



HAL
open science

Provenance des parures en variscite du néolithique européen : élaboration d'un modèle chimiométrique

Guirec Querré, Thomas Calligaro, Serge Cassen, Marie-Pierre Dabard,
Salvador Domínguez-Bella

► To cite this version:

Guirec Querré, Thomas Calligaro, Serge Cassen, Marie-Pierre Dabard, Salvador Domínguez-Bella. Provenance des parures en variscite du néolithique européen : élaboration d'un modèle chimiométrique. Guirec Querré, Serge Cassen et Emmanuelle Vigier. La parure en callaïs du Néolithique européen, Archaeopress, pp.105-128, 2019, 978-1-78969-280-8. 10.32028/9781789692808-9 . hal-02350764

HAL Id: hal-02350764

<https://univ-rennes.hal.science/hal-02350764v1>

Submitted on 6 Nov 2019

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.

Provenance des parures en variscite du néolithique européen : élaboration d'un modèle chimiométrique

Guirec Querré, Thomas Calligaro, Serge Cassen, Marie-Pierre Dabard, Salvador Domínguez-Bella

Résumé : La découverte d'éléments de parure en callaïs, minéraux de couleur verte, dans les tombes néolithiques en Europe dès le XIX^{ème} siècle, a posé la question de leur provenance. Un programme d'analyses PIXE étalé sur plusieurs années a été mis en place afin de répondre à cette question sur la base de données objectives. L'inventaire exhaustif des gisements ouest européens décrit leurs principales caractéristiques géologiques et archéologiques. Leur implantation géographique par rapport aux sites archéologiques permet de faire un premier tri quant à leurs potentialités d'exploitation au Néolithique. Un large échantillonnage représentatif des principaux gisements a été constitué et les échantillons ont été analysés par la méthode PIXE à l'aide d'un faisceau extrait pour obtenir leur composition chimique élémentaire de manière relativement rapide et non destructive. Les concentrations en éléments majeurs permettent de connaître la nature minéralogique des filons et des nodules (variscite et/ou turquoise). Le spectre des éléments mineurs et en traces montre des variations intrinsèques, propres à chaque gisement. Les teneurs en fer, vanadium, chrome, arsenic, silicium, calcium, zirconium, uranium, leurs variations absolues et celles de leur rapport de concentration sont particulièrement pertinentes pour discriminer les 5 principales sources géologiques potentielles. Sur la base de ces variations de composition, il est possible d'élaborer un modèle chimiométrique de provenance. Ce modèle permet de déterminer la provenance d'un ensemble archéologique de parure en variscite parmi les 5 plus grands gisements européens de variscite susceptibles d'avoir été exploités par les groupes humains vivant durant le Néolithique dans l'ouest européen.

Mots clés : variscite, Néolithique, gisements, Europe, PIXE, modèle chimiométrique.

Abstract: The discovery in Europe of callaïs ornaments, a green mineral, in Neolithic graves during the nineteenth century, raised the question of their origin. PIXE analysis program of about 15 years has been set up to answer this question on the basis of objective data. The comprehensive inventory of west European deposits described their main geological, archaeological and geographical location relative to the sites allows a first selection on their operating potential in the Neolithic. A large representative sample of the main deposits has been collected and the samples analyzed by PIXE using an external beam to determine their elemental chemical analysis relatively quickly and non-destructively. The concentrations of major elements allow us to know the mineralogical nature of the veins or nodules (variscite and / or turquoise). The spectrum of minor and trace elements shows intrinsic variations specific to each deposit. The iron content, vanadium, chromium, arsenic, silicon, calcium, zirconium, uranium, their absolute changes and those of their concentration ratio are particularly relevant for discriminating five main potential geological sources. A chemometric model based on these compositional variations was developed. This model allows us to determine the source of an archaeological set of variscite adornment among the 5 largest European variscite deposits could have been exploited by humans during the Neolithic groups living in Western Europe.

Keywords : variscite, Neolithic, deposits, Europe, PIXE, Chemometric model.

Introduction

La provenance des parures en variscite, clé d'entrée pour la mise en évidence d'un ou plusieurs réseaux de circulation des groupes humains durant le Néolithique européen, est traitée depuis le XIX^{ème} siècle, date de découverte des premiers éléments en Bretagne. Si durant le XX^{ème} siècle, plusieurs avancées

archéologiques et géologiques ont permis de renouveler le débat, elles n'ont pas permis de répondre à toutes les questions en suspens, tout particulièrement celle de l'origine de la plus grande concentration européenne d'ornements réalisés dans cette matière au Néolithique, à savoir la région morbihannaise dans l'ouest de la France. A cette fin, nous avons élaboré un programme de recherche dont le cœur consiste à caractériser ces bijoux par une méthode d'analyse par faisceau d'ions accélérés sans aucun prélèvement ni préparation à l'aide du faisceau extrait d'AGLAE, accélérateur du Louvre à Paris. Pour cela, il nous a fallu constituer un référentiel de toutes les sources de variscite en Europe dont l'exploitation est attestée ou non au Néolithique. Un modèle chimométrique a été élaboré à partir de cette base d'analyses chimiques géo-référencées obtenues par PIXE. Une fois éprouvé, ce modèle doit nous permettre de déterminer la provenance des ensembles de bijoux néolithiques découverts dans les contextes néolithiques de l'ensemble de l'Europe occidentale.

1. Bref historique de la recherche de provenance

La découverte en grand nombre de remarquables éléments de parure en callais dans les sites néolithiques de l'ouest de la France a suscité la curiosité des archéologues et des minéralogistes dès la fin du XIX^{ème} siècle, au balbutiement de l'archéologie, lors des premières fouilles scientifiques des tombes néolithiques au sein des grands tumulus carnacéens (Fouquet, 1857, 1862 ; Damour, 1865 ; Lacroix, 1893-1910). Ces scientifiques érudits ont d'emblée posé la question de leur provenance qui, à leurs yeux, semblait lointaine, tant ces objets leur paraissaient exotiques. Ainsi, l'hypothèse d'une origine extrême orientale s'est dégagée assez rapidement étant donnée la nouveauté de cette pierre tant du point de vue archéologique que minéralogique. Durant le XX^{ème} siècle, au fil des fouilles archéologiques en France et en péninsule Ibérique, le corpus des bijoux préhistoriques en « callais » pris au sens large, n'a cessé de croître, pour atteindre un total de 772 perles et pendeloques inventoriées en 1939 par Houssemaine avec toujours l'énigme de leur provenance, à tel point que L. Siret s'engage à offrir une prime à qui découvrira la source de la callais (Houssemaine, 1939).

De la fin du XIX^{ème} siècle aux années 1960, les premières caractérisations minéralogiques et chimiques sont axées plutôt sur la détermination minéralogique des objets de parure en pierre verte (Beziers, 1912 ; Salvado Canéllhas, 1973). En effet, dès les premières découvertes, une ambiguïté est apparue quant à l'emploi du terme « callais ». Emprunté à Pline l'ancien par Damour (Damour, 1865) et parfois qualifié de « passe-partout pour archéologues » (Chantret *et al.*, 1970), ce terme regroupe les objets de pierre verte à blanchâtre en variscite principalement mais également en turquoise, en malachite voire en diverses autres matières minérales vertes comme la fibrolite, la séricite ou le chrysoprase. Les programmes d'analyse des objets archéologiques dits en callais montrent qu'il s'agit pour une grande majorité d'entre eux de la variscite, minéral défini par Lacroix en 1896 comme étant un phosphate d'aluminium hydraté de formule $Al PO_4 \cdot 2H_2O$ (Lacroix, 1896). Mais ce n'est pas toujours le cas comme nous avons pu le mettre en évidence pour les objets armoricains, certains d'entre eux peuvent être d'une autre nature minéralogique, choisie ou non de manière délibérée par les néolithiques (Querré *et al.*, ce volume). C'est pourquoi nous avons préféré conserver le terme général de callais tant que des déterminations précises ne permettent pas d'identifier la nature exacte des matériaux utilisés.

La découverte en 1965 de variscite dans la carrière de la Floquerie sur la commune de Pannecé (44) à proximité des sites archéologiques morbihannais a relancé la question de la provenance des bijoux préhistoriques. Des analyses minéralogiques par diffraction X ont permis de confirmer la nature minéralogique de la matière verte présente dans cette carrière, la variscite (Massé, 1971). Le même type d'analyses faites sur quelques perles néolithiques a montré que leur nature minéralogique est en tout point identique à celle du gisement (L'Helgouac'h, 1972 ; Forestier *et al.* 1973 a et b). Il était tentant à l'époque, du fait d'une part de la similitude des compositions et d'autre part, de la proximité des tombes néolithiques où se trouve la plus grande concentration européenne de bijoux en variscite, d'attribuer à

ces derniers une origine quasi locale. Toutefois, certaines réserves ont été émises quant à cette hypothèse sachant que les minéralisations de variscite ont été découvertes dans l'excavation moderne à plus de 35 m de profondeur, impossible d'accès au Néolithique mais avec l'idée qu'un affleurement proche et éventuellement épuisé avait pu avoir été exploité.

En Espagne, plusieurs découvertes se succèdent durant les années 60-70. Des affleurements de variscite sont découverts dans la région de Zamora (Arribas, 1971). Un programme de recherche consacré à la culture catalane de « Los sepulcros de fosa » permet de mettre au jour des séries importantes d'éléments de parure en variscite relançant cette fois-ci du côté ibérique, le débat sur leur provenance (Munoz Amilibia, 1965). Et surtout, fait décisif dans l'étude de la variscite néolithique, les archéologues catalans découvrent au cours des années 1970, dans les faubourgs de Barcelone, un complexe minier datant du Néolithique et dédié à l'exploitation de veines minéralisées en variscite et à la fabrication d'éléments de parure en cette matière (Alonso *et al.*, 1978 ; Bosch *et al.*, 1993 ; Bosch, ce volume).

La composition minéralogique et chimique étant la même que celle des perles et pendeloques de la région morbihannaise, un doute apparaît quant à l'hypothèse d'une origine armoricaine des bijoux armoricains. M. Edo et ses collaborateurs présentent en 1997 un inventaire élargi des gisements de variscite dont plusieurs d'entre eux situés dans le nord-ouest de la péninsule Ibérique (Edo *et al.*, 1997). Sur la base d'analyses typologiques des perles et d'analyses par LA-ICP-MS sont également proposés des réseaux de circulation de perles en variscite dans le nord de la péninsule Ibérique (Villalba, 2002). Ce même type d'analyses sur des objets archéologiques découverts dans la région de Burgos, dans l'ouest de la Meseta montre que certains d'entre eux proviennent des mines catalanes (Rojo *et al.*, 1995 ; Blanco Majado *et al.*, 1996).

Un autre programme d'analyses par DRX, FRX et LA-ICP-MS a été lancé à Cadix par l'un d'entre nous (S.D-B) afin de déterminer la provenance des bijoux découverts dans les sites néolithiques du sud de la Péninsule ibérique (Domínguez-Bella et Morata, 1995-1996 ; Domínguez-Bella *et al.*, 2002 et Domínguez-Bella, 2004).

Près de 150 ans après les premières découvertes de parures néolithiques en *callais* du Morbihan, aucune hypothèse basée sur des données objectives n'a été proposée pour concernant leur provenance. Le programme « *Callais* » par analyse PIXE par accélérateur débute en 1999 avec la collaboration de Frédéric Herbault. La première publication faite dans le Bulletin de la Société préhistorique française en 2004 a permis de mettre au point notre protocole d'analyse par PIXE et de poser les premiers jalons d'un programme quasi exhaustif d'analyses des bijoux de la moitié nord de la France conservés dans les institutions muséales françaises (fig. 1) (Herbault et Querré, 2004). Toutefois, il est apparu indispensable de renforcer le référentiel analytique qui avait été établi sur un nombre restreint d'échantillons.

C'est en 2009 que ces deux derniers programmes de recherche menés respectivement par les laboratoires de Rennes et de Cadix convergent en un unique programme soutenu par le réseau européen CHARISMA. Ce programme commun a permis de poursuivre les analyses PIXE des objets armoricains, mais également celles des perles et pendeloques du Néolithique et du Chalcolithique espagnol et portugais (Querré *et al.*, 2012). Ce programme a été l'occasion de procéder à un échantillonnage complet sur le terrain des principales sources connues de variscite et de mettre en commun l'ensemble des données analytiques tant sur les objets que sur les gisements et leurs références. Ce sont ces résultats qui sont présentés ci après.

