



**HAL**  
open science

**Apport de la géochimie et de la pétrologie à la  
connaissance de la métallurgie primaire du plomb  
argentifère au Moyen Age : les exemples du Mont Lozère  
(Cévennes) et de Pfaffenloch (Vosges)**

Cécile Le Carlier de Veslud, Alain Ploquin, Pierre Fluck

► **To cite this version:**

Cécile Le Carlier de Veslud, Alain Ploquin, Pierre Fluck. Apport de la géochimie et de la pétrologie à la connaissance de la métallurgie primaire du plomb argentifère au Moyen Age : les exemples du Mont Lozère (Cévennes) et de Pfaffenloch (Vosges). *Archeosciences, revue d'Archéométrie*, 2010, 34, pp.159-176. 10.4000/archeosciences.2728 . hal-02356510

**HAL Id: hal-02356510**

**<https://univ-rennes.hal.science/hal-02356510>**

Submitted on 26 Apr 2020

**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.

---

C. Mahé-Le Carlier, A. Ploquin et P. Fluck

## **Apport de la géochimie et de la pétrologie à la connaissance de la métallurgie primaire du plomb argentifère au Moyen Âge**

Les exemples du Mont Lozère (Cévennes) et de Pfaffenloch (Vosges)

---

### **Avertissement**

Le contenu de ce site relève de la législation française sur la propriété intellectuelle et est la propriété exclusive de l'éditeur.

Les œuvres figurant sur ce site peuvent être consultées et reproduites sur un support papier ou numérique sous réserve qu'elles soient strictement réservées à un usage soit personnel, soit scientifique ou pédagogique excluant toute exploitation commerciale. La reproduction devra obligatoirement mentionner l'éditeur, le nom de la revue, l'auteur et la référence du document.

Toute autre reproduction est interdite sauf accord préalable de l'éditeur, en dehors des cas prévus par la législation en vigueur en France.

**revues.org**

Revues.org est un portail de revues en sciences humaines et sociales développé par le Cléo, Centre pour l'édition électronique ouverte (CNRS, EHESS, UP, UAPV).

---

### Référence électronique

C. Mahé-Le Carlier, A. Ploquin et P. Fluck, « Apport de la géochimie et de la pétrologie à la connaissance de la métallurgie primaire du plomb argentifère au Moyen Âge », *ArchéoSciences* [En ligne], 34 | 2011, mis en ligne le 11 avril 2013. URL : <http://archeosciences.revues.org/2728>

DOI : en cours d'attribution

Éditeur : Presses universitaires de Rennes

<http://archeosciences.revues.org>

<http://www.revues.org>

Document accessible en ligne sur : <http://archeosciences.revues.org/2728>

Ce document est le fac-similé de l'édition papier.

Cet article a été téléchargé sur le portail Cairn (<http://www.cairn.info>).



Distribution électronique Cairn pour Presses universitaires de Rennes et pour Revues.org (Centre pour l'édition électronique ouverte)

Tous droits réservés

# Apport de la géochimie et de la pétrologie à la connaissance de la métallurgie primaire du plomb argentifère au Moyen Âge : les exemples du Mont Lozère (Cévennes) et de Pfaffenloch (Vosges)

*The geochemical and petrological contributions to the lead-silver primary metallurgy during the Middle Age: Exemples of Mont Lozère (Cévennes) and Pfaffenloch (Vosges)*

C. MAHÉ-LE CARLIER \*, A. PLOQUIN \*\* et P. FLUCK \*\*\*

**Résumé :** Les vestiges laissés par les ateliers métallurgiques de production de plomb argentifère sont souvent assez mal conservés. Aussi, la reconstitution des procédés passe par l'étude pétrochimique des scories, déchets produits au cours des opérations métallurgiques.

