



HAL
open science

Caractérisation et circulation de l'obsidienne

Gérard Poupeau, François-Xavier Le Bourdonnec, Ludovic Bellot-Gurlet

► **To cite this version:**

Gérard Poupeau, François-Xavier Le Bourdonnec, Ludovic Bellot-Gurlet. Caractérisation et circulation de l'obsidienne. Philippe Dillmann; Ludovic Bellot-Gurlet. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes. La contribution des méthodes archéométriques, Éditions des Archives Contemporaines, pp.9-33, 2014, 978-2-8130-0163-4. 10.17184/eac.4090 . hal-01552260

HAL Id: hal-01552260

<https://hal.science/hal-01552260>

Submitted on 27 Apr 2023

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.

Chapitre 2

Caractérisation et circulation de l'obsidienne

Gérard Poupeau^{1,2}, François-Xavier Le Bourdonnec², Ludovic Bellot-Gurlet³

1- Département de Préhistoire et UMR 7194, CNRS-Muséum National d'Histoire Naturelle, Centre de Spectroscopie Infrarouge, 57, rue Cuvier, 75231 Paris Cedex 05, France

2- Université de Bordeaux Montaigne-CNRS, IRAMAT-CRP2A UMR 5060, Maison de l'Archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France. Francois-Xavier.Le-Bourdonnec@u-bordeaux-montaigne.fr

3- Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, MONARIS « de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies », UMR 8233, UPMC-CNRS Paris, France
ludovic.bellot-gurlet@upmc.fr

En 1964, un article de Cann et Renfrew marquait l'entrée de la problématique « provenance de l'obsidienne archéologique » dans la modernité, avec l'introduction de moyens instrumentaux de caractérisation de cette matière première privilégiée des industries préhistoriques. Nous retraçons l'histoire des méthodes développées depuis. La variété des approches utilisées est illustrée par quelques exemples pris dans des programmes d'ambition régionale.

2.1 Introduction

L'homme a été de tout temps attiré par l'obsidienne. Elle apparaît avec ses premières industries lithiques, celles de l'Homo Habilis, et sa première utilisation massive connue remonte à environ 1,7 million d'années, dans le centre de l'Éthiopie [1,2]. De nos jours, elle est encore présente dans nos sociétés, où elle figure parmi les pierres semi-précieuses de la joaillerie. Cette roche, « verre » volcanique, plus ou moins riche en inclusions minérales, doit son succès à la fois à ses aptitudes à la taille et à l'éclat de certaines de ses variétés. Les plus vitreuses, à la cassure conchoïdale, fournissent des arêtes particulièrement acérées. Au cours de la préhistoire, l'obsidienne a été très largement utilisée pour la production de pièces d'usage courant, d'ornement ou à forte valeur symbolique (figure 2.1). En se prêtant au polissage, elle a offert, sous ses formes les plus massives, la possibilité de réaliser miroirs et pièces diverses de vaisselle. Matière première « précieuse » de la préhistoire [3], elle a fait l'objet, pour son approvisionnement, d'expéditions sur les lieux d'extraction, et/ou de transmissions/d'échanges successifs depuis une « source » exploitée, jusqu'à des sites distants de centaines de kilomètres [4-9] voire, dans l'Océan Pacifique, plusieurs milliers de kilomètres [10].

L'intérêt pour l'obsidienne préhistorique est à peu près contemporain des débuts de la volcanologie au XIX^e siècle. Dès cette époque, l'obsidienne trouvée dans les sites archéologiques éloignés de tout volcan a été considérée comme un des éléments permettant de connaître le mouvement des hommes. Les travaux modernes sur la provenance des obsidiennes de sites préhistoriques n'ont véritablement commencé que lorsque des méthodes peu consommatrices en matière, voire non-destructives, sont devenues disponibles. Les articles fondateurs en ce domaine sont ceux, à partir de 1964, de Colin Renfrew et de ses collaborateurs, qui ont déterminé en quelques années, par spectrométrie d'émission optique, les teneurs en 16 éléments majeurs et traces d'environ 160 artefacts de divers sites préhistoriques et de quelques dizaines d'obsidiennes de diverses sources de la région méditerranéenne [11-13]. Cette approche a été rapidement relayée par d'autres moyens de caractérisation de la composition élémentaire des obsidiennes, mais aussi de certaines de leurs propriétés structurales, ou encore par la détermination de leur âge de formation. Au cours des années 1970, l'étude de la circulation et de l'origine des obsidiennes archéologiques s'est peu à peu constituée en un domaine autonome. Dans la région du monde où ces travaux ont été les plus nombreux, l'Ouest Nord-américain et la Mésoamérique, ce seraient plus de 100 000 artefacts dont la provenance a été déterminée [14]. En Méditerranée occidentale, nous estimons que ce sont plus de 11 000 artefacts qui ont été « sourcés », dont environ 6 000 par notre équipe.

Le but de cette contribution est de dresser un tableau des méthodes les plus fréquemment utilisées dans les recherches de provenance, de leurs limitations, et de les illustrer par quelques exemples pris dans divers contextes géographiques et chronoculturels. Étant donné les limitations inhérentes à cet ouvrage, nous ne pourrions donner qu'une sélection de références. Une partie de l'actualité des recherches sur l'obsidienne est consultable sur le site internet de l'*International Association of Obsidian Studies*, dont tous les Bulletins, publiés semestriellement depuis 1989, sont en accès libre (<http://members.peak.org/~obsidian/>).

2.2 L'obsidienne, une roche volcanique

Les obsidiennes comptent parmi les roches volcaniques dites vitreuses, c'est-à-dire comportant moins de quelques pour cents volumiques de cristaux. Les plus aphyriques en renferment jusqu'à moins de 0,1 %. Les obsidiennes sont issues de magmas de composition rhyolitique, c'est-à-dire où les teneurs massiques en silice, exprimées normativement sous forme d'oxyde SiO₂, sont supérieures à 65 %. Ces magmas, très visqueux (jusqu'à plus de 10¹² poises), et d'une température comprise entre environ 700 et 900°C, s'expriment à la surface de la terre sous la forme de dômes ou de coulées courtes et épaisses. Selon leur composition chimique et leur dynamique de refroidissement, ils donnent lieu à la formation d'une roche cristalline, une rhyolite, ou vitreuse, une obsidienne, avec tous les intermédiaires possibles. La forme finale d'un magma rhyolitique dépend surtout de la compétition entre éléments formateurs de réseau, très essentiellement le silicium, et éléments favorisant une dépolymérisation du réseau et la formation de diverses phases cristallines, comme Na, K, Ca ou Fe. La présence d'eau, en facilitant la mobilité des ions dans un magma, agit dans le même sens, les

éléments traces pouvant aussi intervenir plus ou moins contradictoirement, dans cette dynamique.

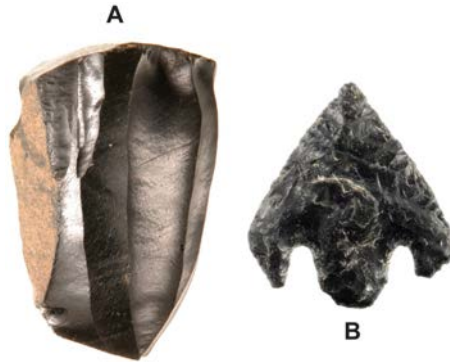


FIGURE 2.1 – Artefacts néolithiques en obsidienne de Sardaigne (clichés Carlo Luglié). A) nucleus, B) pointe de flèche.

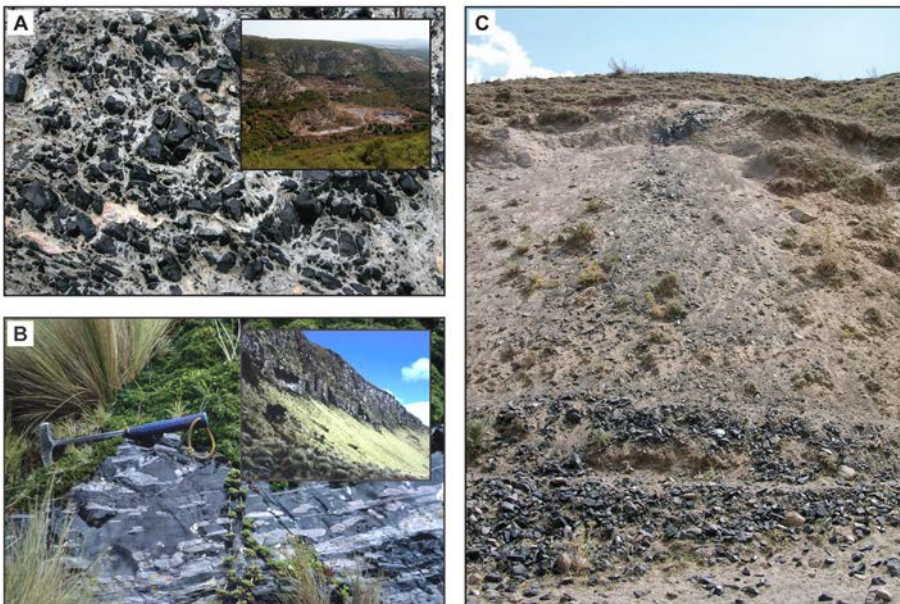


FIGURE 2.2 – Sources primaires d'obsidienne : A) en ségrégations au sein d'une rhyolite de teinte claire, affleurements de Conca Canas Monte Arci A Sardaigne (Italie) (cliché Carlo Luglié), B) en coulée, avec passées de rhyolite, coulée de Mullumica (Équateur) (cliché Olivier Dorighel), C) source « sub-primaire » en épandage, sous forme de blocs, depuis un filon situé en haut de la photo, sources de Kayirli (Cappadoce, Turquie) (cliché Tristan Carter).

L'obsidienne est la seule roche volcanique vitreuse pouvant exister en volumes importants. On la rencontre fréquemment en ségrégations plus ou moins litées au sein d'une rhyolite (figure 2.2 A et B), plus rarement en filons, dans des projections clastiques, sous forme d'inclusions dans des tufs ignimbrétiques ou en faciès de bordure

de coulées [15]. On ne la trouve qu'exceptionnellement en coulées massives, comme celle l'île de Lipari, au Nord de la Sicile, où elles atteignent une épaisseur de 20 à 40 m, ou en Sardaigne. Les obsidiennes sont des roches volcaniques relativement rares, souvent associées à des strato-volcans à calderas. Métastable, elles se dévitri-fient rapidement au regard des durées géologiques, processus qui peut être accéléré par hydratation. On ne rencontre ainsi que très peu d'obsidiennes d'âge supérieur à 20 millions d'années. Leurs gisements sont fréquemment localisés en limite de plaques tectoniques, comme sur la ceinture volcanique du Pacifique, dans la zone de jonction des plaques afro-arabique et eurasiennes, de la Méditerranée occidentale au Caucase, au long d'accidents géotectoniques majeurs, comme dans le rift Est-africain ; plus rarement en situation intra-plaque, comme dans les Carpates ou en Cappadoce.

