est ce qu'un minerai ?

Attention, l'or et l'étain sont rarement exploités sous forme de minerais dans les temps anciens !



- Roche
- Gangue
- Minéraux porteurs des métaux

Bournonite PbCuSbS_3

Présence Sb et/ou As = présence d'un hydrothermalisme

Définition ?

- Carrière : Terrain d'où l'on extrait les pierres, le sable, etc., nécessaires à la construction.



- Mine : Ensemble des travaux et installations (souterrains et de surface) nécessaires à l'extraction d'un minerai ou d'une ressource (charbon, silex)



Formes et types d'extraction

Au départ, ramassage de surface (vrai pour toutes matières)

Pas de traces archéologiques

Silex mais aussi métaux sous forme native (or, argent, cuivre, fer)

Métal

Etat natif

Minerais

or

seulement

non

argent

minoritaire

majoritaire

cuivre

minoritaire

majoritaire

fer

exceptionnel

principalement



Temps et complexité ↗

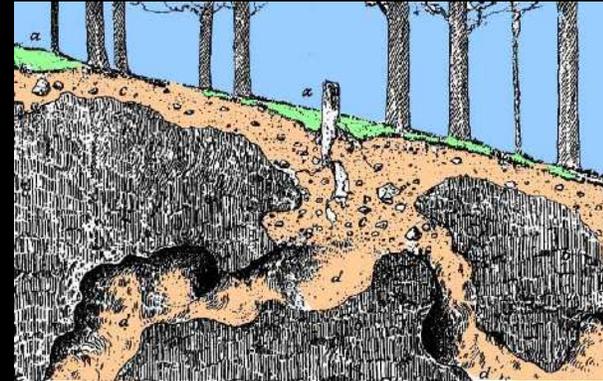
Formes et types d'extraction

Au départ, ramassage de surface (vrai pour toutes matières)

Pas de traces archéologiques

Tranchées

Comblements, formes longilignes



Temps et complexité ↗

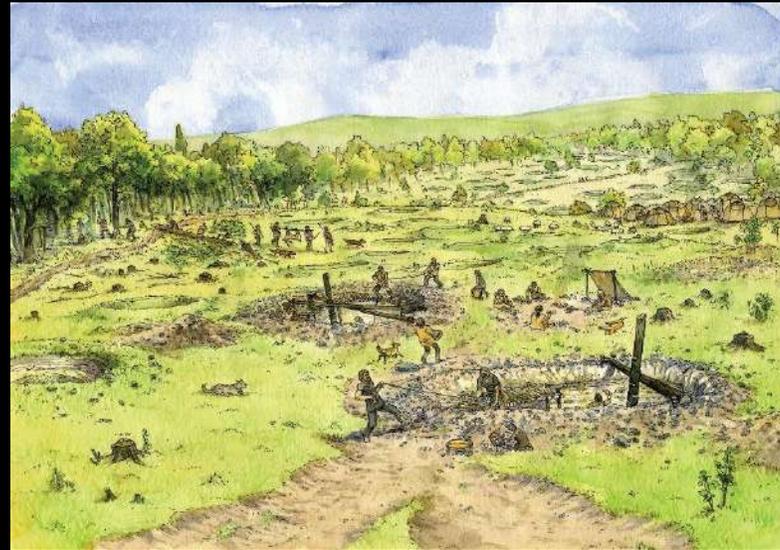
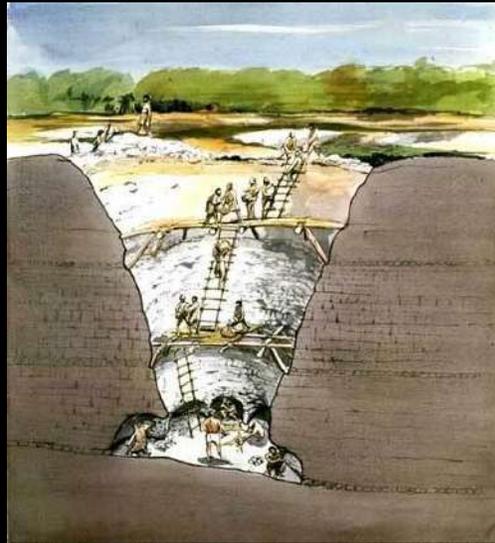
Formes et types d'extraction

Au départ, ramassage de surface (vrai pour toutes matières)

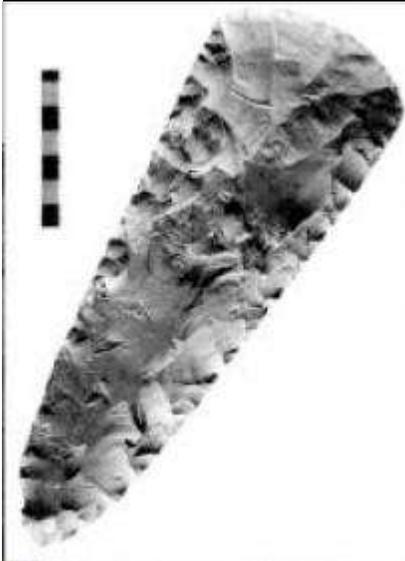
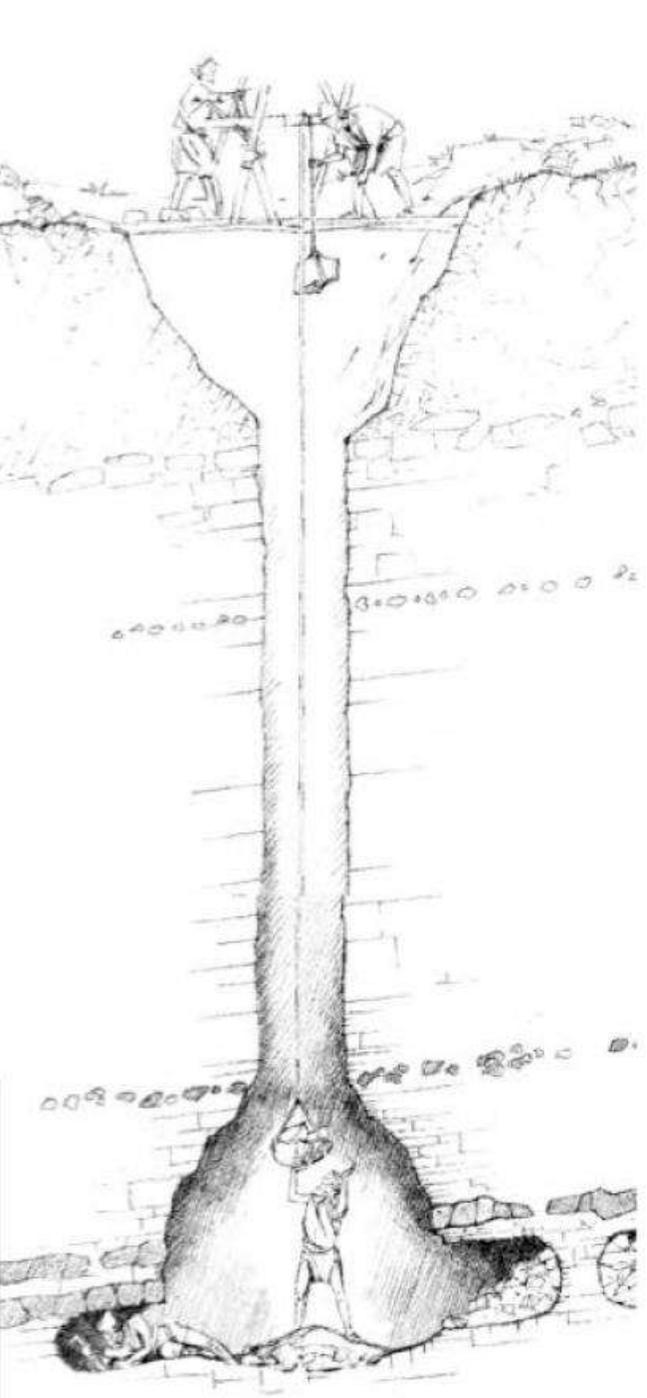
Pas de traces archéologiques

Tranchées + Ciel ouvert et puits

Comblements, formes circulaires

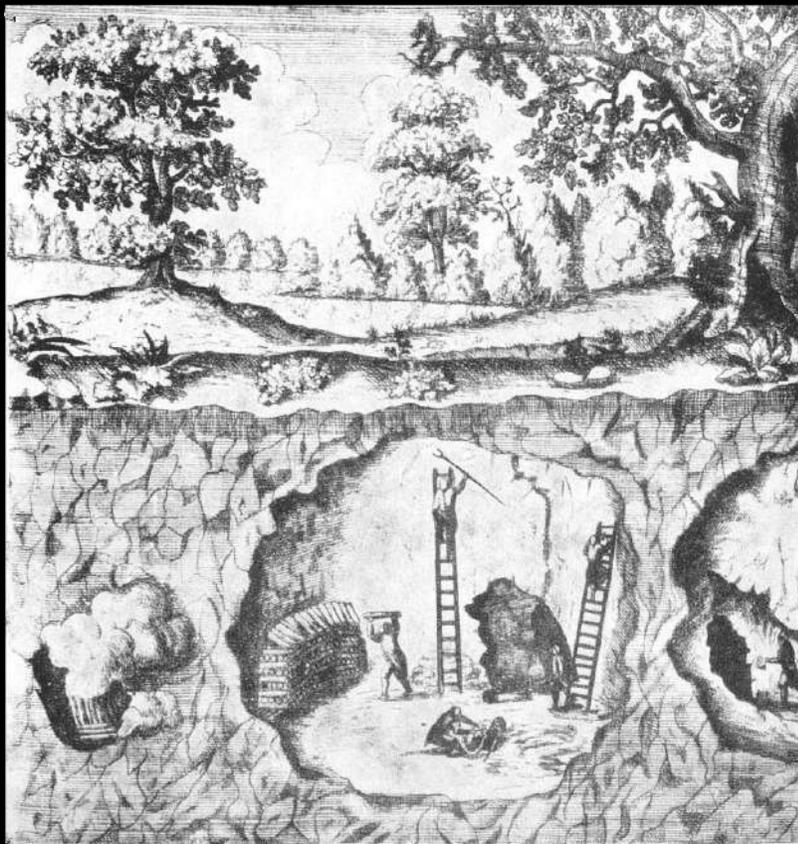


Temps et complexité ↗



- Techniques issues de l'exploitation du silex au Néolithique :
 - Puits
 - Galeries
 - Abatage au feu
 - Outils
 - Procédés d'éclairage
 - Système d'aération
 - Systèmes de soutènement

L'abattage par le feu



Principe de fonctionnement

Avant l'apparition de la poudre
De l'âge du Bronze jusqu'à l'apparition de la poudre

Pour les roches dures
Laisse des galeries concaves et des charbons



Formes et types d'extraction

Au départ, ramassage de surface (vrai pour toutes matières)

Pas de traces archéologiques

Ciel ouvert et puits + Tranchées

Comblements, formes circulaires ou longilignes

Mines souterraines

Galeries parfois effondrées



Temps et complexité ↗

Extraction minière

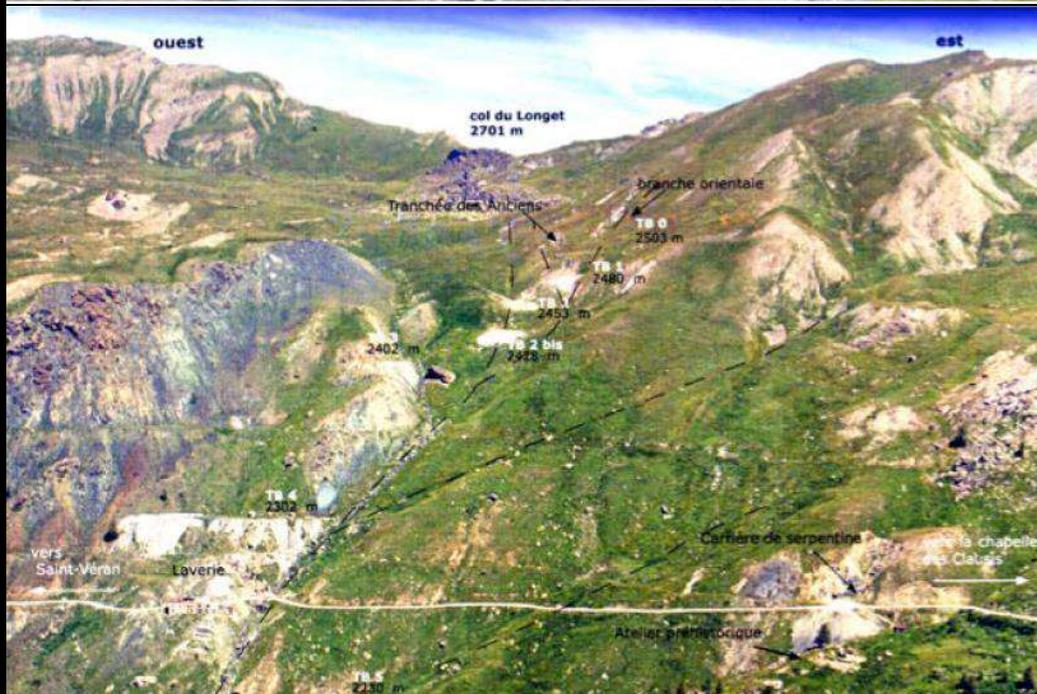
Plusieurs types : ramassage de surface, ciel ouvert, tranchée, puits, souterraine, alluvionnaire

Type de mine		ramassage de surface	placer	à ciel ouvert	tranchée	puits	souterraine
	Métal exploité		étain et or	tt métaux	tt métaux	tt métaux	tt métaux
Techniques minières	détournement de cours d'eau	-	oui	-	-	-	-
	abattage par le feu	-	-	-	éventuellement	éventuellement	éventuellement
	boisage de soutènement	-	-	-	éventuellement	éventuellement	éventuellement
	système d'avacuation de l'eau	-	-	-	-	-	éventuellement
	éclairage	-	-	-	-	éventuellement	oui
	système de ventilation	-	-	-	-	-	oui
Principaux outils et équipement	marteaux (pierre, corne, bois)	éventuellement	oui	oui	oui	oui	oui
	petites pelles (bois, os) "scoop"	éventuellement	oui	oui	oui	oui	oui
	piques (pierre, corne, bois)	-	-	oui	oui	oui	oui
	bac de lavage (bois)	-	oui	-	-	-	-
	mortier et pilon (pierre, bois)	-	oui	oui	oui	oui	oui
	paniers (osier, herbe)	-	-	oui	oui	oui	oui
	corde (fibres, herbe)	-	-	oui	oui	oui	oui
	grandes pelles (bois) "shovel"	-	-	oui	oui	oui	oui
	burin (os, pierre, bois)	-	-	oui	oui	oui	oui
	rateau (os, corne, bois)	-	-	oui	oui	oui	oui
	lampes (pierre, poterie)	-	-	-	Éventuellement	oui	oui
	torches (bois, copeaux de bois)	-	-	-	Éventuellement	oui	oui
	échelles (bois)	-	-	-	éventuellement	oui	oui