2. Les gisements européens de variscite et leur caractérisation géochimique

Si les objets en variscite ont été découverts dans les fouilles archéologiques dès la fin du XIX^{ème} siècle, il a fallu attendre la deuxième moitié du XX^{ème} siècle pour que soient connus les premiers gisements européens de ce minéral peu répandu. En Europe, on dénombre au moins 6 principaux gisements de variscite. Certains représentent une zone restreinte de quelques kilomètres carrés comme Pannecé en Loire Atlantique, d'autres souvent en synclinorium, s'étendent sur des larges zones de plusieurs dizaines

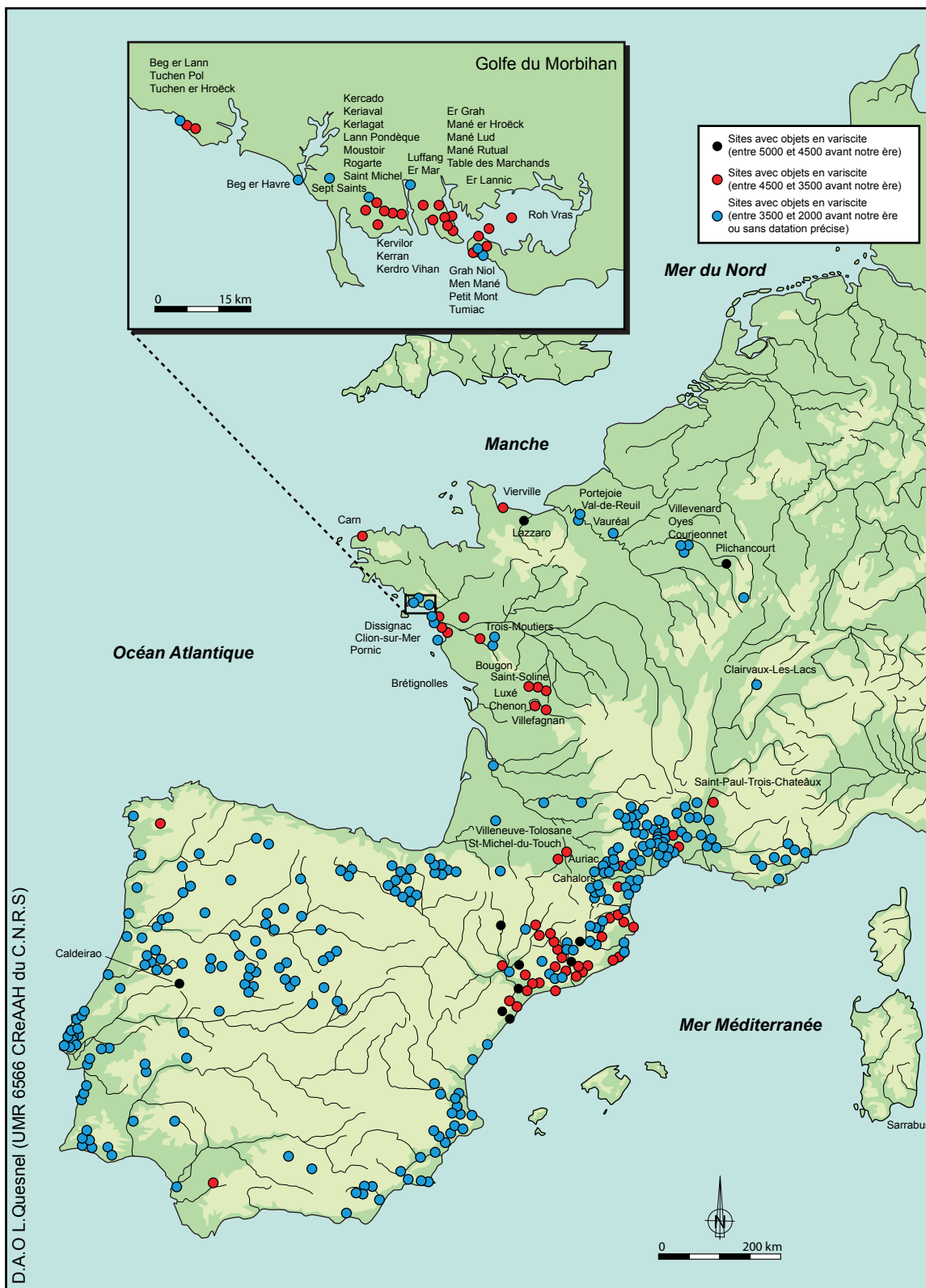


Fig. 1 : Localisation des sites néolithiques d'Europe dans lesquels un ou plusieurs éléments de parure en callais, perles et pendeloques, ont été découverts (d'après Herbault et Querré, 2004).

de kilomètres carrés comme le synclinorium d'Alcañices dans la région de Zamora, où se trouve le gisement de Palazuelo de las Cuevas, ou encore le synclinorium de Terena dans la région de Huelva (Moro *et al.*, 1995b ; Fernandez *et al.*, ce volume). L'ambiguïté du terme callaïs vient du fait que, très souvent, les minéralisations de phosphates associent la variscite avec d'autres minéraux de cette famille, en particulier la turquoise. Ce minéral peut exister également de manière singulière, non associé à la turquoise. Il a été démontré que parmi l'ensemble des perles et pendeloques du Morbihan majoritairement en variscite, 9 perles sont en turquoise (Querré *et al.*, ce volume). Nous n'intégrons pas la malachite, un carbonate de cuivre hydraté, beaucoup plus facile à différencier (couleur, densité, altération).

Les principaux gisements européens de variscite et/ou de turquoise (fig.2) sont brièvement décrits. Le lecteur se rapportera aux différents articles de ce volume ou aux principales publications citées pour des compléments d'informations tant sur la géologie que sur l'archéologie lorsque des traces d'exploitation ont été mises en évidence.

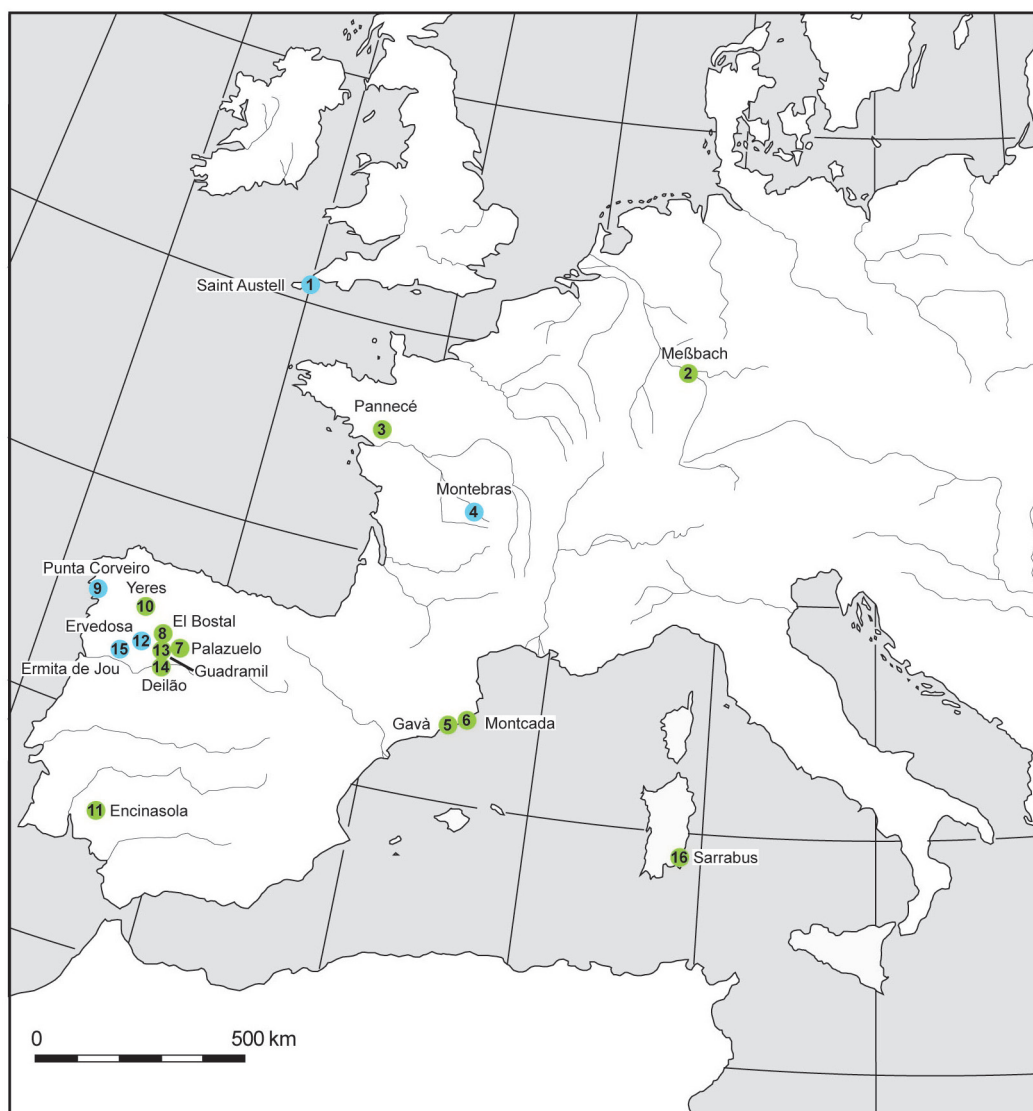


Fig. 2 : principaux gisements de callaïs d'Europe occidentale - points verts : variscite - points bleus : turquoise (les numéros font référence à ceux figurant dans le tableau 1).

Grande-Bretagne (GB)*Saint Austell*

C'est uniquement de la turquoise qui est présente dans le gisement de Saint Austell en Cornouailles anglaise sans que la variscite ne soit signalée par quelqu'auteur. Les analyses PIXE que nous avons obtenues sur des échantillons provenant de ce gisement ont confirmé qu'il s'agit bien de ce minéral et non de variscite. D'autre part, aucune trace d'exploitation ancienne n'est signalée dans la littérature. Enfin, aucun site néolithique des îles britanniques et d'Irlande ne présente de perles en callaïs. Ce gisement peut être raisonnablement écarté en tant que source de callaïs exploitée au Néolithique.

Allemagne (D)*Meßbach*

Le gisement éponyme de la variscite se trouve en Allemagne, dont le terme dérive de Variscia, nom historique du Vogtland en Allemagne. Aucun échantillon allemand n'a été analysé. En effet, les sites archéologiques présentant au moins un objet en variscite sont exclusivement localisés dans la péninsule Ibérique et pour la France, en dessous d'une diagonale allant de Nice à Brest, sauf les deux sites de Plichancourt et Lazzaro (fig.1). Aucun d'entre eux ne se trouve en Allemagne, Belgique, Suisse, Italie. Quelques rares cas se répartissent dans le bassin de la Seine. Les sites orientaux les plus proches des gisements allemands sont le site de Clairvaux-les-Lacs (39) et de Plichancourt (51) soit à plus de 350 km du site de Meßbach (Vogtland, Saxe), gîte de variscite massive le plus occidental pour l'Allemagne. L'absence totale d'indice de présence d'objet archéologique à proximité du gisement et sur une zone de plusieurs centaines de kilomètres de distance de ce gîte nous incite à considérer qu'il n'a pas été exploité au Néolithique. Il n'existe pas non plus de trace d'exploitation ancienne signalée dans cette vaste zone géographique.