2.3 Les techniques usuelles de caractérisation de l'obsidienne

Dans les recherches de provenance des obsidiennes archéologiques, il s'agit de rapporter de façon univoque la matière première d'un objet à un volcan particulier, voire, s'il a produit à plusieurs reprises de l'obsidienne, à laquelle de ses « sub-sources » elle est rattachée. L'observation visuelle, de l'œil nu au microscope optique, est souvent insuffisante en raison de similitudes de faciès entre coulées, et de variations de faciès au sein d'une même coulée. De plus, elle peut être rendue quelque peu aléatoire dans le cas de pièces infra-centimétriques et/ou de présence d'une patine. Il faut donc le plus souvent, pour bien caractériser les sources d'obsidienne, faire appel à d'autres « signatures ». La nature vitreuse de cette roche volcanique, comme le fait que ses propriétés varient en général peu au sein d'une même source, même à une échelle sub-millimétrique, en ont fait un matériau de choix pour les études de provenance. Avec plus d'une vingtaine de méthodes susceptibles d'intervenir dans ces recherches, l'obsidienne occupe une place exceptionnelle parmi les matières premières lithiques. Composition élémentaire, caractéristiques structurales et âges de formation permettent généralement, indépendamment ou associés entre eux et à l'aspect visuel d'une obsidienne, de relier la matière première d'un artefact à une région-source. En toute rigueur, il faut cependant se souvenir que la caractérisation d'une obsidienne par l'une ou plusieurs des méthodes exposées ci-dessous ne fait qu'indiquer des homologues avec celles de l'une ou plusieurs des sources potentielles. Fondamentalement, elle ne fait donc qu'exclure des sources aux paramètres différents.

2.3.1 Caractérisation par la composition élémentaire

La caractérisation des obsidiennes par leur composition élémentaire s'est avérée, depuis les années 1960, de très loin la plus productive dans les études de provenance. Les méthodes les plus utilisées sont listées dans le tableau 1. Dans les premiers travaux, réalisés par Renfrew et ses collaborateurs [11,12,16], c'est une technique de spectrométrie d'émission optique (*Optical Emission Spectroscopy*, OES) qui avait été employée. Elle fut pratiquement abandonnée dès les années 1970, essentiellement au profit de l'activation par neutrons thermiques (*Neutron Activation Analysis*, NAA) [17,18] et des analyses par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDXRF) [19,20]. Les analyses par OES et NAA nécessitent un prélèvement de quelques dizaines de milligrammes sur l'échantillon à caractériser, mais offrent un large spectre d'éléments [21]. L'EDXRF

présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre en mode non-destructif, mais ne fournit au mieux qu'une douzaine d'éléments, qui toutefois permettent le plus souvent une bonne discrimination entre sources. Bien qu'elle ait pu être utilisée en mode semi-quantitatif, à partir des hauteurs de pics dans les spectres d'émission X [22] ses résultats sont maintenant le plus souvent exprimés en teneurs élémentaires [23], ce qui permet des comparaisons entre méthodes et laboratoires [24,25]. Une limitation intrinsèque des analyses non destructives par EDXRF était l'épaisseur minimale exigée des échantillons, de quelques millimètres [26], ce qui tendait à exclure l'examen de pièces microlithiques. L'utilisation de logiciels de traitement modélisant une cible d'épaisseur finie pourrait contourner cette difficulté, mais à la condition de bien caractériser l'épaisseur/le volume effectif des cibles [27].

Une autre approche XRF non destructive, par dispersion de longueur d'onde (*Wavelength Dispersion Spectrometry*, WDXRF) a fourni des résultats significatifs en Méditerranée occidentale [28]. Des analyses en WDXRF par voie destructive, après réduction en poudre d'une partie de l'échantillon et pastillage ont été occasionnellement réalisées dans cette région [29] et en Iran [30].

La limitation inhérente à la pénétration importante des rayons X dans les obsidiennes est éliminée avec l'utilisation des analyses sous faisceau d'ions utilisant les réponses en rayonnement X (*Particle Induced X-ray Emission*, PIXE) [31,32] et gamma (*Particle Induced Gamma ray Emission*, PIGE) [33] des échantillons soumis à une exposition sous un flux de protons de quelques MeV. Bien qu'environ une trentaine d'éléments puissent être quantifiés [34,35], une quinzaine seulement sont utilisées en routine pour les études de provenance [36,37].

La dernière décennie du siècle passé a vu apparaître différentes déclinaisons des analyses par plasma inductif (*Inductively Coupled Plasma*, ICP), tout d'abord par voie humide, un fragment de l'échantillon à caractériser étant mis en solution avant analyse par spectroscopie d'émission optique (*Atomic Emission Spectrometry*, ICP-AES) ou spectrométrie de masse (ICP-MS) [38,39], puis de façon quasiment non-destructive, où le prélèvement sur l'échantillon se limite à une pulvérisation locale sous faisceau laser et analyse par spectrométrie de masse (LA-ICP-MS) [40-43].

Dans certains cas, la seule connaissance des éléments majeurs et mineurs peut se montrer déterminante dans les études de provenance, comme en Méditerranée occidentale. En mode partiellement destructif, à partir de sections polies, la microsonde électronique, opérant en dispersion de longueur d'onde (*Electron Microprobe-Wavelength Dispersion Spectrometry*, EMP-WDS) [44] et la microscopie électronique à balayage en dispersion d'énergie (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersion Spectroscopy*, SEM-EDS) [45,46] ont trouvé dans cette région un vaste champ d'applications. Les analyses non-destructives par SEM-EDS et EMP-WDS s'intéressent à une couche très superficielle (quelques microns) d'un échantillon, dont les teneurs en Na, Si et K sont susceptibles d'être significativement modifiées par altération météorique après abandon d'un artefact. C'est ainsi qu'en Anatolie, les mesures non destructives par SEM-EDS ont abouti à des résultats mitigés [47]. En revanche, en Méditerranée occidentale, elles conviennent très bien à la distinction entre obsidiennes calco-alcalines et peralcalines et entre les principales sources peralcalines de l'île de Pantelleria [48].

Les mesures par EMP-WDS ne connaissent pas les mêmes limitations, car contrairement aux analyses par SEM-EDS où la composition élémentaires de l'échantillon est calculée en normalisant à 99 % ou 100 % la somme des teneurs élémentaires, elles atteignent indépendamment la composition de chaque élément recherché. Il devient alors possible de n'utiliser pour les recherches de provenance que ceux qui ne sont pas affectés par altération superficielle, comme récemment montré pour l'Anatolie [14].

Apparue après 2000, l'analyse par fluorescence X au moyen d'appareils portables (pXRF) [49,50] est riche de potentialités, par son aptitude à travailler en temps réel sur le terrain, qu'il s'agisse de fouilles ou de prospection, de même que dans toutes circonstances où les échantillons ne peuvent être déplacés pour leur analyse en laboratoire. La validité des données quantitatives obtenues par ce type d'appareillage ainsi que les usages qui peuvent en être fait font cependant encore débat [50,51].

L'obtention des teneurs élémentaires par NAA et par ICP par voie humide (ICP-AES, ICP-MS) est relativement longue. Pour la NAA, en raison des durées d'irradiation en réacteur nucléaire et de comptage gamma, et pour l'ICP en raison de la préparation des solutions à analyser. Dans de nombreux cas, on rencontre des objets dont l'intégrité doit absolument être conservée. Les analyses par SEM-EDS et EMPA, de mise en œuvre plus simple, peuvent très bien convenir lorsqu'il n'est pas nécessaire de faire appel aux éléments traces. Pour les mesures strictement non destructives, les deux techniques les plus couramment utilisées jusqu'à présent sont le PIXE et l'EDXRF. Cette dernière donne accès au baryum, qui peut s'avérer déterminant dans les recherches de provenance, pour des teneurs que ne dose généralement pas le PIXE. Les analyses par LA-ICP-MS, qui ne produisent à la surface d'un échantillon que des cratères d'un diamètre typiquement inférieur à 100 μm , s'ajoutent maintenant à ces méthodes peu ou pas invasives, auxquelles pourraient s'ajouter en routine l'EMP-WDS et les variantes de la pXRF.

Au cours des dernières années, quelques autres méthodes sont venues s'ajouter à la cohorte des approches permettant une caractérisation chimique des obsidiennes, comme l'activation gamma-prompt par neutrons froids (*Prompt Gamma Activation Analysis*, PGAA) [52], la spectroscopie d'émission optique de plasma créé par laser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) [53] et une variante de la LA-ICP-MS avec spectromètre de masse à temps de vol (*Time Of Flight*, LA-TOF-ICP-MS) [54]. Le futur de ces techniques reste à évaluer, principalement par rapport à la disponibilité des appareillages et leurs capacités à produire des mesures pertinentes. Ainsi l'une d'entre elles, le LIBS, serait comme le pXRF, susceptible d'interventions *in situ*, sous forme portable avec là aussi des discussions possibles sur la nécessité d'obtenir ou non des mesures quantitatives absolues. Peu coûteuses et bénéficiant d'une grande rapidité de mesure, ces deux techniques permettraient l'analyse de séries importantes d'artefacts.

D'autres approches, comme la spectroscopie d'absorption atomique (*Atomic Absorption Spectroscopy*, AAS) [55,56], l'activation par neutrons rapides (FNAA) [57] ou la géochimie isotopique [58], n'ont guère dépassé le stade de la faisabilité ou/et de programmes-tests. Il en est de même de la proposition ancienne elle aussi d'utiliser la minéralogie par microscopie à balayage à partir des électrons rétrodiffusés pour carac-

Tableau 2.1 – Méthodes courantes pour la caractérisation des obsidiennes dans les recherches de provenance.

Technique	Préparation, masses typiques	Type d'excitation	Réponse / analyse	Analyse
Caractérisation par la composition élémentaire				
OES	≈ 50 mg, en solution	Étincelle#	Spectre d'émission optique/UV	Li, Mg, Ca, V, Fe, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, La, Pb
EDXRF	Non destructif	Rayons X	Fluorescence X	Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba
WDXRF	Destructif	Rayons X	Fluorescence X	Na, Mg, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba
WDXRF	Non destructif	Rayons X	Fluorescence X	Rb, Sr, Y, Zr, Nb
ICP-AES	10-100 mg, en solution	Nébulisation/plasma argon	Ionisation/Émission optique	Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe
ICP-MS	10-100 mg, en solution	Nébulisation/plasma argon	Ionisation/ Spectrométrie de masse	Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, terres rares, Hf, Ta, Pb, Th, U*
LA-ICP-MS	Quasi non-destructif	Ablation laser + plasma Ar	Ionisation/ Spectrométrie de masse	Idem ICP-AES et ICP-MS
MEB-EDS	Section polie / Non destructif	Faisceau électronique	Fluorescence X	Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, ±Mg
EMP	Section polie / Non destructif	Faisceau électronique	Fluorescence X	Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, ±Zr, ±Ba, ±Ce
NAA	10-100 mg, poudre	Neutrons thermique	Rayonnement gamma	Na, K, Mn, Fe, Zn, Ga, Sr, Rb, Zr, Nd, REE, Hf, Ta, Th, U***
PIXE	Non destructif	Faisceau de protons	Fluorescence X	Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, ±Mg
LIBS	Quasi non-destructif	Ablation laser	Ionisation/Émission optique	Idem ICP-AES

Technique	Préparation, masses typiques	Type d'excitation	Réponse / analyse	Analyse
Caractérisation par la composition élémentaire				
PGAA	Non destructif	Neutrons froids	Photons gamma	Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, B, Sm, Gd
LA-TOF-ICP-MS	Quasi non-destructif	Faisceau laser	Ionisation/ Spectrométrie de masse	43 éléments, dont Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Y, Zr, Nb
Caractérisation par les propriétés physiques				
Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe	500 mg, poudre	Rayonnement gamma	Spectre d'absorption	Rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, paramètres de couplages hyperfins, détection d'une composante magnétique
Magnétisme	10-50 mg, poudre	Champ magnétique	Magnétisation rémanente	Analyse des courbes d'hystérésis
RPE	10-50 mg, poudre	Micro-ondes	Spectre d'absorption	Caractéristiques des raies spectrales Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+}
Spectroscopie IR	3 mg, pastillage	Rayonnement Infrarouge	Spectre d'absorption	Intensité/fréquence des bandes d'absorption
Spectroscopie Raman	Non destructif	Rayonnement UV-vis-IR	Spectre de diffusion	Intensité/fréquence des bandes de diffusion
Caractérisation par la datation				
Traces de fission	Section polie	Neutrons thermiques	Fission induite de ^{235}U	Âge de refroidissement
Ar-Ar	50 mg, fragment	Neutrons rapides	Production de ^{39}Ar	Âge de formation
# Utilisé pour l'obsidienne				
* Parfois jusqu'à plus de cinquante éléments déterminés par ICP-AES/MS et LA-ICP-MS, notamment Li et B				
** Environ 30 éléments déterminables par NAA				