Les mines : Impact et structures

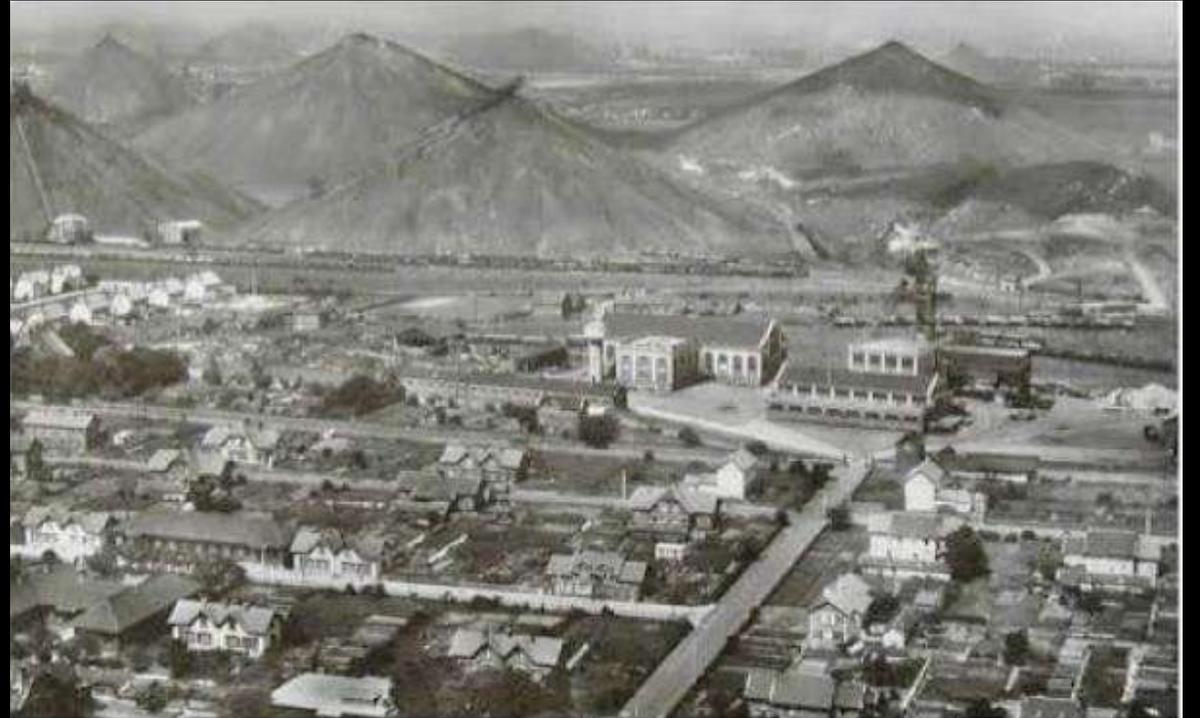


Mooschrofen, Brixlegg, Autriche



Les mines : Impact et structures

Impact sur la biodiversité et de la structuration du territoire





Déchets d'extraction

Zone d'extraction

Réduction des minerais

Grillage

Mines et filons



Matières Premières



Transformation
de la
matière

Objets

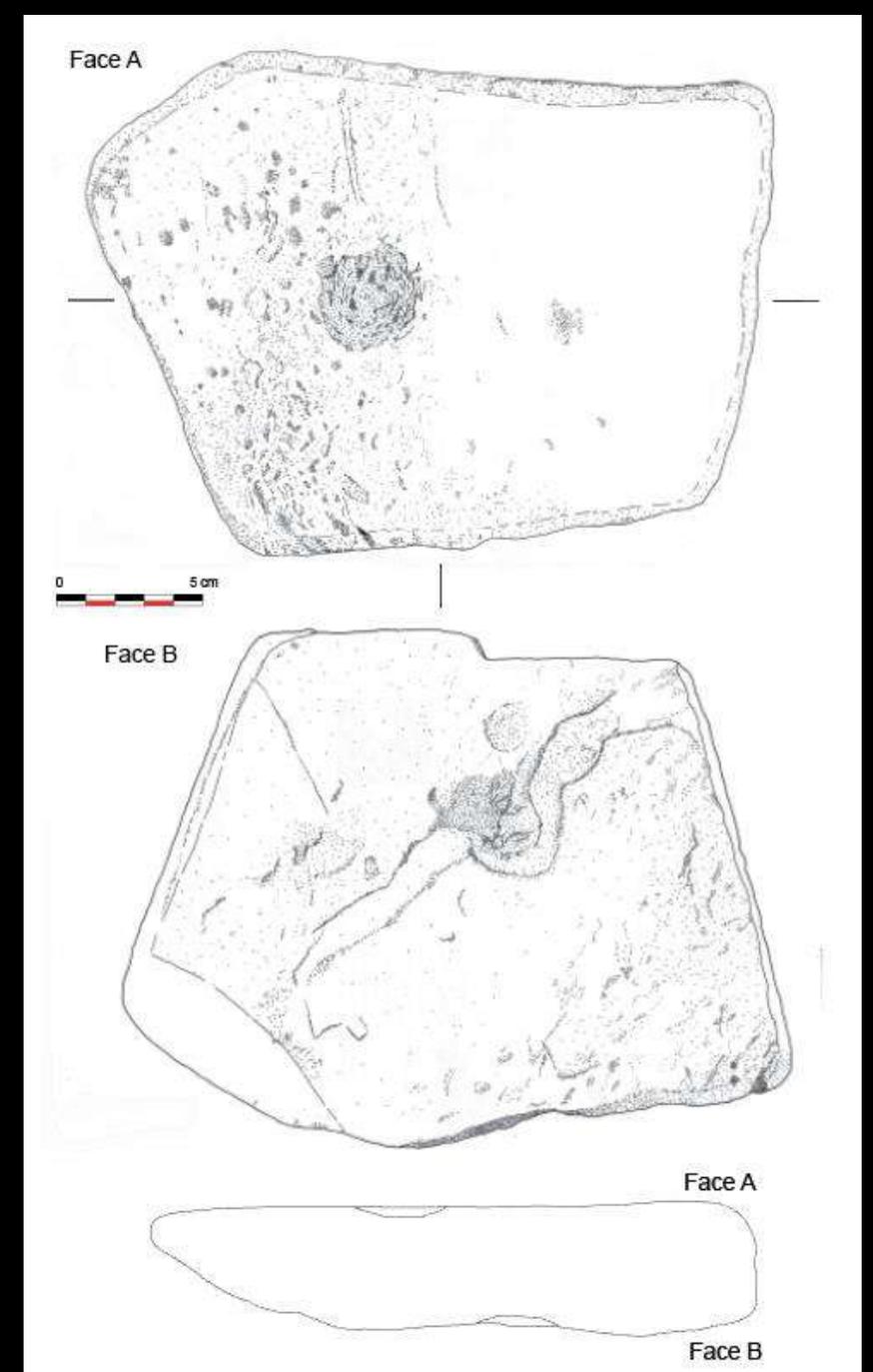
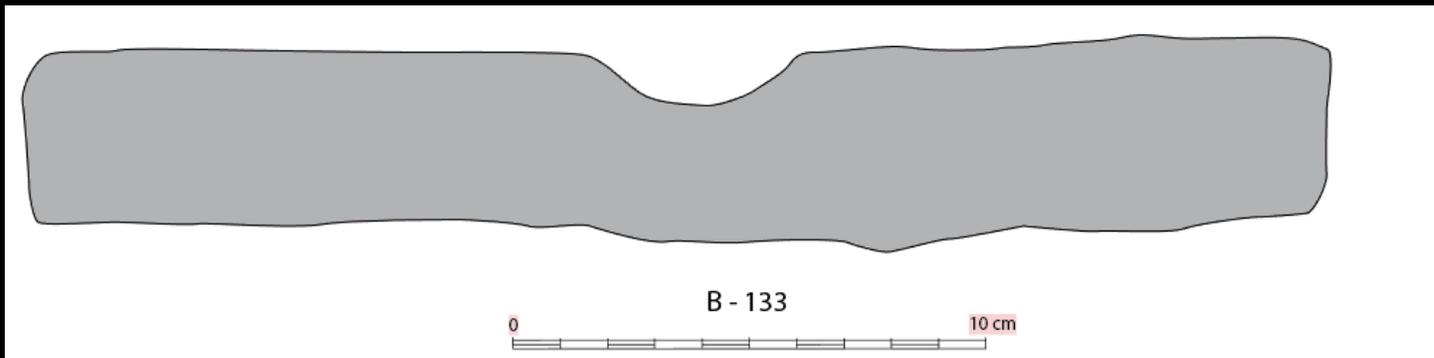


Triage et concassage

Augmentation de la concentration en métal :

- Triages des minerais
- Concassage pour diminuer la grosseur des minerais et faciliter la réduction
- Matériel archéologique : Pierre à cupule

Pierre à cupule du site « Le planet » (2018)



Pierre à cupule du site « Le planet » (2018)

Les mines : Impact et structures

Structures souterraines



Mine de cuivre ancienne souterraine (France)

Structures à ciel ouvert



Mine de cuivre Utah

Terril (Lens)



Halde mine de cuivre (Aveyron)

Les mines : Impact et structures

Impact atmosphérique et hydrologique

Mine de Witbank, Afrique du Sud



Stagnation sur déblais miniers du XXe s.



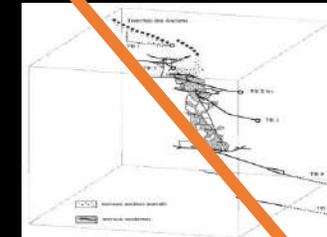
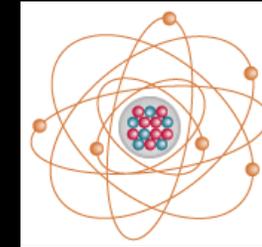
Paléopollutions indices de la pyrométallurgie

* Mines identifiées et fouillées : ± 100 mines

* Anciennes mines « supposables »

1/ Ateliers ± 80

2/ Pollution de tourbières ± 5



La chaîne opératoire de la métallurgie base cuivre



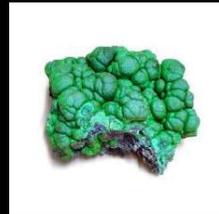
Réduction



Structures pyrometallurgiques du site « Le planet » (2018)

Pour les minerais oxydés

- Malachite $\text{Cu}(\text{CO}_3)\text{Cu}(\text{OH})_2$



Pour les minerais sulfurés

- Chalcopyrite CuFeS_2



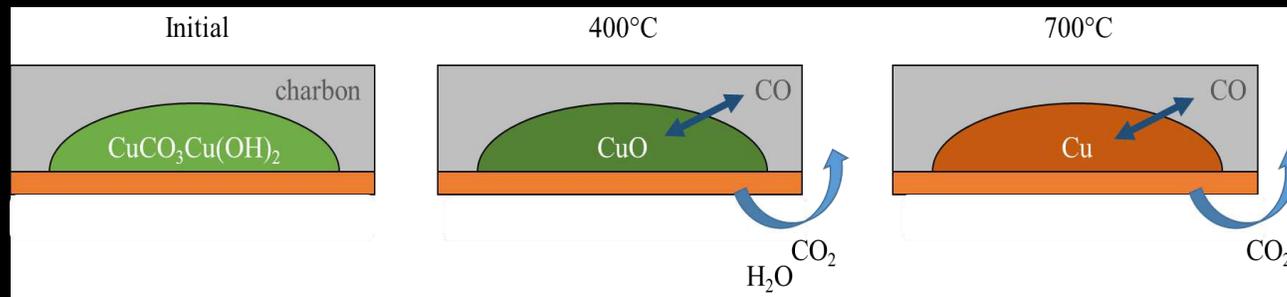
RÉDUCTION : minéraux oxydés



Pour les minéraux oxydés :



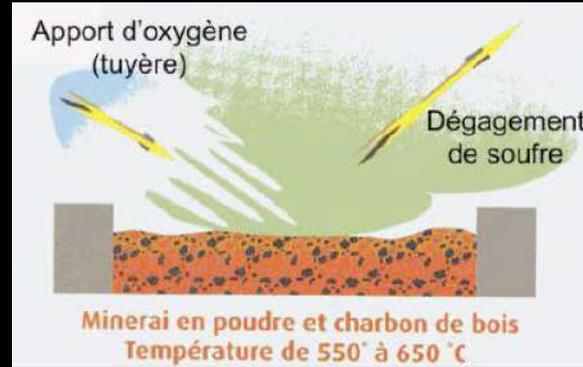
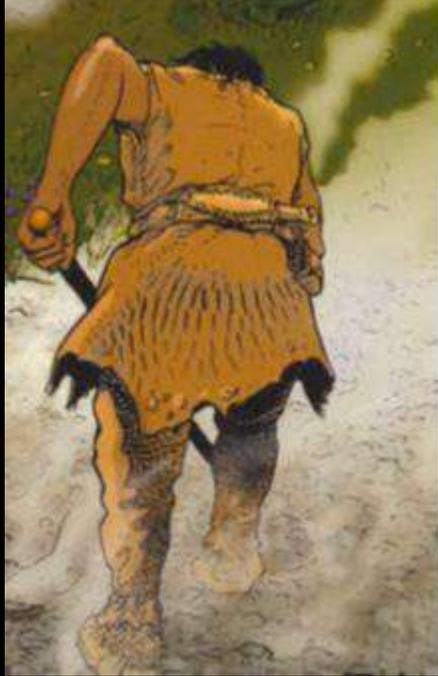
Pour les minéraux déjà sous forme « oxydée »



Cu métal obtenu à la fin du processus
Reste à couler le lingot

Grillage

Pour les minerais sulfurés

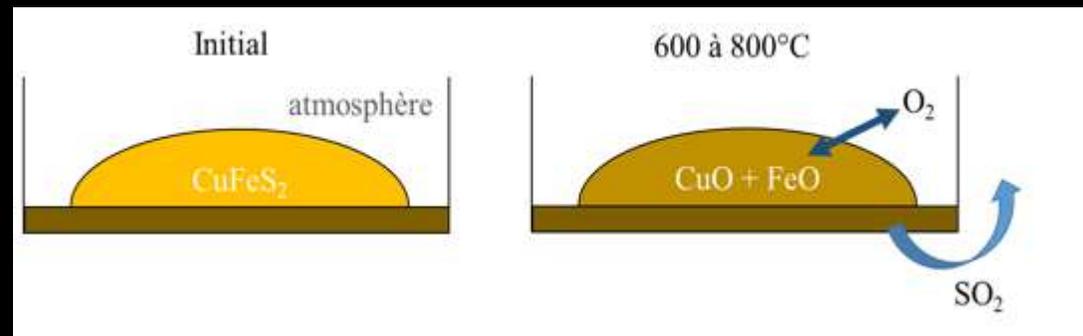


Pour les minerais sulfurés grillage (600-800°C) :

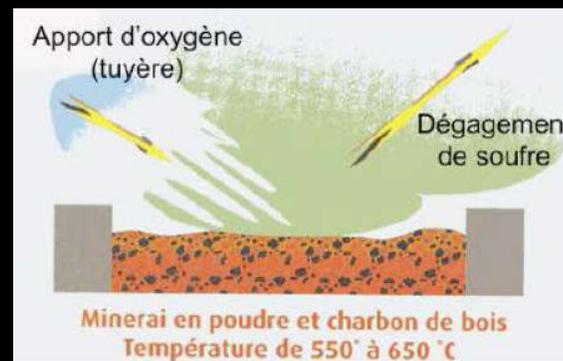
- Chalcopirite (CuFeS_2)



Pour les minéraux sulfurés une étape préalable à réaliser : GRILLAGE



Le but de cette étape est de se débarrasser du soufre (S)



