Chapitre 9

Le plomb : de son exploitation à son traçage dans les matériaux archéologiques et l'environnement

Sandrine Baron[1], Maxime L'Héritier[2], Adrien Arles[3]
1- Laboratoire TRACES - CNRS UMR 5608 - Université de Toulouse, 5, allées Antonio Machado, 31058 Toulouse Cedex 9
2- Université Paris 8, EA 1571, 2 rue de la Liberté, 93526 Saint-Denis cedex
3- Arkemine SARL, La Talarde, la plaine de Clairac, 26760 Beaumont-lès-Valence

Malgré une utilisation fréquente et des usages divers aux périodes anciennes, le plomb est paradoxalement un matériau très peu étudié. Sous-produit de la chaîne opératoire du plomb argentifère, ce métal a été énormément recyclé, rendant son analyse chimique peu valorisable. Ainsi, les études de provenance et de circulation sur les matériaux en plomb sont rares et ont jusqu'à présent essentiellement porté sur des lingots antiques. Grâce à une approche interdisciplinaire, alliant géochimie, archéologie minière, histoire des techniques et expérimentations, ce chapitre vise à exposer une partie de la recherche en cours sur le plomb et implicitement sur le plomb argentifère. La présentation des aspects méthodologiques sera nécessaire avant d'argumenter sur la provenance et la circulation des matériaux métalliques. Il s'avèrera également capital de recentrer les discussions autour du rôle essentiel et néanmoins rarement abordé de l'impact que la chaîne opératoire peut engendrer sur la composition chimique élémentaire et isotopique du traceur choisi mais aussi sur l'environnement.

9.1 Introduction

Depuis l'Âge du Bronze, le plomb est un métal qui a fait l'objet de nombreux usages. Sa grande malléabilité et son faible point de fusion (327 °C) facilitent non seulement sa transformation de minerai en métal mais aussi sa mise en forme et son recyclage, fréquent à toutes les périodes. Le plomb était utilisé comme alliage dans les bronzes, comme matériau de scellement dans l'architecture monumentale ou pour boucher des amphores. Il servait également comme ajout alimentaire, comme produit pharmaceutique ou de maquillage, pour la fabrication de vaisselle, de tuyaux et de sarcophages,

pour colorer et émailler des céramiques. Plus récemment, le plomb a été utilisé comme ajout antidétonant dans les essences. Actuellement, le plomb sert à la fabrication des batteries des voitures et dans l'industrie chimique [1].

Le plomb métal à l'état natif est très rare, il faut donc l'extraire de minerais. Le plus riche est un sulfure de plomb, la galène (86,6 $\%_{\text{mass}}$ de plomb). D'autres minerais contiennent également du plomb : la cérusite (carbonate de plomb) et l'anglésite (sulfate de plomb) mais aux périodes anciennes, c'est la galène qui a été la plus exploitée. Elle a été abondamment recherchée car elle est susceptible de contenir de l'argent (jusqu'à 1 $\%_{\text{mass}}$) ; on parle alors de galène argentifère. Le plomb peut donc être extrait pour lui-même mais il est essentiellement un sous produit de la chaîne opératoire du plomb argentifère qui mène à la fabrication de l'argent. Ce dernier était un métal stratégique aux périodes anciennes. En effet, ce métal était utilisé pour battre monnaie depuis l'Antiquité puis de façon systématique à partir de l'époque carolingienne, avec l'institution du monométallisme. La production du plomb et implicitement de l'argent, était donc étroitement liée aux lieux de pouvoirs que constituaient ces territoires miniers.

Les études sur la provenance et la circulation du plomb (mais aussi du plomb argent) nécessitent la compréhension de la chaîne opératoire dans son contexte régional et induisent l'intervention de connaissances issues de plusieurs domaines de recherches. La reconstitution de la chaîne opératoire est délicate puisque l'archéologie ne met au jour que des témoins épars de cette dernière [2]. En effet, les sites d'ateliers métallurgiques se traduisent au mieux par des vestiges de fourneaux, de traces de chauffe ou encore par des déchets (scories, minerais), des résidus de métal... la chaîne opératoire n'est donc jamais complète. En outre, les informations apportées par les traités métallurgiques donnent des images toujours postérieures au début du XVI$^{\text{e}}$ siècle. Par conséquent, la contribution de disciplines issues des sciences de la terre et des sciences physico-chimiques en complément avec l'archéologie et l'histoire, apporte des éléments essentiels pour retrouver les provenances des métaux.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les modes de raisonnements et les développements nécessaires pour adapter des outils issus d'autres disciplines pour l'étude des matériaux archéologiques. Dans le cas des métaux non ferreux, l'analyse est au carrefour de la géologie, de la géochimie, de la thermochimie, de la physico-chimie, de l'archéologie et de l'histoire des techniques. C'est au travers de plusieurs exemples que ce chapitre va exposer la recherche archéométrique en cours dans le domaine de la provenance et de la circulation du plomb et du plomb argent ; domaine peu étudié et où l'approche des géosciences, notamment la géochimie, tient une place prépondérante.

9.2 Généralités sur le plomb : de son extraction à son traçage dans les matériaux métalliques

9.2.1 La chaîne opératoire du plomb argentifère aux périodes anciennes

La fabrication d'un objet métallique à partir d'un minerai résulte d'un ensemble d'opérations appelé chaîne opératoire des métaux. Dans le cas du plomb argentifère, elle peut être simplifiée ici en quatre phases : l'extraction des minerais, la réduction,

la coupellation et l'élaboration d'objets (figure 9.1). Pour plus de détails sur cette chaîne opératoire, on pourra se reporter à plusieurs ouvrages de référence [1,2].

— *L'extraction minière.* Les minerais étaient extraits de leurs gisements et triés afin d'éliminer les matériaux stériles, rejetés dans les haldes avec les minéraux gênants de la minéralisation, comme la blende (minerai de zinc), la marcassite (sulfure de fer) ou la chalcopyrite (minerai de cuivre). Puis, le minerai est transporté vers un atelier métallurgique afin d'y produire le métal. Bien souvent ce site est proche des minerais exploités [3].
— *La réduction.* Le minerai, parfois grillé en amont pour supprimer les sulfures, était ensuite chargé dans un four avec du charbon de bois et, si besoin, avec des ajouts favorisant l'opération. Outre le métal, plusieurs déchets métallurgiques étaient produits : des scories, mais également des fumées rejetées dans l'atmosphère. Le métal obtenu en sortie de four est nommé plomb d'œuvre, et il était généralement coulé en lingots pour faciliter son transport, comme c'est encore le cas aujourd'hui. Si son traitement n'était pas estimé rentable lorsqu'il ne contenait pas assez d'argent, la chaîne opératoire s'arrêtait et le plomb cru intégrait les circuits commerciaux. En revanche, si le plomb d'œuvre contenait de l'argent, la chaîne opératoire continuait avec la phase de coupellation. Les scories pouvaient être retraitées dans le même four au cours de l'opération de réduction suivante, afin de récupérer le plomb (et donc l'argent associé).
— *La coupellation.* Cette opération consistait à séparer l'argent du plomb, par oxydation préférentielle à une température légèrement inférieure à 960°C, point de fusion de l'argent. Le lingot de plomb d'œuvre était placé dans une coupelle (nom donné à la sole du four de coupellation) où le plomb était oxydé et récupéré sous forme d'oxyde appelé litharge (PbO). Dans le four, au fur et à mesure que l'oxyde de plomb était éliminé mécaniquement ou par absorption dans la sole, l'argent restait au fond de la coupelle. En fin d'opération, il était coulé en lingots (souvent mais non systématiquement) et servait ensuite à l'élaboration d'objets précieux ou à battre monnaie. Les litharges pouvaient quant à elles être retraitées par réduction (revivification des litharges) pour reformer du plomb marchand désargenté qui était commercialisé à son tour.
— *La phase d'élaboration.* En fin de chaîne opératoire, les demi-produits étaient refondus et coulés ou travaillés à froid, avec ou sans alliage avec d'autres métaux. Étant donné la facilité de mise en forme du plomb, cette dernière étape pouvait se dérouler sur une multitude de lieux de fabrication, dans l'échoppe d'un artisan ou sur un chantier de construction.