France (F)*Pannecé*

Unique source de variscite située en France, le gisement de Pannecé (Loire Atlantique), découvert dans les années 1960, est situé dans la carrière de la Floquerie où étaient exploités des phtanites. Ces roches très dures forment un relief bien marqué dans la topographie des lieux et sont recouvertes d'une épaisse couche de sables rouges pliocènes qui tend à masquer ces formations à l'affleurement y compris au Néolithique (Massé, 1971). La variscite de ce gisement se présente sous la forme à la fois de petits filons et en nodules plus massifs (Forestier *et al.*, 1973 a et b). Actuellement, la carrière abandonnée depuis de nombreuses années, est totalement ennoyée, empêchant tout accès aux minéralisations mises en évidence à 35m de profondeur. Notons que, hormis l'exploitation de la carrière de phtanite qui a débuté en 1948 et où les premiers indices de minéraux verts ont été décelés en 1965-1966 (Massé, 1971), il n'a jamais été signalé d'autres témoins d'exploitation ancienne de variscite ni en carrière, ni en mine à Pannecé précisément, ni dans les environs. Un ensemble de 26 échantillons de variscite provenant de cette carrière a été analysé par PIXE. Pour la plupart, les échantillons de référence ont été collectés par Bernard Lasnier, géologue de l'université de Nantes et ses collaborateurs. Les analyses de variscite de Pannecé ont été intégrées dans la base de données ayant servi à élaborer le modèle chimiométrique pour confirmer ou non l'utilisation de ce gisement par les néolithiques, car situé idéalement à proximité des sites morbihanais.

Montebras

Le gîte de Montebras en Soumans dans la Creuse est un gisement stannifère (Patureau, 2013). Comme celui de Saint Austell, il s'agit d'un gisement de turquoise et non de variscite. Si ce gisement a fait l'objet d'une exploitation contemporaine, c'est pour en extraire l'étain et non la turquoise. En dehors de cette exploitation, aucune trace d'excavation préhistorique n'a été mise en évidence. Des analyses PIXE ont été faites sur des échantillons provenant de cette source (don de José Gomez de Soto) ; elles ont confirmé la nature chimique et donc minéralogique des échantillons, à savoir la turquoise.

Si cette source a été réellement utilisée au Néolithique, ce serait uniquement pour la parure en turquoise et en aucun cas celle en variscite. Pour le gisement de Montebras, Patureau relate la découverte de 22 pièces préhistoriques en silex (couteaux, racloirs grattoirs etc), sept pièces en pierre polie (haches, pic-pioches, brunissoirs) ainsi que des objets de parure en turquoise (6 perles et 4 pendeloques) signalés par Nageon dans les Mémoires de la Sté des sciences naturelles et archéologiques de la Creuse entre 1939 et 1947 (Patureau, 2013).

Espagne (E)*Gavà*

Le plus connu des gisements ibériques est situé sur la commune de Gavà, au sud de la ville de Barcelone, gisement exploité au Néolithique dans les mines de Can Tintorer. Du point de vue géologique, le gisement a été décrit en 1990 par Fernandez Turiel et ses collaborateurs (Fernandez Turiel *et al.*, 1990). Les mines néolithiques de Can Tintorer ont fait l'objet de recherches approfondies tant du point de vue géologique qu'archéologique. Cette découverte exceptionnelle a fait l'objet de nombreuses publications (Villalba *et al.*, 1986; Fernandez *et al.*, ce volume; Melgarejo *et al.*, ce volume; Bosch *et al.*, ce volume).

L'exploitation de la variscite est faite en puits de mine de plusieurs mètres de profondeur comme les néolithiques le font pour extraire le silex à Spiennes en Belgique (Collet et Van Neer, 2002) ou à Ri dans l'Orne (Gesquière *et al.*, 2012) pour réaliser des lames de haches en pierre polie. Cette exploitation minière est couplée à des ateliers de transformation de la variscite en objets finis, essentiellement des perles, comme en témoigne la mise au jour dans les fouilles du site de Can Tintorer, de forets en silex pour réaliser la perforation des perles, de polissoirs en grès pour régulariser les surfaces et de ratés de fabrication de perles à différents stades d'élaboration (Bosch *et al.*, ce volume). L'existence de ces ateliers attenants aux zones d'extraction de la matière première montre que la variscite, tout au moins pour Can Tintorer, circulait au Néolithique sous la forme d'objets finis et non de matière première avec une manufacture des parures dans des ateliers distants de la source.

Montcada

A quelques kilomètres de Gavà, au nord de Barcelone, dans des formations géologiques très proches de celles de Gavà, il existe actuellement une très grosse exploitation à ciel ouvert de phtanites dans lesquels se trouvent des minéralisations de variscite ; il s'agit du site de Montcada. Aucune exploitation ancienne n'y a été mise en évidence. Notons pour l'anecdote, que la variscite de ce gisement est utilisée aujourd'hui pour réaliser des bijoux pour la boutique du musée du site de Gavà.

Palazuelo de las Cuevas

Il s'agit d'une des communes de la province de Zamora, limitrophe de San Vicente de la Cabeza où affleurent de très importantes formations minéralisées en variscite. En fait, elles appartiennent à un vaste synclinorium qui s'étend sur une bande de terrain de plusieurs dizaines de kilomètres dont les structures

sont orientées sud est - nord ouest et qui est connu par les géologues sous la dénomination de synclinorium de Alcañices (Moro *et al.*, 1995b). Ces formations minéralisées sont très importantes et se prolongent au-delà de la frontière, dans le nord du Portugal. De nombreuses traces d'excavations sous forme de longues dépressions orientées dans l'axe des minéralisations et bordées de monticules de déchets d'exploitation sont parfaitement visibles actuellement (Domínguez-Bella, 2004), ainsi qu'au LIDAR (Rellan *et al.* ; Ce volume). Les excavations sont alignées suivant l'orientation des structures géologiques dans lesquelles les filons de variscite se sont développés. Aucun sondage ni fouille archéologique n'a été fait dans la région.

El Bostal

Ce gisement appartient également au synclinorium de Alcañices sur la commune de Sejas de Aliste. La variscite d'El Bostal se trouve dans du quartz filonien très pur alors que la gangue de la variscite des sites précédents est une lydite à grain très fin et de couleur beige foncé à clair. Une série d'échantillons (don de C. Moro Benito) a été analysée par PIXE. Ce même type d'occurrence a été observé sur le gisement de Deilão à quelques kilomètres au Portugal.

Punta Corveiro

Ce gisement de Punta Corveiro, localisé sur la commune de Pontevedra en Galice, affleure particulièrement bien en bordure de mer. Les minéralisations du gisement galicien ont été étudiées par Moro et ses collaborateurs qui décrivent la présence de turquoise et de variscite (Moro *et al.*, 1995a). Ces minéraux apparaissent sous la forme de petits filons dans un encaissant constitué de schistes noirs. Les minéralisations vertes prélevées par nos soins se sont révélées à l'analyse PIXE être exclusivement constituées de turquoise. Si la variscite est présente comme le notent certains auteurs (Rey, 1995), elle est probablement peu abondante et ne semble pas avoir fait l'objet d'une exploitation. Aucun témoignage d'extraction n'est signalé dans la littérature archéologique concernant ce gisement qui s'étend sur une petite zone de quelques kilomètres.

Encinasola

Cet important gisement de phosphates est situé dans le sud-ouest de l'Espagne sur la commune d'Encinasola (Huelva), en particulier sur la colline de Pico Centeno à proximité immédiate de la frontière avec le Portugal. Inconnu des archéologues jusqu'en 1992 (Rocian *et al.*, 1992), ce gisement est découvert cette année là par les géologues qui constatèrent de grandes similitudes (âges, organisation, nature) entre le gisement d'Encinasola et celui de la région de Palazuelo de las Cuevas. Les minéralisations de la région d'Encinasola s'intègrent également dans un vaste synclinorium, dénommé le synclinorium de Terena (Moro *et al.*, 1992).

Sept ans après, en 1999, sont découvertes les exploitations néolithiques de callais sur la colline de Pico Centeno (Nocete et Linares, 1999). Des excavations à ciel ouvert très bien visibles actuellement dans lesquelles apparaissent encore nettement les filons et les nodules de couleur verte témoignent de l'extraction de la variscite sur ce gisement. Le site a récemment fait l'objet de travaux archéologiques, de datation et d'analyses (Odriozola *et al.*, 2010, 2015). Une exploitation en galeries souterraines est susceptible d'avoir également existé comme en témoigne la possible présence de départs de galeries dans la même zone (Domínguez-Bella, ce volume)

Yeres (León)

Ce gisement de Yeres, localisé sur la commune de León, dans la région de Castilla y Leon, affleure dans matériaux métamorphiques d'âge silurien. La caractérisation minéralogique par XRD de ce gisement a

été décrite par Arias Ferrero & Jiménez Martínez (2012), avec présence de variscite. Ce minéral apparaît sous la forme de petits filons dans un encaissant constitué de schistes noirs. Domínguez-Bella et Martínez en 2015 ont confirmé par l'analyse XRF et XRD, qu'il s'agit de variscite type Zamora. La variscite est peu abondante et ne semble pas avoir fait l'objet d'une exploitation. Aucun témoignage d'extraction n'est signalé dans la littérature archéologique concernant ce gisement.

Portugal (P)

Ervedosa (Vinhais), Guadramil, Deilão.

Dans ce pays, plusieurs petits gisements de phosphates sont signalés dans la littérature géologique, exclusivement dans le nord du pays dans la région de Trás-os-Montes (Canelhas, 1973 ; Meireles, 1987). Ce sont les gisements d' Ervedosa (Vinhais), de Guadramil et de Deilão. Le premier dans lequel on trouve de la variscite et de la turquoise est comme le gisement de Montebbras en France, associé à une mine d'étain. Les gisements de Guadramil et de Deilão se trouvent à la frontière avec l'Espagne à l'extrême nord-ouest dans la continuité du synclinorium de Alcañices où se trouve Palazuelo de las Cuevas. Ils présentent d'ailleurs des cristallisations de variscite dans une matrice quartzreuse très cassante comme pour le gisement de El Bostal. D'ailleurs, Meireles précise que seul Ervedosa est susceptible de fournir de la pierre de qualité pouvant faire l'objet d'une utilisation en bijouterie (Meireles, 1987). Le gisement de Ermita de Jou, en la région de Vila Real, au nord de Portugal, échantillonnée par Domínguez-Bella *et al.*, in 2004 présente seulement la présence de turquoise. Par contre aucune trace d'exploitation archéologique n'est signalée.

Italie (I)

Sarrabus

C'est au sud de la Sardaigne à proximité de Cagliari que des minéralisations phosphatées sont signalées dans la région du Sarrabus (Torrente et Gimeno, 1986; Gimeno *et al.*, 1988). Aucune trace d'exploitation de cette pierre n'est signalée dans la littérature archéologique. De plus, comme pour les gisements allemands, il n'existe aucun site néolithique sur l'île présentant des objets en variscite alors qu'à la même époque l'obsidienne faisait l'objet d'un intense exploitation sur l'île et une diffusion sur le continent, en Italie, en France et en Espagne au cours du Néolithique (Binder *et al.*, 2012).

Il faut ajouter à la liste des principaux gisements ouest européens de variscite, turquoise et autres minéraux phosphatés, des gîtes ponctuels pour lesquels des traces de minéralisations ont été observées. Il s'agit par exemple du gisement de la commune de Prévinières dans l'Aveyron France signalé par J.-M. Johannet (comm. pers. B. Lasnier), de turquoise à Chabannes dans la commune de St-Sylvestre (Haute-Vienne) et Beauvoir-Echassières dans l'Allier (Patureau, 2013), en Espagne de turquoise avec ambligonite à Valdeflores, Cáceres. Toutefois, la variscite s'y présente en général sous la forme de plaques très fines ne permettant pas la fabrication d'éléments de parure.

Par contre, il convient de retirer de la liste des sources potentielles, les gisements cités dans les publications mais qui en fait, n'existent pas. C'est le cas du Huelgoat en Bretagne signalé au XIX^{ème} siècle où la halloysite de couleur verte a été confondue avec de la variscite (Marsille, 1924), ou encore celui de La Encatada au sud-est de l'Espagne, dans la province d'Almeria, gisement signalé encore récemment dans certaines publications comme source potentielle d'approvisionnement en variscite par les néolithiques (Edo *et al.*, 1992) alors qu'il n'existe pas comme le précisent en particulier Rocian et ses collaborateurs (Rocian *et al.*, 1992) et Domínguez-Bella (2004) notant qu'il y a eu confusion entre un site archéologique et un gisement géologique. De plus existe une incohérence d'ordre géologique, la présence dans cette zone géographique d'un site géologique avec variscite étant impossible.

