

# Sur les traces de l'or antique

## Analyse élémentaire de bijoux et monnaies

Maria Filomena Guerra

### Résumé

La détermination de l'origine et de la provenance de l'or utilisé dans la fabrication de bijoux et monnaies anciens se base sur l'analyse élémentaire d'éléments traces caractéristiques d'un gisement. Cet article aborde les derniers développements de méthodes d'analyse élémentaire, non destructives ou utilisant des micro-prélèvements, pour mesurer les éléments traces présents dans les alliages d'or, puis montre l'application de ces méthodes à l'étude de différents procédés métallurgiques de production du métal ainsi qu'à l'identification de la provenance de l'or utilisé dans la fabrication de bijoux mycéniens et de monnaies et bijoux islamiques.

### Mots-clés

**Or, provenance, éléments traces.**

### Abstract

**Finger-printing ancient gold: elemental analysis of jewellery and coinages**

The determination of the origin and provenance of ancient goldwork is based on elemental analysis of characteristic trace elements of gold deposits. The last experimental developments of non-destructive techniques and techniques using micro-samplings are illustrated in the case of gold alloys. These techniques are applied to the study of metallurgical procedures of gold production and to the identification of the provenance of the gold used in the fabrication of Mycenaean jewellery and Islamic coins and jewellery.

### Keywords

**Provenance, gold, trace elements.**

Un bijou ou une monnaie en or passe par différents stades de fabrication, allant de l'exploitation du minerai jusqu'à l'objet fini (figure 1). D'une façon générale, ce sont les placers (gisements détritiques<sup>(1)</sup>) et le quartz aurifère qui ont été exploités pour la production d'or. Après récupération des paillettes d'or, les techniques d'affinage permettent de séparer l'or des autres métaux présents dans l'or natif. L'or est ensuite allié au cuivre et à l'argent par l'orfèvre pour produire, selon les besoins, des alliages avec diverses propriétés (comme la dureté) et couleurs (or rouge, jaune, vert, etc.). Les différentes parties de l'objet sont réalisées par exemple par fonte et martelage, avec ou sans finition de la surface, pour être décorées au moyen de techniques avec ou sans apport de matière, parfois polychromes, avant d'être enfin assemblées par soudure ou par rivetage.

L'observation des objets en or sous différentes lumières et radiations et à différents grossissements permet de mettre en évidence un certain nombre de techniques de fabrication [1]. Loupe binoculaire et radiographie permettent de déterminer la morphologie de la surface et les différents assemblages ; la microscopie électronique à balayage (MEB) fournit la morphologie et la topographie de la surface ainsi qu'une estimation de sa composition par couplage à un système de spectrométrie en énergie dispersive (EDS) ; la mesure optique de surface avec numérisation 3D identifie les techniques de décoration sans apport et la forme de l'outil. Cependant, aucune de ces techniques ne permet de déceler les changements d'approvisionnement d'un atelier et l'origine et la provenance<sup>(2)</sup> de l'or [2].

Certains éléments associés à l'or présentent des rapports isotopiques caractéristiques de la provenance du minerai, comme le plomb et l'osmium [3]. Ces éléments, seulement présents dans certains types d'or, s'y trouvent



Figure 1 - Schéma de la chaîne opératoire du minerai à l'objet fini.

en basses quantités ; leur mesure demandant donc un prélèvement important, cette méthode se voit écartée. La question de la provenance et de la circulation de l'or concerne la mesure de rapports de concentration d'éléments traces caractéristiques de la source de métal [4]. Peu de techniques analytiques non destructives, donnant accès à la microanalyse, possèdent les limites de détection (LDD) nécessaires à la mesure non destructive d'éléments traces dans une matrice lourde quant pratiquées sur des objets fragiles constitués de petits éléments. Dans le cas des

matrices d'or, les techniques à base de faisceaux d'ions (IBA) et de spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) sont les plus adaptées. Récemment, la technique de fluorescence X sous rayonnement synchrotron (SR-XRF) a commencé à percer dans ce domaine (voir encadré 1).