Des étapes de transport à plus ou moins longue distance pouvaient avoir lieu tout au long de cette chaîne opératoire (figure 9.1). Ce sont les opérations de coupellation qui très souvent, s'opéraient dans des endroits distincts car il s'agissait de récupérer le métal précieux en un endroit protégé et contrôlé. Enfin, le plomb et l'argent produits étaient souvent commercialisés sur une longue distance, comme en témoignent des lingots de plomb ou monnaies d'argent trouvés en fouille, ou dans des épaves. Ce n'est qu'en restituant les étapes successives de cette chaîne opératoire, par l'étude de matériaux issus de chaque phase (minerais, scories, métal, objets, lingots, chutes,

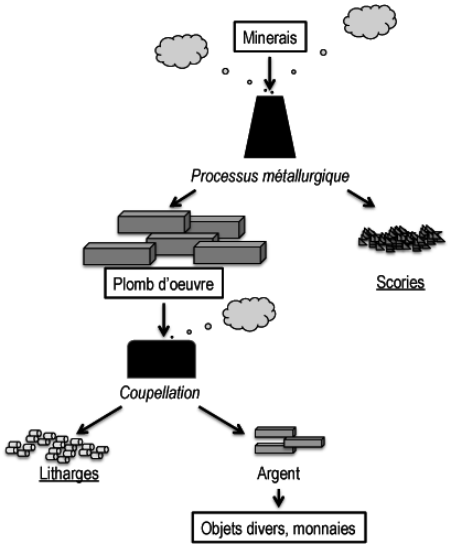


FIGURE 9.1 – Représentation schématique de la chaîne opératoire du plomb argentifère aux périodes anciennes.

rejets, fumées...), qu'il est possible de remonter les filières économiques d'échanges et de diffusion des produits.

Par conséquent, l'archéométrie est indispensable pour établir la filiation chimique nécessaire entre tous les matériaux géographiquement éloignés ou non. Cette filiation est guidée par l'identification d'éléments traces et isotopiques sur des matériaux en contexte archéologique, de la mine à l'objet. Cette démarche doit être couplée avec une approche expérimentale pour estimer si le comportement d'un élément chimique est impacté par les procédés métallurgiques, par les processus physico-chimiques ou bien par le couplage des deux.

9.2.2 Principe de la filiation chimique par les analyses élémentaires et isotopiques

Le principe général du traçage de sources en géochimie est le suivant : un système composé de n entités est la somme de toutes les entités constitutives de ce même système. Ce principe n'est applicable que par la certitude d'avoir identifié toutes les entités qui forment ce système. Au cours des temps géologiques, la composition chimique de chaque entité (appelée « réservoir » par les géochimistes) du système (la Terre par exemple) a évolué via des processus physico-chimiques multiples comme les fractionnements élémentaires, isotopiques (dépendants ou non de la masse, cinétiques), la radioactivité, la distillation [4]. Ces processus sont bien connus des géochimistes et leurs études ont permis de comprendre la différenciation chimique des grands réservoirs terrestres (roches ignées, sédimentaires, métamorphiques, etc.) et extraterrestres.

Ce principe est transposable sur les chaînes opératoires anciennes car les réservoirs peuvent être assimilés aux matériaux archéologiques. Néanmoins, la compréhension des transferts d'éléments chimiques ou des compositions isotopiques entre les différents matériaux archéologiques est beaucoup plus complexe dans le cas de la chaîne opératoire. En effet, les procédés techniques des anciens tels que les mélanges, les ajouts divers, les alliages ou les choix de minerais... se superposent aux processus physico-chimiques précités et apportent une complexité supplémentaire au système, en l'occurrence ici, la chaîne opératoire. Par conséquent, un biais de la signature chimique entre minerai et métal produit est possible et il est donc nécessaire de l'identifier et de le quantifier avant d'argumenter sur la provenance et la circulation des métaux non ferreux [5,6].

Ainsi, le postulat, assez simple, prônant une comparaison chimique directe entre les minerais et les objets et qui permettrait d'argumenter directement sur la provenance ou la circulation des matériaux, est à nuancer [7].

L'étude sur les provenances et les circulations des métaux non ferreux via les analyses des éléments traces et ultra-traces a débuté dès les années 1950-60 [8-11]. Très rapidement, les recherches de provenance basées uniquement sur les analyses chimiques élémentaires ont été abandonnées. Elles sont en effet exposées à trois limitations majeures : *i)* les phénomènes de ségrégations chimiques qui entraînent des variations très importantes des teneurs élémentaires dans les matériaux [12], *ii*) l'hétérogénéité chimique d'un même district minier ou bien des similitudes entre différents districts miniers et *iii*) les opérations de revivification des litharges ou le ressuage du plomb pauvre en argent qui, pour un même minerai exploité et traité, peuvent produire deux métaux de compositions élémentaires très différentes [1]. De plus, mélanges et autres ajouts peuvent perturber le traceur élémentaire. La filiation chimique dans le cadre de la chaîne opératoire introduit donc des notions d'héritage, de partage et de « pollutions » chimiques dans les différents matériaux produits [13]. Par conséquent, les isotopes du plomb ont été testés assez rapidement. La première étude de provenance utilisant les isotopes du plomb est presque contemporaine de l'utilisation des éléments traces et ultra-traces [14]. Depuis quelques années, l'isotopie du plomb, couplée à une approche archéologique et historique, a permis de retrouver ou confirmer la provenance et la circulation de lingots de plomb de l'époque antique [15-17].

Avec l'avènement des nouveaux appareillages de type spectromètres de masse de haute résolution (durant les années 1990), les analyses sont de plus en plus justes et précises. L'interprétation des analyses permet donc d'affiner les implications archéologiques et historiques, comme nous allons le voir dans la prochaine partie.

Pour de plus amples informations sur les méthodes isotopiques en général, se reporter au chapitre 19 : « Méthodes Isotopiques » de cet ouvrage.

9.3 L'apport de l'archéométrie à travers des exemples archéologiques

La caractérisation des matériaux archéologiques implique nécessairement une notion d'échelle qui jalonne les étapes de l'étude des matériaux : de l'échantillonnage sur le

terrain en passant par l'observation de l'échantillon à l'œil nu jusqu'aux développements méthodologiques en pointe de la recherche internationale. Chaque étape est importante.

La première, la plus cruciale et souvent « oubliée », est l'échantillonnage. Cette étape, et notamment dans le cadre d'études liées à l'archéologie minière et métallurgique, est essentielle car elle fait tout simplement appel à la notion de représentativité d'un spécimen dans son environnement géologique (la représentativité de ce même échantillon dans son contexte de découverte étant précisé par l'archéologue). L'observation macroscopique de l'échantillon s'opère uniquement lorsque le contexte archéologique ou géologique du matériau a été compris au regard de la problématique de départ.

La deuxième étape débute donc par un simple examen visuel. À ce stade, il est possible de procéder à un classement typologique des spécimens et à de premières interprétations comme la texture, la morphologie, les traces d'outils, la présence ou non d'inclusions, la dureté... Ensuite, le spécimen subit un examen à la loupe binoculaire pour identifier l'homogénéité ou l'hétérogénéité du matériau mais également sa texture et son aspect extérieur général (fissure, bille de métal incluse dans la matrice, etc.).