	Localisation		Géologie		Archéologie		
	Commune	pays	minéralisation	gangue	Traces exploitation ancienne	Présence de « sites à callaïs » dans l'environnement proche	
1	Saint Austell	Grande Bretagne	turquoise	phtanites	Non	Non	aucun site en Grande Bretagne ni en Irlande
2	Meßbach (et autres gisements allemands)	Allemagne	variscite	phtanites	Non	Non	aucun site en Allemagne, en Belgique, en Autriche. Sites français le plus proche : plus de 350 km
3	Pannecé	France	variscite	phtanites	Non	Oui	nombreux sites archéologiques à proximité dont ceux du Morbihan
4	Montebras	France	turquoise	granite	Oui (étain)	Non	pas de site archéologique à proximité
5	Gavà	Espagne	variscite (turquoise)	phtanites	Oui (Mines néolithiques)	Oui	mines néolithiques et nombreux sites archéologiques à proximité
6	Montcada	Espagne	strengite (variscite)	phtanites	Oui (exploitation contemporaine pas de trace ancienne)	Oui	nombreux sites archéologiques à proximité
7	Palazuelo	Espagne	variscite (turquoise)	phtanites	Oui (nombreuses et anciennes)	Oui	nombreux sites archéologiques à proximité
8	El Bostal	Espagne	variscite (turquoise)	quartz filonien	Non	Oui	nombreux sites archéologiques à proximité
9	Punta Corveiro	Espagne	turquoise (variscite)	schistes noirs	Non	Oui	plusieurs sites archéologiques à proximité
10	Yeres	Espagne	variscite	quartz filonien phtanites	Non	Non	pas de sites archéologiques à proximité immédiate
11	Encinasola	Espagne	variscite	phtanites	Oui (multiples et anciennes)	Oui	nombreux sites archéologiques à proximité
12	Ervedosa	Portugal	turquoise (variscite)	schistes noirs	Non	Oui	nombreux sites archéologiques à proximité
13	Guadramil	Portugal	variscite	quartz filonien	Non	Oui	nombreux sites archéologiques à proximité
14	Deilão	Portugal	variscite	quartz filonien	Non	Oui	nombreux sites archéologiques à proximité
15	Ermida de Jou	Portugal	turquoise	schistes noirs	Non	Non	pas de site archéologique à proximité
16	Sarrabus	Italie	variscite (turquoise)	phtanites	Non	Non	aucun site d'utilisation en Sardaigne ni en Italie

Tab. 1 : les principaux gisements de callaïs en Europe occidentale et quelques caractéristiques géologiques et archéologiques associées.

L'inventaire général des gisements de callaïs pour l'Europe dénombre 16 gisements ou groupements principaux (Tab. 1). Cinq d'entre eux sont des gisements de turquoise principalement, Saint Austell (GB), Montebras (F) et Punta Corveiro (E), Ervedosa (P) Ermida de Jou (P). Trois autres présentent des

témoins d'exploitations anciennes, Gavà (E), Palazuelo de las Cuevas (E), Encinasola (E). Les autres sont géographiquement isolés par rapport aux sites néolithiques présentant de la callaïs, Yeres (E), Saint Austell (GB), Meßbach (D) et plus globalement les gisements allemands, autrichiens et belges, Montebras (F) et le gisement sarde de Sarrabus (I).

Pour ces raisons, nous avons retenu 5 gisements parmi les 16 gisements présentés ici pour élaborer notre modèle chimiométrique : les sites espagnols de Gavà, Palazuelo de las Cuevas et d'Encinasola car ils présentent tous les trois des témoins d'exploitations anciennes, le gisement d'El Bostal situé dans le synclinorium de Alcañices à proximité de Palazuelo de las Cuevas malgré le fait que la variscite se présente dans une gangue quartzreuse, difficile à exploiter pour la bijouterie. Enfin, le gisement de Pannecé en France a été retenu du fait de sa proximité immédiate de la plus grande concentration de perles et pendeloques néolithiques d'Europe.

3. Caractérisation géochimique des gisements européens de variscite

C'est sur la base de cet ensemble de gisements que nous avons constitué notre référentiel pour analyse par PIXE afin d'élaborer notre modèle chimiométrique. Les échantillons de variscite analysés ont été collectés de différentes manières, soit pour la majorité, directement sur le terrain par les auteurs, soit sous la forme de dons ou de prêts d'archéologues et de géologues, qu'ils en soient tous remerciés.

La méthode PIXE et les analyses par sites

La méthode analytique utilisée pour caractériser les parures préhistoriques en callaïs est la méthode PIXE (Particule-Induced X-Ray Emission). Il s'agit d'une méthode analytique basée sur le phénomène de fluorescence X. L'énergie d'excitation des atomes est fournie par des particules chargées, ici des protons, ayant une énergie incidente de 3 MeV sur la cible à analyser, perles, pendeloques et échantillons géologiques. L'accélérateur AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) du C2RMF au Louvre à Paris a été utilisé tout au long de ce programme. AGLAE est équipé d'un faisceau extrait à pression atmosphérique très bien adapté à l'étude des objets d'art et d'archéologie et plus particulièrement aux gemmes anciennes (Calligaro *et al.*, 1999). Les protons sont extraits dans l'air à travers une fenêtre en nitrure de silicium, les objets à analyser sont placés à quelques millimètres de cette fenêtre. Les détecteurs de rayons X sont positionnés à 45°, à quelques millimètres de l'objet analysé. La détection se fait à travers deux types de détecteurs. Le premier est adapté à la détection des rayons X de basse énergie entre 1 keV et 7 keV et permet de doser les éléments chimiques suivant : le sodium, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le phosphore, le potassium, le calcium, le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse et le fer. Ce sont les éléments majeurs et les principaux mineurs qui sont mesurés avec ce détecteur. Le second détecteur est configuré pour mesurer le rayonnement X de haute énergie qui, dans le cas de la variscite correspond aux éléments en traces. Ce sont le nickel, le cuivre, le zinc, le gallium, l'arsenic, le rubidium, le strontium, l'yttrium, le zirconium, le niobium, le molybdène et l'uranium.

Toutes ces conditions d'analyses ont prévalu pour l'ensemble des analyses. Or, pour des raisons pratiques, en particulier, l'accès aux collections de musées, à la collecte ou le prêt des échantillons de références français, espagnols, portugais, italiens et anglais, à l'attribution de jours de faisceau sur l'accélérateur AGLAE, en général de 1 à 4 jours maximum par an, le programme s'est étalé sur plus de 15 ans. Durant cette période, de nombreuses améliorations ont été faites sur l'accélérateur et tout son environnement d'analyse, les principales étant les suivantes :

- améliorations de la qualité du faisceau de protons : augmentation de sa brillance, réduction de sa taille, stabilisation, intégration de la charge,
- améliorations des modalités de balayage des échantillons par le faisceau par effets mécaniques et effets électrostatiques,

- amélioration de la détection : passage de détecteurs Si (Li) refroidis à l'azote liquide à des détecteur SDD refroidis électriquement par effet Peltier, augmentation de la surface active de détection du détecteur basse énergie, capacité d'intégration de l'électronique par le passage du mode analogique en mode numérique, augmentation du nombre de détecteurs haute énergie un seul à l'origine, 3 dans la dernière configuration.

- amélioration des paramètres de dépouillement des spectres par les logiciels GUPIX et TRAUPIX.

La modification ayant eu le plus de répercussion sur les analyses correspond au passage de détecteurs Si (Li) à des détecteurs SDD. La formation occasionnelle sur la surface des Si(Li) d'une fine couche de glace à probablement induit une légère baisse de leur efficacité dans les basses énergies qui s'est traduite par une sous-estimation des concentrations d'aluminium ($K\alpha = 1,487$ keV) par rapport à celles du phosphore ($K\alpha = 2,015$ keV). Ainsi les rapports Al/P des deux éléments majeurs de la variscite ont pu évoluer en fonction des périodes d'analyse. L'analyse répétée au cours de chacune de la série d'analyses et durant les 15 années de durée du programme d'étalons géochimiques et d'un étalon de variscite, une perle néolithique provenant du tumulus de Mane er Hroeck, a permis de contrôler l'ensemble des paramètres et de valider la totalité des analyses quantitatives sur les éléments mineurs et en traces tant sur les objets que sur les références (Querré *et al.*, 2014).

Le nombre d'analyses chimiques élémentaires par PIXE pour chacun des gisements est présenté dans le tableau 2.

Gisement		analyses PIXE (nombre)	
Commune	pays	variscite	turquoise
Saint Austell	Grande Bretagne	-	3
Meßbach	Allemagne	-	-
Pannecé	France	26	-
Montebras	France	-	1
Gavà	Espagne	27	1
Montcada	Espagne	15	-
Palazuelo	Espagne	81	-
El Bostal	Espagne	24	-
Punta Corveiro	Espagne	-	5
Encinasola	Espagne	77	-
Ervedosa	Portugal	5	8
Guadramil	Portugal	3	-
Deilão	Portugal	5	-
Sarrabus	Italie	11	-

Tab. 2 : nombre d'analyses PIXE pour chacun des gisements européens de callaïs et types minéralogiques analysés. En grisé, les analyses prises en compte dans l'élaboration du modèle chimiométrique de provenance (235 analyses de variscite de référence).

Les compositions chimiques des variscites provenant des cinq gisements européens de variscites retenus pour pour les raisons précédemment exposés figurent dans le tableau 3.

	Can Tintorer Gavà (n=27)					Encinasola (n=77)					El Bostal (n=24)					Palazuelo (n=81)					Pannecé (n=26)				
	Min	Max	Moyenne	Ecart-Type	δ %	Min	Max	Moyenne	Ecart-Type	δ %	Min	Max	Moyenne	Ecart-Type	δ %	Min	Max	Moyenne	Ecart-Type	δ %	Min	Max	Moyenne	Ecart-Type	δ %
Na	315	12680	2835	2591	91	0	4302	867	783	90	0	2336	721	597	83	0	5285	1266	1072	85	65	9503	2771	2207	80
Mg	851	13434	4197	3156	75	0	1811	329	477	145	0	2020	880	597	68	0	2891	604	677	112	0	3485	826	899	109
Al	17713	207192	140062	41732	30	103031	221506	203260	17109	8	179919	215783	201001	7058	4	37377	217013	185243	43748	24	191379	218757	202580	7651	4
Si	14567	300262	112706	74521	66	0	37564	4900	7895	161	0	13361	5885	4421	75	0	211451	16348	37102	227	0	10728	2342	3297	141
P	29621	239250	157836	63047	40	206093	266367	245676	10696	4	242177	261510	254794	6055	2	138422	258780	237810	22335	9	245949	262549	257847	5090	2
K	167	7637	2980	2035	68	0	5388	671	842	125	78	1800	672	432	64	0	81919	1769	9052	512	69	2524	1170	689	59
Ca	4187	345476	61374	80461	131	0	3666	439	515	117	0	6872	641	1343	210	38	19787	846	2183	258	286	4756	1614	1149	71
Ti	0	15127	2699	3571	132	34	3000	573	600	105	0	812	191	175	91	159	2908	1211	628	52	30	334	134	74	55
V	1	888	365	243	67	581	5287	2507	921	37	1729	3594	2763	464	17	35	2773	1106	609	55	2594	4333	3249	565	17
Cr	1	720	443	189	43	125	3860	1691	894	53	550	1281	968	179	18	1207	8980	3734	1527	41	1163	1791	1449	188	13
Mn	0	184	35	49	142	0	44	6	8	132	0	114	16	24	154	0	174	20	26	129	0	19	6	6	100
Fe	7306	24426	13079	4600	35	2274	201149	21386	30558	143	3964	26082	8190	5074	62	1130	298779	35907	71654	200	1185	2090	1586	249	16
Co	0	81	26	22	84	0	55	9	12	130	0	80	23	18	82	0	227	19	41	208	0	18	7	5	78
Ni	0	586	71	122	172	0	189	11	32	279	0	14	4	4	99	0	70	4	9	220	0	11	3	3	92
Cu	11	393	98	108	110	0	3197	416	819	197	64	3510	560	1027	183	8	2768	427	871	204	2	112	27	25	92
Zn	11	163	45	43	96	1	98	21	23	111	217	593	399	88	22	1	138	26	27	107	8	117	22	23	106
Ga	12	259	45	62	138	0	362	71	79	111	9	73	30	20	65	4	420	137	91	66	92	223	163	23	14
As	127	432	302	90	30	45	4783	610	802	131	39	210	62	35	57	26	702	138	126	91	3	16	9	3	31
Rb	0	51	7	11	145	0	201	8	24	299	0	12	4	4	99	0	712	14	80	576	0	4	1	1	126
Sr	96	34525	4847	10011	207	0	322	20	49	245	0	21	4	6	145	0	2590	55	290	531	0	74	19	22	119
Y	0	151	19	35	179	0	128	13	25	200	6	55	23	10	43	0	133	7	18	270	0	7	1	2	256
Zr	0	127	36	26	73	0	256	50	52	104	0	16	6	4	78	0	240	48	46	95	0	10	1	2	235
Nb	0	42	5	9	201	0	14	2	3	179	0	24	3	6	179	0	35	2	6	252	0	6	1	2	174
U	0	205	35	53	153	0	152	17	33	193	37	1468	306	267	87	0	262	13	35	268	0	12	4	3	82
V*	0	7	3	2	70	1	41	18	11	62	8	37	26	8	31	0	21	8	6	75	44	55	52	3	5
Cr*	0	6	3	2	50	0	38	13	11	88	3	12	9	3	29	1	59	25	15	62	22	25	23	1	3
Fe*	88	100	93	4	4	31	98	70	20	29	51	89	65	10	16	31	99	66	20	30	22	31	25	2	10
Cr/V	0,01	126	6,49	24,48	377	0,06	1,77	0,74	0,41	55,37	0,23	0,41	0,35	0,04	11,52	0,94	56,29	5,08	6,48	127,37	0,4	0,57	0,45	0,04	8,66
Cr+V	67	1464	809	397	49	1293	9147	4198	1429	34	2315	4875	3731	618	17	1570	10366	4841	1732	36	3848	6116	4698	736	16