Après avoir passé en revue les différents procédés de transformation de la galène en plomb et les réactions chimiques associées, nous présentons les résultats d'études pétrochimiques de deux sites (les ateliers du Mont Lozère dans les Cévennes et le site de Pfaffenloch dans les Vosges), pour lesquels des hypothèses concernant le procédé peuvent être proposées. Sur le Mont Lozère deux procédés semblent s'être succédés : d'abord le procédé par « grillage et réduction » par lequel le minerai théoriquement grillé est introduit dans un fourneau fonctionnant au charbon de bois ; puis le procédé « par précipitation » par lequel le minerai non grillé est introduit directement dans le fourneau en mélange avec des ajouts. À Pfaffenloch, seul le deuxième procédé semble avoir été mis en œuvre puisque une forte proportion de la gangue est détectée dans les scories. L'ajout en fer est représenté par la gangue elle-même formée par un carbonate de fer. Ce dernier procédé semble être daté aux alentours du XIV<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècle.

**Abstract :** Remnants of lead-silver production workshops are often poorly preserved. Therefore, a reconstitution of the used processes requires a petrochemical study of slags, which are wastes produced by metallurgical operations. After having reviewed the different processes used to transform galena into lead, we present results of petrochemical studies from two sites : the Mont-Lozère workshops (Cevennes, French Massif Central) and the Pfaffenloch site (Vosges Mountains), for which hypothesis about the used process may be proposed. For the Mont Lozère, two processes seem to have succeeded : firstly a "roasting and reduction" process during which an ore previously roasted is introduced in a wood-coal furnace ; followed by a "precipitation" process during which the ore is introduced directly in the furnace, but with additions. For the Pfaffenloch site, only the second process seems to have been used, because a significant proportion of the gangue has been observed in the slags, implying that the ore could not have been roasted. Adds of iron comes from the gangue, consisting of an iron carbonate. This last process has been dated of 14-15<sup>th</sup> centuries.

**Mots clé :** Scorie de réduction, Mont Lozère, Vosges, métallurgie du plomb argentifère, médiéval.

**Key words:** Reduction slag, Mont Lozère, Vosges, lead-silver metallurgy, Middle Age.

---

\* UMR 6566 CReAAH, Rennes.

\*\* CRPG, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy.

\*\*\* CRESAT, Université de Mulhouse.

## INTRODUCTION

En métallurgies des non ferreux, la transformation de minerais sulfurés en objets nécessite le passage par différentes étapes d'une succession d'opérations ou « chaîne opératoire » (fig. 1). Il y a d'abord l'extraction du minerai. Il est assez rare que celui-ci soit suffisamment « propre » dès la sortie de la mine. Aussi, plusieurs traitements sont possibles (broyage, lavage) de manière à concentrer la substance utile et/ou à l'adapter aux étapes suivantes. Il peut exister une phase de grillage qui permet de transformer les sulfures en oxydes (avec ou sans sulfates) tout en le rendant également moins massif et plus perméable aux gaz réducteurs. Vient ensuite la phase dite de réduction pendant laquelle le métal est produit, puis les phases de transformation du métal. Pour le plomb argentifère, ou plomb d'oeuvre, la coupellation permet de séparer le plomb de l'argent. Pour les époques

préindustrielles, les détails techniques de chaque étape sont assez mal, voire très mal connus.

Les sources bibliographiques et iconographiques ne sont réellement significatives qu'à partir du XVI<sup>e</sup> siècle (Agricola, Biringuccio...). Auparavant, ne nous sont parvenus essentiellement que des documents relatifs à la propriété des mines et des droits de monnayage. Très peu de documents écrits concernent les techniques de traitement et de transformation des minerais.

La recherche archéologique sur les métallurgies des non ferreux a beaucoup avancé ces dernières décennies mais essentiellement dans le domaine minier. De nombreux et grands districts miniers de différentes époques ont été référencés et certains ont faits l'objet de fouilles : Brandes en Oisans (Bailly-Maitre, 1994), Pampailly (Benoît, 1989), Melle (Tereygeol, 2000), Vosges (Fluck, 1990), Espagne avec notamment les mines du Rio Tinto (Domergue, 1990, 2008), Laurium (Conophagos, 1980) etc. Les sites de fonderie découverts et étudiés sont nettement moins nombreux : Mont Lozère, Melle, Pampailly, Vosges (Fluck, 1991, 1994), Laurium, Grande Bretagne (Tylecote, 1986) et surtout Espagne, etc. Leur localisation est difficile, car les scories, matériel typique de la présence de fonderies, sont (au moins à partir du XVI<sup>e</sup> siècle), souvent recyclées ou réemployés. Ces scories, souvent encore très riches en métaux divers, ont pu être exploitées comme « minerai » durant la période industrielle. Limitons nous à la production médiévale de plomb d'oeuvre (i.e. argentifère) utilisant un minerai à galène largement dominante.