La troisième étape est celle de la sélection des matériaux archéologiques en vue d'analyses plus poussées. On distingue deux voies d'analyses : les analyses par voie solide et les analyses par voie liquide. Chacune permet d'accéder à divers degrés d'informations.

Plusieurs techniques archéométriques vont être présentées ici au travers d'exemples concrets relatifs à différentes problématiques archéologiques et historiques.

9.3.1 Le plomb argentifère sur le Mont-Lozère aux périodes médiévales

Sur le massif du Mont–Lozère, entre le X^{e} et le XIV^{e} s. de notre ère, de nombreuses zones dénudées (presque une centaine) contiennent des scories qui traduisent une activité d'élaboration de plomb argentifère. Aucun four n'est conservé sur ces sites. Au pourtour du massif, de nombreuses mines sont répertoriées [18]. Certaines de ces mines ont été exploitées pour alimenter les fours métallurgiques qui étaient présents sur le massif. Du minerai de plomb riche en argent était extrait et monté sur le Mont-Lozère pour produire le plomb d'œuvre au plus près du combustible : une forêt de hêtres couvrant le massif à l'époque médiévale. En effet, plus de 250 aires de charbonnage, essentiellement de hêtre, sont recensées à proximité immédiate des ateliers [19]. Le débouché commercial de ce plomb argentifère reste inconnu, néanmoins les secteurs miniers ayant alimenté les activités métallurgiques ont pu être identifiés, comme nous le verrons. Dans le cas présenté ici, le lieu où se déroulait la coupellation (séparation de l'argent du plomb) demeure toujours inconnu.

Avant d'identifier la provenance des minerais ayant servi à fabriquer le métal sur le Mont-Lozère, il nous a fallu, dans premier temps, estimer le degré de conservation de notre traceur (les isotopes du plomb en l'occurrence) durant la chaîne opératoire du plomb-argentifère.

9.3.1.1 La validation de l'utilisation des isotopes du plomb dans la chaîne opératoire du plomb argentifère pour le cas du Mont-Lozère

Constat

Pour pouvoir établir des comparaisons isotopiques du plomb entre les minerais et les scories sur une partie de la chaîne opératoire, il a fallu s'assurer que ces dernières restaient identiques pendant les opérations métallurgiques. En effet, aux périodes anciennes, en Europe, du plomb métallique peut être ajouté en début d'opération pour favoriser la récupération de l'argent directement à partir des minerais de plomb argentifère [20]. Par ailleurs, dans la littérature, un possible fractionnement isotopique du plomb durant la réduction est souvent évoqué dans les nombreux cas où les isotopes du plomb ne permettent pas de résoudre les problèmes de provenance [21]. Aucune expérimentation, avec les précisions et justesses requises, n'avait été réalisée jusqu'à présent.

Problématique

La problématique se résume ici en une question : la composition isotopique du plomb reste-t-elle immuable du minerai au métal ?

Méthodologie mise en place

Afin d'identifier un possible changement isotopique du plomb lié à un fractionnement isotopique ou à des ajouts durant le procédé métallurgique, des reconstitutions archéologiques expérimentales de « réduction » de la galène ont été effectuées. Deux types d'expérimentations ont été conduites : l'une sans ajout de plomb et l'autre avec ajout de plomb. L'objectif étant d'établir un bilan isotopique à l'échelle d'un four de réduction pour chaque type d'expérimentation. Une seule expérimentation sera présentée ici. Pour de plus amples informations, se reporter ailleurs [22,23].

Résultats

Des différences de compositions isotopiques du plomb ont été observées à l'échelle d'un four métallurgique pour toutes les expérimentations conduites. Ainsi, les compositions isotopiques des matériaux, avec et sans ajout de plomb, s'alignent clairement le long d'une droite de mélange et non selon une droite de fractionnement de masse (figure 9.2). Le fractionnement isotopique du plomb durant le processus de réduction ne semble pas se produire mais d'autres types de processus physico-chimiques interviennent (réactions de condensations notamment et déséquilibres thermodynamiques) [23]. Dans l'étude de cas exposé ici, cette droite de mélange traduit sans équivoque la contribution respective de deux « pôles » géochimiques au sein du four de réduction : les minerais de départ et le plomb ajouté (figure 9.2). Les compositions isotopiques du plomb de la matrice silicatée moyennent celles du minerai de départ tandis que la signature isotopique du métal de cette même scorie est composée de 26 % de plomb ajouté au départ et 74 % du plomb des galènes (figure 9.2). Par conséquent, les ajouts entraînent un changement de composition isotopique du plomb du métal produit dans la chaîne opératoire. Cela introduit, de fait, un biais isotopique dans la signature entre la matrice et le métal d'une même scorie. Ce biais est d'autant plus important dans le cas de système « pauvre en plomb » (minerais autre que la galène,

comme par exemple les minerais de cuivre gris, très riches en argent, ou bien lors du traitement de minerais en or - argent).

L'isotopie du plomb permet de quantifier cette déviation lorsque le système étudié est complet [5,6,23]. Dans chaque matériau archéologique, ces différences de compositions isotopiques le long de la chaîne opératoire traduisent les ajouts, les mélanges ou l'hétérogénéité des minerais utilisés. Ainsi, du minerai à l'objet, la composition isotopique du plomb peut dévier par rapport au minerai de départ, mais cette déviation est quantifiable à condition de travailler dans un contexte de chaîne opératoire donnée.

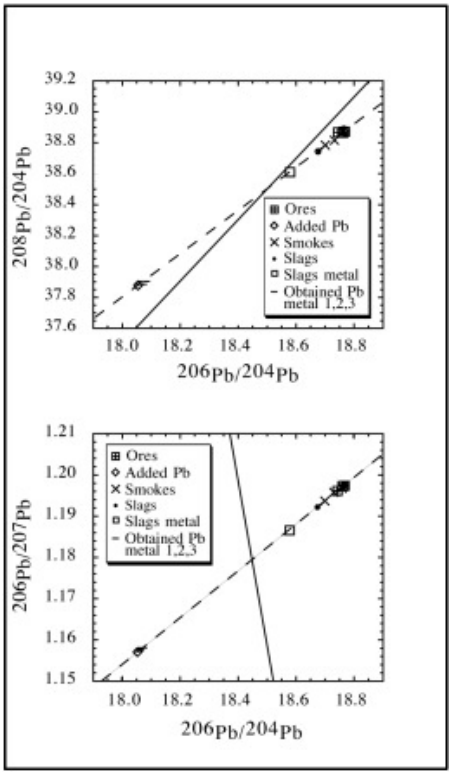


FIGURE 9.2 – Diagrammes illustrant le fractionnement isotopique du plomb durant une expérimentation archéologique avec ajout de plomb en début de réduction (modifié d'après [23]).

L'impact des ajouts sur la composition isotopique du métal produit a été également mesuré sur des matériaux archéologiques, notamment les scories médiévales du Mont-Lozère. Les compositions isotopiques des billes de plomb et celles de la matrice silicatée des mêmes scories y sont différentes [6]. C'est pourquoi l'étude de traçage du plomb sur le Mont-Lozère a été conduite sur les billes de métal. Un biais isotopique a également été identifié dans le cas d'une autre étude conduite en Roumanie. En effet, un ajout de plomb a été mis en évidence pour le cas de l'exploitation de minerais en or/argent contenant peu de plomb [5]. Ainsi, au regard de la précision et de l'incerti-

tude des nouveaux spectromètres de masse disponibles actuellement (cf. chapitre 19 « Méthodes isotopiques »), ces différences isotopiques significatives sont à prendre en compte. Les implications de ces résultats sont importantes en termes de provenance et de circulation des métaux mais aussi en termes de gestion des ressources dans un territoire donné [5] et des procédés techniques mis en œuvre [23]. Une comparaison isotopique de plomb des minerais directement avec celle d'objets semble peu pertinente. En revanche, la composition isotopique du plomb des billes de métal inclues dans la matrice des scories signe le métal produit et peut être comparée éventuellement avec les objets.