Tab. 3 : Analyses élémentaires obtenues par PIXE pour chacun des gisements pris en compte dans l'élaboration du modèle chimométrique. (minimum, maximum, moyenne, écart-type, variation relative). Concentrations exprimées en partie par million (ppm) et sous forme élémentaire. V*, Cr* et Fe* correspondent aux pourcentages relatifs des teneurs en vanadium, chrome et fer normalisés à la somme V+Cr+Fe. $X_{Cr/V}$ correspond à la moyenne plus ou moins l'écart-type du rapport Cr/V des variscites.

Le cas particulier de la turquoise

Dans la nature, la variscite est souvent associée à la turquoise, tous deux étant des phosphates d'aluminium hydratés, le second contenant du cuivre contrairement au premier. Lors des analyses des échantillons en callais par PIXE, il arrive que la matière minérale brunisse sous l'impact des protons. Ce phénomène est quasi invisible pour la variscite, il induit parfois un très léger brunissement invisible à l'œil nu. En revanche, il est presque toujours marqué à très marqué pour la turquoise. Cet effet qui n'est pas constant suivant les turquoises et parfois réversible avec le temps. Il correspond probablement à une modification de la matière sans que l'on dispose actuellement d'une réelle explication (déshydratation partielle, présence de matière organique, changement de l'état d'oxydation d'un élément chromophore comme le fer, le chrome...). Ce changement de couleur de la turquoise, lorsqu'il est prononcé interdit toute analyse prolongée des perles et pendeloques archéologiques afin de ne pas risquer de nuire à leur esthétique. Kim et ses collaborateurs qui ont mené un programme d'analyses PIXE couplées à des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X sur des échantillons géologiques et archéologiques de turquoises sud américaines (Kim *et al.*, 2003) ne signalent pas ce phénomène.

Il existe de nombreuses recherches sur la provenance de la turquoise car elle a été utilisée par de nombreuses cultures des quatre continents : cultures mésoaméricaines et précolombiennes du sud-ouest de l'Amérique, Égypte pharaonique, Sarmates des steppes sibériennes ou encore cultures néolithiques d'Europe centrale (voir Kostov, ce volume) pour ne citer que quelques exemples. Certaines analyses sont basées sur les concentrations en éléments en traces. Ainsi, Kim et ses collaborateurs montrent que les analyses PIXE permettent surtout de distinguer les turquoises vraies des autres minéraux verts (malachite, azurite, chrysocole...) (Kim *et al.*, 2003). Des analyses chimiques par ICP-MS sur des turquoises de Chine orientale ont été testées pour attribuer une provenance à des incrustations datant de l'âge du Bronze à partir des teneurs en éléments traces et plus particulièrement les Terres Rares (Qin *et al.*, 2015). Toutefois, ces analyses nécessitent de sacrifier tout ou une partie des objets archéologiques ce qui est très rarement possible. Globalement, certains auteurs considèrent que ni les éléments en traces ni les Terres Rares ne permettent de discriminer les sources potentielles quelle que soit la technique

utilisée (Mathien, 2001). La difficulté réside dans les techniques mises en œuvre qui nécessitent des prélèvements conséquents, difficiles à appliquer à des objets rares et précieux. L'analyse des isotopes stables de l'hydrogène et de cuivre apparaît comme une méthode prometteuse pour reconstruire les réseaux d'échange de turquoise préhistorique dans le sud-ouest des États-Unis (Hull *et al.*, 2007 ; 2014).

4. élaboration du modèle chimiométrique

Démarche méthodologique

Du point de vue méthodologique, c'est la modélisation chimiométrique qui a été choisie pour déterminer la provenance de la parure néolithique en variscite plutôt que les méthodes statistiques descriptives et multivariées. L'utilisation d'un modèle chimiométrique paraît nettement mieux adaptée à la problématique de provenance des objets archéologiques, en pierre tout au moins. Elle permet en effet par une double approche géologique et archéologique, de tenir compte de l'ensemble des paramètres décrivant à la fois les caractéristiques géochimiques intrinsèques d'un gisement et ceux liés aux contraintes historiques, à savoir le mode d'approvisionnement des hommes préhistoriques en matières premières. Cette double approche n'est pas toujours intégrée aux méthodes statistiques qui sont le plus souvent utilisées en archéométrie pour les questions de provenance de matières premières.

Du point de vue géologique, les caractéristiques géochimiques des sources géologiques potentielles sont dues aux processus pétrogénétiques qui ont prévalu à la formation des roches considérées, ici la variscite. Ces processus pétrogénétiques sont différents suivant le type de roches considéré et leur contexte géodynamique de formation. Les phénomènes de fusion partielle ou de cristallisation fractionnée d'un magma vont aboutir à des lignées de roches volcaniques ou plutoniques de compositions parfois très différentes, parfois non. Cette dispersion ou non de composition définit lorsqu'elle existe, une ou plusieurs lignées régies par des processus géochimiques qui ont été modélisés (Shaw, 1970). Les roches sédimentaires, quelles soient détritiques, d'origine physico-chimique ou biogènes, peuvent présenter ou non des gammes variées de compositions minéralogiques et chimiques, fonction de l'origine des composants de la roche et des processus diagénétiques. Les mêmes dispersions de composition ou au contraire la composition fixe d'un gisement suivant des lois régies par des processus naturels expliquent l'hétérogénéité ou l'homogénéité d'un ensemble de roches métamorphiques. Notons que ces processus peuvent générer de faibles variations sur les éléments chimiques majeurs mais beaucoup plus importantes sur les éléments en traces.

Pour l'approche historique, les Hommes se sont approvisionnés en matières premières à partir des gisements accessibles et connus pour la valeur esthétique de la callais. Statistiquement, les matières premières collectées par l'homme, variscite et/ou turquoise dans notre cas, auront le même degré de dispersion de composition des roches du gisement exploités. Ceci est particulièrement vrai pour la callais pour laquelle c'est une donnée esthétique, la couleur verte, qui a été le critère principal dans le choix et la sélection de la matière première par les préhistoriques sans qu'ils se soucient de la composition chimique du matériau, encore moins des éléments en traces qui n'ont pas forcément de répercussion sur l'aspect de la roche. Dans le cas des perles et pendeloques découvertes dans le tumulus Saint Michel (Carnac, 56) et au Mane Lud (Locmariaquer, 56), les analyses montrent non seulement que ces objets en variscite correspondent à une gamme de compositions mais également, fait remarquable, des perles en turquoise se trouvent pour chacun de ces deux sites, mêlées aux perles en variscite (Querré *et al.*, ce volume). Bien que de la même famille, il s'agit d'un tout autre minéral de composition en éléments majeurs différentes mais dans nos deux cas, exactement dans la même gamme de couleur puisque, encore actuellement, il est très difficile de distinguer visuellement dans les deux ensembles de ces deux sites, les perles en turquoise de celles en variscite. Preuve que les néolithiques s'attachaient à l'aspect esthétique de la pierre et non à sa composition.

Ainsi, lorsque l'on compare deux sources géologiques de deux localités différentes dont une source très homogène et une autre source au contraire très hétérogène mais recouvrant parfaitement la première, les méthodes statistiques descriptives ne permettront pas de différencier les deux groupes au point de vue des compositions chimiques. Dans l'hypothèse où des artisans ont exploité les deux gisements au cours des temps préhistoriques, la variabilité des compositions sera probablement conservée dans la mesure où le nombre d'objets considérés est suffisamment grand. Ainsi, ce ne sont plus uniquement les concentrations absolues des éléments chimiques des matériaux archéologiques qui seront significatives quant à leur provenance mais également leur dispersion et leur répartition spécifique qui reflètent celles du gisement. La dispersion des compositions géochimiques considérées de prime abord comme une source d'incertitude, voire une barrière (Odriozola *et al.*, 2010) à la détermination de la provenance devient au contraire un précieux paramètre, améliorant de manière significative la discrimination des sources et donc de la provenance des objets archéologiques.

Discrimination des gisements de variscite

Les trois principaux éléments discriminant des 5 sources envisagées sont le fer, le chrome et le vanadium, distinction bien visible dans le diagramme ternaire Fe-Cr-V (fig. 3).

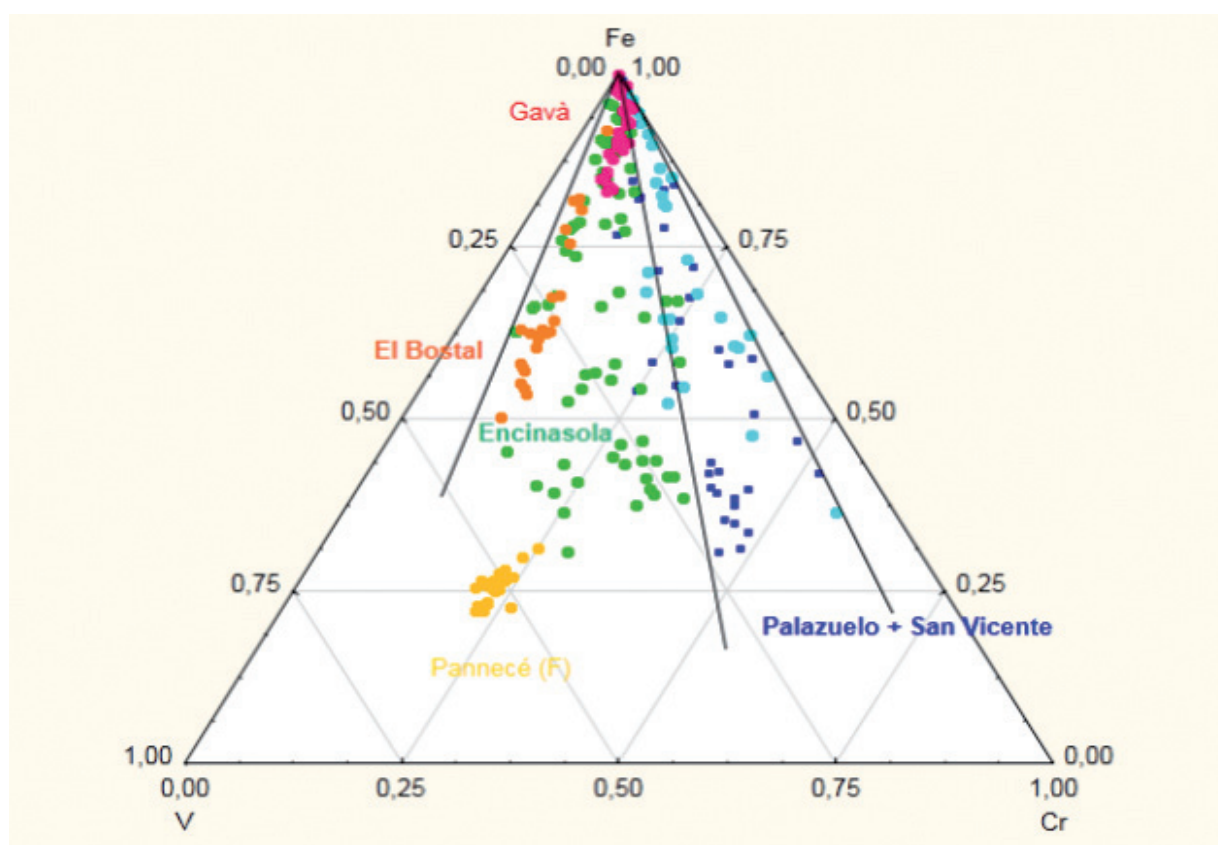


Fig. 3 : Composition de la variscite des 5 principaux gisements européens représentées dans le diagramme ternaire Fe-V-Cr.