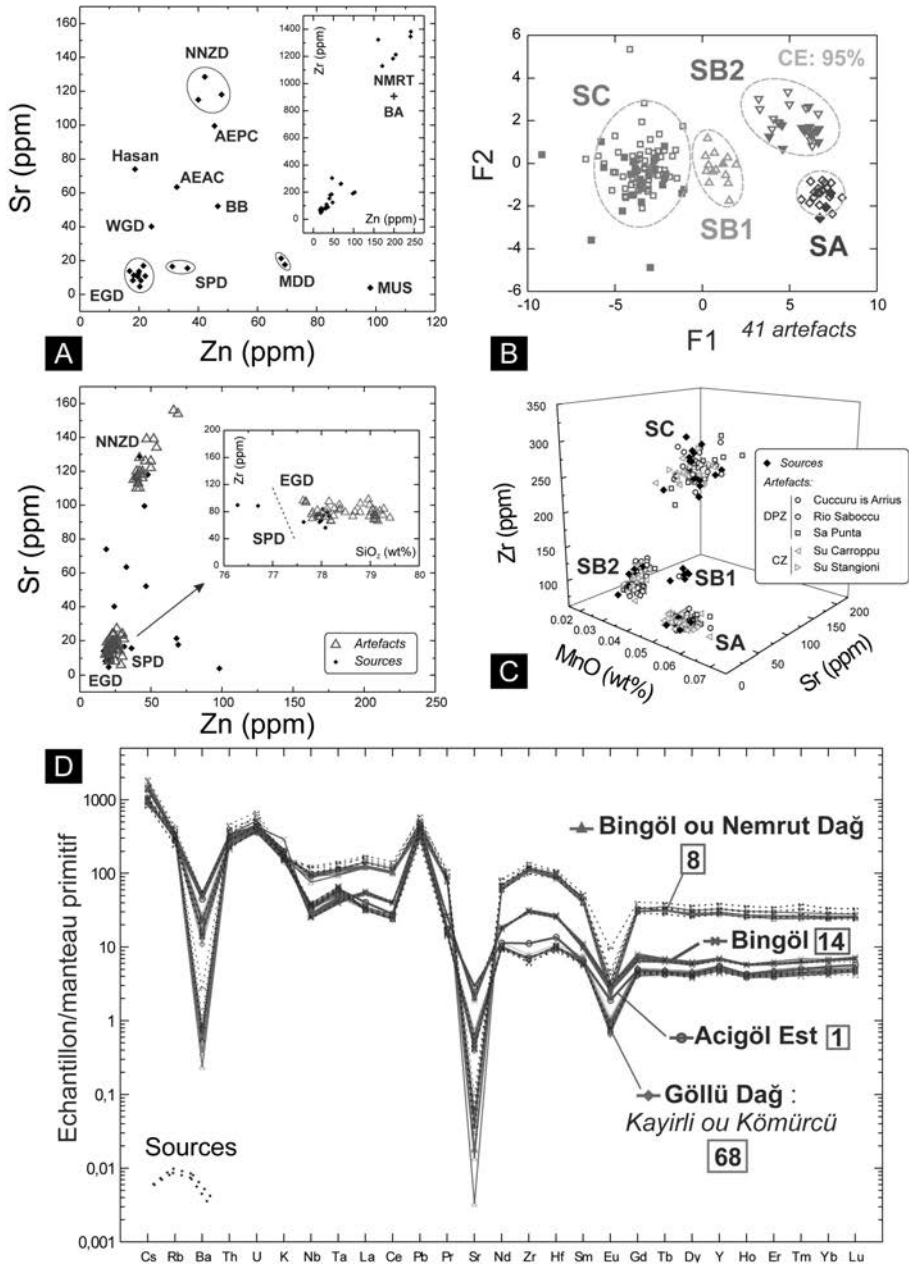


FIGURE 2.3 – Représentations graphiques usuelles des résultats d'analyses élémentaires : A) Diagramme binaire : Strontium *vs.* Zinc, sources seules ou avec des analyses de pièces archéologiques (sources anatoliennes, Cappadoce : EGD : Est Göllü Dağ; WGD : West Göllü Dağ; AEAC : Acigöl Est Ante-Caldéra; AEPC : Acigöl Est Post-Caldéra; NNZD : Nenezi Dağ; Hasan : Hasan Dağ; Anatolie de l'Est : BB : Bingöl B; BA : Bingöl A; NMRT : Nemrut Dağ; SPD : Suphan Dağ; MDD : Meydan Dağ; MUS : Mus); B) Analyse multivariée : fonctions discriminantes sur les éléments majeurs (sources de Sardaigne (Italie), sous groupes du Monte Arci); C) Diagramme ternaire (sous groupes du Monte Arci et pièces archéologiques); D) Spidergramme normalisé au manteau primitif des compositions de sources anatoliennes et de pièces archéologiques.

tériser les minéraux inclus dans la matrice vitreuse des obsidiennes (*Back Scattered Electrons*, SEM-BSE) [59-61].

Bien que la plupart des méthodes fournissent des teneurs élémentaires pouvant être comparées entre laboratoires, celles-ci ne sont pas toujours détaillées dans les publications, ne serait-ce qu'éventuellement en raison de contraintes éditoriales. En revanche, les résultats des analyses sont pratiquement toujours illustrés sous forme de diagrammes comparant les teneurs de deux ou plusieurs éléments, de rapports élémentaires, ou représentant une signature plus générale en éléments traces (figure 2.3). Les analyses multivariées ne sont généralement pas nécessaires pour traiter les données géochimiques des obsidiennes puisqu'elles sont souvent très spécifiques en particulier sur les éléments traces. Les graphiques précédents sont donc la plupart du temps suffisants, sauf dans des cas bien spécifiques [62,63].

2.3.2 Caractérisation par les propriétés physiques

La caractérisation des obsidiennes par leurs propriétés physiques, à des fins de détermination de provenance, n'a jusqu'à présent fait l'objet que d'études de faisabilité, sans aboutissement véritable à des applications archéologiques sur des collections significatives. Parmi les plus anciennes tentatives, densité [64-66] et thermoluminescence [67], citées ici pour mémoire, ne sont que brièvement apparues. D'autres approches ont fait l'objet d'études plus détaillées, souvent à partir d'obsidiennes du bassin méditerranéen. Il s'agit entre autres de la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe , au succès limité pour la distinction des obsidiennes de cette région [68-72]. Les faibles teneurs en fer de ces volcanites, de l'ordre de 1 % dans les variétés calco-alcalines, de loin les plus répandues, limitent sévèrement ses possibilités d'applications archéologiques, puisqu'elles exigent de l'ordre de 500 mg de poudre, et des temps de mesures prohibitifs, pouvant atteindre 24 à 48 heures. Le pouvoir discriminant des propriétés magnétiques des obsidiennes méditerranéennes a été questionné à plusieurs reprises au cours des trente dernières années [73-76], mais il n'est pas encore établi que chacune des sources exploitées puisse être différenciée. Un autre test, effectué dans les Andes méridionales, n'avait abouti qu'à un succès partiel [77]. En revanche, les espoirs placés dans les premières analyses par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) en Méditerranée [78,79] se sont révélés plus fructueux [80]. Les analyses par RPE et magnétométrie SQUID ne nécessitent que quelques dizaines de milligrammes de matière. La même poudre peut être utilisée pour ces deux types de mesures. De premiers résultats suggèrent que, dans les Andes équatoriales, cette pratique pourrait constituer une alternative aux caractérisations élémentaires par les éléments traces [81 et en préparation].

Au début des années 2000, ce sont les possibilités des spectroscopies vibrationnelles qui ont été visitées. Les spectroscopies Raman et Infrarouge apportent essentiellement des informations sur le degré de polymérisation du réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 qui constitue la matrice vitreuse des obsidiennes. L'avantage de la première est son caractère non-destructif et simple de mise en œuvre. Elle a montré sa capacité à différencier des sources d'obsidienne, comme en Méditerranée occidentale [82] ou dans le Pacifique [83]. Cependant les temps de mesure et la durée du traitement des données actuels compliquent l'obtention d'importantes séries de mesures. Cette technique

fournit aussi des informations d'ordre minéralogique, qui pourraient contribuer à la caractérisation de sources [84]. De ce point de vue, la spectroscopie Raman apparaît comme complémentaire des déterminations minéralogiques par SEM-BSE. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform InfraRed*, FTIR) ne demande de son côté que des échantillons de quelques milligrammes. Expérimentée elle aussi sur des obsidiennes de Méditerranée occidentale, elle semble capable d'en distinguer les principales sources [85].

La caractérisation des obsidiennes par leurs propriétés structurales en est restée jusqu'à présent à un stade préliminaire, notamment en raison des succès remportés par les analyses élémentaires (spécificité quasi-générale des signatures géochimiques, facilité à comparer les résultats entre études, etc.). Certaines directions mériteraient d'être revisitées, comme vient de l'être le magnétisme des obsidiennes [86] (cependant l'homogénéité des sources doit être précisément questionnée), et particulièrement là où des instrumentations portables deviennent disponibles, comme par exemple en spectrométrie Raman.

2.3.3 Caractérisation par l'âge

Il existe deux manières d'atteindre l'âge de formation d'une obsidienne, les datations par les traces de fission de l'uranium (TF) et par Potassium-Argon (K-Ar), et sa variante sous sa forme ^{40}Ar - ^{39}Ar [87]. Toutes deux, partiellement destructives, nécessitent une irradiation en réacteur nucléaire. L'obtention d'un âge résulte d'un long processus [88,89]. Pour cette raison, leur emploi a été soit relativement limité, pour la datation par TF, soit borné à des programmes-tests, pour le ^{40}Ar - ^{39}Ar .

Les obsidiennes dépassant rarement 20 Ma, le niveau du signal « traces de fission spontanée », de la matrice vitreuse est relativement faible. De plus, il est souvent affecté d'un effacement partiel nécessitant pour en corriger les effets sur la détermination de l'âge TF d'utiliser une technique « d'âges plateaux », comprenant traitements thermiques et mesures de longueurs de traces [90]. Il en résulte des temps de mesure interdisant de traiter de grands nombres d'échantillons. Cette technique a cependant été considérée comme un moyen de recherche effectif de provenance d'obsidiennes archéologiques en Méditerranée [91,92], dans les Andes septentrionales [8,93] et de l'Anatolie à l'Arménie [94,95]. Plus guère employée actuellement, elle peut dans certains cas compléter utilement les caractérisations par la composition élémentaire (voir 2.4.1) [96].

La datation par ^{40}Ar - ^{39}Ar est aussi pratiquée selon une procédure d'âges plateaux, en partie afin de s'abstraire de la présence éventuelle d'argon 40 « hérité », piégé dans des microcristaux cristallisés en profondeur dans le magma rhyolitique dont proviennent les obsidiennes [97]. Sa seule utilisation, à notre connaissance, l'a été dans un contexte éthiopien (voir 2.4.4).