9.3.1.2 La provenance des déchets métallurgiques médiévaux

Contexte historique

En Europe Occidentale, les mines de plomb argentifère faisaient l'objet d'une recherche systématique [24]. Le Gévaudan, actuel département de la Lozère n'a pas échappé à cet état de fait : c'était un territoire convoité pour ses nombreux districts miniers de plomb argentifère à la fois par les baronnies du Gévaudan, par le Roi de France et par l'Évêque de Mende [25]. Seules deux indications historiques mentionnent ces activités. Elles se traduisent par des textes relatant des conflits entre les seigneurs locaux et le roi de France au sujet des droits régaliens de l'évêque de Mende [26].

Problématique

Il s'agissait ici de rechercher si cette importante activité métallurgique identifiée sur le Mont–Lozère était à relier à ce contexte historique. Et si oui, quelles étaient les mines de plomb argentifère qui avaient alimenté ces activités ?

Méthodologie mise en place

L'échantillonnage des minerais a été effectué sur les haldes de mines afin d'attribuer une signature isotopique de plomb moyenne à chaque secteur minier du Mont-Lozère. Les archives de l'École des Mines d'Alès ou celles du BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) stipulent des « anciens travaux » sur ces secteurs mais ils ne sont pas datés [26]. Les sites médiévaux ont été également caractérisés par l'analyse des compositions isotopiques des billes de plomb incluses dans les matrices silicatées des scories. Puis, par comparaison des compositions isotopiques du Pb des billes de métal de scories avec celles des minerais, il a été possible de retrouver les secteurs ayant alimenté les ateliers médiévaux.

Résultats de la recherche

Les billes de métal des scories possèdent des compositions isotopiques du Pb similaires à celles de secteurs miniers localisés au sud-ouest du massif du Mont-Lozère. Il s'agit des secteurs de Montmirat, des Bondons et de Bédouès-Cocurès [27] (figures 9.3 et 9.4).

Ces résultats permettent de proposer à la communauté scientifique travaillant sur la circulation monétaire, une signature isotopique caractérisant une production d'argent régionale importante et datée par l'archéologie (tableau 9.1).

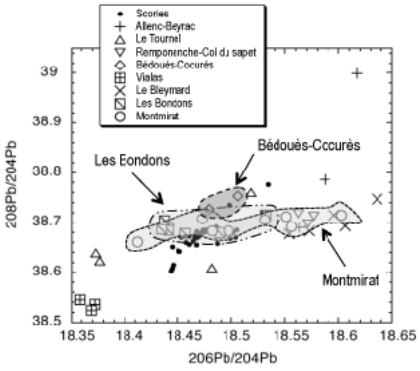


FIGURE 9.3 – Diagramme $^{208}Pb/^{204}Pb$ versus $^{206}Pb/^{204}Pb$ des minéralisations et scories du Mont-Lozère (modifié d'après [27]).

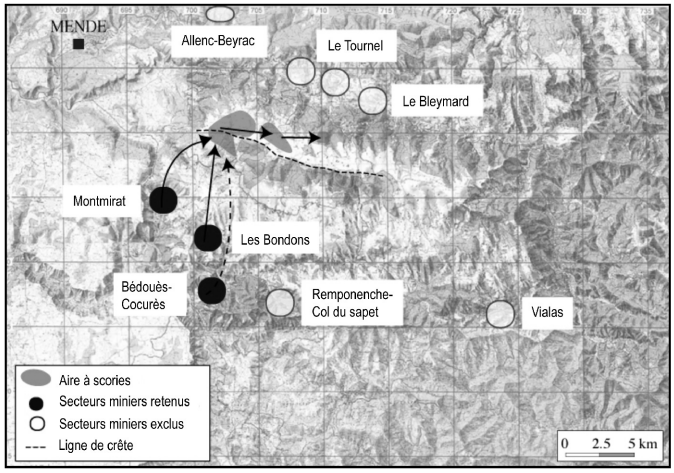


FIGURE 9.4 – Restitution schématique de la provenance des minerais de plomb argentifères ayant alimenté les activités métallurgiques médiévales sur le Mont-Lozère (modifié d'après [27]).

Tableau 9.1 – Composition isotopique du plomb des scories du Mont-Lozère (Gévaudan), X-XIII^{e} siècle de notre ère.

	$^{208}Pb/^{206}Pb$	$^{206}Pb/^{207}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{206}Pb/^{204}Pb$
Métal scories (n=35)	2,0935	1,1788	38,671	15,670	18,472
Ecart type	0,0014	0,0014	0,030	0,007	0,020

L'objectif, à terme, serait de connaître le débouché commercial de cette production aux périodes médiévales. Néanmoins, seulement quatre monnaies en argent ont été attribuées à l'évêque de Mende (les deniers de Saint-Privat) mais aucune analyse n'a encore été effectuée à ce jour. L'atelier monétaire de Mende est connu pour avoir fonctionné au XIII^{e} siècle mais les mines impliquées ne sont pas évoquées [28]. Il existe peu d'informations sur la diffusion de l'argent du Gévaudan à travers la France et l'Europe.

9.3.1.3 Restitution de l'histoire métallurgique sur le massif du Mont-Lozère

Retrouver d'anciennes activités minières régionales peut être abordé par l'étude d'archives environnementales que sont les carottes de tourbes [29-33]. Les anciennes activités métallurgiques ont engendré des poussières qui retombent dans les tourbières environnantes soit par voie atmosphérique soit par voie terrestre. Ces études, dites de paléo-pollutions, permettent, dans un premier temps, de dépister des activités métallurgiques locales. En collaboration avec les palynologues, les archéologues, les géographes et les historiens, il est ensuite possible de reconstituer l'histoire métallurgique mais également de découvrir une production minière régionale. Dans le cas présent du Mont-Lozère, près de 2500 ans d'activités humaines ont été documentés ainsi que le dépistage d'une activité minière gauloise inédite et citée dans les textes anciens comme Strabon et César [31].

Les valeurs isotopiques des billes de plomb des scories ont été utilisées comme traceur des activités anthropiques médiévales dans la carotte de tourbe. Pour mettre en évidence les excès de métaux lourds, induits par l'activité métallurgique, les teneurs en plomb sont divisées à celles de l'aluminium pour un même niveau tourbeux. Cela révèle des périodes d'activités métallurgiques (qui se traduisent par des pics dans les graphiques) ou des périodes d'inactivités métallurgiques (se traduisant par des creux dans ces mêmes graphiques) (figure 9.5).

Dans les niveaux inférieurs de la carotte de tourbe, le rapport plomb sur aluminium (Pb/Al) est très faible indiquant qu'aucune activité métallurgique n'a eu lieu sur le massif. Les rapports isotopiques du plomb tendent vers le bruit de fond local. En revanche, à 118 centimètres de profondeur, au second Âge du Fer, une augmentation forte du rapport Pb/Al indique une introduction d'excès de plomb dans les niveaux tourbeux. Ceci reflète une activité métallurgique débutant aux alentours de 250 avant notre ère. Les rapports isotopiques du plomb diminuent vers des valeurs proches des minéralisations locales. Cette activité métallurgique semble durer jusqu'à environ 50 avant notre ère. Puis le rapport Pb/Al diminue (les rapports isotopiques augmentent) traduisant qu'aucune activité métallurgique ne se produit sur le massif durant une longue période de temps. Aux environs de 50 centimètres de profondeur, un nouveau pic du rapport Pb/Al débute. Il s'agit de l'activité métallurgique médiévale. Les compositions isotopiques de plomb associées à ces mêmes niveaux sont celles des scories qui sont présentes sur le massif. Cependant, les rapports isotopiques du plomb des apports globaux liés à la Révolution Industrielle masquent les apports médiévaux dans les couches les plus jeunes empêchant d'estimer la fin et la durée des activités minières médiévales.