Après cette opération, passer à la seconde phase : la réduction

RÉDUCTION : minéraux oxydés

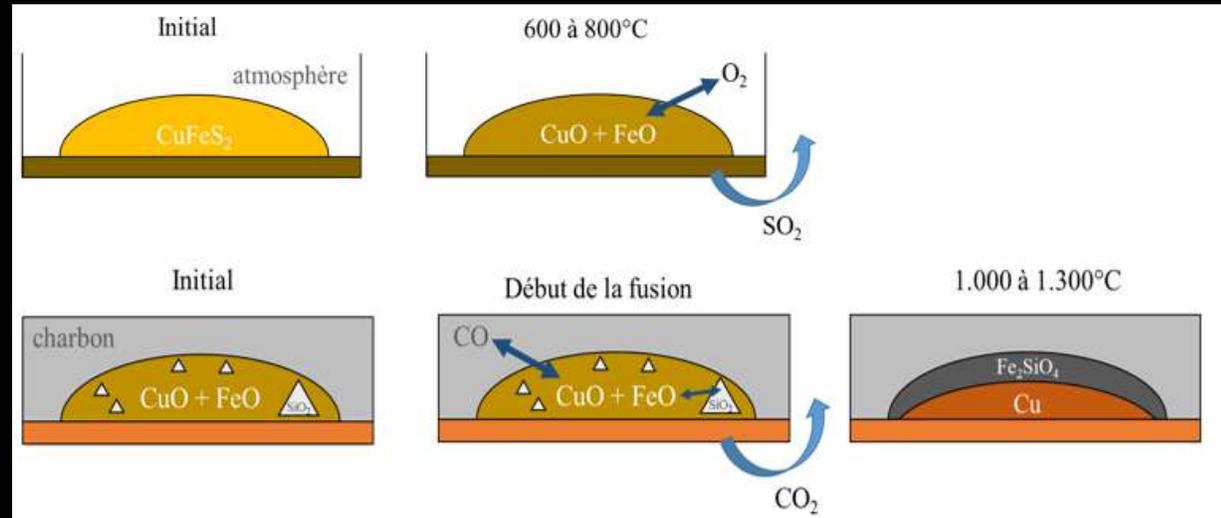


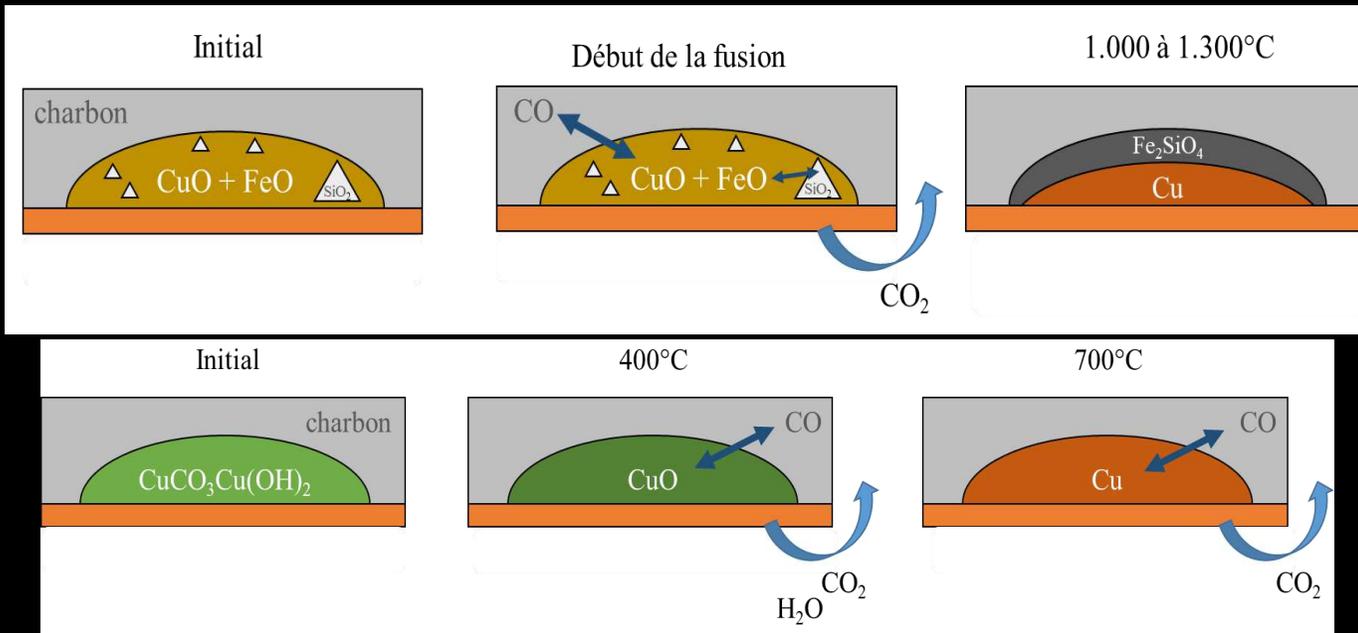
Pour les minéraux oxydés :

- les sulfures préalablement réduits
- ou les « oxydes »

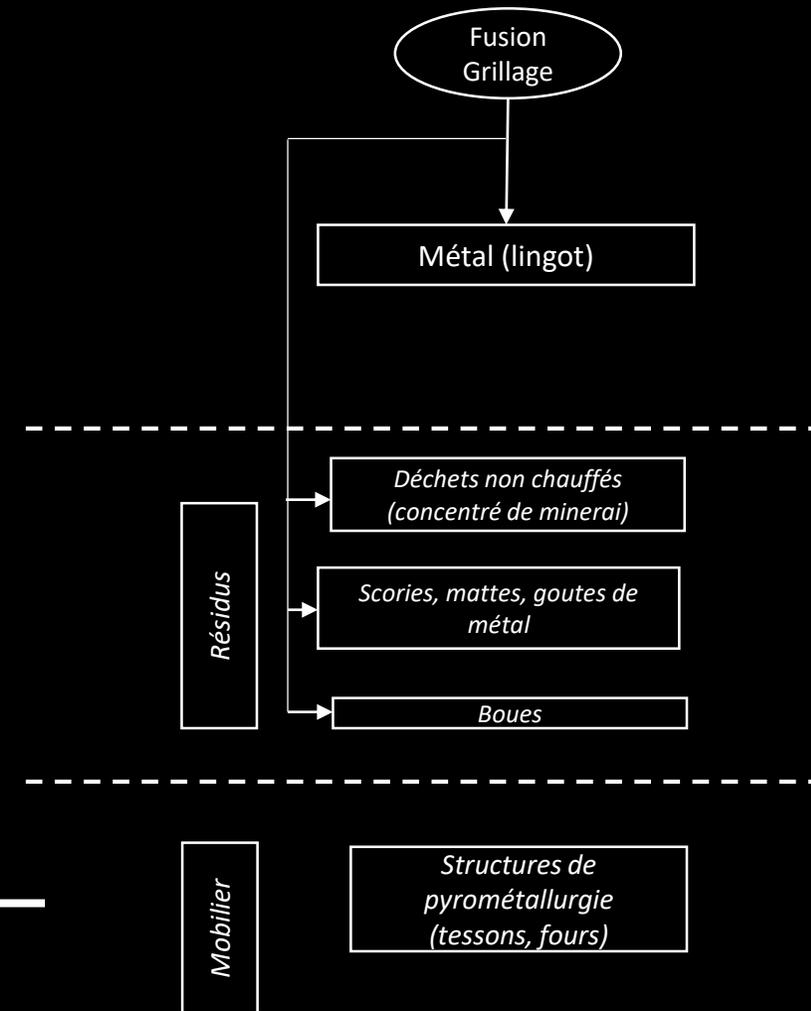


Pour les anciens sulfures





Pyrométallurgie

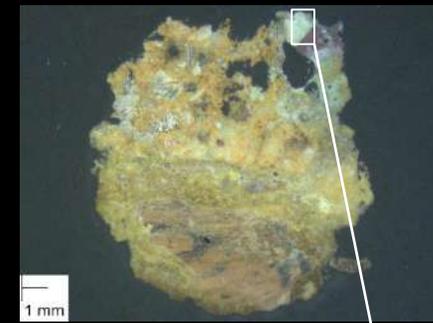


Les scories

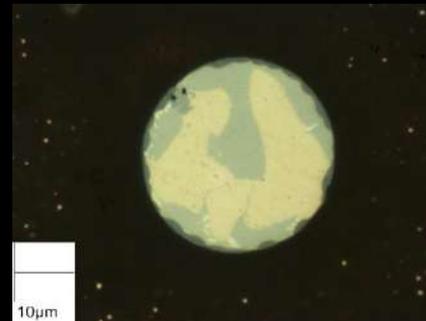
Scories chalcolithiques en section avec des microbilles de metal non corodées



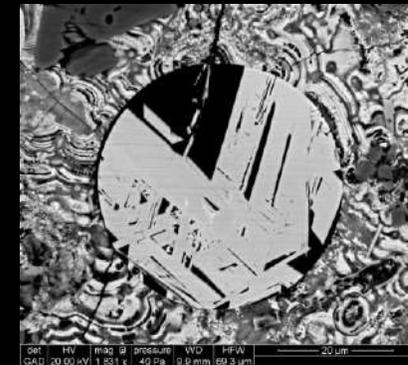
US 2096 Pt 1663



US 2050 Pt 1265



Microstructure d'une goutte de métal cuivre-argent-antimoine et plomb. Présence de sulfure sur les pourtours.



Goutte de métal : plomb
Lead metal drop

Ateliers de pyrométallurgie connus en Europe

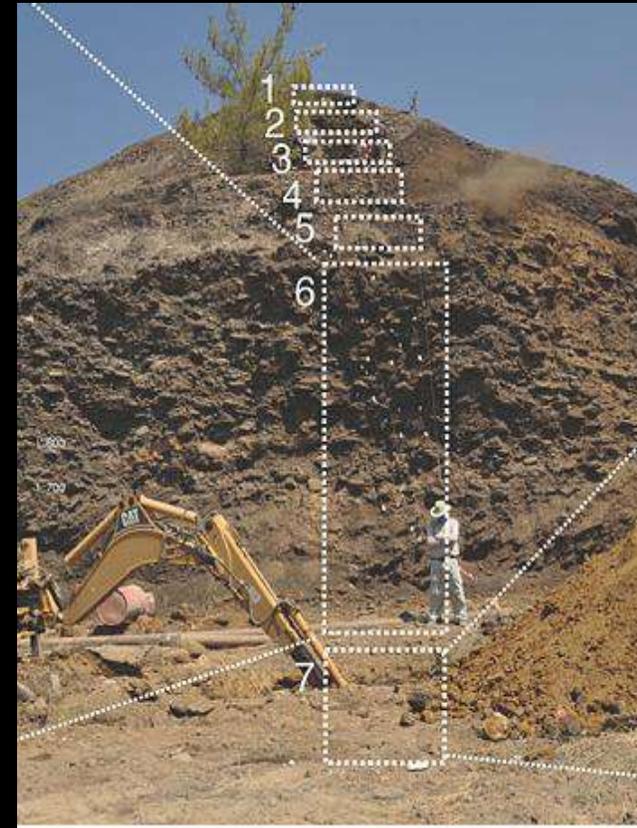
* Mines identifiées et fouillées : \pm 100 mines

* Anciennes mines « supposables »

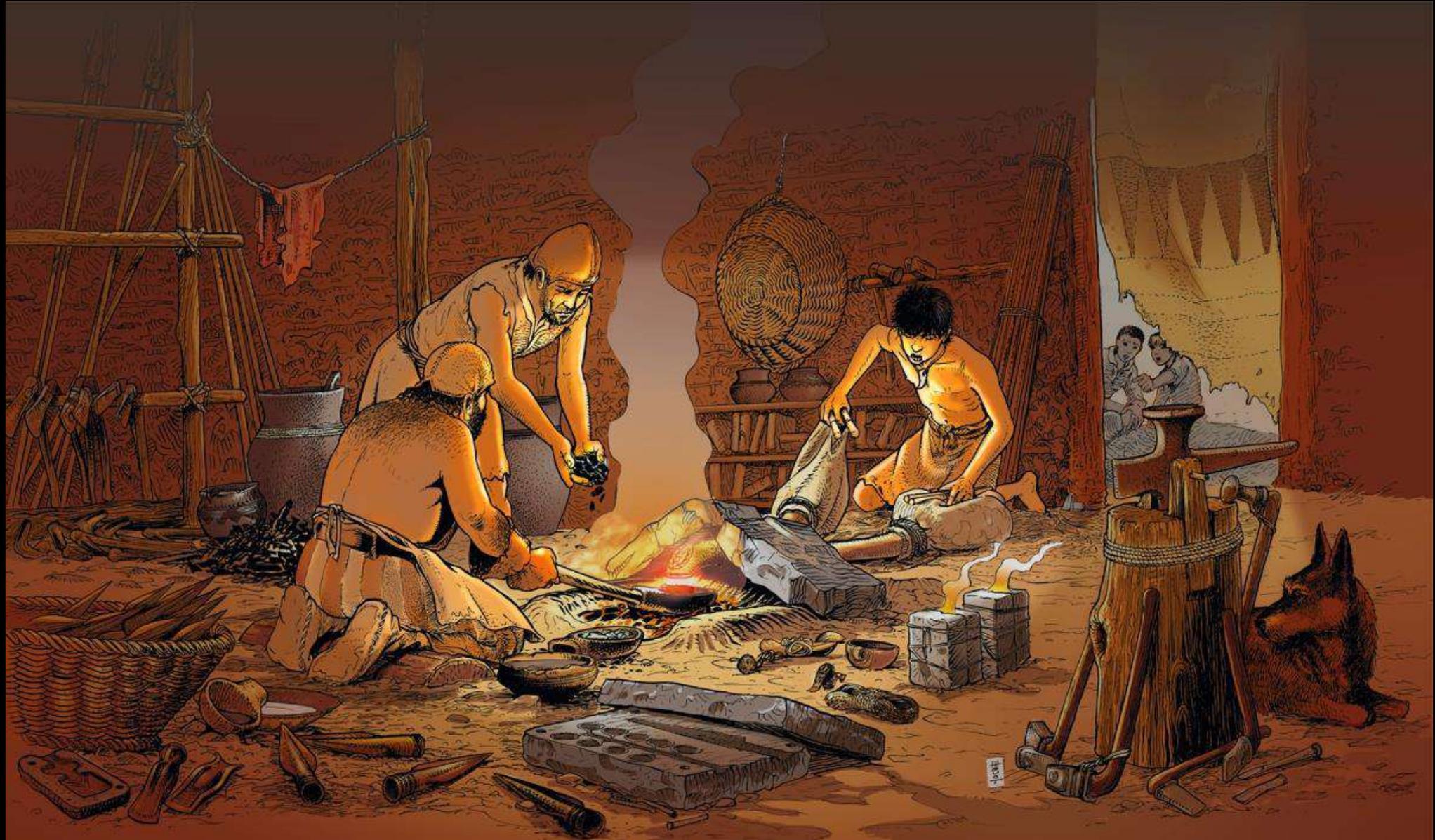
1/ Ateliers de traitement du minerai / pyrométallurgiques \pm 80