2.4 Provenance et préhistoire

Jusqu'à présent, dans toutes les régions où la provenance de l'obsidienne archéologique a été étudiée, moyens destructifs et non-destructifs ont trouvé leur place. Mais le

spectre des techniques utilisées a été assez variable, comme les quelques exemples exposés ci-dessous le montrent.

Il n'est pas inutile de rappeler ce que l'on entend par « source ». La définition et l'extension de ce concept ont été discutées à plusieurs reprises (*inter alia* [98-101]). Schématiquement, on distingue trois types de sources. Une source « primaire » est la roche en place au sein de laquelle l'obsidienne s'est formée. Ses produits de désagrégation sur place, blocs et galets, sans grand déplacement, constituent ce que l'on désigne par source « sub-primaire » (figure 2.1 C). Une source « secondaire » enfin est le résultat de transports de blocs obsidiennes ainsi libérés, sur des distances parfois considérables dans les plaines avoisinantes, par gravitation, actions des eaux de ruissellement, torrentielles, à fluviales, ou sous l'action de glaciers. Si la caractérisation « instrumentale » d'une obsidienne permet de la relier à une « source », elle ne discerne pas duquel de ces types de gisements elle pourrait provenir [100]. Une association avec les caractéristiques morphologiques et de surface (impliquant ainsi la présence d'un cortex) d'un artefact peut parfois aboutir à lever en partie cette incertitude [102].

2.4.1 Colombie, Équateur

On sait depuis longtemps qu'en Équateur l'obsidienne a été utilisée dès la colonisation massive du continent il y a environ 12 000 ans, et qu'elles proviendraient, selon des analyses par NAA et EDXRF, de la Cordillera Real, sur la cordillère orientale de la chaîne andine, et en grande majorité de la coulée de Mullumica [103]. Toutes ces obsidiennes sont associées à un édifice volcanique majeur, la caldera de Paletara, d'un diamètre proche de 40 km [104,105].

Notre équipe a confirmé ces résultats pour de nombreux sites équatoriens, par des analyses PIXE [104,105] et ICP/AES-MS [43]. Mais une approche conjointe PIXE/traces de fission (TF) a révélé que certaines obsidiennes archéologiques présentant une composition de type « Mullumica/Callejones » avaient été formées antérieurement à cette coulée, localisée en bordure de la caldera de Chacana. L'analyse par TF révèle que d'autres pointements d'obsidienne, actuellement inconnus mais de même composition chimique que la coulée de Mullumica/Callejones, donc probablement liés à la même caldera, avaient aussi été exploités. Une situation du même type a été retrouvée dans le Sud colombien, avec la caldera de Chacana. Dans ces deux cas, l'approche par la datation montre que la composition élémentaire d'une obsidienne associée à une caldera pourrait n'être pas suffisante pour en spécifier plus précisément la source [8,93].

2.4.2 Méditerranée occidentale

En Méditerranée occidentale, plus de 1 000 sites holocènes, au long d'un arc s'étendant du Maghreb oriental à l'Italie péninsulaire, au Sud de la France et jusqu'en Catalogne, renferment des artefacts en obsidienne. Tous proviennent de l'une des quatre îles-source de la région : Lipari, Palmarola, Pantelleria et Sardaigne (figure 2.4). Leurs obsidiennes ont commencé à irriguer cette vaste région dès l'instauration de la navigation maritime dans cette partie du bassin méditerranéen, au VI^e millénaire avant notre ère [106]. Les obsidiennes de Méditerranée orientale n'y sont jamais parvenues,

et celles des Carpathes n'ont jamais dépassé Trieste, dans le Nord-Est de la Mer Adriatique [6,44].

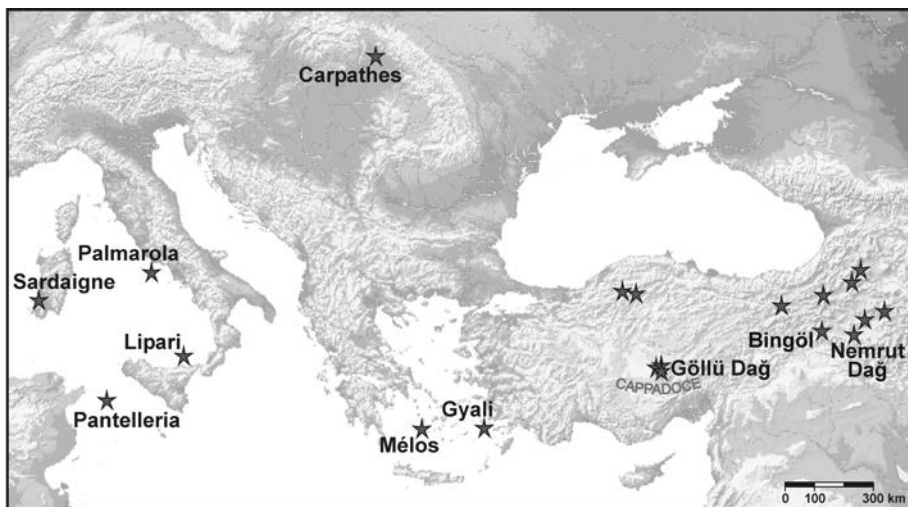


FIGURE 2.4 – Localisation des principales structures volcaniques méditerranéennes et anatoliennes exploitées pour leur obsidienne durant la préhistoire.

La situation est ici plus simple que dans l'exemple précédent. Les huit sources à distinguer (dont deux à Pantelleria et quatre en Sardaigne) se différencient non seulement par leurs teneurs en éléments traces, mais aussi par celles des éléments majeurs. Par ailleurs, il est relativement aisé, le plus souvent, de distinguer une partie de ces sources par un simple examen à l'œil nu ou à l'aide d'une loupe binoculaire. Ainsi, en quelques années, notre groupe a pu déterminer la provenance, en combinant examen macroscopique, SEM-EDS et PIXE, de plus de 6 000 obsidiennes corses et sardes [107], alors qu'à l'*Università de Calabria*, ce sont près de 1 500 pièces qui ont pu l'être par EDXRF [28].

En Sardaigne, où les obsidiennes ont été formées vers 3 Ma au sein du complexe volcanique du Monte Arci, celles de la source SA, située dans un creux topographique, n'occupent que quelques centaines de mètres carrés (figure 2.1 A). En revanche, une partie de celles de la source SC, située à une altitude d'environ 700 m, ont été entraînées sous forme de galets dans la plaine côtière entourant le Monte Arci jusqu'à plus de 35 km à vol d'oiseau [108]. Ces galets se distinguent de ceux des gisements primaires et sub-primaires par des formes plus arrondies et la présence d'un cortex résultant d'actions météoriques prolongées, ce qui permet parfois de préciser le type de gisement d'où provient la matière première d'un artefact. Des précisions supplémentaires peuvent même être proposées lorsque la reconstitution de la chaîne opératoire indique le module du bloc initial (site sarde de Sa Punta [109]).

2.4.3 Proche-Orient

C'est une région-clé pour l'étude de la néolithisation, ce processus pluri-millénaire dont les prémices ont été marquées par le début de la sédentarisation, vers 14 000

avant notre ère. Dès cette première phase, l'obsidienne est présente, par de rares artefacts, en Irak, au Levant et en Syrie, avant de s'affirmer plus pleinement il y a environ 10 000 ans. Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses recherches de provenance ont mobilisé plusieurs techniques, avec essentiellement : traces de fission [95], NAA [110], LA-ICP-MS [42], ICP/AES-MS, PIXE, MEB-EDS [38,47,111], et/ou EDXRF [112].

Il n'y a pas de source d'obsidienne au Proche-Orient. Les obsidiennes qu'on y trouve sont toutes d'origine anatolienne [113]. De nombreuses sources sont présentes dans cette région, dont certaines sont composites, c'est-à-dire comportent plusieurs sub-sources primaires aux compositions légèrement différentes les unes des autres, comme dans la caldera d'Acigöl [114] ou le strato-volcan du Göllü Dağ [62]. Un nombre relativement réduit de ces sources semble avoir été significativement utilisées au Proche-Orient. En effet, on ne connaît pratiquement que quatre grands types de compositions élémentaires parmi les obsidiennes préhistoriques de cette région. Trois d'entre eux se rattachent de façon univoque à autant de sources, soit en Cappadoce le dôme du Nenezi Dağ, le complexe du Göllü Dağ, (qui comporte plusieurs coulées de compositions voisines), et en Anatolie orientale, la région de Bingöl (figure 2.3). Le quatrième type de composition du Proche-Orient caractérise des obsidiennes peralcalines, dont les seuls gisements connus sont situés au voisinage de Bingöl, ou sont associés au strato-volcan du Nemrut Dağ, quelques 80 km à l'Est. La similitude de composition de ces obsidiennes et les variations internes de composition entre les sub-sources du Nemrut Dağ rend parfois problématique leur distinction par la géochimie [38,41,115]. Des résultats récents semblent cependant proposer des solutions intéressantes [98,116]. La provenance des obsidiennes peralcalines du Proche-Orient peut cependant être précisée indépendamment, en observant que celles de Bingöl datent de plusieurs millions d'années, pour moins de 10^5 ans au Nemrut Dağ [95,117]. Si Poidevin [114] fait remarquer que la mise en œuvre des méthodes de datation est trop lourde pour traiter de nombreux artefacts, la technique des traces de fission offre une solution très rapide, en remarquant que la densité des traces fossiles permet une distinction quasi immédiate entre les deux grandes zones-sources peralcalines d'Anatolie. Les propriétés magnétiques des obsidiennes pourraient aussi jouer un rôle pour proposer des discriminations entre ces obsidiennes peralcalines [86].

2.4.4 Éthiopie

Dans le rift éthiopien, l'approche géochimique de la provenance des obsidiennes préhistoriques a été appliquée à un certain nombre de sites s'étageant de l'*Early Stone Age*, comme à Melka Kunturé, jusqu'au début de l'Holocène. Comme dans les exemples précédents, diverses techniques de caractérisation, par analyse chimique en voie humide, spectrographie optique [118], ICP/AES-MS [119], EDXRF [120,121], EMP [122] (Le Bourdonnec *et al.*, en préparation), ont été mises à contribution avec succès.

La datation par ^{40}Ar - ^{39}Ar d'une sélection d'artefacts précédemment étudiés par EDXRF a cependant montré, comme dans les Andes centrales ou en Anatolie orientale, que des obsidiennes présentant la même composition élémentaire pouvaient avoir des âges de formation différents, ou en d'autres termes, provenir de sources différentes [123].

2.5 Provenance et muséologie

Dans le courant des années 1990, s'est posée la question de l'origine de plusieurs pièces réalisées à partir d'une roche grise à noire, supposée être de l'obsidienne, dans les collections parisiennes du Musée du Louvre, du Musée de l'Homme et du Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN). Des analyses en mode impérativement non destructif ont permis de résoudre ces interrogations.

2.5.1 Peintures sur obsidienne de Murillo et « smoking mirrors »

Deux peintures de Murillo sur des panneaux de roches noires d'environ 35x30x2,5 cm exposées au Louvre, *Le Christ au Jardin des Oliviers* et *Le Christ à la colonne avec Saint Pierre* (figure 2.5), étaient considérées depuis le XVII^e siècle comme réalisées sur du marbre noir. Une première analyse par PIXE, citée par Gendron *et al.* [124], devait montrer qu'il s'agissait en réalité d'obsidiennes, dont l'origine restait à préciser. Ces supports présentaient de grandes similitudes avec des *smoking mirrors* (« miroirs fumants ») préhispaniques en obsidienne conservés au Musée de l'Homme, et considérés comme d'origine probablement mexicaine.