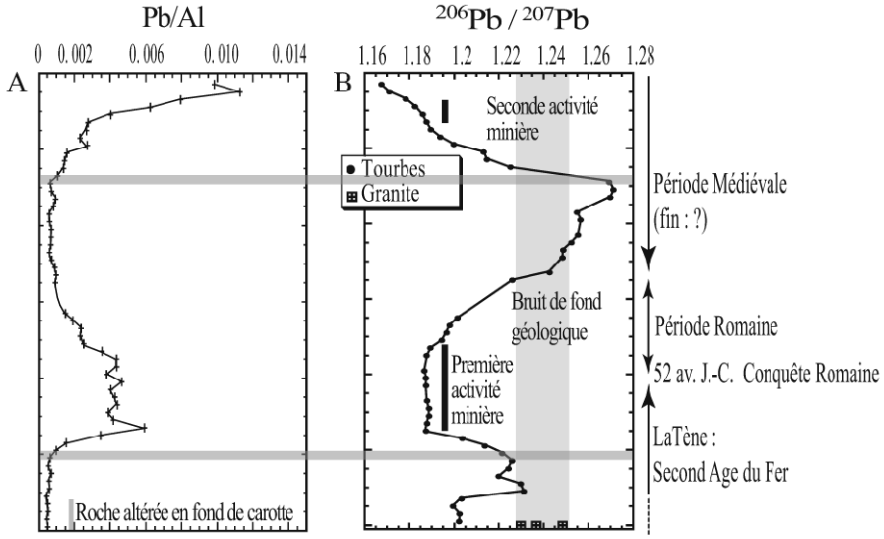


FIGURE 9.5 – A/ Diagramme Pb/Al en fonction de la profondeur et B/ Diagramme $^{206}Pb/^{207}Pb$ en fonction de la profondeur (modifié d'après [31]).

L'activité métallurgique qui s'étend entre 250 et 50 avant notre ère, dépistée par l'étude des paléo-pollutions, est strictement gauloise. Elle est attribuée aux Gabales, peuple gaulois qui vivait sur le territoire de la Lozère et qui était renommé pour son travail de l'argent. Il s'agirait donc de « l'argent des Gabales », cité par Strabon et César. Les compositions isotopiques du plomb des activités métallurgiques gauloises sont similaires à celles des activités métallurgiques médiévales suggérant que les mêmes gisements locaux ont été exploités à deux périodes différentes. Par ailleurs, cette hypothèse d'une activité minière gauloise pour l'argent soulevée par l'étude des tourbières à échelle régionale a été validée récemment par l'archéologie minière. Des sondages récents ont mis au jour des traces d'exploitations où les filons sont décaissés de leur minerai argentifère. Cette activité minière a été datée par radiocarbone de la période gauloise [34].

9.3.2 De nouvelles approches pour aller plus loin

Les exemples présentés ici n'utilisent pas nécessairement des appareillages nouveaux mais des approches et des méthodes originales.

9.3.2.1 Analyses multi-élémentaires des plombs : vers un marqueur des phases de constructions en archéologie du bâti

L'exemple archéologique proposé ici ne considère pas les signatures chimiques des alliages utilisés dans les édifices comme des marqueurs potentiels de provenance géographique, mais suggère plutôt d'exploiter les teneurs en éléments traces des plombs comme marqueurs chronologiques d'une construction.

Constat

Des tonnes de plomb ont été utilisées et recyclées depuis l'Antiquité pour différents usages en particulier dans l'architecture monumentale. Pourtant, ce métal a jusqu'à présent uniquement fait l'objet d'une approche purement descriptive [35]. Nous avons vu que les analyses chimiques seules sur des plombs ne permettent pas d'argumenter sur la provenance (cf. *supra*). Néanmoins, on peut affirmer que la composition élémentaire d'un plomb archéologique est *a priori* fixée par le mélange des différentes matières premières utilisées, qu'elles soient ou non recyclées, lors de la fonte réalisée à proximité immédiate du lieu de coulée. L'identification de « lots de coulée » marquant cette dernière étape de la chaîne opératoire est ainsi envisageable par leur signature chimique. Dans le cadre d'un chantier de construction, ils sont susceptibles d'être mis en correspondance avec un instant précis de l'élévation d'un édifice. L'analyse chimique des plombs offre ainsi la possibilité de mettre en évidence un séquençage chronologique de la construction d'un monument. Ces résultats peuvent ensuite être confrontés à l'analyse d'autres matériaux, en particulier des armatures de fer auxquels les scellements de plomb sont souvent étroitement liés dans le bâti, et dont l'étude peut être enrichie par les récents développements sur les alliages ferreux (cf. Chapitre 5, *supra* « Provenance et circulation des alliages ferreux »).

Problématique

L'objectif consistait à estimer si un potentiel chronologique peut être attribué à une composition chimique donnée d'un groupe de scellements de plomb associé ici à des chaînons de fer. L'étude s'est concentrée sur la compréhension des premières phases de construction de la cathédrale de Saint-Etienne de Bourges. Les observations archéologiques sur un chaînage découvert dans le triforium suggèrent que sa mise en œuvre n'est pas homogène sur l'ensemble de l'édifice et pose ainsi la question d'une éventuelle rupture dans son installation [36,37]. Les analyses multi-élémentaires ont porté sur les plombs de scellements du chaînage servant aux assemblages en fer crochet/mortaise.

Méthodologie mise en place

Trois contraintes majeures ont orienté la mise en place méthodologique : *i)* la nécessité de traiter un *corpus* très important de données analytiques,*ii)* l'obtention d'une sensibilité suffisante lors de la mesure et *iii)* la complexité de la matrice (plus de 99 % de plomb en masse). L'analyse dans le métal par LA-ICP-MS s'est donc révélée être l'approche la plus pertinente au regard des contraintes de départ [38,39]. Vingt éléments chimiques, typiques des impuretés des plombs métalliques, ont pu être mesurés avec une sensibilité inférieure à la partie par million (ppm).

Sur le terrain, le protocole s'appuie sur un échantillonnage systématique des plombs associés à un ensemble typologique particulier d'un monument (scellement de chaînage, de colonne, d'agrafe, tables de couverture, ...). Chaque prélèvement est parallèlement localisé sur un plan afin de construire un système d'information géographique. C'est en effet le croisement des compositions élémentaires des alliages étudiés avec leur localisation dans le monument qui permet la formulation d'hypothèses relatives à une chronologie de construction [40].

Résultats

L'analyse des plombs de scellement a permis d'identifier quatre groupes de composition distincts que l'on peut attribuer à des « lots de coulée ». Ces différents lots ont une répartition caractéristique dans la maçonnerie de l'édifice : le premier comprend tous les plombs de l'abside et de la première travée, le second tous ceux de la 2e travée nord, le 3e lot comprend les plombs de la 3e à la 6e travée côté nord et le dernier ceux des 2e à 6e travées sud (figure 9.6). En rapprochant ces résultats avec l'analyse des fers du chaînage, il a été finalement possible de réduire à trois le nombre d'ensembles cohérents selon leur localisation dans le bâti : l'abside avec la première travée, le côté nord de la 2e à la 6e travée et le côté sud. Ainsi, le chantier n'aurait donc pas avancé de manière symétrique, travée par travée, mais était plutôt latéralisé. Enfin, le recoupement de ces données avec l'étude stratigraphique du chaînage permet de restituer l'antériorité de l'abside sur les parties droites. Le chaînage semble donc contemporain de la construction de l'édifice bien qu'il n'ait certainement pas été pensé par l'architecte dès l'origine du chantier.