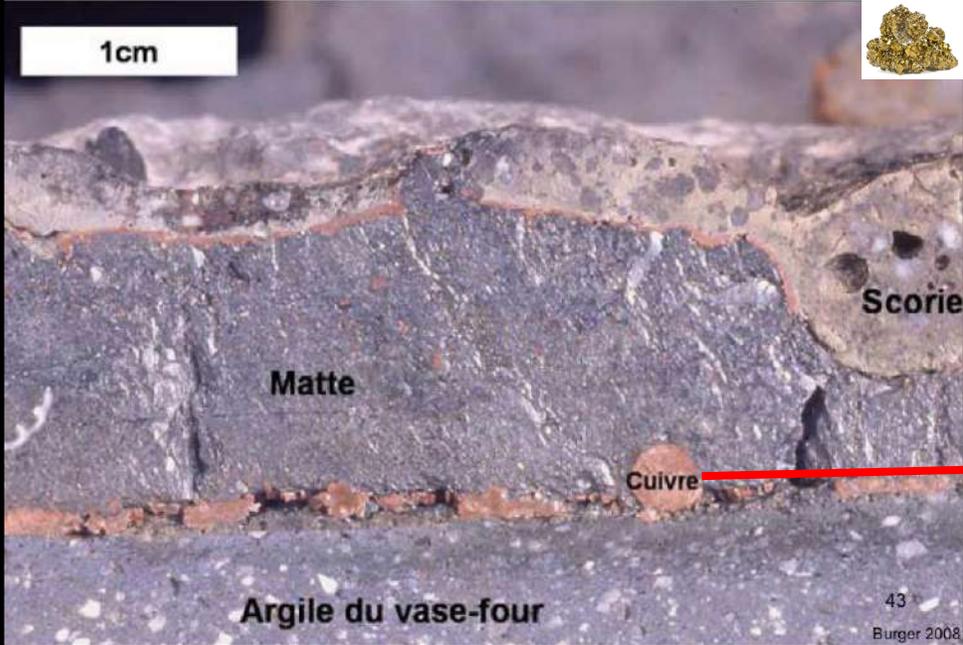


Ben-Yosef et al. 2011



Fusion





Refonte des nodules
de cuivres dans un creuset



Le métal est coulé
en lingots



Lingots « peaux de bœuf »



Lingots « spangenbarren »

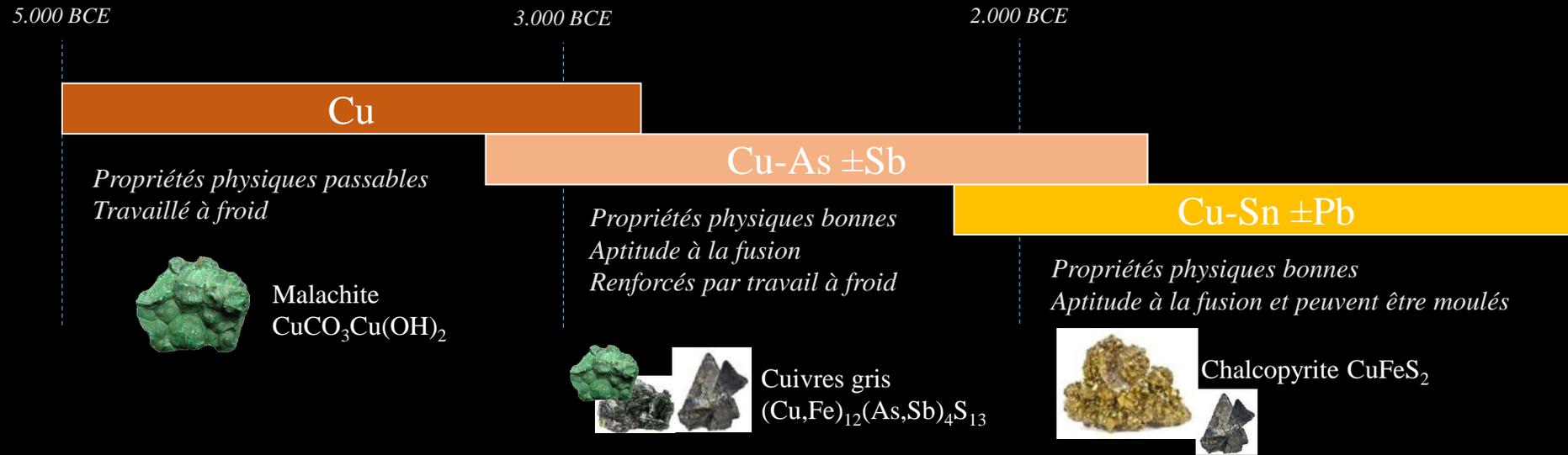


Haches à douilles armoricaines

Les formes de lingots
varient en fonction de
la période et des aires
culturelles



Localisation des mines en lien avec compétences pyrométallurgiques

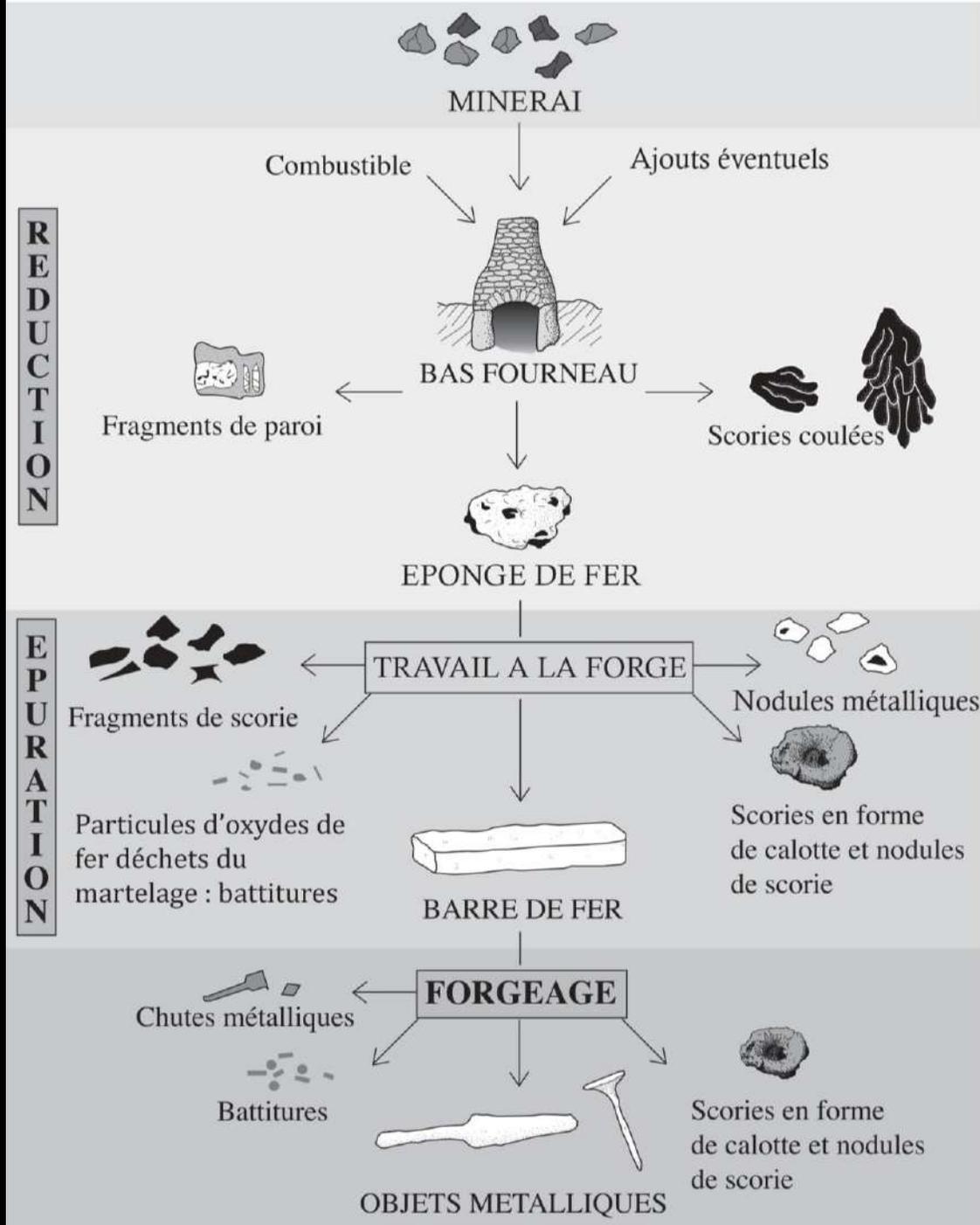


On aurait donc :

Trois types de production

Géochimie des minerais différente

Le fer



Comment appréhender le métal à la protohistoire ?

Quelles sont les sources archéologiques ?

Habitats



Sépultures



Dépôts non funéraires



La typologie : premier indice



Lingots « peaux de bœuf »



Lingots « spangenbarren »

Les formes de lingots varient en fonction de la période et des aires culturelles



Haches à douilles armoricaines



Epées



Haches

La typologie et la morphométrie

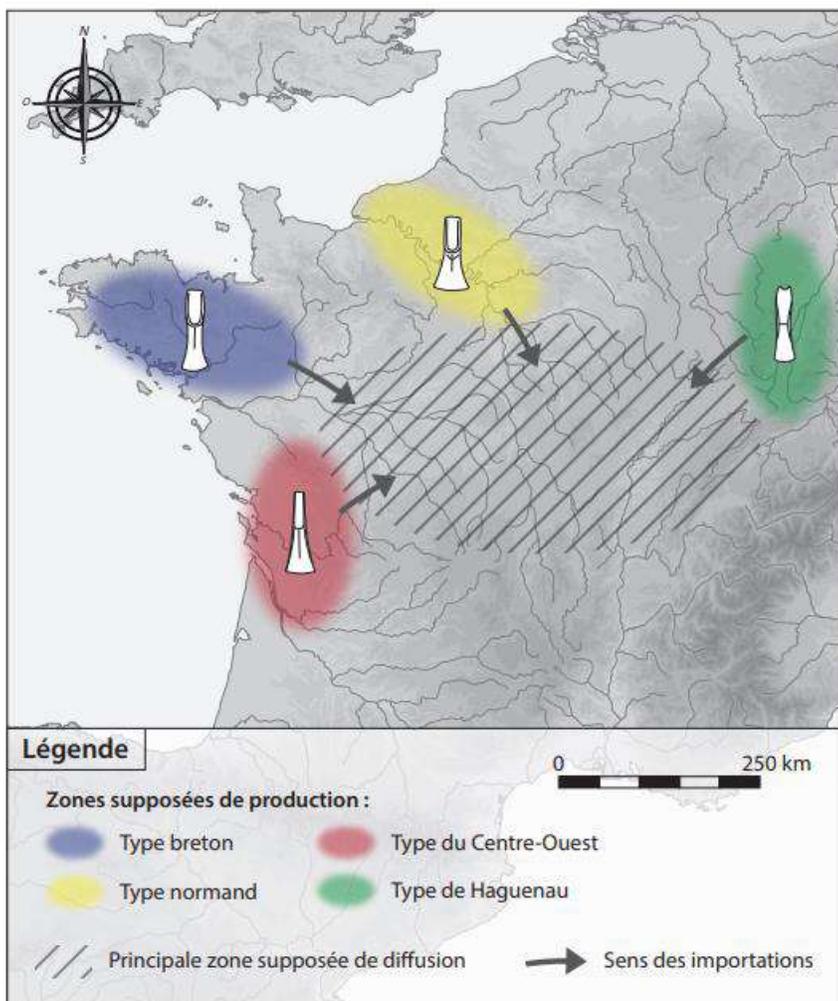


Fig. 1 – Carte schématique représentant le point de vue traditionnel de la production métallique au Bronze moyen entre la Manche et les Alpes (d'après Mordant, 1996; Gabillot, 1997; DAO A. Dumontet).

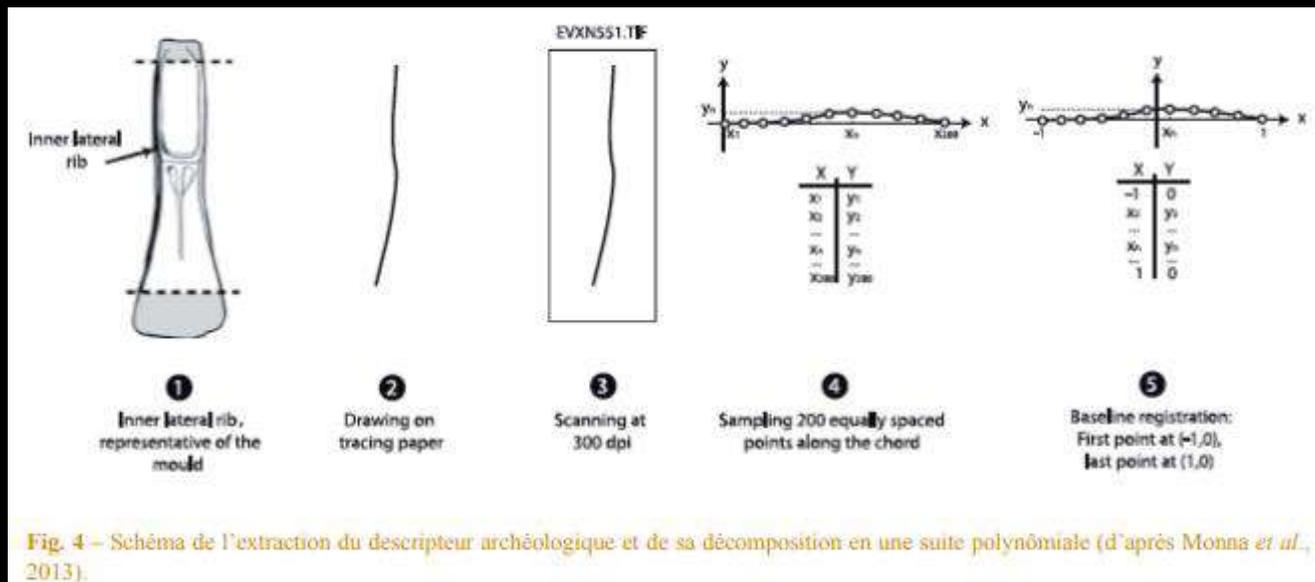


Fig. 4 – Schéma de l'extraction du descripteur archéologique et de sa décomposition en une suite polynomiale (d'après Monna *et al.*, 2013).