Aux difficultés analytiques vient s'ajouter la complexité de la chaîne opératoire du métal et de l'objet. D'une part, les différentes étapes métallurgiques mènent à une perte (par évaporation et absorption par la coupelle) d'éléments présents à l'origine dans le minerai, et d'autre part, la refonte et la réutilisation de l'or (parfois de différentes origines) contribuent à la perte d'information sur le métal [5] (voir

encadré 2). Enfin, le manque de données géochimiques sur les gisements anciens, parfois de localisation imprécise en ce qui concerne les périodes les plus anciennes, complique l'attribution d'un or à une source.

## L'orfèvrerie mycénienne : analyse sans prélèvement

Les fouilles menées à Kazanaki (Grèce) par V. Adrimi-Sismani, conservatrice à Volos, d'une tombe d'époque mycénienne (XIV<sup>e</sup> siècle av. J.-C.), ont livré des perles de collier et des feuilles décoratives en or. Ce site se trouve au pied du Mont Pélion, situé dans une région sous l'influence

### Encadré 1

#### Analyse d'éléments traces

Au vu de la rareté et de la taille des objets en or, la mesure élémentaire doit être non invasive et ponctuelle, un micro-prélèvement étant toléré dans de rares cas. En ce qui concerne les techniques d'IBA, c'est l'émission de radiation X induite par un microfaisceau de particules (PIXE) qui, grâce au choix d'absorbants sélectifs, permet d'obtenir des limites de détection (LDD) convenant aux études de provenance de l'or. La figure a illustre le dispositif PIXE-PIGE (respectivement émission de radiation X et gamma) mis au point pour l'analyse non invasive de l'or autour de l'accélérateur AGLAE du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), qui utilise un absorbeur de 75  $\mu\text{m}$  de cuivre [10]. Pour certains éléments, de numéro atomique Z inférieur à celui de l'or, une mesure complémentaire peut être effectuée par fluorescence X induite par PIXE (PIXE-XRF), en utilisant une cible primaire de Z choisie en accord avec l'élément à mesurer. Dans le cas de l'or, une cible

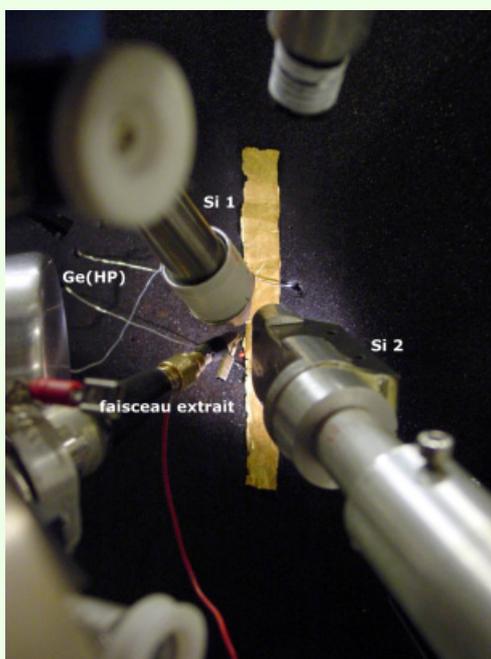


Figure a - Dispositif PIXE-PIGE monté avec l'équipe AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire), équipe placée sous la responsabilité de J. Salomon, ingénieur MCC : un faisceau de protons de 3 MeV et 30  $\mu\text{m}$  de diamètre, extrait à l'air, frappe la microrégion d'une feuille d'or, choisie au préalable pour analyse. Le rayonnement X émis par l'objet est mesuré par deux détecteurs de silicium (Si 1 et Si 2) alors que le rayonnement  $\gamma$  est mesuré par un détecteur de germanium (GeHP). © C2RMF/M.F. Guerra.

primaire d'arsenic permet la mesure du platine par PIXE-XRF avec une LDD de 80 ppm.

De la même manière, se basant sur la radiation X émise par une matrice excitée par une énergie incidente, le SR-XRF présente plusieurs avantages pour l'analyse d'éléments traces dans l'or : la focalisation d'une source de photons de haute intensité est aisée, le bruit de fond est réduit et le choix de l'énergie d'excitation est fait par un monochromateur. Une collaboration avec M. Radke et H. Riesemeier de la BAMline de BESSY II (Berlin) a permis d'entamer la recherche d'un protocole d'analyse d'éléments traces avec une énergie incidente de 33 keV, sauf le platine qui est mesuré dans la région de son front d'absorption L (environ 11,5 keV) ou K (environ 79 keV) [11].