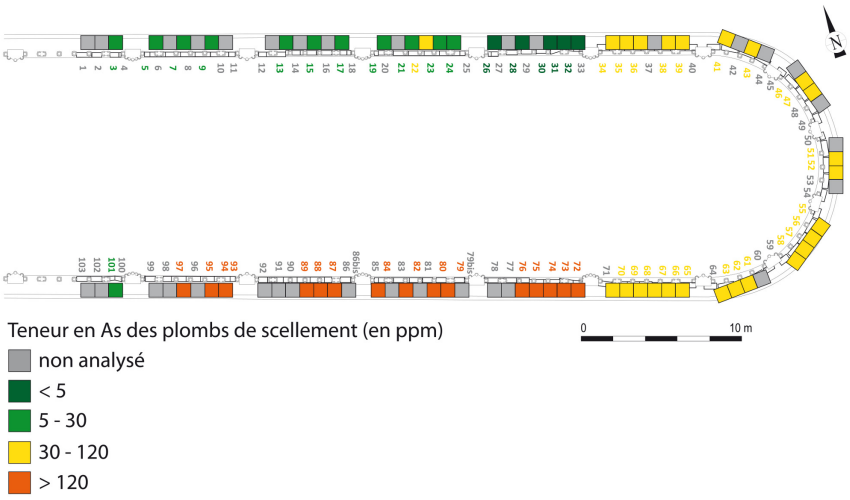


Figure 9.6 – Système d'Information Géographique montrant l'évolution de la teneur en arsenic (As) des plombs de scellement du chaînage de la cathédrale de Bourges.

9.3.2.2 Le comportement du bismuth durant le procédé de coupellation

Cette étude est actuellement en cours et les résultats sont encore prospectifs. Au moment de la rédaction de ce chapitre, la confrontation des données géochimiques et thermochimiques est en cours. Il sera présenté ici essentiellement la méthodologie mise en place.

Constat

Le bismuth (Bi) est l'un des éléments les plus difficiles à extraire du plomb en métallurgie contemporaine car cet élément est comme « incrusté » dans le réseau mé-

tallique [41,42]. Avec les techniques modernes, il est quasi impossible de descendre en dessous de 10 ppm de Bi. Pourtant, les teneurs en Bi dans les plombs archéologiques sont extrêmement variables : beaucoup en sont presque totalement dépourvus ($<$ 10 ppm) [1,12,43] quand d'autres dépassent aisément 100 à 1000 ppm [44-45] et sans y associer une quelconque distinction d'origine. Pour le monnayage d'argent, des concentrations élevées en bismuth sont parfois rencontrées dans des pièces d'origine orientales [46,47]. Qu'il s'agisse des plombs ou des argents anciens, cette variabilité des teneurs en bismuth n'a jamais été discutée et remise dans le contexte de la chaîne opératoire du plomb argentifère pour comprendre sa signification en terme de provenance et donc, à terme, de circulation.

Problématique

La problématique était double : *i)* déterminer le comportement du bismuth lors de l'opération de coupellation *ii)* mesurer l'influence des teneurs en bismuth initialement présentes dans le plomb d'œuvre sur les produits obtenus : les litharges et billes d'argent. L'objectif final étant d'estimer si le bismuth peut être un traceur de sources ou de procédés (ce qui ne sera pas abordé dans le cas de ce chapitre).

Méthodologie mise en place

Une triple approche a été mise en œuvre : expérimentale, analytique et thermochimique. Elle comprenait respectivement *i)* la coupellation à échelle réduite dans un four d'essai de 7 plombs d'œuvre préalablement dopés à des concentrations variables en bismuth (≈ 0 à ≈ 8 $\%_{\mathrm{mass}}$), avec vérification de la reproductibilité des résultats en procédant à quatre coupellations pour chaque teneur *ii)* la caractérisation chimique ponctuelle et globale de tous les produits (plombs d'œuvre, coupelles imprégnées de litharge et billes d'argent) pour déterminer leur composition en éléments majeurs et traces et suivre l'évolution des teneurs en bismuth ; les coupelles ont en particulier fait l'objet d'une coupe transversale et dosages par microsonde électronique et microscopie électronique à balayage et *iii)* la modélisation de l'opération de coupellation par des calculs relevant de la thermochimie pour identifier les réactions chimiques dans le four et déterminer la nature chimique des produits attendus.

Résultats

La figure 9.7 représente trois profils de teneurs obtenues au cours des sept expérimentations pour le plomb, l'argent et le bismuth. La base et le sommet de chaque graphique représentent respectivement le début et la fin de l'opération de coupellation. Pour les trois graphiques, les litharges sont plus riches en argent et en bismuth à la fin qu'au début de l'opération, ce qui démontre que l'argent est partiellement soluble dans l'oxyde de bismuth liquide Bi_2O_3 comme le démontrent les modèles thermochimiques. Au cours de l'enrichissement, le bain métallique en fusion perd peu à peu le plomb oxydé sous forme de litharge qui s'imprègne en profondeur dans la coupelle. En surface, au centre du creuset, un bouton d'argent est obtenu. Ces sept types d'expérimentations indiquent, que dans les conditions d'essai, la majeure partie du bismuth est susceptible de rester dans les dernières litharges [48].

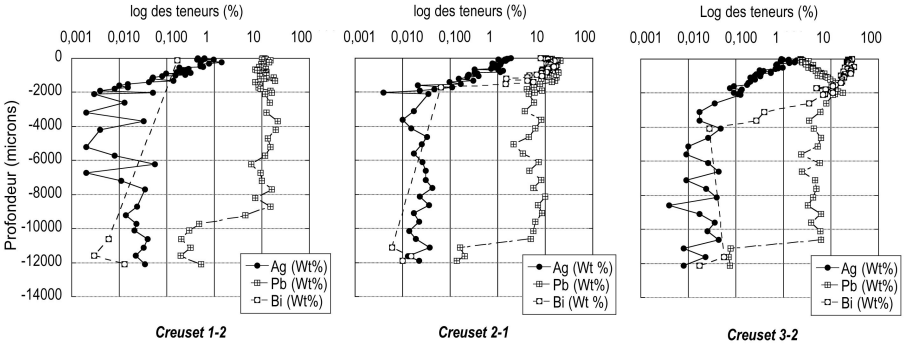


FIGURE 9.7 – Diagrammes rapportant le log des teneurs vs profondeur des creusets pour les trois types d'expérimentations (Creuset 1-2 sans ajout de Bi ; Creuset 2-1 avec 0,3 % de Bi et Creuset 2-3 avec 2,1 % de Bi) (modifié d'après [49]).

En focalisant les observations sur les derniers 2000 microns du creuset, dans la partie supérieure, il est possible d'avoir accès (en terme de rapports élémentaires) à des proportions relatives en bismuth, plomb et argent dans le bouton de chaque type d'expérimentation (figure 9.7).