La typologie et la morphométrie

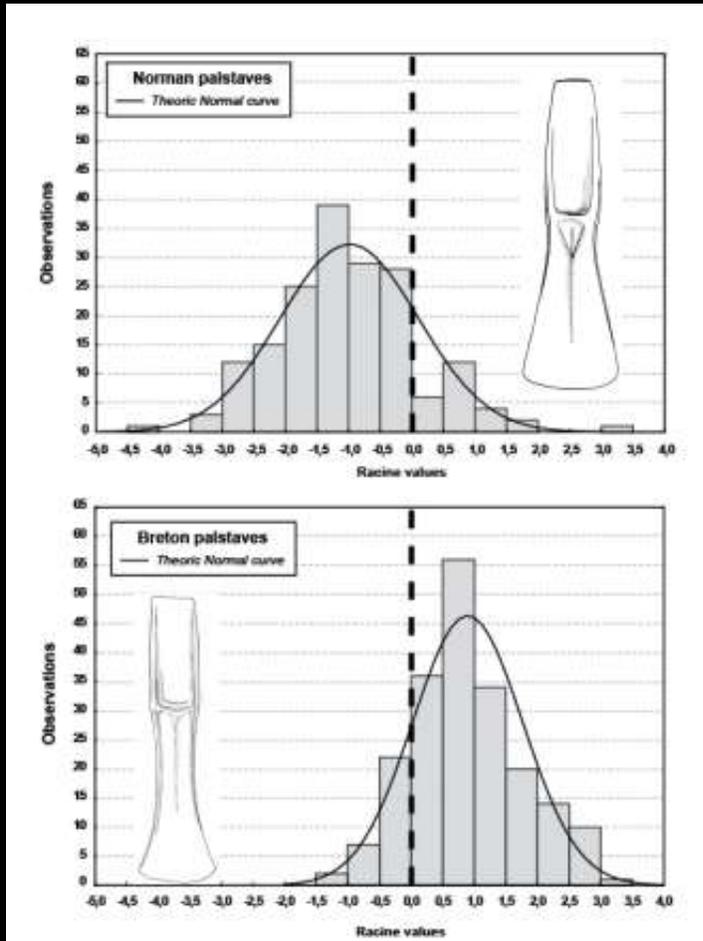
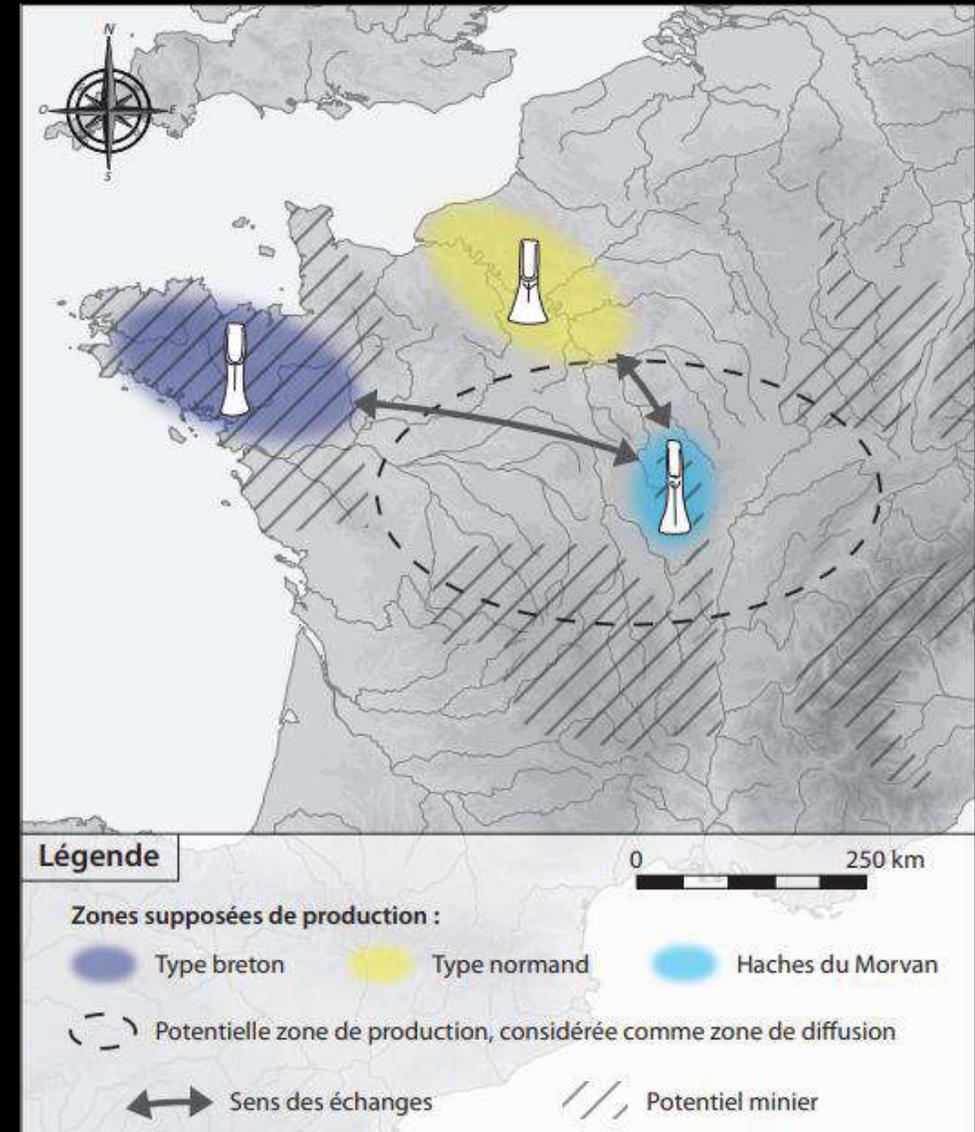


Fig. 7 – Distribution des populations normande et bretonne. L'analyse discriminante a été effectuée en prenant en compte les dix amplitudes produites par la DCT pour les 177 haches normandes et les 203 haches bretonnes. Le seuil a volontairement été placé à l'origine (d'après Forel *et al.*, 2009)



C'est quoi l'intérêt une analyse métallique ?

- Une analyse métallique vis à définir pour un objet :
 - La composition chimique
 - La structure
 - Les propriétés

C'est quoi un analyse métallique ?

- Une analyse métallique vis à renseigner :
 - Déterminer les constituants
 - Identifier la provenance
 - Caractériser la technologie
 - Fournir une datation
 - Tester l'authenticité

- Déterminer les constituants (identification du métal)



Déterminer les constituants (structure)

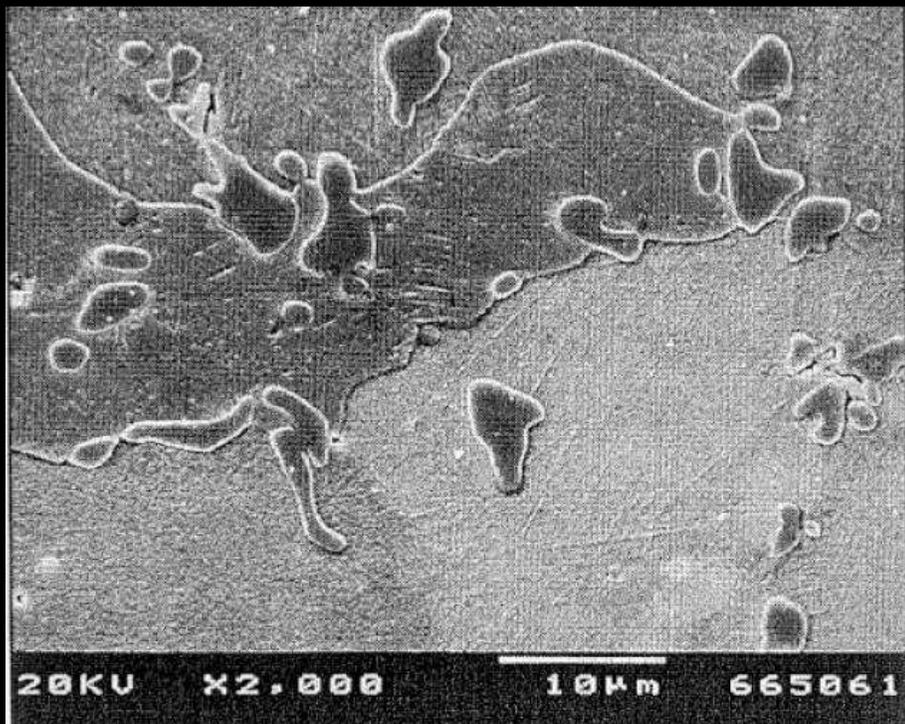
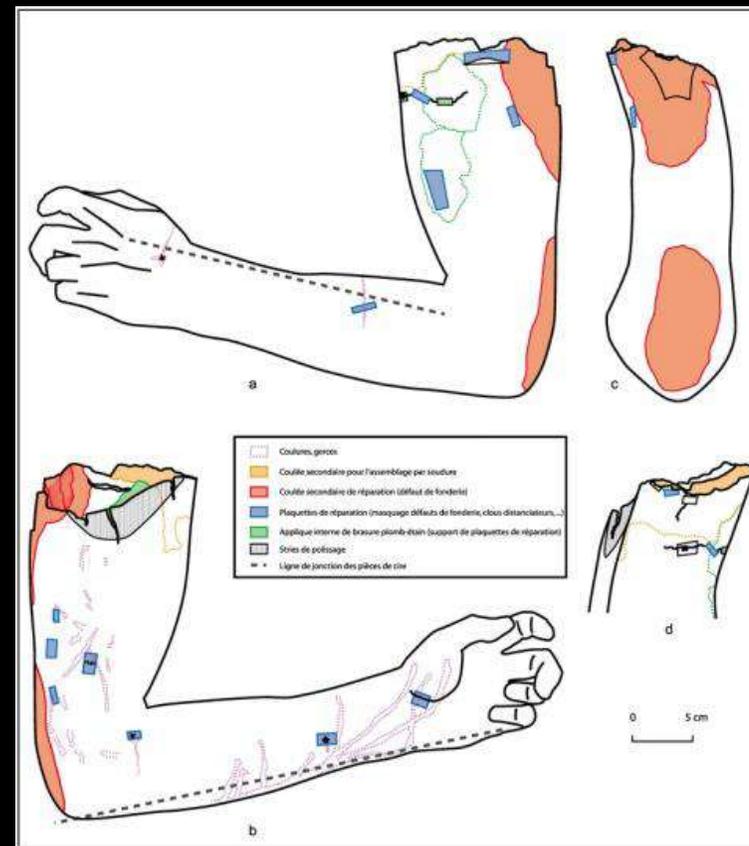
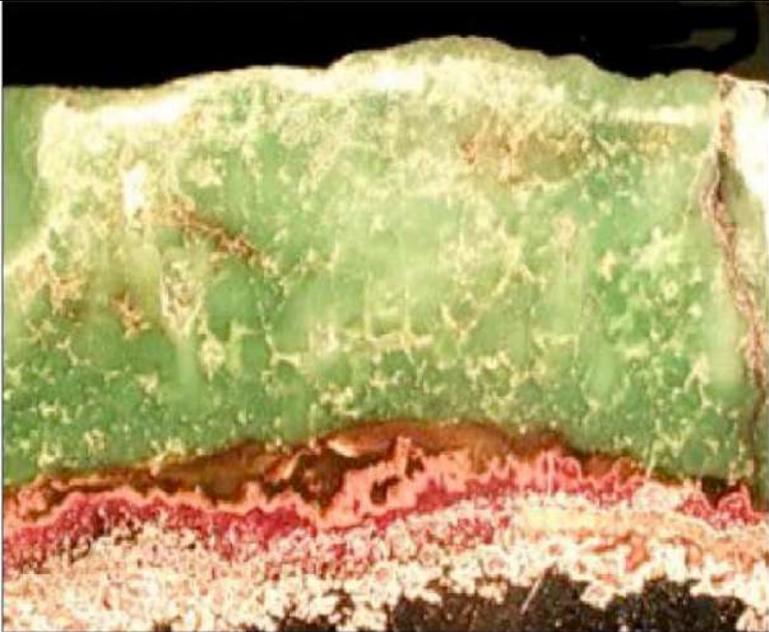


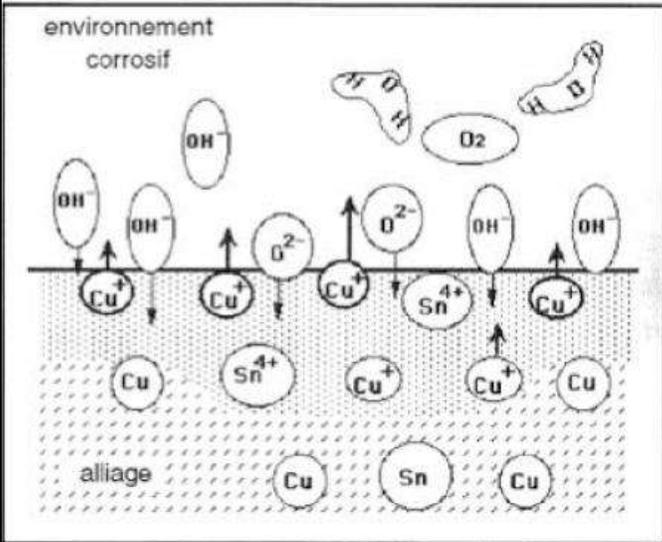
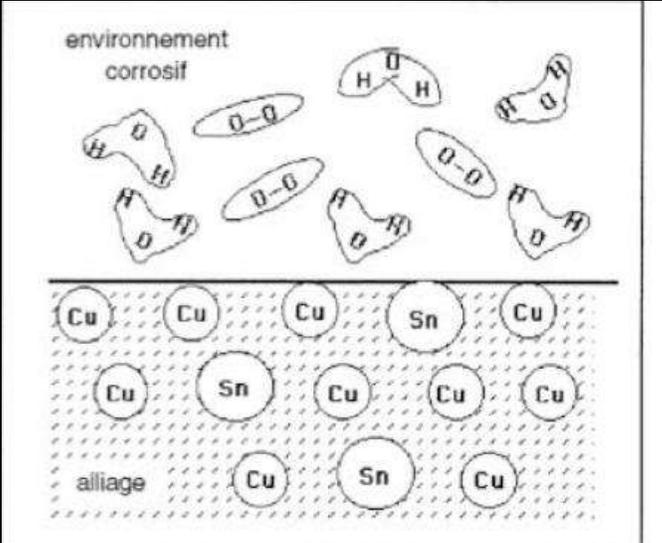
Figure 2 : structure d'un bronze « brut de coulée ». Les grains de solution solide du cuivre avec l'étain (en grisé) sont séparés les uns des autres par des joints de grains. Les inclusions, en sombre, sont réparties près des joints de grains – il s'agit ici de sulfures de cuivre. Observation au microscope électronique à balayage.