La variscite du gisement de Pannecé s'individualise nettement de celle des autres gisements. Ce sont les échantillons les plus enrichis relativement en vanadium, 50 % par rapport au fer et au chrome représentant chacun 25 %. Les points sont très regroupés traduisant la très grande homogénéité du gisement. Les échantillons du gisement de Palazuelo de las Cuevas sont extrêmement hétérogènes. Ils sont les moins

riches en vanadium. Le rapport Cr/V est élevé, compris entre 1 et 56 ($Cr/V_{\text{moyen}} \sim 5$). Les variations de concentrations relatives en fer sont extrêmement fortes puisqu'elles évoluent entre 30 % et 100 % relatifs. Les échantillons de variscite provenant de Gavà ont la caractéristique d'être tous et sans exception, très riches en fer (88 à 100% relatifs). Le rapport moyen des concentrations chrome sur vanadium ($Cr/V_{\text{moyen}} \sim 6,5$) est proche de la variscite du gisement précédent. Les points représentatifs de Gavà sont très regroupés dans le diagramme, traduisant une grande homogénéité de composition du gisement.

A Encinasola, les mines de Pico Centeno présentent au contraire une très large variété de composition. Les points représentatifs se répartissent entre deux droites de rapport Cr/V de 0,1 à 1,8 ($Cr/V_{\text{moyen}} \sim 0,7$). Le fer présente une très grande variation de concentrations, de 100 % à 30 % en proportion relative comme pour Palazuelo.

Le gisement d'El Bostal est caractérisé par les plus faibles concentrations en chrome et donc le rapport moyen Cr/V le plus faible des 5 gisements ($Cr/V \sim 0,34$). Comme pour Palazuelo et Encinasola, la dispersion de composition du fer est très étendue, de 50 % à 92 % relatifs.

Si ce diagramme permet de bien différencier les sources à partir des échantillons ayant de faibles concentrations en fer, en dehors du gisement de Pannecé, il persiste un fort degré de recouvrement dans la partie haute du diagramme à proximité du pôle fer, ne permettant pas de discriminer les autres gisements en particulier ceux de Gavà, d'El Bostal et d'Encinasola.

Le diagramme binaire U en fonction Zr permet de bien individualiser le gisement d'El Bostal (fig. 4). La variscite de ce gisement peut être particulièrement enrichie en uranium, atteignant 0,15 % pour un échantillon et une teneur moyenne des échantillons de 300 ppm. Pour les autres sites, les teneurs en uranium sont de quelques ppm à dizaines de ppm et ne dépassent jamais 200 ppm, le maximum enregistré à Gavà. Ces fortes teneurs en uranium pour El Bostal sont liées à une quasi absence du zirconium, 5 ppm en moyenne (16 ppm maximum). Cette absence de zirconium est commune aux variscites de Pannecé dans lesquelles il n'existe quasiment ni uranium, ni zirconium ($U < 12 \text{ ppm}$; $Zr < 10 \text{ ppm}$), les analyses étant toutes semblables. Les trois autres gisements sont tous très pauvres en uranium mais présentent des teneurs en Zr très étalées pour Encinasola ($0 < Zr < 256 \text{ ppm}$) et Palazuelo ($0 < Zr < 422 \text{ ppm}$), et étalées pour Gavà ($0 < Zr < 127 \text{ ppm}$).

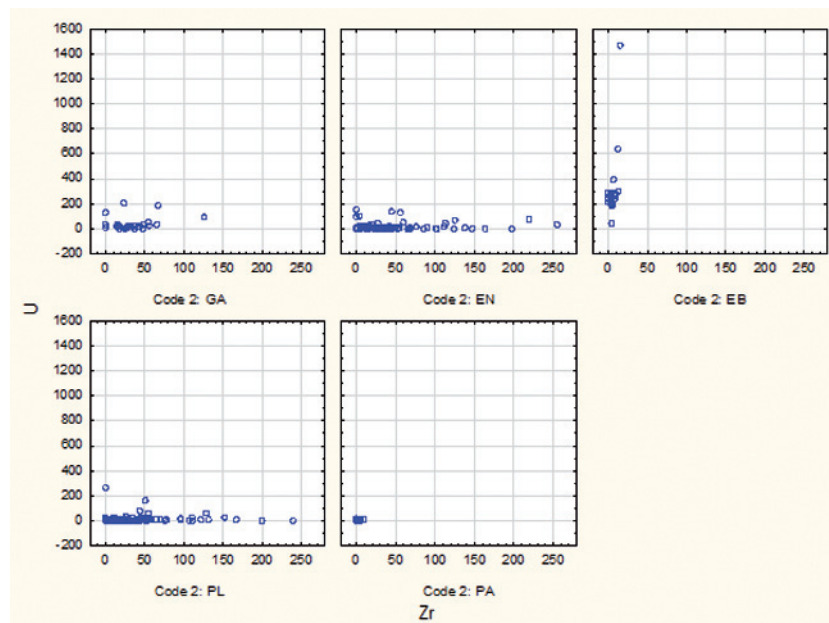


Fig. 4 : diagramme de composition U en fonction de Zr des cinq gisements ouest européens (GA : Gavà ; EN : Encinasola ; EB : El Bostal; PL : Palazuelo ; PA : Pannecé).

Le diagramme (Cr+V) en fonction de As est discriminant à plus d'un titres (fig. 5). Les teneurs en arsenic sont extrêmement variables suivant les gisements. Il n'existe pas d'arsenic dans les échantillons de Pannecé (3 à 8 ppm) alors qu'à Encinasola, les teneurs sont toujours élevées, pouvant atteindre 0,5 % d'As. En revanche, les deux sites présentent des teneurs cumulées Cr+V équivalentes. Les échantillons de Gavà sont les seuls à ne contenir ni arsenic, ni chrome, ni vanadium. Tous les points sont regroupés au niveau de l'origine du diagramme. Les gisements de Palazuelo de las Cuevas et El Bostal ont des teneurs en arsenic faibles, ne dépassant pas quelques centaines de ppm. La somme Cr+V est beaucoup plus étalée pour Palazuelo (de 0,2 % à plus de 1 %) que pour El Bostal dont les teneurs cumulées Cr+V sont comprises entre 0,2 % et 0,5 %.

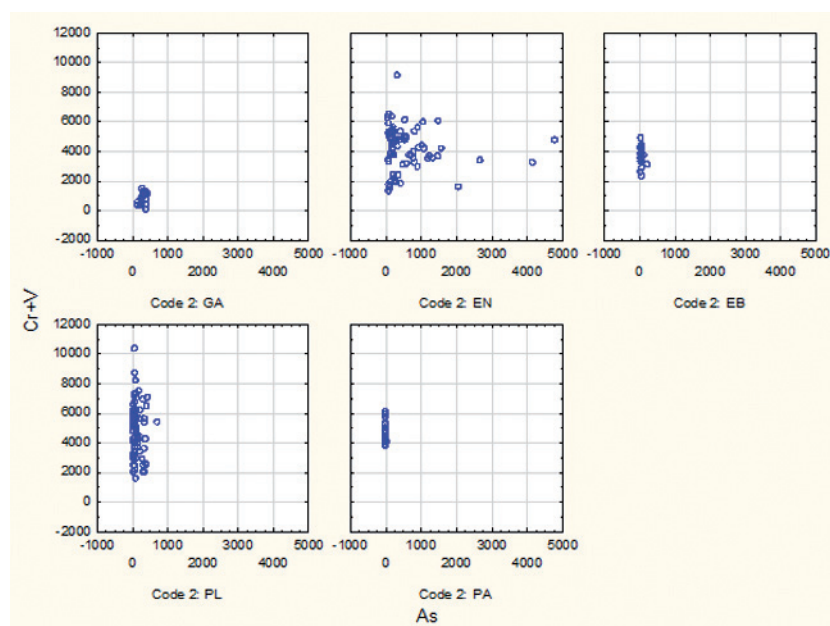


Fig. 5 : diagramme de composition As en fonction de Cr+V des cinq gisements ouest européen.

La représentation des analyses de variscite dans un diagramme binaire calcium – silicium permet de distinguer nettement le gisement de Gavà : c'est le seul présentant de fortes concentrations de ces deux éléments (fig. 6). Une fois encore, les échantillons de Pannecé montrent un très fort regroupement des analyses ne présentant ni calcium, ni silicium. C'est également le cas d'Encinasola dont les roches ne contiennent pas de calcium et très peu de silicium. Les échantillons de variscite des gisements de Palazuelo de las Cuevas et de El Bostal ne contiennent pas de calcium et une large gamme de silicium compris entre 0 et 21 % dans les deux cas.

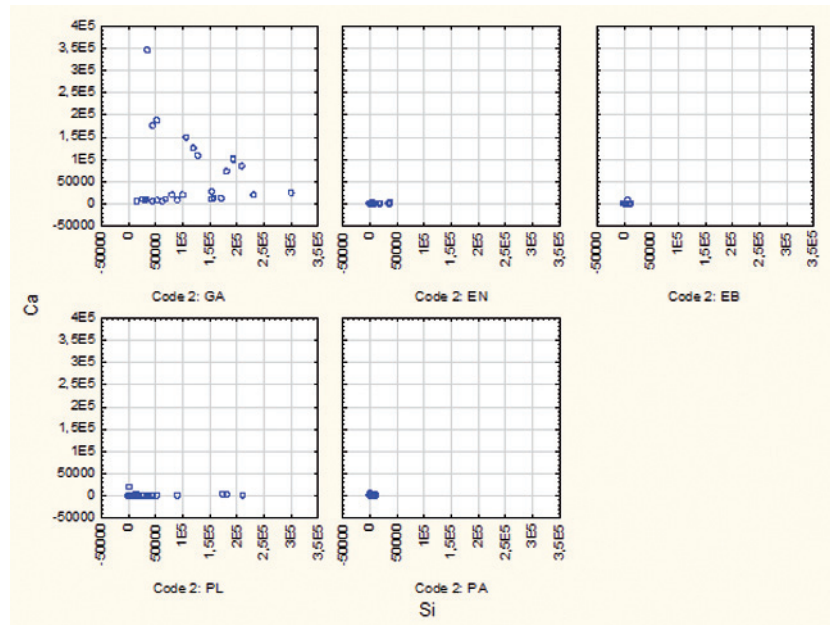


Fig. 6 : diagramme de composition Ca en fonction de Si des cinq gisements ouest européens.

Le modèle chimiométrique

L'intégration de tous les paramètres discriminants qui viennent d'être discutés permet d'établir un modèle chimiométrique dont l'utilisation aboutit (ou non) à déterminer la provenance d'un lot d'objets archéologiques en variscite.

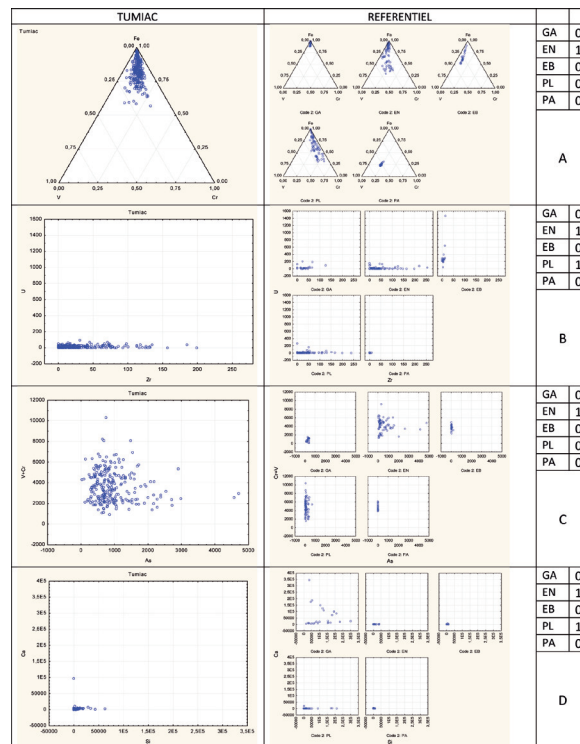


Fig. 7 : Fiche d'identité géochimique des perles et pendeloques en variscite du site de Tumiac (Arzon, Morbihan, France) et référentiel des 5 principaux gisements de variscite ouest européens.