La confrontation des résultats apportés par les trois types d'approches i.e. la thermochimie, l'expérimentation et l'analyse chimique élémentaire, permet de proposer un premier bilan interprétatif. Ainsi, dans le cas de rendement proche de 100 % (ce qui est le cas des 2 premières expérimentations), la coupellation semble ne pas avoir été menée à terme et le bouton d'argent contiendra encore du bismuth et du plomb. L'argent sera donc produit avec un bon rendement mais il ne sera pas très pur accentuant de facto les pertes en métal précieux.

Par simple bilan de masse sur les essais expérimentaux présentant des rendements inférieurs à 85-90 %, peu de plomb et peu de bismuth sont susceptibles de se retrouver dans le bouton d'argent produit. Ainsi, l'opération de coupellation aura été poussée plus loin avec un rendement plus faible. Néanmoins, l'argent obtenu est beaucoup plus pur que dans les cas où le rendement est bien meilleur. De nombreuses implications archéologiques et historiques découlent de ces résultats préliminaires au regard des teneurs en bismuth retrouvées dans des monnaies d'argent [49] ou d'autres matériaux (plomb ou argent).

9.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de dresser un bilan rapide des études de provenance et de circulation du plomb. Les rares études disponibles sur le sujet sont celles qui ont été menées sur des lingots de plomb aux périodes antiques. Ces dernières restent néanmoins cantonnées à grande échelle et sur une période de temps définie qui est celle de l'Antiquité. Les études de provenance menées à petite échelle sur le Mont-Lozère sont originales de par son approche sur des scories de réduction de plomb argentifère.

Les expérimentations archéologiques menées à l'échelle d'un four de réduction, couplées à une haute résolution analytique, ont permis de mettre en évidence l'impact des ajouts sur la composition isotopique du métal produit. Ce biais est à estimer avant toute comparaison minerais - objets. Ces travaux démontrent l'importance de la compréhension de la chaîne opératoire dans son contexte régional avant d'argumenter sur une provenance potentielle.

La détection des paléo-pollutions dans les tourbières, à échelle locale est également un moyen de retrouver l'origine géographique d'activités minières et métallurgiques aux périodes anciennes. Cette approche est un moyen indirect pour argumenter ou non sur une provenance supposée de métaux anciens.

L'étude des plombs en contexte architectural ne permet pas d'argumenter sur la provenance du métal mais plutôt sur une chronologie relative afin de comprendre la construction d'édifices monumentaux. Les recherches menées sur le comportement du bismuth durant l'opération de coupellation (séparation de l'argent du plomb) qui bien que prospectives, démontrent le potentiel du bismuth en terme de traceur de procédés métallurgiques.

Au regard des quelques travaux exposés ici, les orientations de recherches en terme de provenances et de circulations privilégient des études à échelle régionale. En effet, les facteurs limitatifs tels que *i)* les ajouts liés à la chaîne opératoire du plomb argentifère, *ii)* la similitude des signatures isotopiques du plomb de nombreuses régions minières géographiquement éloignées (ou non) et *iii)* le manque de pertinence géologique et archéologique des minerais (utilisés comme sources d'approvisionnement), induisent une orientation des recherches vers une identification et une caractérisation systématique des centres de productions minières et métallurgiques en contexte archéologique. Cette orientation de recherche favorise une démarche nécessairement interdisciplinaire.

Remerciements

Nous remercions vivement André Cochet, Claude Domergue et Florian Téreygeol pour leurs critiques et commentaires durant la rédaction de ce chapitre. Merci à Alain Ploquin pour son soutien et ses critiques constructives. Les analyses isotopiques présentées ici on été réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (laboratoire CNRS). Les recherches menées sur le Mont-Lozère ont été en partie financées par l'ADEME et la région Languedoc-Roussillon par le biais de la bourse doctorale de Sandrine Baron. Cette thèse avait été réalisée au CRPG, sous la direction de Alain Ploquin et Jean Carignan. Les analyses sur les creusets ont été menées au laboratoire Géosciences et Environnement Toulouse (laboratoire CNRS), au service de microanalyse. Merci à Philippe et Thierry pour leurs compétences techniques.

Merci à Patrick Ponsot, Architecte en Chef des Monuments Historiques, pour nous avoir autorisés à réaliser des prélèvements sur la cathédrale de Bourges. Merci à Bernard Gratuze pour l'accès au LA-ICP-MS, du Centre Ernest Babelon (laboratoire CNRS), dans le cadre des analyses de plomb dans la cathédrale de Bourges.

Sandrine Baron dédie ce chapitre d'ouvrage à Jean Carignan.

9.5 Bibliographie

[1] A. Cochet, Le plomb en Gaule romaine, Technique et formation des produits, éditions M. Mergoil, Collection Instrumentum, Montagnac, 13, 223 pages, 2000.

[2] C. Domergue, Les mines de la péninsule Ibérique dans l'antiquité romaine, ed. Collection Ecole Française de Rome, 625 pages, 1990.

[3] P. Benoit, La mine de Pampailly (XVe-XVIIIe siècles), Brussieu, Rhône, ed. Alpara, Documents d'Archéologie en Rhône-Alpes, Lyon, 137 pages, 1997.

[4] F. Albarède, La géochimie, Collection Géosciences, Editions Gordon Breach, Paris, 188 pages, 2001.

[5] S. Baron, C. G. Tămaş, B. Cauuet, M. Munoz, Lead isotope analyses of gold-silver ores from Rosia Montana (Romania) : a first step of a metal provenance study of Roman mining activity in Alburnus Maior (Roman Dacia). Journal of Archaeological Science. 38, 1090-1100, 2011.

[6] S. Baron, C. G. Tamas, C. Le Carlier, How mineralogy and geochemistry can improve the significance of Pb isotopes in metal provenance studies. Archaeometry. sous presse, DOI : 10.1111/arcm.12037.

[7] G. Sarah, M. Bompaire, M. McCormick, A. Rovelli, C. Guerrot, Analyses élémentaires de monnaies de Charlemagne et Louis le Pieux du Cabinet des Médailles : l'Italie carolingienne et Venise. Revue de Numismatique. 164, 355-406, 2008.

[8] E.R. Calay, Early history and litterature of archaeological chemistry. Journal of Chemical Education. 28, 64-66, 1951.

[9] E.R. Calay, The early history of chemistry in the service of archaeology. Journal of Chemical Education. 44(3), 120-123, 1967.

[10] R. Pittioni, Urzeitlicher Bergbau auf Kupfererz und Spureanalyse. Archaeologia Austriaca. Beihelft 1, 1957.

[11] F.C. Thompson, The early metallurgy of copper and bronze. Man. 58, 1-6, 1958.

[12] S. Baron, A. Cochet, Étude d'un lot de lingots de plomb antiques des Saintes-Maries-de-la-Mer. Ségrégations et analyses chimiques élémentaires. Revue d'Archéométrie. 27, 147–163, 2003.

[13] R.F. Tylecote, H.A. Ghaznavi, P.J. Boydell, Partitioning of trace elements between the ores, fluxes, slags and métal during smelting of copper. Journal of Archaeological Science. 4, 305-333, 1977.

[14] R.H. Brill, J.M. Wrampler, « Isotope ratios in archaeological objects of lead » dans Application of science in examination of works of art, eds. W.J. Young, Museum of Fine Arts, Boston. p. 155-166, 1965.

[15] P.R. Trincherini, P. Barbero, P. Quarati, C. Domergue, L. Long, Where do the lead ingots of the Saintes-Maries-de-la-Mer Wreck come from ? Archaeology compared with Physics. Archaeometry. 43(3), 393-406, 2001.

[16] P.R. Trincherini, C. Domergue, I. Manteca, A. Nesta, P. Quarati, The identification of lead ingots from the Roman mines of Cartagena : the rôle of lead isotope analysis, Journal of Roman Archaeology. 22, 123-145, 2009.