- Déterminer les constituants (taphonomie et propriété)

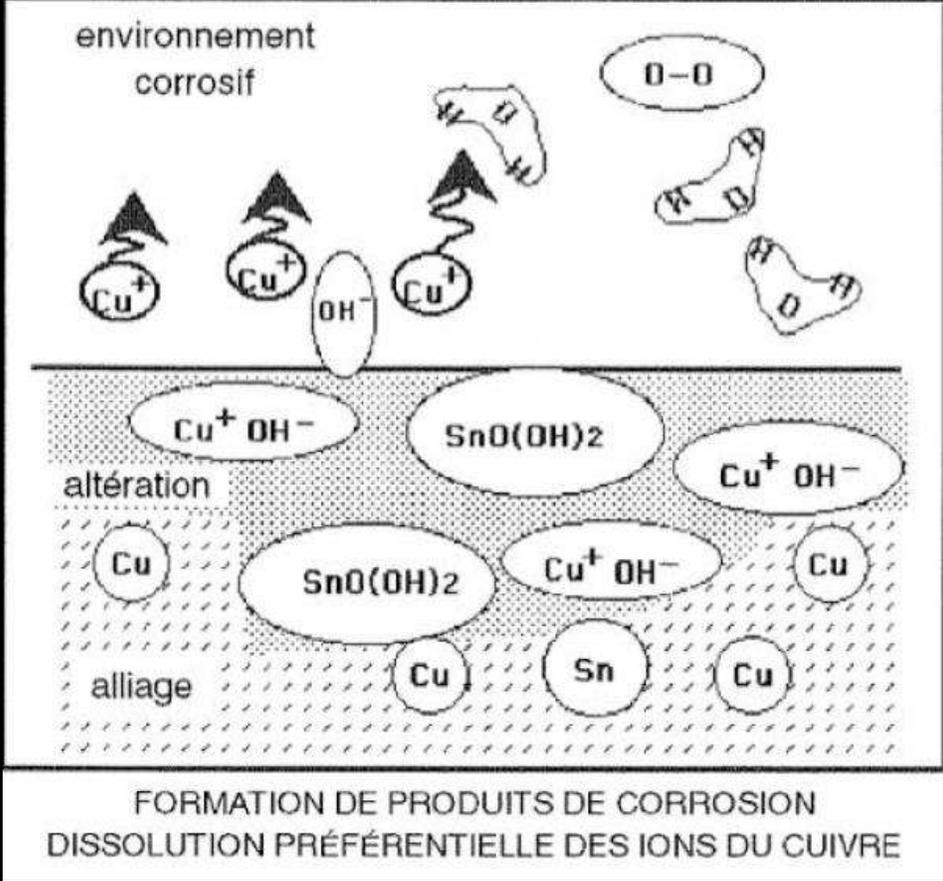


- Oxydation
 - Formation d'ions :
 - $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 4e^-$
 - $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$
- Réduction
 - Formation d'élément corrosif (OH^-)



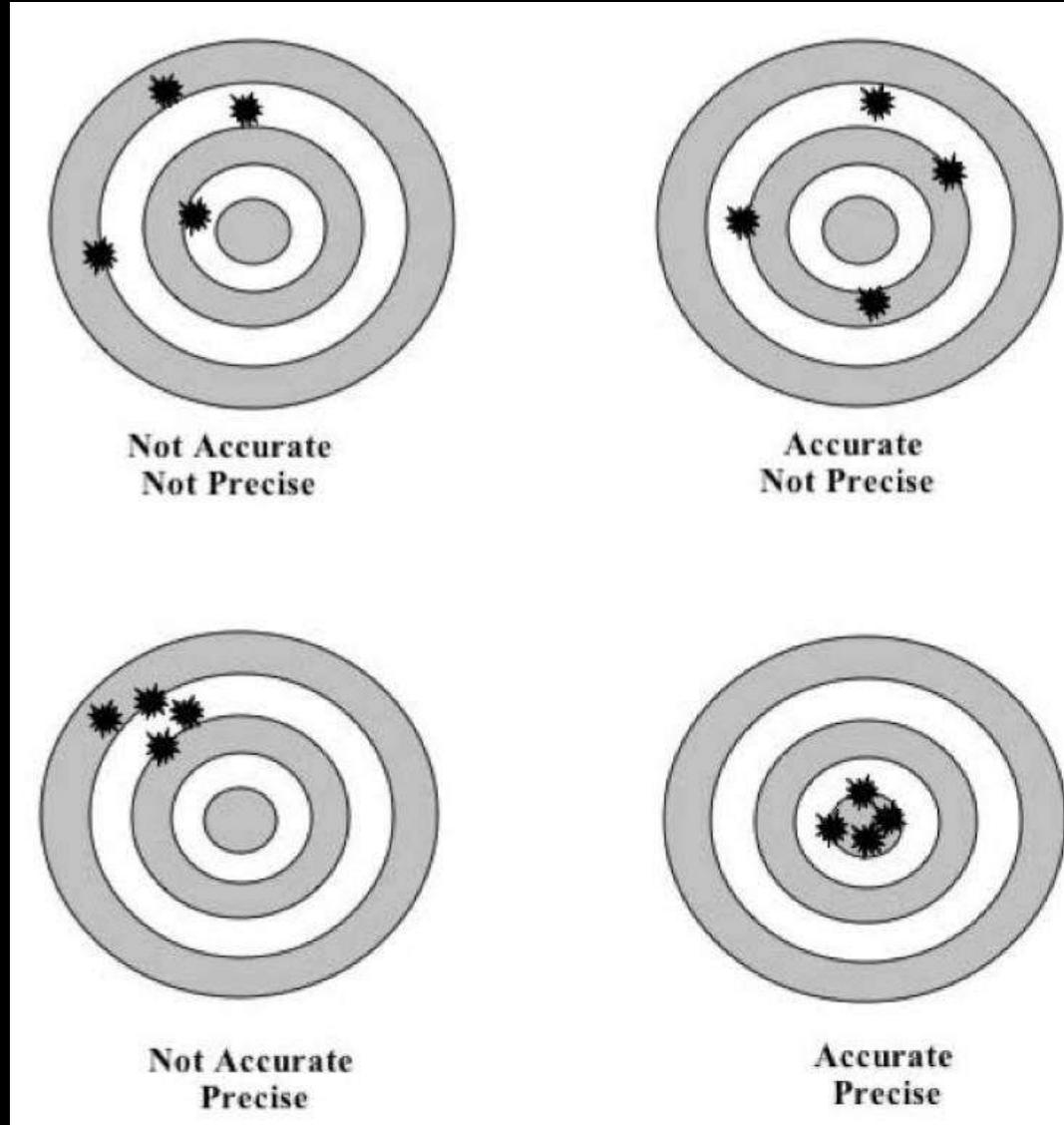
OXYDATION DE L'ALLIAGE
RÉDUCTION D'ESPECES CORROSIVES

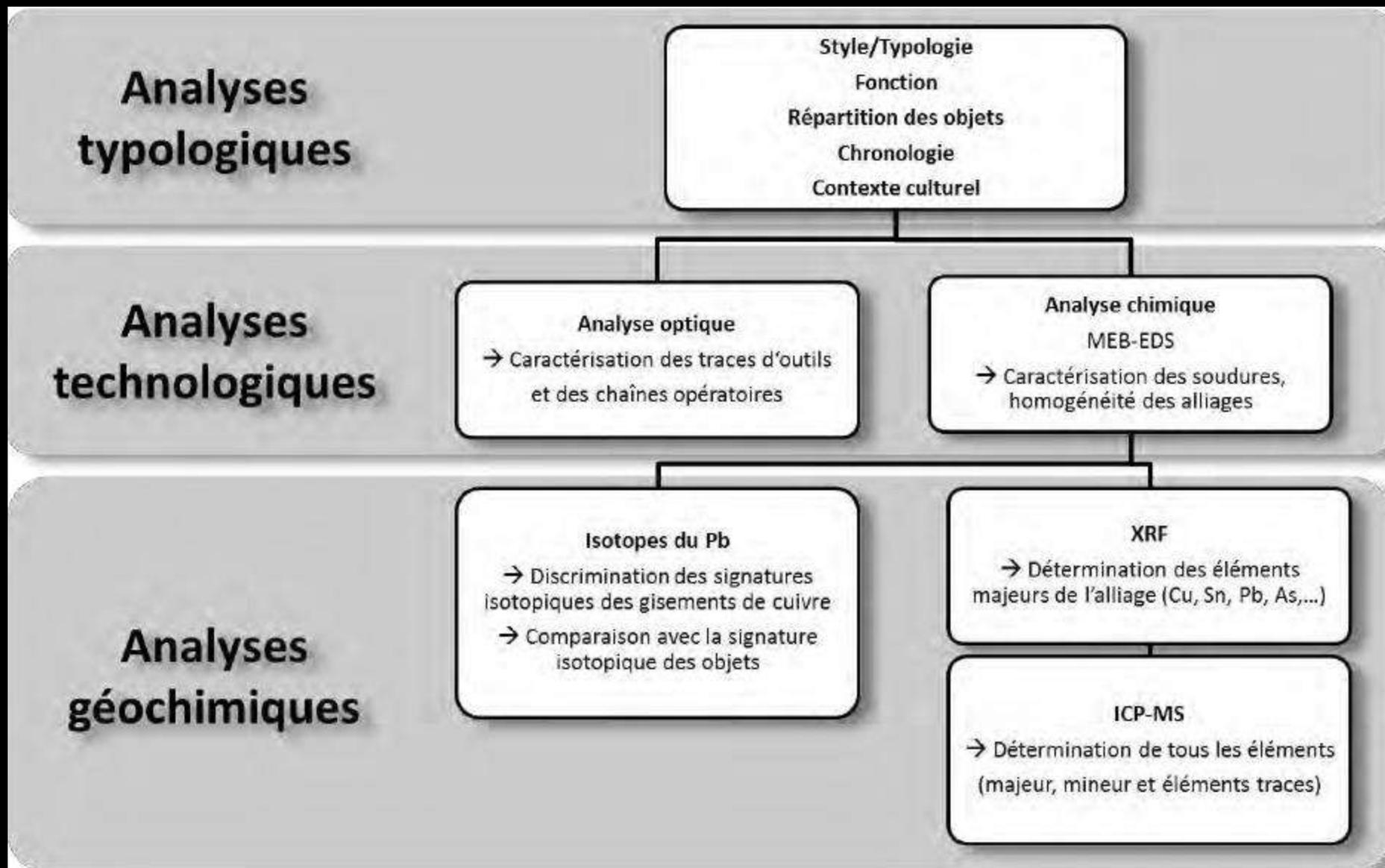
- Déterminer les constituants (taphonomie et propriété)