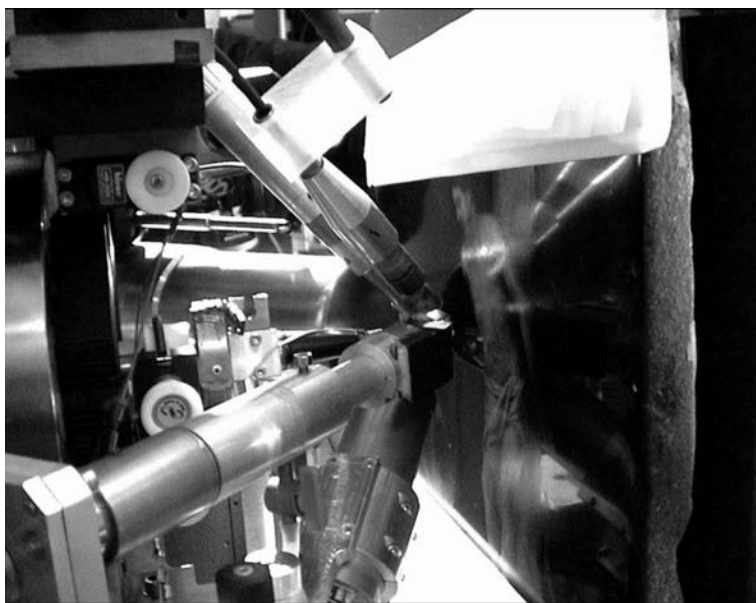


FIGURE 2.5 – Peinture de Murillo sur plaque d'obsidienne (*Le Christ à la colonne avec Saint Pierre*) en cours d'analyse PIXE sous le faisceau extrait de l'accélérateur AGLAE (d'après [125]).

Une seconde série d'analyses portant sur les panneaux de Murillo, quatre « miroirs fumants » du Musée de l'Homme et des échantillons d'obsidienne de cinq sources mexicaines majeures a permis de déterminer la provenance de l'ensemble de ces six pièces. Il est tout d'abord apparu que panneaux et miroirs présentaient des compositions similaires et provenaient donc très probablement de la même source. Une comparaison avec les résultats obtenus sur des échantillons géologiques suggéra qu'ils

pourraient provenir de celle d'Ucareo, dans l'état mexicain de Michoacán, l'exploitation des banques de données permettant de son côté d'éliminer toute autre source mésoaméricaine [34]. À l'appui de cette hypothèse, un travail de terrain ultérieur montra qu'à Ucareo l'obsidienne se débite parfois naturellement en plaques d'une épaisseur compatible avec celles des miroirs [125]. La ville natale de Murillo était encore, au XVII^e siècle, le principal port européen vers l'Amérique. Il ne serait donc pas impossible que, ignorant ou non leur fonction initiale, Murillo ait utilisé des « miroirs fumants » aztèques pour s'y exprimer.

2.5.2 Le « Miroir de l'Inca » du MNHN

En 1976, un miroir lenticulaire supposé être en obsidienne fut « redécouvert » au Muséum National d'Histoire Naturelle. Le support sur lequel il était fixé portait la mention « Miroir de l'Inca, no.22, U », référence introuvable dans les catalogues des collections du MNHN.

Analysé par PIXE conjointement aux miroirs mexicains, il s'avéra bien être en obsidienne, mais se distinguait nettement de ces miroirs par sa composition, de même que des sources mésoaméricaines [34].

Le nom du miroir laissait supposer une origine andine, appuyée par la description au début du XIX^e siècle d'un miroir circulaire de la collection de géologie du MNHN, supposé d'origine péruvienne [126], qui semblait correspondre au Miroir de l'Inca, disque biconvexe, d'un diamètre de 19 cm et d'une épaisseur en son centre de 1,3 cm. Une confrontation de la composition du Miroir de l'Inca avec celles d'obsidiennes de sources andines obtenues par notre équipe en PIXE et ICP/AES-MS [43,104] faisait apparaître une grande similitude avec certains échantillons de la coulée de Mullumica/Callejones (voir 2.5.1 ci-dessus), et donc une origine équatorienne [Poupeau *et al.*, en préparation]. Cette attribution corrobore une enquête historique menée en parallèle, qui pointe une probable origine « péruvienne », selon l'extension plus large de ce terme au XVIII^e siècle [Gendron *et al.*, en préparation].

2.6 Questions actuelles et stratégies analytiques

Archéologues et archéomètres n'ont cessé de s'intéresser, au cours des cinquante dernières années, aux problèmes de *sourcing* des artefacts en obsidienne. En témoigne la grande variété des moyens testés par le passé et actuellement utilisés pour la caractérisation de ces verres volcaniques. Dans la région qui s'étend de la Méditerranée à la Transcaucasie, il s'est surtout agi, jusque vers la fin du siècle dernier, de déterminer les « zones d'influence » des sources d'obsidienne [127-129]. Dans cette première étape, sauf exception, les sources d'obsidienne n'étaient caractérisées que par quelques analyses, et peu de pièces archéologiques étaient traitées par site en raison essentiellement des coûts analytiques. En général, aucune description n'était donnée des artefacts, ni leur place dans une chaîne opératoire. De plus, l'accessibilité à des techniques non destructives restant limité, seuls les artefacts « non précieux » étaient généralement traités.

Au début du XXI^e siècle, l'intérêt s'est progressivement porté vers une étude conjointe des technologies de taille et de l'origine de leur matière première [130]. Il devint alors possible d'associer économie de l'obsidienne (quelles sources sont représentées dans un site/niveau culturel donnés, et avec quelles abondances relatives) et étude typotechnologique des artefacts (reconstitution des chaînes opératoires) [41,112,131]. Cette problématique suppose que l'ensemble des pièces d'un assemblage puissent être considérées, ou au moins un nombre significatif, là où les artefacts sont présents par dizaines de milliers, comme dans le site néolithique anatolien de Çatalhöyük. C'est ainsi que l'origine de près d'un millier d'obsidiennes a été déterminée pour les sites néolithiques sarde de Rio Saboccu (assemblage complet [102]) ou anatolien de Çatalhöyük [132]. Le traitement de si grands nombres d'artefacts permet par ailleurs de détecter des sources présentes par une fraction infime de l'assemblage. Par exemple, en Corse, sans de grands nombres de mesures l'obsidienne de Palmarola n'aurait eu que peu de chances d'être détectée [133,134]. De même à Çatalhöyük, de telles analyses extensives ont permis de montrer que l'obsidienne d'Anatolie orientale avait atteint la Cappadoce plus précocement qu'on ne l'estimait jusqu'alors [135].

Le traitement d'un grand nombre d'échantillons impose que chacun puisse être caractérisé « rapidement », et que le « coût » de l'ensemble reste modéré. Par ailleurs, certains artefacts doivent impérativement, pour des raisons d'ordre archéologique, muséographique ou en réponse à des contraintes réglementaires des autorités qui en sont responsables, être traités de façon non destructive. Dans ce contexte, la caractérisation visuelle ne doit donc pas être négligée. En Méditerranée occidentale par exemple, elle révèle souvent l'origine d'une majorité des obsidiennes néolithiques [131,136-138], seuls les cas douteux/indéterminables, en raison de leur faibles dimensions, de convergence de faciès entre sources (sources SA et SB2 de Sardaigne, le plus fréquemment) doivent alors faire l'objet d'une caractérisation analytique. Des études-pilotes sur les obsidiennes de site anatolien (Domuztepe) [139] ou syrien (Qdeir 1) [Orange *et al.*, en préparation], semblent ouvrir quelques perspectives pour le Proche-Orient. Le succès des études de provenance repose sur la capacité de distinction entre les compositions chimiques des sources potentielles. Il dépend donc aussi de la connaissance des variations de composition interne de chaque source. Si dans certaines régions les sources sont très bien documentées aux points de vue cartographique et géochimique, dans de nombreuses autres (Anatolie, Amérique du Sud, Afrique, etc.), elles ne le sont pas encore suffisamment. Au plan analytique comment procéder ? Il n'existe pas de « meilleure technique » de caractérisation des obsidiennes [140,141]. Les éléments chimiques « marqueurs » varient selon les provinces volcaniques et laissent toujours une certaine liberté dans le choix des techniques analytiques. Lequel est le plus souvent opportuniste, en fonction des accès aux laboratoires pouvant fournir les moyens nécessaires. Souvent, deux ou plusieurs techniques sont mises à contribution dans l'étude de séries longues d'artefacts [104,132,133]. Une grande tendance semble actuellement s'affirmer, orientée vers la sauvegarde de l'intégrité d'au moins une fraction des éléments d'un assemblage, dans les analyses au laboratoire comme sur le terrain. Les appareillages portables, comme les analyseurs pXRF, se multiplient et se perfectionnent constamment, offrant des perspectives nouvelles et passionnantes [50,142]. En contrôlant rigoureusement les géométries de mesures (prêtant aussi attention aux épaisseurs

faibles de certaines pièces), en utilisant des protocoles d'étalonnage rigoureux, divers appareillages permettent d'obtenir des mesures quantitatives pertinentes. Théorie et méthodologies archéologiques progressant de leur côté, le dialogue entre archéomètres et archéologues ne pourra que s'en trouver enrichi.

Remerciements

Nous remercions Tristan Carter (McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada), Olivier Dorighel (alors à l'Université Joseph Fourier, Grenoble), Jean-Pierre Jamet (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris), et Carlo Lugliè (Università di Cagliari, Cagliari, Sardaigne, Italie) de nous avoir communiqué certaines des illustrations photographiques de cette contribution.