Lorsqu'un objet ne peut pas être déplacé, un micro-prélèvement doit être suffisant pour la mesure des éléments traces caractéristiques de l'or. La technique ICP-MS a été mise au point en collaboration avec le Laboratoire Pierre Süe (UMR 9956), par l'intermédiaire du GdR 2114 ChimArt, et M. Cowell du British Museum. Des prélèvements de 2 mg sont mis en solution par différentes attaques acides, l'indium est utilisé comme étalon interne et l'or est mesuré sur l'ion  $\text{AuAr}^+$  formé dans le plasma [12]. Pour pallier l'élimination de l'argent, les éléments majeurs sont déterminés par PIXE avant dissolution. Malgré une préparation préalable peu aisée, l'ICP-MS permet l'analyse d'ultra-traces grâce à des LDD de l'ordre de la dizaine de ppb. Néanmoins, en ce qui concerne l'analyse non destructive, la figure b montre que les LDD de la technique SR-XRF, obtenues par ajustement de spectres non normalisés, sont séparées de celles du PIXE, obtenues par GUPIX (développé par le Guelph PIXE group [13]), par un facteur d'environ 100.

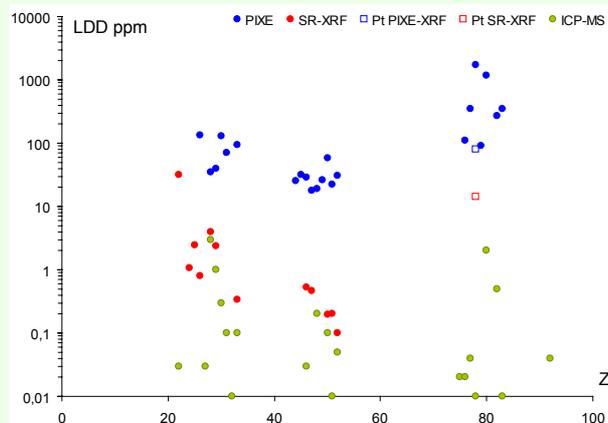


Figure b - Les limites de détection obtenues pour l'étalon RM 8058 et trois monnaies d'or analysées par PIXE, PIXE-XRF, SR-XRF et ICP-MS montrent que la technique SR-XRF, non invasive, se positionne comme la plus adaptée aux études de provenance de l'or ancien.

## Encadré 2

## La chaîne opératoire de l'or

Les éléments traces présents dans la composition d'objets finis ont un rapport avec le minerai d'origine (type et provenance) ; mais à quel point la chaîne opératoire du métal influence-t-elle leurs teneurs dans l'objet fini ? Pour répondre à cette question, nous avons entamé, dans le cadre du GdR 2114 ChimArt, une étude par MEB-EDS et PIXE des diverses étapes métallurgiques, du minerai au métal. Non seulement les produits de la chaîne opératoire de l'or, reconstituée par B. Cauuet, chercheur à l'Unité toulousaine d'archéologie et d'histoire (UMR 5608), à partir des vestiges trouvés dans les mines gauloises du Limousin, ont été analysés (paillettes de quartz aurifère, prélèvements sur les lingots obtenus par fonte, billes d'or des creusets de fonte), mais aussi de feuilles en alliages d'or (voir *figure*) provenant d'essais d'affinage effectués par N. Thomas, archéologue du Laboratoire de médiévistique occidentale de Paris (UMR 8589).

Nous avons pu mettre en évidence l'hétérogénéité de certains résultats de fonte, liés aux conditions expérimentales, ainsi que la différence entre la composition des billes d'or selon le creuset (première ou deuxième fonte). L'analyse de paillettes de quartz aurifère et d'alluvion montre la variabilité de la composition de l'or natif, selon le type de gisement, y compris pour une même région minière. L'analyse de feuilles laminées avant et après cémentation met en évidence d'une part que la cémentation a une influence surtout sur la composition des premiers 10 à 20  $\mu\text{m}$ , et d'autre part le besoin de répéter l'opération plusieurs fois pour améliorer l'efficacité du procédé dans le cas de l'or. Enfin, l'analyse par PIXE et SR-XRF de prélèvements effectués lors d'essais de fonte et de refonte à petite échelle d'alliages d'or montre le comportement des teneurs en Pd, Sn et Sb (éléments parmi les plus utilisés dans les études de provenance) : le palladium est homogène et ne

montre pas de variation associée à la refonte ; l'antimoine présente une certaine hétérogénéité et une légère différence de concentration entre la fonte et la refonte ; l'étain, hétérogène pour la fonte, est homogène suite à la refonte.