Une fiche d'identité peut être établie à partir des analyses chimiques de chacun des groupes d'objets en variscite d'un site archéologique sur la base des quatre diagrammes notés A, B, C et D (exemple du site de Tumiatic, Arzon, fig. 7). La comparaison des analyses avec celles du référentiel permet de valider (notation 1) ou non (notation 0) la cohérence avec l'un ou plusieurs des 5 sites de références pour chaque type de diagramme, la réponse n'étant pas forcément univoque.

Les résultats sont reportés dans le tableau synthétique à deux entrées (exemple de Tumiatic, Arzon, tab. 4) permettant d'en déduire ou non la provenance la plus probable. Chaque ligne correspond à un gisement. Si toutes les analyses des objets en variscite du site étudié sont identiques à celles du gisement de référence, toutes les colonnes seront notées 1. Lorsqu'une seule ligne apparaît avec un 1, c'est ce gisement qui correspond à la source la plus probable en termes d'analyse chimique. L'existence de deux lignes compatibles aboutit à une indétermination.

TUMIATIC						
	A	B	C	D	Bilan	Provenance
GA	0	0	0	0	0	
EN	1	1	1	1	1	Encinasola
EB	0	0	0	0	0	
PL	0	1	0	1	0	
PA	0	0	0	0	0	

Tab. 4 : Tableau synthétique des affinités géochimiques d'un ensemble archéologique en variscite, site de Tumiatic (Arzon, Morbihan, France) permettant de déterminer leur provenance.

Ce modèle peut être également décrit dans un schéma logique et itératif par comparaison des analyses géochimiques des objets avec les analyses obtenues sur les échantillons provenant des 5 gisements considérés (fig. 8).

Phase 1 - Dans le diagramme ternaire Fe-V-Cr, la variscite de Pannecé apparaît comme très bien définie en un groupe très homogène et parfaitement individualisé par rapport aux 4 autres gisements. Le vanadium est dominant (50%) par rapport au fer (25%) et au chrome (25%) pour la variscite de Pannecé. Cette provenance est celle proposée pour les ensembles archéologiques de bijoux en variscite ayant ses caractéristiques géochimiques.

Phase 2 – Dans la mesure où les caractéristiques géochimiques précédentes ne sont pas réalisées, c'est le rapport Cr/V qui permet d'individualiser les séries de variscite provenant de Palazuelo de las Cuevas. Pour les objets provenant de ce gisement, ce rapport est toujours très élevé et toujours supérieur à celui des 4 autres gisements ($1 < Cr/V < 56$ avec un rapport moyen Cr/V de 5). Ces valeurs élevées du rapport Cr/V sont concomitantes avec une très forte variation des teneurs relatives en fer, comprises entre 40 et 100 %.

Phase 3 – Si les objets présentent des rapports Cr/V faibles, ce sont les concentrations en uranium et zirconium qui permettent de déterminer leur lien avec le gisement d'El Bostal. Les teneurs en uranium sont alors toujours élevées de 40 à 1500ppm environ alors que le zirconium est toujours en très faibles concentrations, inférieures à 16ppm.

Phase 4 – Le comportement de 4 variables permet d'isoler les objets en variscite provenant de Gavà. Les teneurs en arsenic sont faibles, inférieures à 500ppm, ainsi que la somme des concentrations en chrome et vanadium, inférieure à 1500ppm, alors que les teneurs en silicium et en calcium sont particulièrement élevées : $1,5\% < Si < 30\%$ et $0,5\% < Ca < 35\%$. Dans la mesure où ses conditions ne sont pas remplies, la phase suivante permet de vérifier la dernière source possible, Encinasola.

Phase 5 – Les perles et pendeloques venant d'Encinasola sont caractérisées par une teneur en arsenic particulièrement élevée de près de 50ppm à 0,5 % ainsi qu'en chrome et vanadium, la somme de ces deux éléments pouvant atteindre près de 1 %.

Phase 6 – Dans la mesure où ces conditions ne sont pas réalisées, il existe une indétermination quant à la provenance de l'ensemble archéologique étudié à moins que l'ensemble ne soit pas issu d'une seule et même origine. Il sera nécessaire dans ce cas, de différencier soit à partir des compositions géochimiques soit à partir de données archéologiques, les lots présentant des affinités puis de traiter chacun d'eux individuellement dans le modèle chimiométrique.

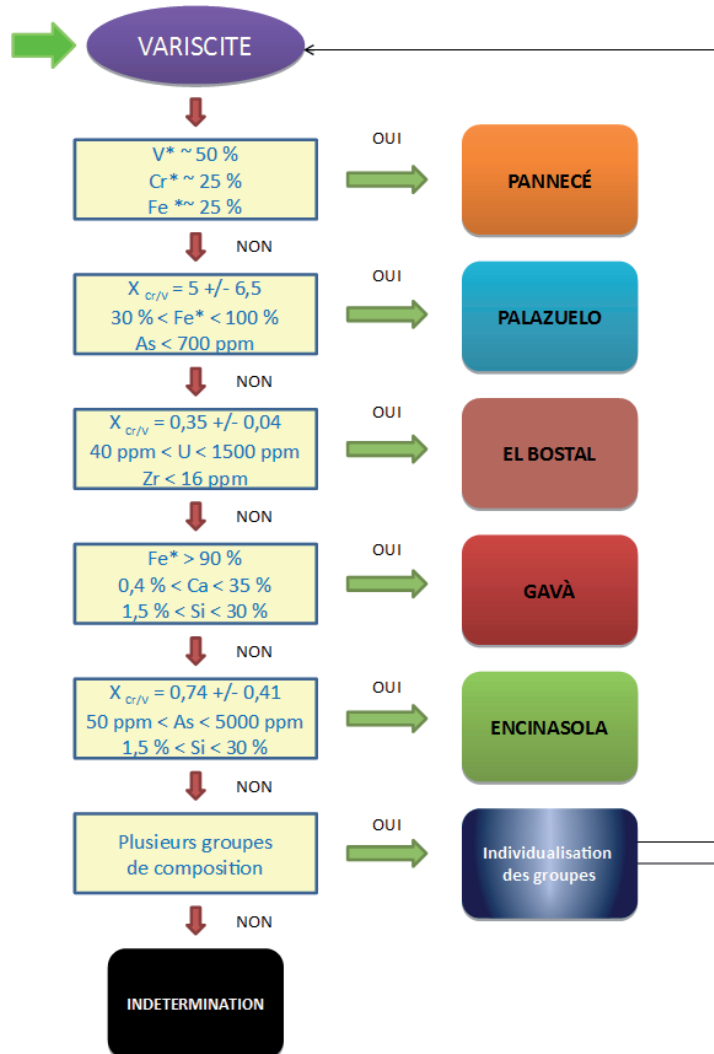


Fig. 8 : modèle chimiométrique de provenance de la variscite pour l'Europe occidentale. V*, Cr* et Fe* correspondent aux pourcentages relatifs des teneurs en vanadium, chrome et fer normalisés à la somme V+Cr+Fe. $X_{Cr/V}$ correspond à la moyenne plus ou moins l'écart-type du rapport Cr/V des variscites.

Si ce modèle permet de déterminer par élimination la provenance d'un ensemble en fonction de caractéristiques géochimiques précises, il s'avère nécessaire de vérifier la similarité de la composition pour l'ensemble des éléments étudiés.

Notons toutefois les limites de cette méthode. La première est l'hypothèse selon laquelle un ensemble d'objets découvert dans un site donné ne correspond qu'à une seule provenance. L'analyse fine des compositions chimiques d'un lot d'objets peut cependant permettre de détecter plusieurs lots pouvant correspondre à plusieurs origines. La seconde est la plus grande difficulté à déterminer une provenance lorsqu'on ne dispose que d'un petit nombre d'objets pour un site, voire un seul dans certains cas à moins qu'ils présentent des caractéristiques géochimiques les plus spécifiques d'un gisement.

Conclusion

La méthode d'analyse par PIXE à l'aide d'un faisceau extrait apparaît comme parfaitement adaptée à l'étude de la provenance des bijoux néolithiques en variscite de l'Europe. Les analyses sont totalement sans prélèvement et sans effet sur les objets archéologiques. Les analyses sont relativement rapides (2 à 4 minutes d'acquisition par objet ou échantillon). La méthode est adaptée à la fois aux objets et aux échantillons de référence. Elle ne nécessite pas de préparation particulière et permet de traiter un grand nombre d'échantillons. Elle est fiable sur le long terme dans la mesure où le passage d'étalons permet de contrôler la validité des résultats.

Concernant l'interprétation des analyses, la méthodologie adoptée prend en compte deux types de contraintes : des contraintes géochimiques liées aux conditions géodynamiques prévalant à la formation de la variscite d'une part ; des contraintes historiques, à savoir la représentativité de la collecte des roches par les préhistoriques par rapport à l'homogénéité ou l'hétérogénéité des gisements. Ce sont ces contraintes qui justifient l'élaboration d'un modèle chimométrique consolidé permettant d'attribuer une provenance à un lot d'objets archéologiques en variscite, modèle pouvant s'appliquer à l'ensemble des objets archéologiques d'Europe occidentale.

Remerciements

Toutes les analyses PIXE ont été réalisées avec l'accélérateur AGLAE du C2RMF- Paris grâce aux membres de l'équipe AGLAE, tout particulièrement Joseph Salomon† qui nous a quitté trop tôt et à qui est dédié cet article, Jean-Claude Dran, Claire Pacheco, Brice Moignard, Laurent Pichon et Quentin Lemasson. Qu'ils soient tous remerciés chaleureusement. Nous sommes très reconnaissant à Josep Bosch du musée de Gavà (Espagne), Pierre Roland Giot† du laboratoire Archéosciences de Rennes (France), Pr Bernard Lasnier de l'université de Nantes (France), Pr Candelas Moro de l'université de Salamanque (Espagne) de nous avoir fourni des échantillons de variscite de référence pour analyse. La mission de terrain et d'échantillonnage des gisements de variscite et turquoise du nord-ouest de la Péninsule ibérique a bénéficié d'un financement partiel de la part de l'Observatoire des Sciences de l'Univers de Rennes. La campagne d'analyse du projet CALLAÏS menée en novembre 2010 a été conduite avec le support financier du programme européen CHARISMA.