2.7 Bibliographie

- [1] L.E. Morgan, P.R. Renne, G. Kieffer, M. Piperno, R. Gallotti, J.-P. Raynal, A chronological framework for a long and persistent archaeological record : Melka Kunture, Ethiopia. *Journal of Human Evolution*. 62, 104-115, 2012.
- [2] M. Piperno, C. Collina, R. Gallotti, J.P. Raynal, G. Kieffer, F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, D. Geraads, « Obsidian exploitation and utilization during the Oldowan at Melka Kunture (Ethiopia) » dans *Interdisciplinary Approaches to the Oldowan*, eds. E. Hovers, D.R. Braun, Springer, Dordrecht. p. 111-128, 2009.
- [3] M.-H. Moncel, F. Fröhlich, L'Homme et le précieux. *Matières minérales précieuses de la Préhistoire à aujourd'hui*, BAR International Series 1934, John and Erica Hedges Ltd, Oxford, 314 pages, 2009.
- [4] M.-C. Cauvin, « L'obsidienne au Proche et Moyen-Orient, Présentation et historique » dans *L'Obsidienne au Proche et Moyen Orient, Du volcan à l'outil*, eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner, BAR International Series 738, Archaeopress, Oxford. p. 7-12, 1998.
- [5] M.D. Glascock, R.J. Speakman, H. Neff, *Archaeometry at the University of Missouri Research Reactor and the provenance of obsidian artefacts in North America*. *Archaeometry*. 49, 343-357, 2007.
- [6] C. Lugliè, « L'obsidienne néolithique en Méditerranée occidentale » dans *L'Homme et le précieux. Matière minérales précieuses de la Préhistoire à aujourd'hui*, eds. M.-H. Moncel, F. Fröhlich, BAR International Series 1934, John and Erica Hedges Ltd, Oxford. p. 213-224, 2009.
- [7] A. Negash, M.S. Shackley, *Geochemical provenance of obsidian artefacts from the MSA site of Porc Epic, Ethiopia*. *Archaeometry*. 48, 1-12, 2006.
- [8] G. Poupeau, O. Dorighel, G. Toro, « Datation par traces de fission et préhistoire » dans *Géologie de la préhistoire*, eds. J.-C. Miskovsky, Association pour l'étude de l'environnement géologique de la préhistoire, Paris. p. 1259-1272, 2002.
- [9] T. Carter, « L'obsidienne égéenne : caractérisation, utilisation et culture » dans *L'Homme et le précieux. Matière minérales précieuses de la Préhistoire à aujourd'hui*, eds. M.-H. Moncel, F. Fröhlich, BAR International Series 1934, John and Erica Hedges Ltd, Oxford. p. 199-212, 2009.
- [10] G.R. Summerhayes, *Obsidian Network Patterns in Melanesia - Sources, Characterisation and Distribution*. *Bulletin of the Indo-Pacific Prehistory Association*. 29, 110-124, 2009.
- [11] J.R. Cann, C. Renfrew, *The characterization of obsidian and its application to the Mediterranean region*. *Proceedings of the Prehistoric Society*. 30, 111-133, 1964.
- [12] C. Renfrew, J.E. Dixon, J.R. Cann, *Obsidian and early cultural contact in the Near East*. *Proceedings of the Prehistoric Society*. 32, 30-72, 1966.
- [13] C. Renfrew, J.E. Dixon, J.R. Cann, *Further analysis of Near Eastern obsidians*. *Proceedings of the Prehistoric Society*. 34, 319-331, 1968.
- [14] E. Frahm, *Non-Destructive Sourcing of Bronze Age near Eastern Obsidian Artefacts : Redeveloping and Reassessing Electron Microprobe Analysis for Obsidian Sourcing*. *Archaeometry*. 54, 623-642, 2012.
- [15] R.E. Hughes, R.L. Smith, *Archaeology, geology, and geochemistry in obsidian provenance studies*. *Geological Society of America, Special Paper*. 283, 79-91, 1993.

- [16] C. Renfrew, J.R. Cann, J.E. Dixon, Obsidian in the Aegean. *Annual of the British School at Athens*. 60, 225-247, 1965.
- [17] A.A. Gordus, G.A. Wright, J.B. Griffin, Obsidian sources characterized by neutron activation analysis. *Science*. 161, 382-384, 1968.
- [18] B.R. Hallam, S.E. Warren, C. Renfrew, Obsidian in the western Mediterranean : characterisation by neutron activation analysis and optical emission spectrometry. *Proceedings of the Prehistoric Society*. 42, 85-110, 1976.
- [19] R.L. Burger, F. Asaro, Analisis de rasgos significativos en la obsidiana de los Andes centrales. *Revista del Museo Nacional, Lima, Peru*. 43, 281-325, 1977.
- [20] R.H. Cobean, M.D. Coe, E.A. Perry, K.K. Turekian, D.P. Kharkar, Obsidian trade at San-Lorenzo-Tenochtitlan, Mexico. *Science*. 174, 666-671, 1971.
- [21] M.D. Glascock, G.E. Braswell, R.H. Cobean, « A systematic approach to obsidian source characterization » dans *Archaeological obsidian studies. Method and theory*, eds. M.S. Shackley, *Advances in Archaeological and Museum Science* 3, Plenum Press, New York and London. p. 15-63, 1998.
- [22] M.S. Shackley, Sources of archaeological obsidian in the Southwest - an archaeological, petrological, and geochemical study. *American Antiquity*. 53, 752-772, 1988.
- [23] T. Carter, M.S. Shackley, Sourcing obsidian from Neolithic Çatalöyük (Turkey) using energy dispersive X-Ray fluorescence. *Archaeometry*. 49, 437-454, 2007.
- [24] N. Craig, R.J. Speakman, R.S. Popelka-Filcoff, M.D. Glascock, J.D. Robertson, M.S. Shackley, M.S. Aldenderfer, Comparison of XRF and PXRf for analysis of archaeological obsidian from southern Perú. *Journal of Archaeological Science*. 34, 2012-2024, 2007.
- [25] M.D. Glascock, An inter-laboratory comparison of element compositions for two obsidian sources. *International Association of Obsidian Studies Bulletin*. 23, 13-25, 1999.
- [26] M.K. Davis, T.L. Jackson, M.S. Shackley, T. Teague, J.H. Hampel, « Factors affecting the Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) analysis of archaeological obsidian » dans *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, eds. M.S. Shackley, Springer, New York. p. 45-63, 2011.
- [27] V.A. Sole, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*. 62, 63-68, 2007.
- [28] A.M. De Francesco, M. Bocci, G.M. Crisci, « Non-destructive Applications of Wavelength XRF in Obsidian Studies » dans *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, eds. M.S. Shackley, Springer, New York. p. 81-107, 2011.
- [29] V. Francaviglia, M. Piperno, La répartition et la provenance de l'obsidienne archéologique de la Grotta dell'Uzzo et de monte Cofano (Sicile). *Revue d'Archéométrie*. 11, 31-39, 1987.
- [30] K.A. Niknami, A.C. Amirkhiz, M.D. Glascock, Provenance Studies of Chalcolithic Obsidian Artefacts from near Lake Urmia, Northwestern Iran Using Wdxf Analysis. *Archaeometry*. 52, 19-30, 2010.
- [31] J.R. Bird, L.H. Russell, M.D. Scott, W.R. Ambrose, Obsidian characterization with elemental analysis by Proton-Induced Gamma-Ray Emission. *Analytical Chemistry*. 50, 2082-2084, 1978.
- [32] P. Duerden, J.R. Bird, M.D. Scott, E. Clayton, L.H. Russell, D.D. Cohen, PIXE-PIGME studies of artefacts. *Nuclear Instruments and Methods*. 168, 447-452, 1980.
- [33] K.K. Nielson, M.W. Hill, N.F. Mangelson, F.W. Nelson, Elemental analysis of obsidian artifacts by Proton Particle-Induced X-Ray-Emission. *Analytical Chemistry*. 48, 1947-1950, 1976.
- [34] T. Calligaro, J.-C. Dran, S. Dubernet, G. Poupeau, F. Gendron, E. Gonthier, O. Meslay, D. Tenorio, PIXE reveals that two Murillo's masterpieces were painted on Mexican obsidian slabs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*. 240, 576-582, 2005.
- [35] J. Gazzola, M.S. Del Rio, C. Solis, T. Calligaro, Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE) analysis of obsidian from Teotihuacan. *Archaeometry*. 52, 343-354, 2010.
- [36] L. Bellot-Gurlet, G. Poupeau, J. Salomon, T. Calligaro, B. Moignard, J.-C. Dran, J.-A. Barrat, L. Pichon, Obsidian provenance studies in archaeology : A comparison between PIXE, ICP-AES and ICP-MS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*. 240, 583-588, 2005.

- [37] F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, C. Lugliè, A. D'Anna, L. Bellot-Gurlet, C.S. Bressy-Leandri, A. Pasquet, P. Tramoni, New data and provenance of obsidian blocks from Middle Neolithic contexts on Corsica (western Mediterranean). *Comptes Rendus Palevol.* 10, 259-269, 2011.
- [38] L. Bellot-Gurlet, « Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/-AES) d'un verre naturel : l'obsidienne. Application à l'étude de provenance d'objets archéologiques », thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, 17 décembre 1998.
- [39] R.H. Tykot, « Prehistoric Trade in the Western Mediterranean : The sources and distribution of Sardinian obsidian », thèse de doctorat de l'université d Harvard, Cambridge, Massachusetts, octobre 1995.
- [40] D. Barca, A.M. De Francesco, G.M. Crisci, Application of Laser Ablation ICP-MS for characterization of obsidian fragments from peri-Tyrrhenian area. *Journal of Cultural Heritage.* 8, 141-150, 2007.
- [41] T. Carter, G. Poupeau, C. Bressy, N.J.G. Pearce, A new programme of obsidian characterization at Çatalhöyük, Turkey. *Journal of Archaeological Science.* 33, 893-909, 2006.
- [42] B. Gratuze, Obsidian characterization by Laser Ablation ICP-MS and its Application to Prehistoric trade in the Mediterranean and the Near East : sources and distribution of obsidian within the Aegean and Anatolia. *Journal of Archaeological Science.* 26, 869-881, 1999.
- [43] C.E.d.B. Pereira, N. Miekeley, G. Poupeau, I.L. Küchler, Determination of minor and trace elements in obsidian rock samples and archaeological artifacts by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using synthetic obsidian standards. *Spectrochimica Acta Part B.* 56, 1927-1940, 2001.
- [44] R.H. Tykot, Characterization of the Monte-Arci (Sardinia) obsidian sources. *Journal of Archaeological Science.* 24, 467-479, 1997.
- [45] P. Acquafredda, T. Andriani, S. Lorenzoni, E. Zanettin, Chemical Characterization of Obsidians from Different Mediterranean Sources by Non-destructive SEM-EDS Analytical Method. *Journal of Archaeological Science.* 26, 315-325, 1999.
- [46] F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, C. Lugliè, SEM-EDS analysis of western Mediterranean obsidians : a new tool for Neolithic provenance studies. *Comptes Rendus Geoscience.* 338, 1150-1157, 2006.
- [47] G. Poupeau, F.-X. Le Bourdonnec, T. Carter, S. Delerue, M.S. Shackley, J.-A. Barrat, S. Dubernet, P. Moretto, T. Calligaro, M. Milic, K. Kobayashi, The use of SEM-EDS, PIXE and EDXRF for obsidian provenance studies in the Near East : a case study from Neolithic Çatalhöyük (central Anatolia). *Journal of Archaeological Science.* 37, 2705-2720, 2010.
- [48] F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, S. Mulazzani, L. Belhouchet, « Origine de l'obsidienne des sites SHM-1 et SHM-12 (Hergla, Tunisie orientale) » dans *Le Capsien de Hergla (Tunisie)*. Culture, environnement et économie, eds. S. Mulazzani, Reports in African Archaeology 4, Africa Magna Verlag, Frankfurt. p. 240-244, 2013.
- [49] F. Lopes, F.L. Melquíades, C.R. Appoloni, P.S. Parreira, F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, M. Duttine, R.B. Scorzelli, Portable EDXRF, an alternative for prehistoric obsidians sourcing. *Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X.* 15, 208-212, 2010.
- [50] R.J. Speakman, M.S. Shackley, Silo science and portable XRF in archaeology : a response to Frahm. *Journal of Archaeological Science.* 40, 1435-1443, 2013.
- [51] E. Frahm, Is obsidian sourcing about geochemistry or archaeology ? A reply to Speakman and Shackley. *Journal of Archaeological Science.* 40, 1444-1448, 2013.
- [52] Z. Kasztovszky, K.T. Biro, A. Marko, V. Dobosi, Cold neutron prompt gamma activation analysis - A non-destructive method for characterization of high silica content chipped stone tools and raw materials. *Archaeometry.* 50, 12-29, 2008.
- [53] J.J. Remus, R.S. Harmon, R.R. Hark, G. Haverstock, D. Baron, I.K. Potter, S.K. Bristol, L.J. East, Advanced signal processing analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data for the discrimination of obsidian sources. *Applied Optics.* 51, B65-B73, 2012.
- [54] I. Scharlotta, W. Gilstrap, H. Neff, No stone unburned : a compositional analysis of obsidian microdebitage by Laser Ablation TOF-ICP-MS. *Archaeometry.* 53, 873-889, 2011.
- [55] M.E. Wheeler, D.W. Clark, Elemental characterization of obsidian from Koyukuk River, Alaska, by Atomic-Absorption Spectrophotometry. *Archaeometry.* 19, 15-31, 1977.
- [56] D. Tenorio, M. Jiménez-Reyes, G. Lagarde, Mexican obsidian samples analysed by PIXE and AAS. *International Journal of PIXE.* 7, 17-24, 1997.