Pour valider le mode opératoire et l'efficacité du procédé de cémentation (opération d'affinage de l'or [14]), des essais ont été effectués à partir de recettes anciennes. De façon à augmenter la surface exposée, des feuilles d'or de différentes compositions ont été produites par laminage, puis introduites dans des creusets contenant plusieurs céments.

© C2RMF/M.F. Guerra.

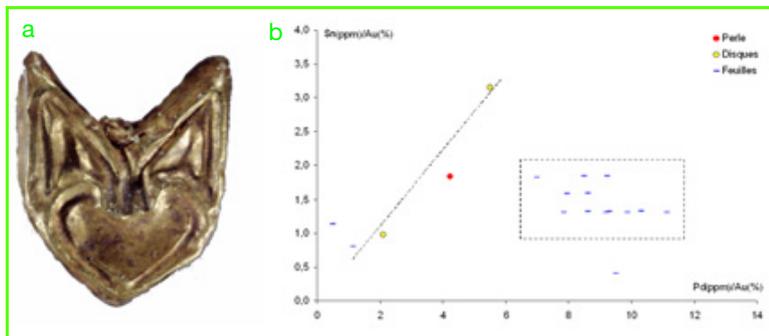


Figure 2 - a) La perle de collier de Kazanaki (© C2RMF/D. Bagault) ; b) Représentation des rapports Sn (en ppm)/Au (en %) et Pd (en ppm)/Au (en %) pour les objets étudiés. Les fortes teneurs en étain (jusqu'à 850 ppm) présentes dans ces alliages sont caractéristiques des ors d'origine alluvionnaire.

de la ville d'Iolkos, cité mythique de Jason. Partant de l'hypothèse que le mythe de la Toison d'Or pourrait faire référence aux peaux de mouton utilisées pour l'orpaillage en Colchide (Géorgie actuelle), nous avons tenté de déterminer si l'or de Kazanaki est d'origine alluvionnaire (recueilli dans les fleuves). L'analyse de quinze feuilles, deux disques et une perle de collier (*figure 2a*) par PIXE et PIXE-XRF a été effectuée à AGLAE dans le cadre du réseau d'accès transnational du programme européen Eu-ARTECH [6].

La composition de l'alliage de cet ensemble d'objets correspond à celle attendue pour des ors de type alluvionnaire (possédant en général des teneurs inférieures à 40 % d'argent et 2 % de cuivre), avec une teneur moyenne d'Ag de 22,5 % et de Cu de 1,5 %. Les fortes teneurs en étain ainsi que la présence de platine – celle-ci déterminée par PIXE-XRF pour un petit nombre d'objets – confirment

l'utilisation d'un or alluvionnaire et nous permet ainsi d'envisager que l'or utilisé à Kazanaki au XIV<sup>e</sup> siècle av. J.-C. est d'origine alluvionnaire, obtenu par orpaillage peut-être à l'aide de peaux de moutons.

Les teneurs en étain et palladium pour la totalité des objets étudiés suggèrent l'existence de deux ors, comme l'illustre la *figure 2b*, dont un est caractérisé par une corrélation de ces deux éléments. Néanmoins, sans analyse de références, nous ne pouvons pas déterminer s'il s'agit de gisements alluvionnaires différents ou de l'emploi, pour un même gisement, de procédés d'affinage distincts.

### Monnaie et orfèvrerie d'Islam : analyse sur prélèvement

Le trésor de l'épave de la baie de Salcombe (Devon, Angleterre), conservé au British Museum, contient, parmi d'autres objets constitués de matériaux très divers, quatre cents monnaies (dinars), bijoux cassés et lingots en or. Grâce à la présence de dinars appartenant au règne de Sharif al-Walid (1631-1636), le naufrage a été daté du XVII<sup>e</sup> siècle. Témoignage du trafic entre l'Europe et l'Afrique du Nord, la présence d'objets cassés mène à l'hypothèse d'exportation pour refonte. Cependant, aucune indication ne permettait de vérifier si les monnaies et les bijoux, dont le style indique une production des ateliers nord africains, avaient été fondus pour fabriquer les lingots.