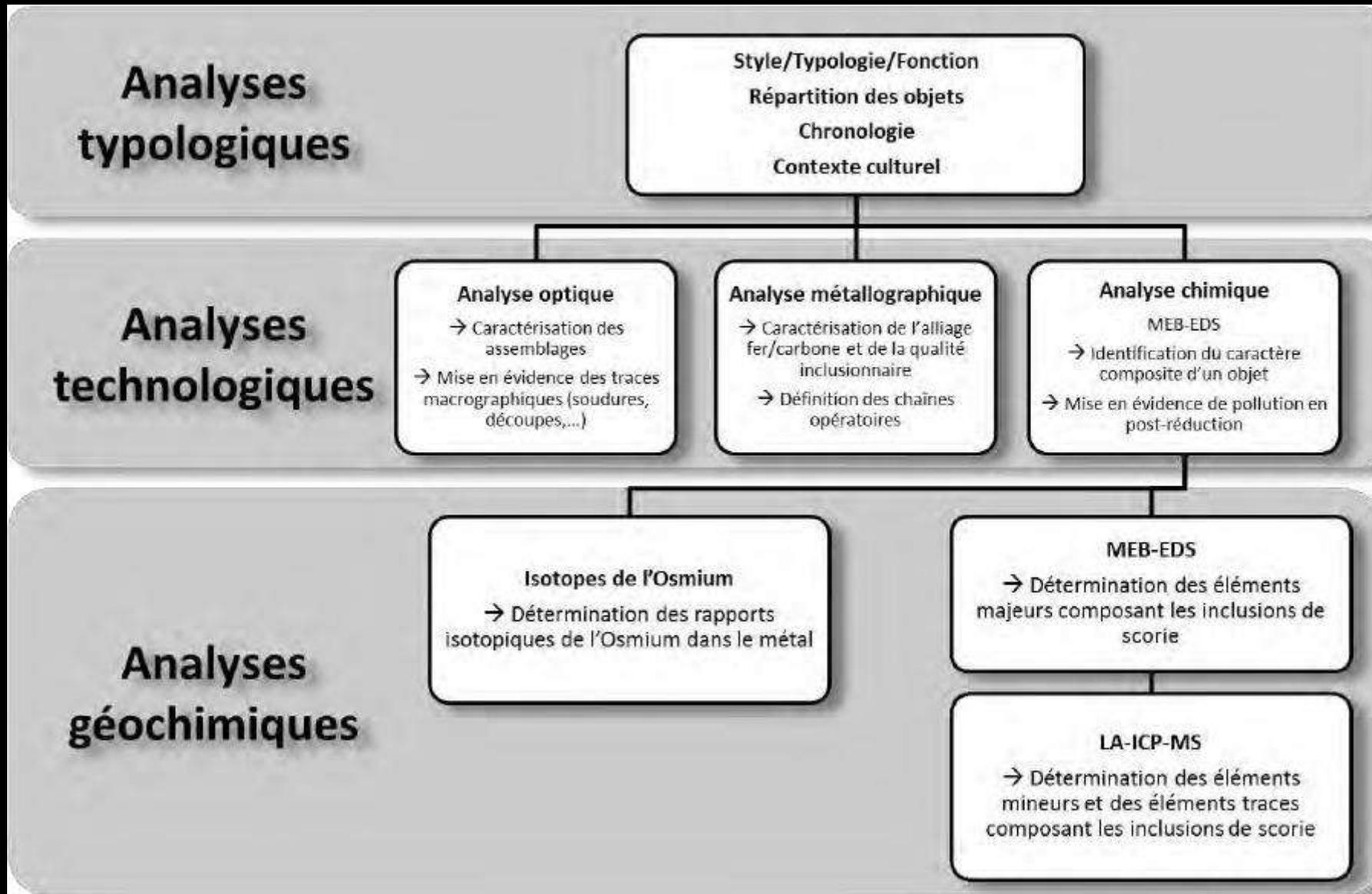


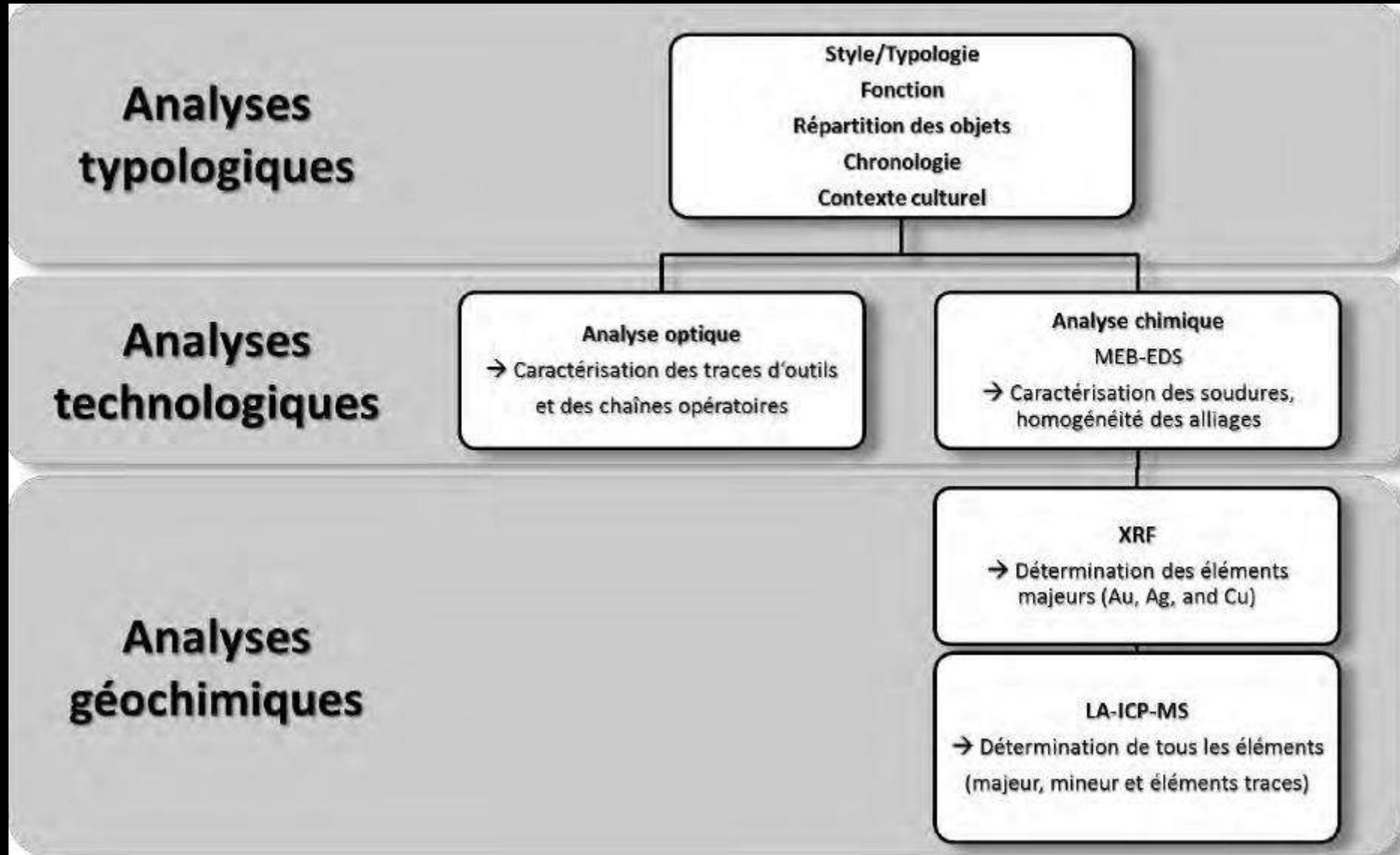
Acquisition des données

- Notion de précision et justesse





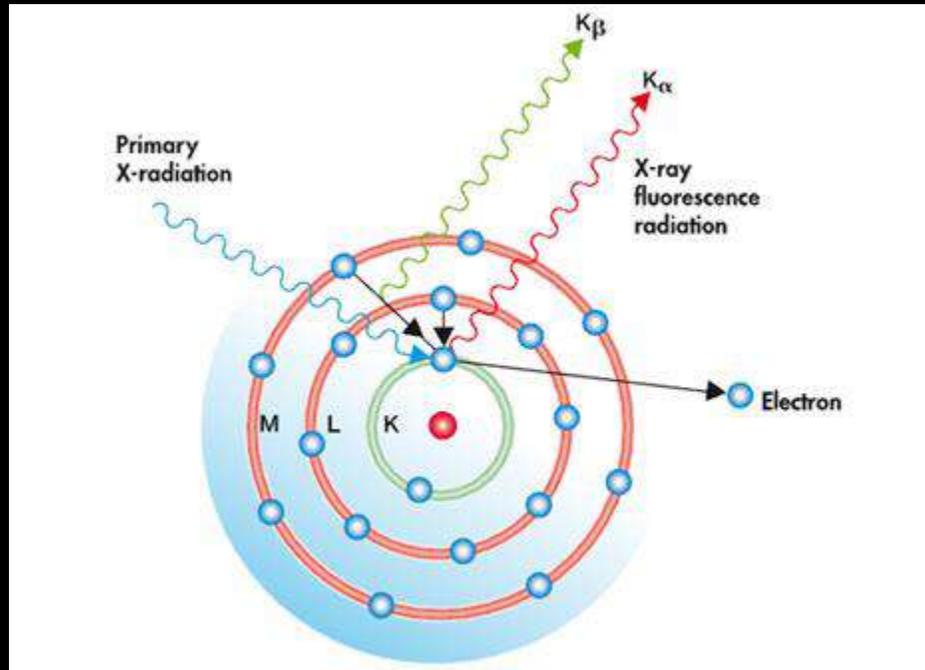




La fluorescence X

Avantage : Rapide, peu couteux, transportable, non destructif

Inconvénient : Précision réduite, fortement impacté par la taphonomie de l'objet



Accélérateur Grand Louvre d'Analyses Élémentaires (AGLAE)



Permet de renseigner rapidement les compositions : identification du métal ; indication des pratiques métallurgiques et la détermination rapide des alliages

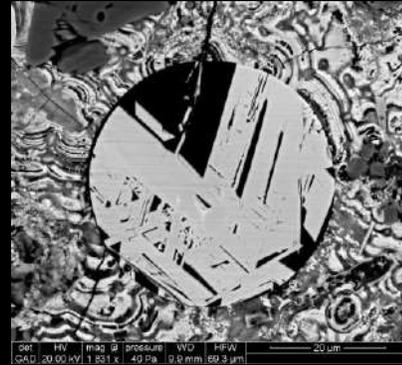
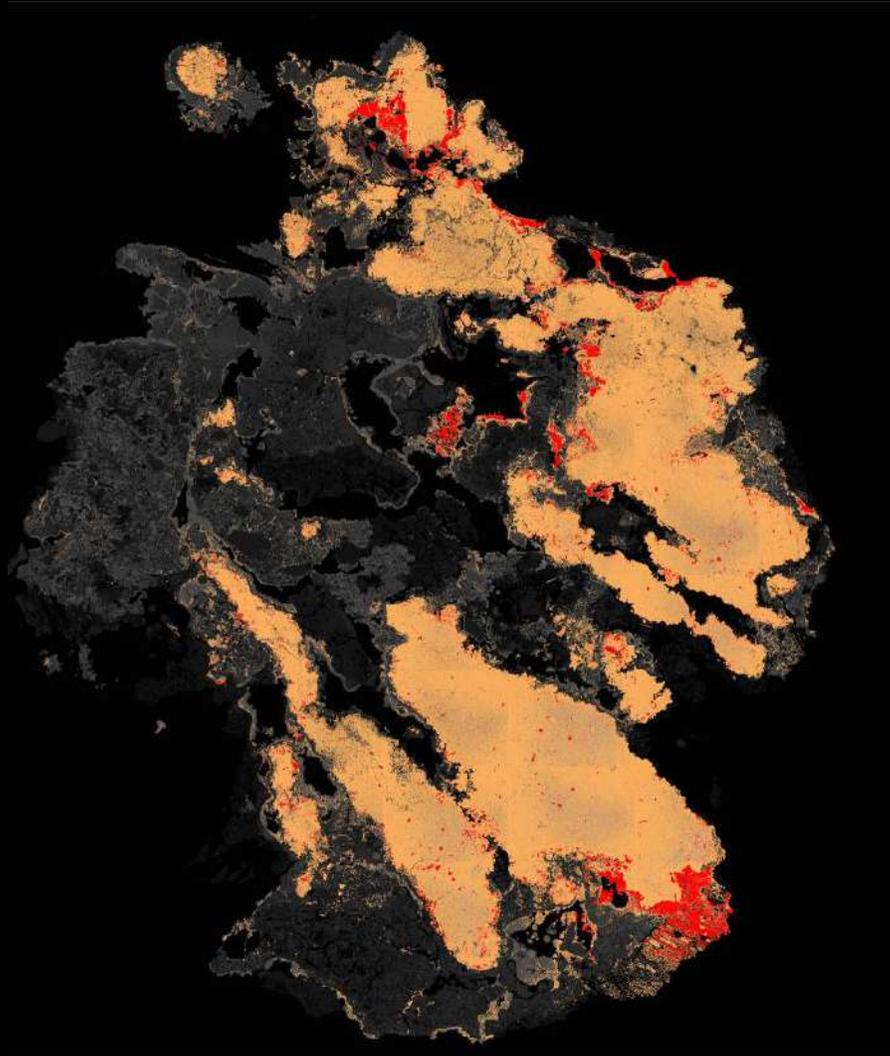
Limiter pour les question de provenance

Bon outil pour prévoir les analyses complémentaire à effectuer

Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Avantage : Rapide, permet une cartographie chimique de l'objet

Inconvénient : souvent destructif pour l'objet, précision réduite



Permet de renseigner succinctement les compositions, l'identification du métal. Apporte des indications précises des pratiques métallurgiques.

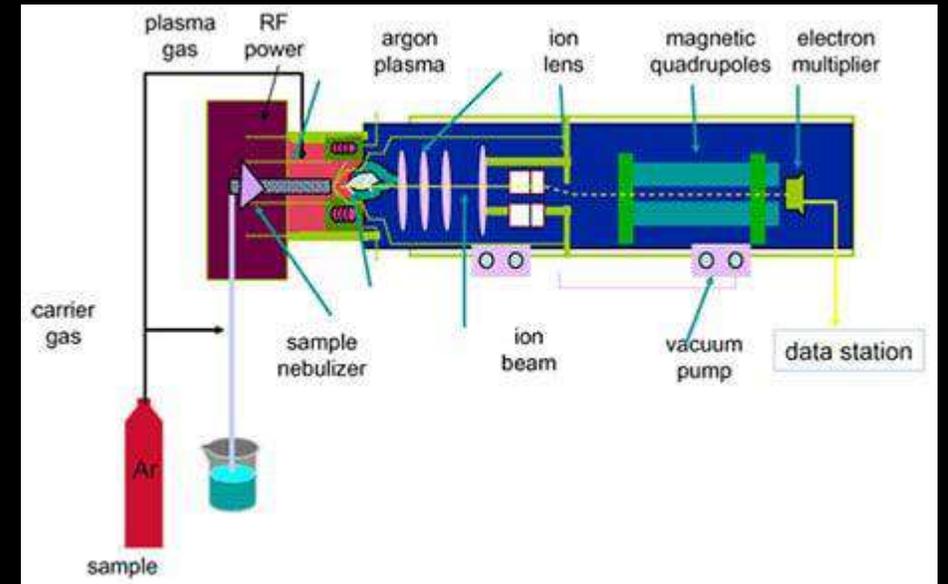
Limite pour la question de provenance

Bon outil pour cartographier chimiquement des échantillons

Spectrométrie de masse (ICP MS)

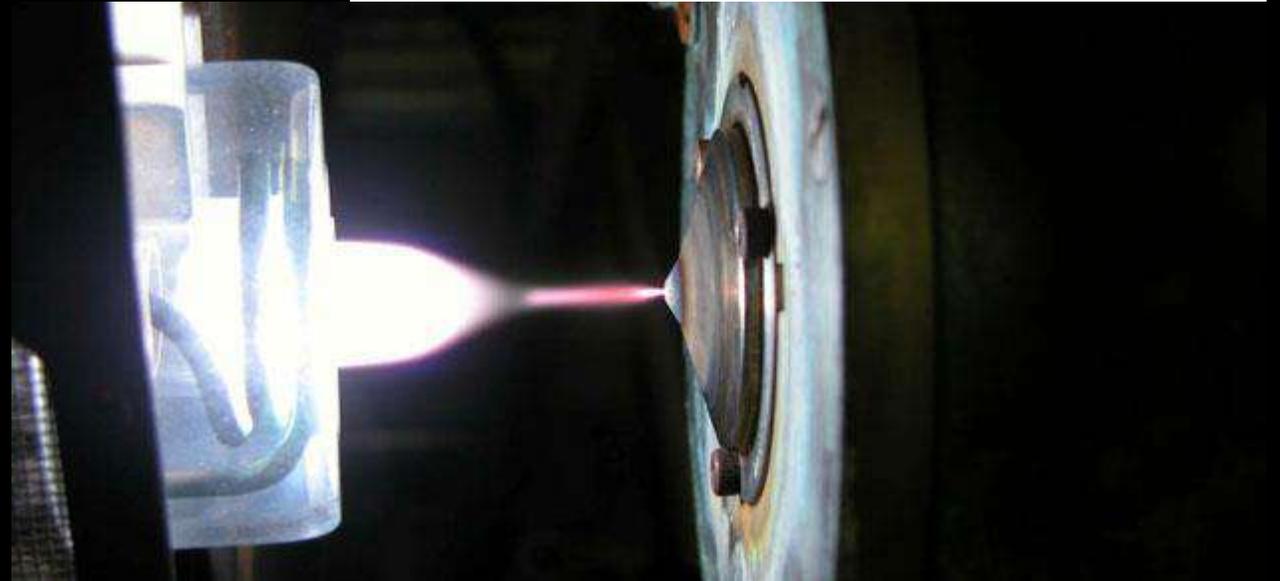
Avantage : Très bonne précision

Inconvénient : Destructif, couteux, long protocole



Permet de renseigner précisément les compositions.

Adapter pour réfléchir au question de provenance



Spectrométrie de masse (ICP MS)

Protocole

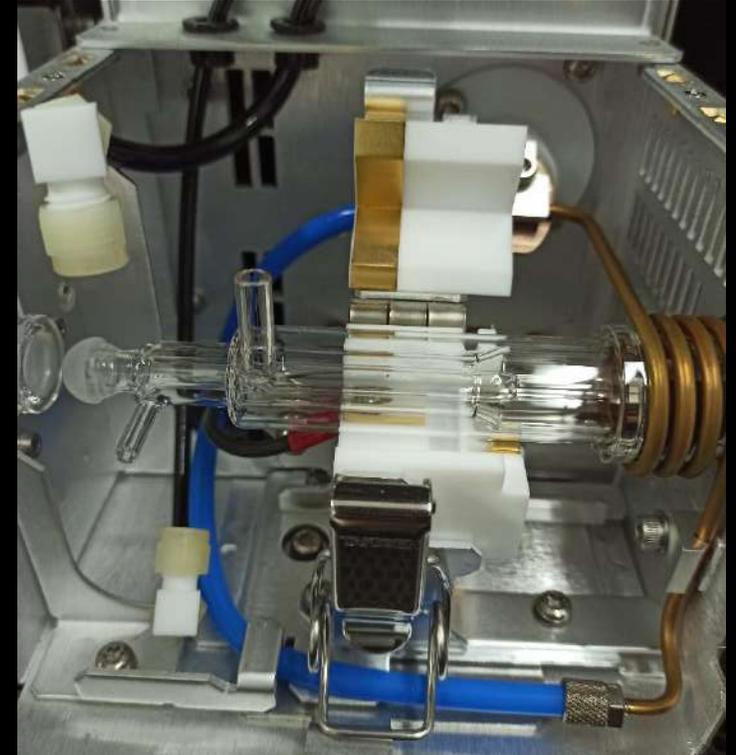
Prélèvements

Chimie

Mécanique et nettoyage

Paramétrage informatique

Attention au pollution



Les résultats d'analyses

Résultats d'analyses de composition élémentaires

Catégorie	Datation	Cu	Sn	Pb	Ag	As	Bi	Fe	Ni	Sb	Zn	Mn
Hache	Bronze Final IIIb	86.21	13.5	0.2	0.02	0.05	0.002	0.001	0.001	0.015	0.0001	0.0001
Hache	Bronze Final IIIb	87.7	10.2	1.9	0.03	0.05	0.001	0.005	0.02	0.07	0	0.001
Hache	Bronze Final IIIb	62.3	10.2	21.2	0.005	0.05	0.001	0.08	0.001	0.01	0	0
Armement	Bronze Final IIIb	86	9	4	0.07	0.07	0.005	0.001	0.01	0.07	0	0
Armement	Bronze Final IIIb	87.3	6.4	1.9	0.05	0.08	0.001	0.001	0.07	0.1	0	0.001
Armement	Bronze Final IIIb	84.5	10.2	4.7	0.07	0.1	0.007	0	0.01	0.2	0	0
Armement	Bronze Final IIIb	88	6.4	1.6	0.07	0.1	0.003	0.001	0.07	0.1	0	0.001
Parure	Bronze Final IIIb	71.2	13.2	10.5	0.1	0.2	0.003	0.001	0.05	0.5	0	0
Armement	Bronze Final IIIb	88.5	8.5	1.7	0.1	0.2	0.1	0.001	0.2	0.3	0	0.001
Armement	Bronze Final IIIb	80.5	9.2	1.4	0.05	0.25	0.002	0.001	0.01	0.15	0	0
Hache	Bronze Final IIIb	85.8	13	1	0.015	0.008	0.001	0.04	0.03	0.1	0.0001	0.001
Parure	Bronze Final IIIb	71.9	4.5	7.15	0.4	0.3	0.08	0.5	0.1	0.25	14.8	0