- [57] B. Gratuze, J.-N. Barrandon, K. Al Isa, M.-C. Cauvin, Non-destructive analysis of obsidian artefacts using nuclear techniques : investigation of provenance of Near Eastern artefacts. *Archaeometry*. 35, 11-21, 1993.
- [58] N.H. Gale, Mediterranean obsidian source characterisation by strontium isotope analysis. *Archaeometry*. 23, 41-51, 1981.
- [59] P. Acquafredda, A. Paglionico, SEM-EDS microanalysis of microphenocrysts of Mediterranean obsidians : a preliminary approach to source discrimination. *European Journal of Mineralogy*. 16, 419-429, 2004.
- [60] J.H. Burton, D. Krinsley, Obsidian provenance determination by Back-Scattered Electron imaging. *Nature*. 326, 585-587, 1987.
- [61] P.I. Kayani, G. McDonnell, An assessment of Back-Scattered Electron petrography as a method for distinguishing Mediterranean obsidians. *Archaeometry*. 38, 43-58, 1996.
- [62] D. Binder, B. Gratuze, D. Mouralis, N. Balkan-Atli, New investigations of the Golludağ obsidian lava flows system : a multi-disciplinary approach. *Journal of Archaeological Science*. 38, 3174-3184, 2011.
- [63] F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, C. Lugliè, « The Monte Arci (Sardinia, western Mediterranean) obsidians : characterization by multivariate analysis from SEM-EDS, EMP-WDS and PIXE elemental compositions » dans *Monte Arci Obsidian in the Mediterranean. Advances in the studies of diffusion, production systems and their chronology*, eds. C. Lugliè, Proceedings of the Vth International Conference (Pau, Italy : March 28-30, 2008), Nur, Ales. p. 13-28, 2010.
- [64] W.R. Ambrose, « Obsidian and its Prehistoric distribution in Melanesia » dans *Ancient Chinese Bronzes, Southeast Asian Metal and other Archaeological Artefacts*, eds. N. Barnard, National Gallery of Victoria, Melbourne. p. 351-378, 1976.
- [65] R.D. Reeves, G.C. Armitage, Density-measurements and chemical-analysis in identification of New-Zealand Archeological obsidians. *New Zealand Journal of Science*. 16, 561-572, 1973.
- [66] R.H. Tykot, « Neolithic exploitation and trade of obsidian in the Central Mediterranean : new results and implications for cultural interaction » dans *Acts of the XIVth UISPP Congress, University of Liège, Belgium, 2-8 September 2001, Section 9 : The Neolithic in the Near East and Europe*, BAR International Series 1303, Archaeopress, Oxford. p. 25-35, 2004.
- [67] D.J. Huntley, D.C. Bailey, Obsidian source identification by thermoluminescence. *Archaeometry*. 20, 159-170, 1978.
- [68] F. Aramu, V. Maxia, S. Serici, I. Uras, Mössbauer study of Mount Arci (Sardinia) obsidian. *Lettere al Nuovo Cimento*. 36, 102-104, 1983.
- [69] G. Longworth, S.E. Warren, The application of Mössbauer spectroscopy to the characterisation of Western Mediterranean Obsidian. *Journal of Archaeological Science*. 6, 179-193, 1979.
- [70] E. Schmidbauer, E. Mosheim, N. Semioschkina, Magnetization and ^{57}Fe Mössbauer study of obsidians. *Physics and Chemistry of Minerals*. 13, 256-261, 1986.
- [71] R.B. Scorzelli, S. Petrick, A.M. Rossi, G. Poupeau, G. Bigazzi, Obsidian archaeological artefacts provenance studies in the Western Mediterranean basin : an approach by Mössbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Earth and Planetary Sciences*. 332, 769-776, 2001.
- [72] F. Chávez-Rivas, J.R. Régnard, J. Chappert, Mössbauer study of natural glasses : Lipari and Teotihuacan obsidians. *Journal de Physique*. 41, C1-275-C271-276, 1980.
- [73] G. Cernicchiaro, S.J. Stewart, R.B. Scorzelli, Y. Takeuchi, G. Poupeau, G. Bigazzi, « Magnetic Properties of obsidian and provenance studies in the Neolithic of Mediterranean basin » dans *Geoarchaeological and Bioarchaeological Studies*, eds. H. Kars, E. Burke, Vrije Universiteit, Amsterdam, 3. p. 61-63, 2005.
- [74] J.M. McDougall, D.H. Tarling, S.E. Warren, The magnetic sourcing of obsidian samples from Mediterranean and Near Eastern sources. *Journal of Archaeological Science*. 10, 441-452, 1983.
- [75] E. Zanella, E. Ferrara, L. Bagnasco, A. Olla, R. Lanza, C. Beatrice, Magnetite grain-size analysis and sourcing of Mediterranean obsidians. *Journal of Archaeological Science*. 39, 1493-1498, 2012.
- [76] S.J. Stewart, G. Cernicchiaro, R.B. Scorzelli, G. Poupeau, P. Acquafredda, A. De Francesco, Magnetic properties and Fe-57 Mössbauer spectroscopy of Mediterranean prehistoric obsidians for provenance studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 323 188-192, 2003.
- [77] C.A. Vasquez, H.G. Nami, A.E. Rapalini, Magnetic sourcing of obsidians in Southern South America : some successes and doubts. *Journal of Archaeological Science*. 28, 613-618, 2001.

- [78] M. Duttine, G. Villeneuve, G. Poupeau, A.M. Rossi, R.B. Scorzelli, Electron spin resonance of Fe³⁺ ion in obsidians from Mediterranean islands. Application to provenance studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 323, 193-199, 2003.
- [79] E. Mello, « Indagini scientifiche per l'individuazione della provenienza dei manufatti di ossidina » dans *Passo di Corvo e la civiltà neolitica del Tavoliere*, Sagep Editrice, Gênes. p. 122-124, 1983.
- [80] M. Duttine, » Recherche de provenance de quartz et d'obsidiennes préhistoriques en Europe Occidentale. Apports de la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) », thèse de doctorat de l'Université Michel de Montaigne - Bordeaux 3, 2005.
- [81] M. Duttine, R.B. Scorzelli, G. Cernicchiaro, G. Poupeau, N. Guillaume-Gentil, Magnetic properties and Electron Spin Resonance of Ecuadorian obsidians. Application to provenance research of archeological samples. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 320, 136-138, 2008.
- [82] L. Bellot-Gurlet, F.X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, S. Dubernet, Raman micro-spectroscopy of western Mediterranean obsidian glass : one step towards provenance studies ? *Journal of Raman Spectroscopy*. 35, 671-677, 2004.
- [83] E.A. Carter, M.D. Hargreaves, N. Kononenko, I. Graham, H.G.M. Edwards, B. Swarbrick, R. Torrence, Raman spectroscopy applied to understanding Prehistoric obsidian trade in the Pacific region. *Vibrational Spectroscopy*. 50, 116-124, 2009.
- [84] A. Milleville, L. Bellot-Gurlet, B. Champagnon, D. Santallier, La micro-spectroscopie Raman pour l'étude des obsidiennes : Structure, micro-inclusions, et études de provenance ?. *Revue d'Archéométrie*. 27, 123-130, 2003.
- [85] F.-X. Le Bourdonnec, « Caractérisation par PIXE, spectrométries Raman et InfraRouge d'obsidiennes. Application aux études de provenance d'artefacts néolithiques de la zone tyrrhénienne », mémoire de Master de l'université Michel de Montaigne-Bordeaux 3, 2003.
- [86] E. Frahm, J.M. Feinberg, From flow to quarry : magnetic properties of obsidian and changing the scale of archaeological sourcing. *Journal of Archaeological Science*. 40, 3706-3721, 2013.
- [87] A.P. Dickin, *Radiogenic isotope geology*, Cambridge University Press, 492 pages, 1995.
- [88] N. Arnaud, G. Poupeau, « La datation des obsidiennes » dans *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient : du volcan à l'outil*, eds. M.C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner, Archaeopress, Oxford. p. 49-52, 1998.
- [89] G. Poupeau, G. Bigazzi, L. Bellot-Gurlet, O. Dorighel, « Fission-track dating of obsidians and archaeology » dans *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient : du volcan à l'outil*, eds. M.C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner, Archaeopress, Oxford. p. 53-68, 1998.
- [90] D. Storzer, G. Poupeau, Âges-plateaux de minéraux et verres par la méthode des traces de fission. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, série D*. 276, 137-139, 1973.
- [91] G. Bigazzi, G. Radi, « Prehistoric exploitation of obsidian for tool making in the Italian peninsula : a picture from a rich fission-track data-set » dans *Proceedings of the XIII International Congress of Prehistoric and Protohistoric Sciences*, Forlì, Italy, September 8-14, 1996, eds. C. Arias, p. 149-156, 1998.
- [92] S.A. Durrani, H.A. Khan, M. Taj, C. Renfrew, Obsidian source identification by fission track analysis. *Nature*. 223, 242-245, 1971.
- [93] O. Dorighel, G. Poupeau, L. Bellot-Gurlet, E. Labrin, « Fission track dating and provenience of archaeological obsidian artefacts in Colombia and Ecuador » dans *Advances in Fission-Track Geochronology*, eds. P. Van den Haute, F. de Corte, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. p. 313-324, 1998.
- [94] G. Bigazzi, P. Marton, P. Norelli, L. Rozloznik, Fission track dating of Carpathian obsidians and provenance identification. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 17, 391-396, 1990.
- [95] G. Bigazzi, G. Poupeau, Z. Yegingil, L. Bellot-Gurlet, « Provenance studies of obsidian artefacts in Anatolia using the fission-track dating method : an overview » dans *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient, Du volcan à l'outil*, eds. M.C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner, Archaeopress, Oxford. p. 69-89, 1998.
- [96] L. Bellot-Gurlet, T. Calligaro, O. Dorighel, J.C. Dran, G. Poupeau, J. Salomon, PIXE analysis and fission track dating of obsidian from South American prehispanic cultures : an insight over the circulation of a lithic industry raw material. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*. 150, 616-621, 1999.