En sachant qu'un large nombre de monnaies de ce trésor ont été frappées par Ahmad al-Mansur (1578-1603), qui a contrôlé les routes sahariennes de l'or de Gao et Timbuktu, nous avons été sollicités par V. Porter, conservatrice au

British Museum, pour comparer la composition des bijoux et lingots à nos données chimiques pour l'or du monde islamique. Ces données, obtenues lors de l'analyse de dinars émis par différents ateliers à l'époque de l'expansion musulmane et de pépites d'or de régions minières d'Afrique de l'Ouest [7-8], avaient permis de caractériser et différencier des ors de diverses provenances.

Parmi les objets du trésor de Salcombe, nous avons sélectionné huit lingots, cinq bijoux et huit monnaies [9]. Des micro-prélèvements sur ces objets ont été dissous pour analyse par ICP-MS. Les teneurs obtenues pour le palladium, le platine et l'étain montrent clairement que les objets de Salcombe forment un groupe chimique unique, défini par la majorité des dinars et des pépites d'or d'Afrique de l'Ouest (figure 3). Ceci nous permet d'avancer l'hypothèse de refonte de monnaies et bijoux pour le transport de l'or sous forme de lingots et de proposer l'Afrique de l'Ouest comme provenance de l'or utilisé pour la fabrication des bijoux et monnaies de ce trésor.

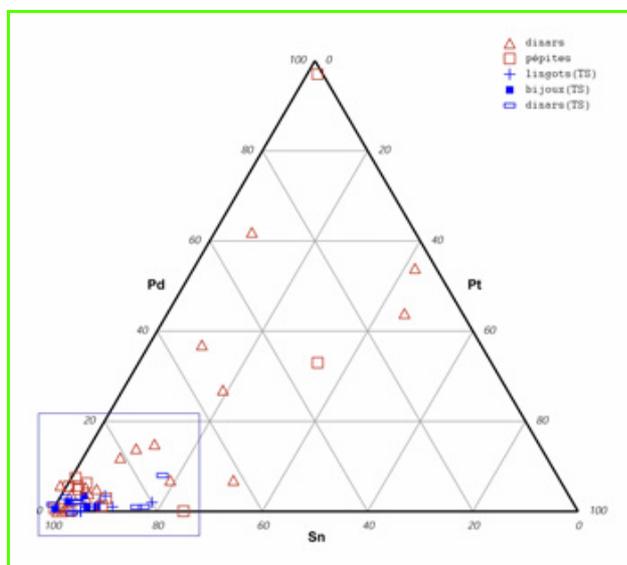


Figure 3 - Représentation des teneurs en Pt, Pd et Sn (en ppm puis normalisées à 100) présentes dans les objets du trésor de Salcombe (indiqué par TS) ainsi que dans des dinars et des pépites d'or d'Afrique de l'Ouest. Les objets de Salcombe forment un groupe chimique unique, constitué par la majorité des dinars frappés en Afrique de l'Ouest et les pépites d'or provenant du Ghana, de la Côte d'Ivoire et du Mali (85 % des données se trouvent dans ce groupe).

## Conclusion

La mise au point de techniques d'analyse élémentaire, telles PIXE, SR-XRF et ICP-MS, permet d'aborder les problèmes concernant l'origine et la provenance de l'or ancien. Selon la problématique et le type d'objets, des analyses soit non invasives, soit utilisant des micro-prélèvements, permettent de mesurer les éléments traces dont les rapports sont caractéristiques d'un type de gisement et parfois d'une région minière. En effet, si dans le cas de l'or mycénien nous avons pu montrer l'origine alluvionnaire de l'or, grâce à la comparaison des objets du trésor de Salcombe à d'autres du monde islamique déjà analysés, nous avons aussi pu déterminer la provenance de

l'or. Les difficultés liées à la chaîne opératoire du métal doivent être prises en compte. Des essais simulant les différentes étapes métallurgiques du minerai au métal permettent, d'une part de vérifier les hypothèses émises sur les différents procédés, et d'autre part de tester la place de certains éléments traces dans le cadre des études de provenance.