- Analyses de composition élémentaires :
 - Vision sur les éléments issus des minerais réduits : nature, approvisionnement
 - Insuffisant pour des questions de provenances précises
 - Vision sur les pratiques métallurgique : choix anthropique, technique et traitement métallurgique

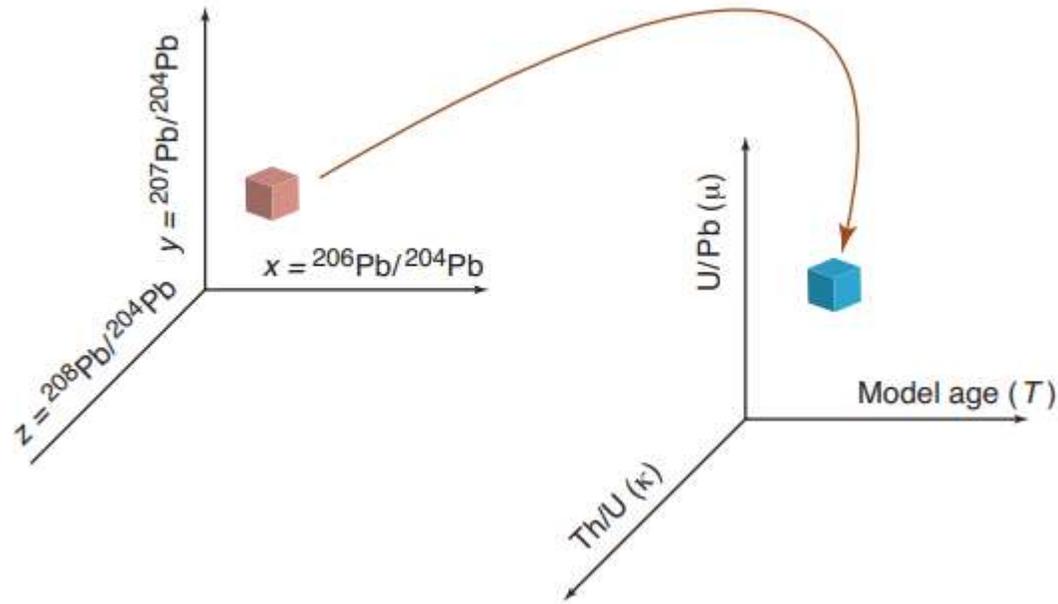
Tracer la provenance d'artefacts métalliques

- Isotopie
 - Pb

Isotopes du plomb = les plus couramment utilisés

En géologie : dès années 70 : étude des gisements

En archéologie : dès les années 80 : tracer les provenances d'artefacts

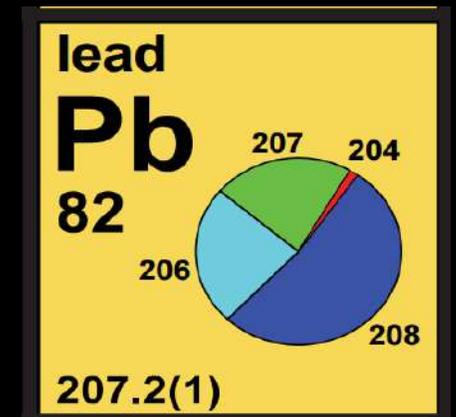


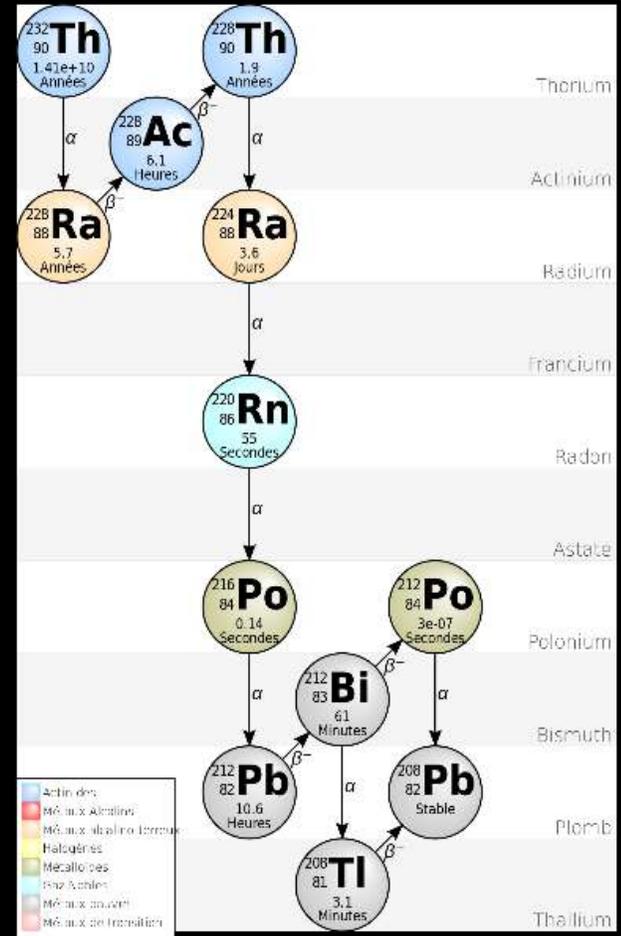
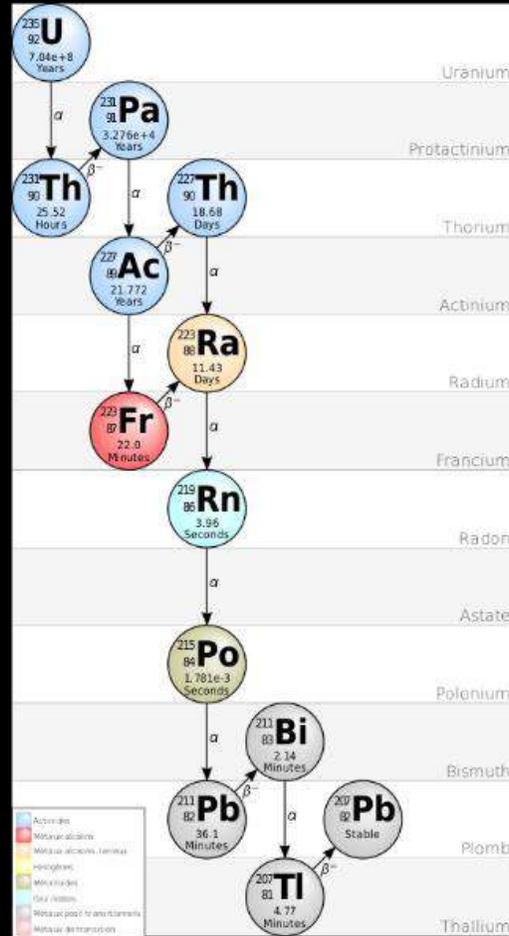
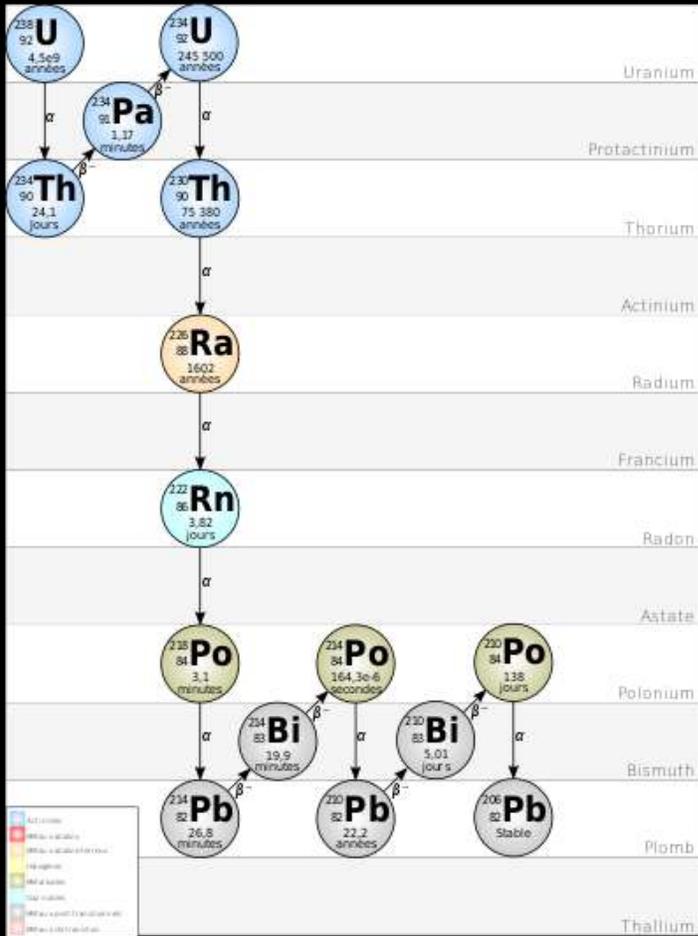
Albarède, Desaulty, and Blichert-Toft 2012

Les isotopes du Pb dépendent de :

- L'âge de fermeture du gisement
- U/Th : type de gisement/fluides

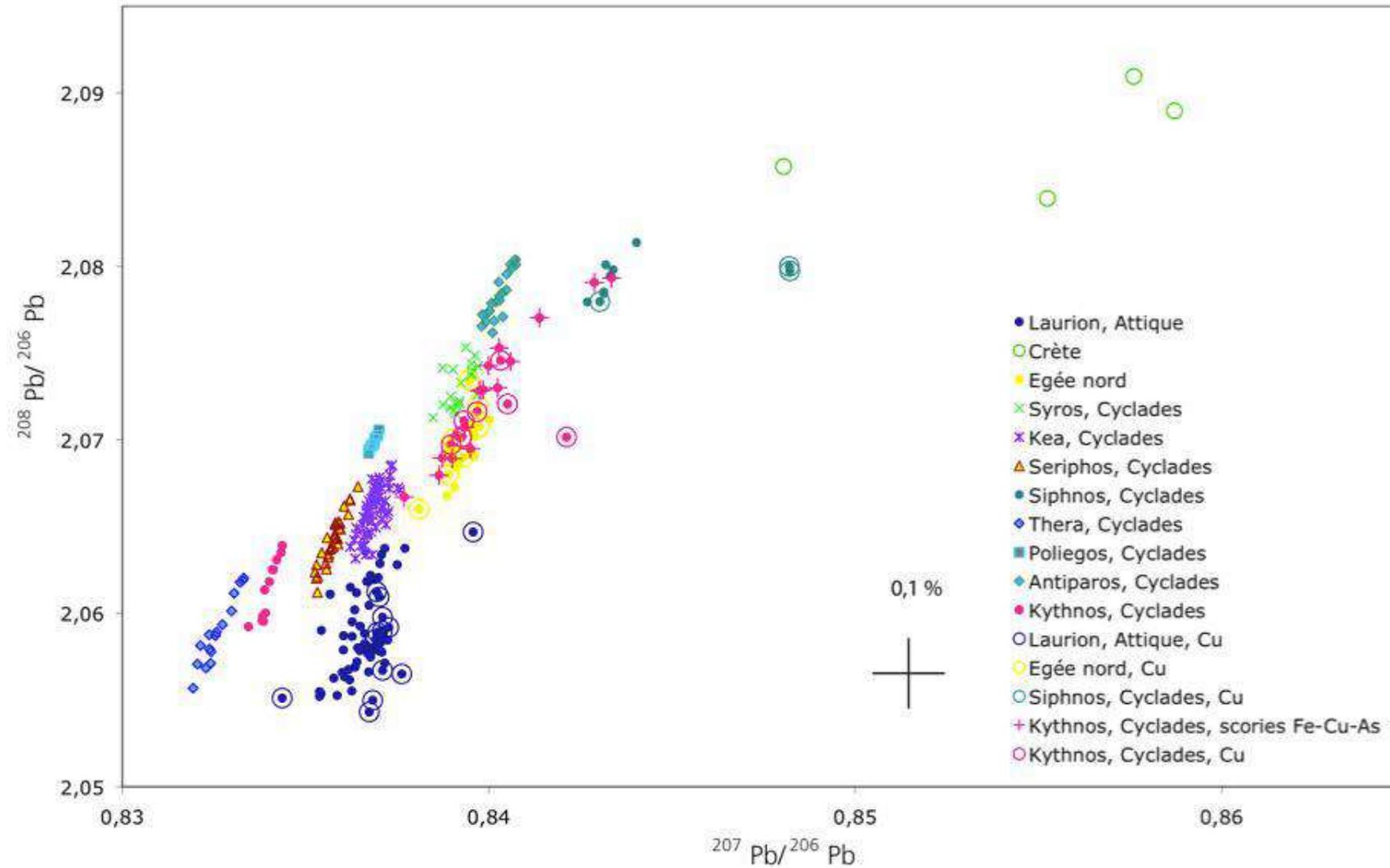
= « empreinte digitale d'un gisement »





Chaines de désintégration des isotopes du plomb

Figure 7.37 : Graphique des données isotopiques du plomb pour la Grèce continentale, les Cyclades et la Crète (graphique $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)



Complements chapitre 7 / Fig_7_37_Isot_GreceCycladesCrete_1.pdf

Cattin, F. (2008). Modalités d'approvisionnement et modalités de consommation du cuivre dans les Alpes au 3e millénaire avant notre ère : apport des analyses métalliques à la connaissance des peuplements du Néolithique final, du Campaniforme et du Bronze ancien. Genève : Dép. d'anthrop. et d'écologie de l'Univ. (Thèse de doctorat : Faculté des sciences. Section de biologie ; Archéol. préhist. ; 50 : 4019).

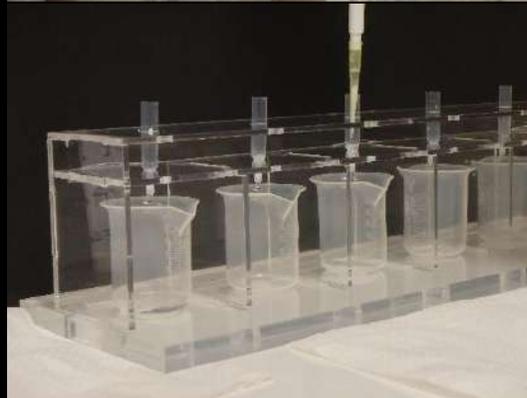
Isotopie du plomb

Protocoles long à mettre en place :

Prélèvements : quelques milligrammes de minerais ou de métal.

Préparation des échantillons en salle blanche. Permet d'isoler le plomb du reste des éléments présents grâce à des résines très couteuses.

Analyses des ratios isotopiques avec un spectromètre multicollecteur (appareil rare et très couteux)



Données de compositions élémentaires

- Type de minerais (gisements)
- Procédés métallurgiques
- Teneur en plomb
- Prévoir analyses complémentaires (isotopie)



Données isotopiques du plomb

- Date la minéralisation
- Renseigne l'origine du minerais utilisé
- Lien entre une formation géologique et un objet fini

Double approche géochimique :

- **Compréhension des réseaux d'échanges en matière première (cuivre)**
 - Permet de renseigner et dater les pôles miniers protohistoriques
 - Compréhension des pratiques métallurgiques

Merci de votre attention



Dépôt launacien