- [97] N. Arnaud, « Les méthodes K/Ar et 40/39 Ar principes et application à la géochronologie archéologique » dans *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient, Du volcan à l'outil*, eds. M.C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner, Archaeopress, Oxford. p. 91-103, 1998.
- [98] E. Frahm, Distinguishing Nemrut Dağ and Bingöl A obsidians : geochemical and landscape differences and the archaeological implications. *Journal of Archaeological Science*. 39, 1436-1444, 2012.
- [99] R.E. Hughes, « On reliability, validity and scale in obsidian sourcing research » dans *Unit Issues in Archaeology : Measuring Time, Space, and Material*, eds. A.F. Ramenofsky, A. Steffen, University of Utah Press, Salt Lake City. p. 103-114, 1998.
- [100] G. Poupeau, M. Piboule, F.-X. Le Bourdonnec, O. Dorigel, « L'obsidienne, or noir de la Préhistoire » dans *L'Homme et le précieux. Matières minérales précieuses de la Préhistoire à aujourd'hui*, eds. M.-H. Moncel, F. Fröhlich, BAR International Series 1934, Oxford. p. 193-198, 2009.
- [101] R.C. Green, « A 1990s perspective on method and theory in archeological volcanic glass studies » dans *Archaeological obsidian studies. Method and theory*, eds. M.S. Shackley, *Advances in Archaeological and Museum Science* 3, Plenum Press, New York and London. p. 223-236, 1998.
- [102] C. Lugliè, C. Congia, F.-X. Le Bourdonnec, M. Bohn, S. Dubernet, P. Moretto, I. Sanna, G. Poupeau, « Obsidian economy in the Rio Saboccu open-air Early Neolithic site (Sardinia) » dans *Non-flint Raw Material Use in Prehistory : Old Prejudices and New Directions*, eds. F. Sternke, L.J. Costa, L. Eigeland, *Proceedings of the XVth Congress of the International Union of the Prehistoric and Protohistoric Sciences*, BAR International Series 1939, Archaeopress, Oxford. p. 203-215, 2009.
- [103] F. Asaro, E. Salazar, H.V. Michel, R.L. Burger, F.H. Stross, Ecuadorian obsidian sources used for artifact production and methods for provenience assignments. *Latin American Antiquity*. 5, 257-277, 1994.
- [104] L. Bellot-Gurlet, O. Dorigel, G. Poupeau, Obsidian provenance studies in Colombia and Ecuador : obsidian sources revisited. *Journal of Archaeological Science*. 35, 272-289, 2008.
- [105] O. Dorigel, « La diffusion de l'obsidienne préhispanique dans l'air andine équatoriale de 3500 BC à 1500 AD. Proposition d'une première modélisation des échanges par Traces de Fission et Géochimie », thèse de l'Université Panthéon-Sorbonne, Paris I, 28 avril 2000.
- [106] J. Vaquer, « Le rôle de la zone nord-tyrrhénienne dans la diffusion de l'obsidienne en Méditerranée nord-occidentale au Néolithique » dans *Actes du 128e Congrès National des Sociétés Historiques et Scientifiques, Corse et Sardaigne préhistoriques : relations et échanges dans le contexte méditerranéen*, eds. J. Cesari, A. d'Anna, L. Ogel, J. Vaquer, éditions du CTHS, Paris. p. 99-119, 2007.
- [107] F.-X. Le Bourdonnec, J.-M. Bontempi, N. Marini, S. Mazet, P.F. Neuville, G. Poupeau, J. Sicurani, SEM-EDS characterization of western Mediterranean obsidians and the Neolithic site of A Fuata (Corsica). *Journal of Archaeological Science*. 37, 92-106, 2010.
- [108] C. Lugliè, F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, M. Bohn, S. Meloni, M. Oddone, G. Tanda, A map of the Monte Arci (Sardinia Island, Western Mediterranean) obsidian primary to secondary sources. Implications for Neolithic provenance studies. *Comptes Rendus Palevol*. 5, 995-1003, 2006.
- [109] C. Lugliè, F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, I. Sanna, « Monte Arci Obsidians Provenance in the Direct Procurement Zone : the Case-Study of Sa Punta - Marceddì (Central-Western Sardinia) » dans *Scienza e Beni Culturali*, eds. A. Gueli, *Atti del V Congresso Nazionale di Archeometria (Siracusa, 26-29 Febbraio 2008)*, Morrone Editore, Siracusa. p. 581-590, 2008.
- [110] J. Blackman, R. Badaljan, Z. Kikodze, P. Kohl, « Chemical characterization of Caucasian obsidian geological sources » dans *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient, Du volcan à l'outil*, eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner, BAR International Series 738, Archaeopress, Oxford. p. 205-231, 1998.
- [111] T. Carter, F.-X. Le Bourdonnec, M. Kartal, G. Poupeau, T. Calligaro, P. Moretto, Marginal perspectives : sourcing obsidian from the Öküzini Cave (SW Turkey). *Paléorient*. 37, 123-149, 2011.
- [112] T. Carter, S. Grant, M. Kartal, A. Coskun, V. Özkaya, Networks and Neolithisation : sourcing obsidian from Körtik Tepe (SE Anatolia). *Journal of Archaeological Science*. 40, 556-569, 2013.
- [113] M.-C. Cauvin, C. Chataigner, « Distribution de l'obsidienne dans les sites archéologiques du Proche et Moyen Orient » dans *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient, Du volcan à l'outil*, eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner, BAR International Series 738, Archaeopress, Oxford. p. 325-350, 1998.
- [114] J.-L. Poidevin, « Les gisements d'obsidienne de Turquie et de Transcaucasie : géologie, géochimie et chronométrie » dans *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient, Du volcan à l'outil*, eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner, BAR International Series 738, Archaeopress, Oxford. p. 105-203, 1998.

- [115] F. Abbès, L. Bellot-Gurlet, M.-C. Cauvin, S. Delerue, S. Dubernet, G. Poupeau, D. Stordeur, Provenance of the Jerf el Ahmar (Middle Euphrates Valley, Syria) obsidians. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 323, 162-166, 2003.
- [116] L. Khalidi, M.-L. Inizan, B. Gratuze, R. Crassard, Considering the Arabian Neolithic through a reconstitution of interregional obsidian distribution patterns in the region. *Arabian Archaeology and Epigraphy*. 24, 59-67, 2013.
- [117] L. Bellot-Gurlet, G. Bigazzi, O. Dorighel, M. Oddone, G. Poupeau, Z. Yegingil, The fission-track analysis : An alternative technique for provenance studies of prehistoric obsidian artefacts. *Radiation Measurements*. 31, 639-644, 1999.
- [118] I.D. Muir, F. Hivernel, Obsidians from the Melka-Konture prehistoric site, Ethiopia. *Journal of Archaeological Science*. 3, 211-217, 1976.
- [119] G. Poupeau, G. Kieffer, J.-P. Raynal, A. Milton, S. Delerue, « Trace element geochemistry in Balchit obsidian (Upper Awash, Ethiopia) » dans *Studies on the Early Paleolithic site of Melka Kunture, Ethiopia*, eds. J. Chavaillon, M. Piperno, Origines, Firenze. p. 103-110, 2004.
- [120] A. Negash, F. Brown, B. Nash, Varieties and sources of artefactual obsidian in the Middle Stone Age of the Middle Awash, Ethiopia. *Archaeometry*. 53, 661-673, 2011.
- [121] A. Negash, M.S. Shackley, M. Alene, Source provenance of obsidian artifacts from the Early Stone Age (ESA) site of Melka Konture, Ethiopia. *Journal of Archaeological Science*. 33, 1647-1650, 2006.
- [122] F.-X. Le Bourdonnec, « Aspects archéométriques de la circulation de l'obsidienne préhistorique. Développements analytiques et applications en Corse, Sardaigne et Ethiopie », thèse de doctorat de l'Université Michel de Montaigne Bordeaux 3, Pessac, 15 novembre 2007.
- [123] N. Vogel, S. Nomade, A. Negash, P.R. Renne, Forensic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating : a provenance study of Middle Stone Age obsidian artifacts from Ethiopia. *Journal of Archaeological Science*. 33, 1749-1765, 2006.
- [124] F. Gendron, E. Gonthier, O. Meslay, Quand Murillo peignait sur des miroirs préhispaniques..., *Archéologia*, 370, 6-7 (2000).
- [125] T. Calligaro, P.-J. Chiappero, F. Gendron, E. Gonthier, O. Meslay, G. Poupeau, D. Tenorio, PIXE analysis of the obsidian support of two paintings from the Louvre by Murillo. *Revista Mexicana de Física*. S53, 43-48, 2007.
- [126] J.-P.-F. Deleuze, *Histoire et Description du Muséum Royal d'Histoire Naturelle*, A. Royer, Paris (1823).
- [127] C. Chataigner, « Sources des artefacts du Proche-Orient d'après leur caractérisation géochimique » dans *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient, Du volcan à l'outil*, eds. M.C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner, BAR International Series 738, Archaeopress, Oxford. p. 273-324, 1998.
- [128] J.E. Dixon, J.R. Cann, C. Renfrew, Obsidian and the origins of trade. *Scientific American*. 218, 38-46, 1968.
- [129] R.H. Tykot, Obsidian procurement and distribution in the Central and Western Mediterranean. *Journal of Mediterranean Archaeology*. 9, 39-82, 1996.
- [130] F. Abbès, M.-C. Cauvin, B. Gratuze, L. Bellot-Gurlet, C. Bressy, G. Poupeau, *Nouvelles Recherches sur l'Obsidienne de Cheikh Hassan (vallée de l'Euphrate, Syrie) au Néolithique : PPNA et PPNB ancien*. Syria. 78, 5-17, 2001.
- [131] C. Lugliè, F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, E. Atzeni, S. Dubernet, P. Moretto, L. Serani, Early Neolithic obsidians in Sardinia (Western Mediterranean) : the Su Carroppu case. *Journal of Archaeological Science*. 34, 428-439, 2007.
- [132] T. Carter, A true gift of mother earth : the use and significance of obsidian at Çatalhöyük. *Anatolian Studies*. 61, 1-19, 2011.
- [133] F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, F. Lorenzi, P. Machut, J. Sicurani, Typologie et provenance de l'obsidienne du site néolithique d'A Guaita (NW Cap Corse, Corse, France). *Comptes Rendus Palevol*. 13, 317-331, 2014.
- [134] F.-X. Le Bourdonnec, A. D'Anna, G. Poupeau, C. Lugliè, L. Bellot-Gurlet, P. Tramonì, H. Marchesi, Obsidians artefacts from Renaghju (Corsica island) and the Early Neolithic circulation of obsidian in the Western Mediterranean. *Archaeological and Anthropological Sciences*. sous presse, 2014.

- [135] T. Carter, S. Dubernet, R. King, F.X. Le Bourdonnec, M. Milic, G. Poupeau, M.S. Shackley, Eastern Anatolian obsidians at Çatalhöyük and the reconfiguration of regional interaction in the Early Ceramic Neolithic. *Antiquity*. 82, 900-909, 2008.
- [136] C. Lugliè, F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, C. Congia, P. Moretto, T. Calligaro, I. Sanna, S. Dubernet, Obsidians in the Rio Saboccu (Sardinia, Italy) campsite : provenance, reduction and relations with the wider Early Neolithic Tyrrhenian area. *Comptes Rendus Palevol*. 7, 249-258, 2008.
- [137] R.H. Tykot, « Geochemical analysis of obsidian and the reconstruction of trade mechanisms in the Early Neolithic Period of the Western Mediterranean » dans *Archaeological Chemistry. Materials, Methods, and Meaning.*, eds. K. Jakes, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. p. 169-184, 2002.
- [138] R.H. Tykot, A.J. Ammerman, New directions in central Mediterranean obsidian studies. *Antiquity*. 71, 1000-1006, 1997.
- [139] E. Healey, S. Campbell, The challenge of characterising large assemblages of exotic materials : a case study of the obsidian from Domuztepe, SE Turkey. *Internet Archaeology*. 26, 2009.
- [140] R.G.V. Hancock, T. Carter, How reliable are our published archaeometric analyses? Effects of analytical techniques through time on the elemental analysis of obsidians. *Journal of Archaeological Science*. 37, 243-250, 2010.
- [141] M.S. Shackley, « Current issues and future directions in archaeological volcanic glass studies » dans *Archaeological obsidian studies. Method and theory*, eds. M.S. Shackley, Plenum Press, New York and London. p. 1-14, 1998.
- [142] E. Frahm, B.A. Schmidt, B. Gasparyan, B. Yeritsyan, S. Karapetian, K. Meliksetian, D.S. Adler, Ten seconds in the field : rapid Armenian obsidian sourcing with portable XRF to inform excavations and surveys. *Journal of Archaeological Science*. 41, 333-348, 2014.