[17] M. Bode, A. Hauptmann, K. Mezger, Tracing Roman lead sources using lead isotope analyses in conjonction with archeological and epigraphic evidence – a case study from Augustan/Tiberian Germania. Archaeological and anthropological sciences. 1, 177-194, 2009.

[18] A. Ploquin, P. Allée, M.C. Bailly-Maître, S. Baron, J.L. de Beaulieu, J. Carignan, S. Laurent, M. Lavoie, C. Mahé-Le Carlier, J. Peytavin, M. Pulido, « Medieval smelting on the Mont-Lozère, Southern France » dans proceedings International conference : archaeometallurgy in Europe 2003, Associazione italiana di metallurgia, Milan, 635–644, 2003.

[19] P. Allée, M. Bal, Pratiques et mobilités territoriales sur le mont Lozère depuis le Néolithique Gestion des ressources et services rendus aux sociétés du passé dans une moyenne montagne méditerranéenne, rapport pour les Services Régionaux de l'Archéologie du Projet Collectif de Recherche « Lozère », 133 pages, 2010.

[20] V. Biringuccio, De La Pirotechnica (C.S. Smith, M.T. Gnudi, Trans.), ed. M.I.T. Press, Cambridge (Translated from the Italian original edition), 1959.

[21] P. Budd, A.M. Pollard, B. Scaiffe, R.G. Thomas, The possible fractionation of lead isotopes in ancient metallurgical processes. Archaeometry. 37, 1, 143 – 150, 1995.

[22] S. Baron. « Traçabilité et évolution d'une pollution métallurgique médiévale de plomb argentifère sur le Mont-Lozère », thèse de l'université de Montpellier, 232 pages, 2005.

[23] S. Baron, C. Le Carlier, J. Carignan, A. Ploquin, Archaeological reconstruction of medieval lead production : implications for ancient metal provenance studies and paleopollution tracing by Pb isotopes. Applied Geochemistry. 24, 2093-2101, 2009.

[24] M.C. Bailly-Maître, L'argent : du minerai au pouvoir dans la France médiévale, Picard, Paris, 211 pages, 2002.

[25] M.C. Bailly-Maître, Le plomb et l'argent dans le Gévaudan médiéval. ArchéoSciences. Revue d'archéométrie. 34, 137-148, 2010.

[26] S. Laurent, Mines et métallurgie du plomb argentifère sur le Mont-Lozère (XI–XV^{e} siècle), mémoire de Master de l'université de Lyon.

[27] S. Baron, S. Laurent, J. Carignan, A. Ploquin, Medieval lead making on Mont-Lozère Massif (Cévennes, France) : tracing ore sources using Pb isotopes. Applied Geochemistry. 21, 241-252, 2006.

[28] J.C. Beugnot, Les Olim ou registres des arrêts rendus par le Cour du roi sous les règnes de Saint-Louis, de Philippe le Bel, de Louis de Hutin et de Philippe le Long (1254-1318), Paris, Imprimerie royale, « Collection de documents inédits sur l'histoire de France. Série in-4o », t° 1, p. 232, 1839.

[29] F. Monna, C. Petit, J.P. Guillaumet, I. Jouffroy-Bapicot, C. Blanchot, J. Dominik, R. Losno, H. Richard, J. Lévêque, C. Chateau, History and environmental impact of mining activity in Celtic Aeduan territory recorded in a peat bog (Morvan, France). Environnemental Science and Technology. 38, 665–673, 2004a.

[30] F. Monna, D. Galop, L. Carozza, M. Tual, A. Beyrie, F. Marambert, C. Chateau, J. Dominik, F.E. Grousset, Environmental impact of early basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic deposit. Science of the Total Environment. 327, 197-214,, 2004b.

[31] S. Baron, M. Lavoie, A. Ploquin, J. Carignan, M. Pulido, J.-L. de Beaulieu, Record of metal workshops in peat deposits : history and environmental impact on the Mont-Lozère Massif (France). Environmental Science and Technololgy. 39, 5131–5140, 2005.

[32] F. Arnaud, J. Serralongue, T. Winiarski, M. Desmet, M. Paterne, Pollution au plomb dans la Savoie antique (II-III^{e} s. ap. J.-C.) en relation avec une installation métallurgique de la cité de Vienne. Comptes Rendus Geoscience. 338, 244-252, 2006.

[33] I. Jouffroy-Bapicot, M. Pulido, S. Baron, D. Galop, F. Monna, M. Lavoie, A. Ploquin, C. Petit, J.-L. de Beaulieu, H. Richard, Environmental impact of early palaeometallurgy : pollen and geochemical analysis. Vegetation History and Archaeobotany. 16, 251-258, 2007.

[34] P. Allée, M. Bal, Pratiques et mobilités territoriales sur le mont Lozère depuis le Néolithique Gestion des ressources et services rendus aux sociétés du passé dans une moyenne montagne méditerranéenne, rapport pour les Services Régionaux de l'Archéologie du Projet Collectif de Recherche « Lozère », 147 pages, 2011.

[35] A. Timbert, L'homme et la matière. L'emploi du fer et du plomb dans l'architecture gothique, Actes du colloque de Noyon, édition Picard, Paris, 232 pages, 2009.

[36] M. Férauge, P. Mignerey, La cathédrale de Bourges et l'utilisation du fer dans l'architecture. Bulletin Monumental. 154, 129-148, 1996.

[37] M. L'Héritier, A. Tallon, La cathédrale de Bourges enchaînée : le défi de la structure gothique au XIII^{e} siècle. Soumis à Bulletin Monumental.

[38] B. Gratuze, M. Blet-Lemarquand, J.-N. Barrandon, Mass spectrometry with laser sampling : a new tool to characterize archaeological materials. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 247(3), 645-656, 2001.

[39] G. Sarah, B. Gratuze, J.-N. Barrandon, Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the investigation of ancient silver coins. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 22, 1163–1167, 2007.

[40] E. Merdy, Le SIG, un outil pour l'archéologie du bâti, Communication Poster, Colloque GMPCA, 11-15 avril 2011, Liège, Belgique.

[41] W. Kroll, Séparation dans les solutions métalliques. Metall und Erz. 19, 317-324, 1922.

[42] S. Ramachandra Rao, Resource recovery and recycling from metallurgical Wwstes, Waste Management Series, Volume 7, Elsevier Edition, 200 pages, 2006.

[43] C. Atzeni, A. Cincotti, L. Massida, U. Sanna, « Experimental lead old metallurgy » dans proceedings International conference : archaeometallurgy in Europe 2003, Associazione italiana di metallurgia, Milan. p. 107-115, 2003.

[44] T. Rehren, M. Prange, Lead metal and patina : a comparison. Der Anschnitt. 8, 183-196, 1998.

[45] I. Kuleff, I. Iliev, E. Pernicka, D. Gergova, Chemical and lead isotope compositions of lead artefacts from ancient Thracia (Bulgaria). Journal of Cultural Heritage. 7, 244–256, 2006.

[46] H. Mac Kerrell, R.B.K. Stevenson, « Some analyses of Anglo-Saxon and associated Oriental Silver Coinage » dans Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage, eds. E.T. Hall, D.M. Metcalf, London, 8, p. 195-209, 1972.

[47] M.R. Cowell, N.M. Lowick, « Silver from the panjhir mines » dans Metallurgy in Numismatics, eds. W.A. Oddy, London, 2, p. 65-74, 1988.

[48] J. Percy, The metallurgy of lead, including desilverisation and cupellation, London, 201-202, 1870.

[49] M. L'Héritier, S. Baron, L. Cassayre, F. Téreygeol, Bismuth behaviour during ancient processes of silver-lead production. Soumis au Journal of Archaeological Science.