Ces travaux ne sont possibles que grâce à la collaboration de différentes équipes d'archéologues, chimistes, historiens, métallurgistes et physiciens, dans le cadre de projets et groupements nationaux et internationaux.

## Notes et références

- \* *Nielle* : décoration de couleur noire, obtenue par chauffe de (en général) sulfure d'argent.
- (1) *Gisement détritique* : gisement sédimentaire où s'accumulent les minéraux transportés par des courants d'eau.
  - (2) *L'origine* du métal est le type de gisement, *la provenance* est le lieu.
  - [1] Regert M., Guerra M.F., Reiche I., Analyses physico-chimiques des matériaux du patrimoine culturel : objectifs, principes, méthodes et exemples d'application, Techniques de l'Ingénieur, **2006**, P 3780, p. 1-21 ; P 3781, p. 1-11.
  - [2] Guerra M.F., Calligaro T., The analysis of gold: manufacture technologies and provenance of the metal, Meas. Sci. Technol., **2003**, 14, p. 1527.
  - [3] Junk S.A., Pernicka E., An assessment of osmium isotope ratios as a new tool to determine the provenance of gold with platinum group metal inclusions, Archaeometry, **2003**, 45, p. 313.
  - [4] Guerra M.F., Trace elements fingerprinting using accelerators and ICP-MS: circulation of gold from the 6<sup>th</sup> century BC to the 12<sup>th</sup> century AD, Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis, R. Van Grieken, K. Janssen (eds), Balkema, Londres, **2005**, p. 223.
  - [5] Craddock P., Cowell M., Guerra M.F., Controlling the composition of gold and the invention of gold refining in Lydian, Der Anschnitt, **2005**, 18, p. 67.
  - [6] Guerra M.F., Röhrs S., Salomon J., Walter P., Adrimi-Sismani V., L'origine de l'or de la tombe mycénienne de Dimini, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Archaeological meeting of Thessaly and central Greece, Université de Thessalie, sous presse.
  - [7] Gondonneau A., Guerra M.F., The circulation of precious metals in the Arabic Empire: the case of the Near and the Middle East, Archaeometry, **2002**, 44(4), p. 573.
  - [8] Guerra M.F., The circulation of gold in the Portuguese area from the 5<sup>th</sup> to the 18<sup>th</sup> century, Ancient gold technology: America and Europe, A. Perea, I. Montero, O. Garcia-Vuelta (eds), Anejos de AespA XXXII, Madrid, **2005**, p. 423.
  - [9] Cowell M., Guerra M.F., Analysis of the gold and other metalwork from the Salcombe Treasure, Occasional Paper on the Salcombe Bay Treasure, British Museum, sous presse.
  - [10] Guerra M.F., Fingerprinting ancient gold with proton beams of different energy, Nucl. Instrum. and Methods, **2004**, B 226, p. 185.
  - [11] Guerra M.F., Calligaro T., Radtke M., Reiche I., Riesemeier H., Fingerprinting ancient gold by measuring Pt with spatially resolved high energy Sy-XRF, Nucl. Instrum. and Methods, **2005**, B 204, p. 505.
  - [12] Gondonneau A., Guerra M.F., Cowell M., Searching for the provenance of gold. The methodology of gold analysis by ICP-MS: first developments, Proceedings of 32<sup>nd</sup> International symposium on archaeometry, L. Barba (ed), Instituto Nacional de Antropología e Historia, Mexique, **2001**.
  - [13] Maxwell J.A., Campbell J.L., Teesdale W.J., The Guelph PIXE software. A description of the code package, Nucl. Instrum. and Methods, **1988**, B 43, p. 218.
  - [14] Thomas N., Prendre de l'acier pour de l'or : imaginaire et procédés métallurgiques du Moyen Âge au XVIII<sup>e</sup> siècle, *Hypothèses 2005*, Publications de la Sorbonne, Paris, **2006**, p. 175.



### Maria Filomena Guerra

est chargée de recherche CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)\*.

\* C2RMF, UMR 171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.  
Courriel : maria.guerra@culture.gouv.fr