Bibliographie

- Alonso M., Edo M., Gordo L., Millan M., Villalba M.-J. (1978) – Explotacion minera Neolitica en Can Tintorer (Gavà, Barcelona). *Pyrenae*, 13-14. Universidad de Barcelona, pp. 7-14.
- Arribas Moreno, A., Galán Huertos, E., Martín Pozas, J.M., Nicolau, J. & Salvador, P., 1971. Estudio mineralógico de la variscita de Palazuelo de las Cuevas, Zamora (España). *Studia geologica salmanticensis*, Vol. 2 : 115-132.
- Arias Ferrero, F. & Jiménez Martínez, R. (2012) – La perla del Bierzo: variscitas del Parque Cultural de “Las Médulas”. pp. 1-11. In: www.santoestevo.com/LA%20VARISCITA%20BERCIANA.pdf
- Bezier T. (1912) – Observations à propos de la callaïs. *Bulletin et mémoires de la société archéologique d'Ille-et-Vilaine*. T. XVI, 2, pp. 97-106.
- Binder D., Gratuze B., Vaquer J. (2012) La circulation de l'obsidienne dans le sud de la France au Néolithique. *Rubricatum. Revista del Museu de Gavà*, 5. pp. 189-199.
- Blanco Majado J., Lopez Alonso M.A., Edo M., Fernandez Turiel J.L. (1996) – Estudio analítico de determinación mineralógica y composición química de las cuentas de collar de calaita y otras materias del yacimiento de las Penas (Quiruelas de Vidriales, Zamora). I Congreso del Neolítico a la península ibérica. Gavà-Ballaterra, *Rubricatum*, n°1, pp. 227-237.
- Bosch Argilagos J., Carrete Nadal J.M., Estrada Martín A., Verdaguer Sanchez T. (1993) – El Neolítico antic

- evolucionat a les mines prehistòriques de Gavà : noves aportacions del projecte mines prehistòriques. *Pyrenae*, 24, pp. 57-77.
- Calligaro T., Poirot J.-P., Querré G. (1999) - Trace element fingerprinting of jewellery rubies by external beam PIXE. *Nuclear Instruments and methods in physics Research*, B. 150 ; Elsevier Ed., pp. 628-634.
- Canelhas C. (1973) – Estudo Radiografico de « Calaites » Portuguesas, *Guimaraes*, 83 (¼), pp. 125-145.
- Chantret F., Guilaine J., Guillemaut A. (1970) – Analyses de quelques perles méridionales en « callais ». In : *Bulletin de la Société préhistorique française*. T. 67, 7, pp. 216-219.
- Collet H., Van Neer W. (2002) - « Stratigraphie et faune d'un puits d'extraction néolithique à Petit-Spiennes ». *Anthropologica et Prehistorica* 113, pp. 73-104.
- Damour M. (1865) – Sur la callais, nouveau phosphate d'aluminium hydraté recueilli dans un tombeau celtique du Morbihan. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, Paris, vol. LIX, pp. 936-940.
- Domínguez-Bella, S., Morata Céspedes, D. (1995) - Aplicación de las técnicas mineralógicas y petrológicas a la arqueometría. Estudio de materiales del Dolmen de Alberite (Villamartín, Cádiz), *Zephyrus* 48, pp. 129-142.
- Domínguez-Bella, S., Morata Céspedes, D. (1996) - Caracterización mineralógica y petrológica de algunos objetos de ajuar y de los recubrimientos de las paredes y suelos de la cámara (materiales líticos y ocre), In: *El Dolmen de Alberite (Villamartín). Aportaciones a las formas económicas y sociales de las comunidades Neolíticas en el Noroeste de Cádiz*, (Ramos Muñoz, J. y Giles Pacheco, F. eds.), Universidad de Cádiz, Cádiz, pp. 187-206.
- Domínguez-Bella S., Morata D., De La Rosa J., Ramos Muñoz J. (2002) - Neolithic trade routes in SW Iberian Peninsula? Variscite greenbeads from some Neolithic sites in the Cádiz province (SW Spain): Raw materials and provenance areas. *Proceedings of 32 International Symposium on Archaeometry*, México D.F. 2000, Electronic Book, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- Domínguez-Bella, (2004) – Variscite, a prestige mineral in the Neolithic-Aeneolithic Europe. Raw material sources and possible distribution. *Slovak Geological Magazine*, 10, pp. 147-152.
- Edo M., Villalba M.J., Blasco A. (1992) - Can Tintorer, origen y distribución de minerales verdes en el noreste peninsular durante el Neolítico. Aragón, Litoral mediterráneo intercambios culturales durante la prehistoria. Zaragoza, pp. 361-373.
- Edo M., Turiel J.L.F., Villalba M.J., Blasc A. (1997) – La calaila en el cuadrante NW de la Península Ibérica. *II congreso de Arqueología peninsular*, t. II, Neolítico, calcolítico, Bronce.
- Fernandez Turiel J.L., Gemino D., Plana F., Blanco A., Edo M., Villalba Gordo J., (1990) – Estudio de las mineralizaciones fosfáticas del complejo minero neolítico de Can Tintorer (Gava, Barcelona) y comparación con las cuentas procedentes de ajuares arqueológicos. *Bol de la Soc Esp. de Min.*, 13-1, pp. 86-87.
- Forestier F. H., Lasnier B., L'Helgouac'h J. (1973 a) – A propos de la « callais », découverte d'un gisement de variscite à Pannecé (Loire-Atlantique). *Analyse de quelques « perles vertes » néolithiques*. BSPF. Tome 70, C.R.S.M. °6, pp. 173-180.
- Forestier F. H., Lasnier B., L'Helgouac'h J. (1973 b) – Découverte de minyulite en échantillons spectaculaires, de wavellite et de variscite dans les phanites siluriens près de Pannecé (Loire-Atlantique). *Bulletin de la société minéralogique et cristallographique*, 96,p. 67-71.
- Fouquet M. (1857) – Découverte d'une grotte sépulcrale dans la butte de Tumiac. *Bulletin de la Société polymathique du Morbihan*, 1. pp. 47-49.
- Fouquet M. (1862) – Rapport sur la découverte d'une grotte sépulcrale dans la butte de Tumiac, le 21 juillet 1853. *Bulletin de la Société polymathique du Morbihan*, 6. pp. 1-7.
- Gesquière E., Marcigny C., Giazon D., Tsohgou Ahoupe R., Charraud F., Juhel L., Giazon S. (2012) - La minière néolithique de Ri « le Fresne » (Orne). In : *Marchand G. et Querré G. (Eds.), "Roches et sociétés de la Préhistoire. Entre massifs cristallins et bassins sédimentaires"*, Presses Universitaires de Rennes, Rennes. p. 453-464.

- Gimeno D., Marini D., Sistu G. (1989) – Le mineralizzazioni a variscite del Sarrabus (Sardegna SE). *Boll. Soc. Geol. It.*, 108, 357-367.
- Gimeno D., Marini C. y Sistu G. (1990) - Mineralizaciones fosfaticas - banticas(+sulfuros)en litofacies carbonaticas condensadas devoni cas del Sarrabus (SE de isla de Cerdena, Italia). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogia.* 13, 223-237.
- Herbault F., Querré G. (2004) - La parure néolithique en variscite dans le sud de l'Armorique. *Bulletin de la Société préhistorique française.* V. 101, N. 3. pp. 497-520.
- Houssemaine C. (1939) - Turquoises et callaïs, *Bulletin de la Société Polymathique du Morbihan*, t. 78, p.1-28.
- Hull S., Fayek M., Mathien F.J., Roberts H. (2014) - Turquoise trade of the Ancestral Puebloan: Chaco and beyond. *Journal of Archaeological Science*, 45, pp. 187-195.
- Hull S., Fayek M., Mathien F.J., Shelley Ph., Durand K.R. (2007) – A new approach to determining the geological provenance of turquoise artifacts using hydrogen and copper stable isotopes. *Journal of Archaeological Science*, 35, 5, pp. 1355-1369.
- Kim J., Simon A.W., Ripoche V., Mayer J.W., Wilkens B. (2003) – Proton-induced x-ray emission analysis of turquoise artefacts from Salado Platform Mound sites in the Tonoto Basin of central Arizona. *Meas. Sci. Technol.*, 14, pp. 1579-1589.
- Lacroix A. (1896) - *Minéralogie de la France*, Edition 1962. Paris.
- Lacroix A. (1893-1910, réed. 1963) – *Minéralogie de la France*. Librairie scientifique et technique, A. Blanchard, Paris.
- L'Helgouac'h, (1972) - A propos de la callaïs. *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, t. 69, p. 98-99.
- Marsille L. (1924) - Sous-sol et préhistoire. Nos monuments et leur mobilier. *Bulletin de la Société polymathique du Morbihan*, 63,p. 3-29.
- Massé R. (1971)- Découverte de Minyulite, wavellite et variscite dans les phtanites de Pannecé. *Bulletin Société Sciences Naturelles Ouest de la France*, t. LXIX, pp. 12-15.
- Mathien, F. J. (2001) – The organization of turquoise consumption and production by the préhistoric Chacoans. *American Antiquity*, 66, pp.103-118.
- Moro M.C., Gil M., Cembranos M.L., Pérez del Villar L., Fernández-Fernández A. (1995a) – Estudio mineralógico de las variscitas y turquesas silúricas de Punta Corveiro (Pontevedra, España). *Geogaceta*, 18, pp. 176-179.
- Moro M.C., Gil M., Cembranos M.L., Pérez del Villar L., Fernández A. (1995b) – Las mineralizaciones estratiformes de variscita (aluminofosfatitas) silúricas de los sinformes de Alcañices (Zamora) y Terena (Huelva) (España). *Boletín Geológico y Minero*, 106-3, p. 233-249.
- Moro, M. C., Gil, M., Montero, J. M., Cembranos, M. L., Pérez del Villar, L., Fernández, A., Hernández, E. (1992) - Características de las mineralizaciones de variscita asociadas a los materiales silúricos del Sinforme de Terena, Encinasola (Provincia de Huelva). Comparación con las de la provincia de Zamora. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 15. pp.79-89.
- Munoz Amilibia A.M. (1965) – La cultura neolitica catalana de los sepulcros de fosa, IAPUB, Barcelona.
- Nocete F., Linares J.A. (1999) – Las primeras sociedades mineras en Huelva. *Historia de le provincia de Huelva*, Alosno, pp. 49-64.
- Odriozola C. P., Linares-Catela J. A., Hurtado-Pérez V. M. (2010) - Variscite source and source analysis: testing assumptions at Pico Centeno (Encinasola, Spain). *Journal of Archaeological Science.* 37-12. pp. 3146-3157.
- Odriozola C. P. (2015) - A new approach to determine the geological provenance of variscite artifacts using the P/Al atomic ratios. *Archaeological and Anthropological Sciences.* Springer ed.. V. 7-3, pp 329–350.
- Patureau J. (2013) - Les mines de la coupole granitique de Montebrias, Creuse : étain, lithium et produits céramiques. *Sa minéralogie.* : Éd. de l'Esperluette, Treignac, 121 p.
- Qin Y., Xu Y.Y., Li H.M., Li S.X., Xi, Q.F. (2015) – Turquoise mine and artefact correlation for some Bronze age archaeological sites in Hubei province, China. *Archaeometry*, 57, 5, pp.788-802.

- Querré G., Domínguez-Bella S., Cassen S. (2012) - La variscite ibérique. Exploitation, diffusion au cours du Néolithique - In : Marchand G., Querré G. (Eds.), *Roches et sociétés de la Préhistoire. Entre massifs cristallins et bassins sédimentaires*, Rennes, pp. 307-315.
- Querré G., Calligaro T., Domínguez-Bella S., Cassen S. (2014), PIXE analyses over a long period: The case of Neolithic variscite jewels from Western Europe (5th–3th millennium BC), *Nucl. Instr. Meth. B*, 318, pp. 149–156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.07.033>
- Rey B. C. (1995) - Sobre la presencia de aluminofosfatos y otros minerales en la provincia de Pontevedra. *Actas del XXII Congreso Nacional de Arqueología*. pp. 63-68.
- Rocian S., Claustre F., Dietrich J. E. (1992) - Les parures du Midi Méditerranéen du Néolithique ancien à l'Âge du Bronze : origine et circulation des matières premières. *Gallia Préhistoire*, 34, p. 209-257.
- Rojó M.A., Delibes de Castro G., Edo M., Fernández Turiel J. L. (1995) - Adornos de calaíta en los ajueres dolménicos de la provincia de Burgos : apuntes sobre su composición y procedencia. *Rubricatum*, 1, 239-250.
- Salvado Canéllhas M. G. (1973) - Estudo radiográfico de "calaítes" portuguesas. *Rev. Guimaraes LXXXIII*, 125-144.
- Shaw D.M. (1970) – Trace element fractionation during anatexis. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 34. pp. 237-243.
- Torrente D., Gimeno D. (1986) - Phosphate ores (apatite variscite) of Sedex-type in Paleozoic siliciclastic shelves. An exemple from Sarrabus Region (SE Sardinia Italy). *International Conference on Iberian Terrains and Regional Correlation, IGCP, Oviedo*, 233, p. 95.
- Villaba M. J., Bañolas L., Arenas J. et Alonso M., 1986, *Les Mines néolithiques de Can Tintorer. Gavà. Excavacions 1978-1980*, Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya, Barcelona.
- Villalba M. J. (2002) - Le gîte de variscite de Can Tintorer: production, transformation et circulation du minéral vert. In J. Guilaine (dir.). *Matériaux, productions, circulations du Néolithique à l'Âge du Bronze. Séminaire du Collège de France*, Editions Errance. pp.115-127.