De plus, l'étude archéométrique des scories archéologiques trouvées sur les sites de fonderies de non ferreux est encore balbutiante et ne permet pas de reconstituer intégralement le procédé de transformation mis en oeuvre. Par exemple, nous ne savons actuellement pas reconnaître des déchets de grillage de minerai. Nous ne savons pas exactement non plus faire la relation entre le procédé métallurgique de réduction et la nature des scories produites. Nous ne connaissons pas non plus les conditions de fonctionnement des fours de réduction (cycles de températures, types d'ajouts, minerai grillé ou non, sélection du minerai, etc.). Seul le combustible, charbon de bois ou bois, est plus directement déterminable. Enfin, les vestiges des structures métallurgiques (fours et foyers) sont trop tenus et la restitution des structures initiales est rendue difficile.

De là, une grande difficulté également à restituer les procédés métallurgiques qui ont pu être développés sur ces sites dédiés au plomb argentifère. L'étude des scories et les reconstitutions expérimentales sont des auxiliaires précieux de l'archéologie des ateliers métallurgiques, ici du plomb d'oeuvre.

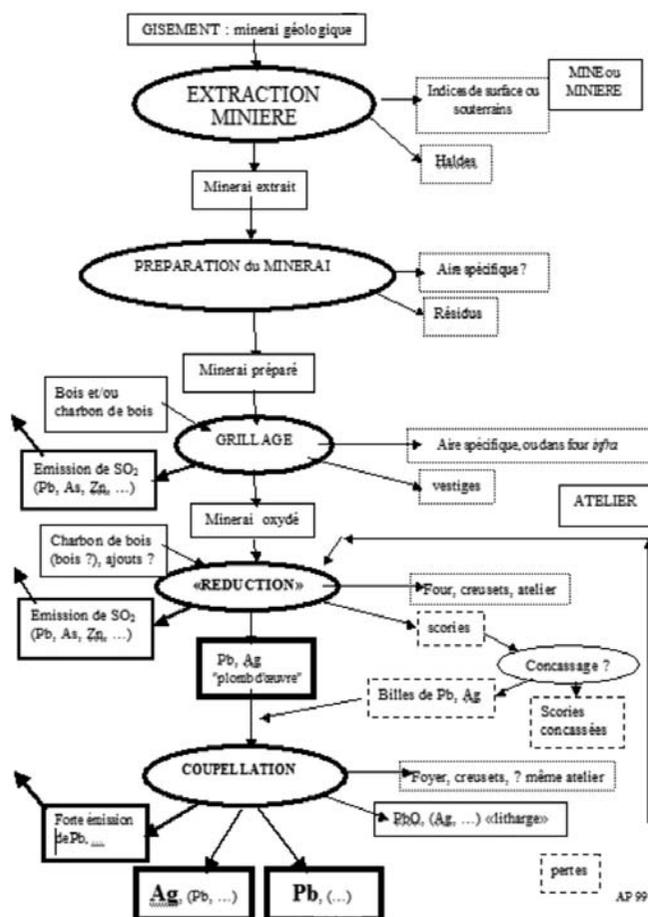
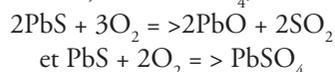


Figure 1 : Chaîne opératoire générale du Plomb Argentifère.  
Figure 1: The network of the lead-silver metallurgy.

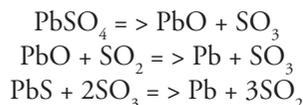
### 1. LES TROIS PROCÉDÉS MODERNES DE LA TRANSFORMATION DE LA GALÈNE EN PLOMB MÉTALLIQUE ET LES RÉACTIONS CHIMIQUES THÉORIQUES QUI LEURS SONT ASSOCIÉES

Classiquement, trois procédés de transformations de la galène étaient utilisés au début du xx<sup>e</sup> siècle. Ils sont décrits dans les traités de métallurgie de cette époque (par exemple, Schnabel, 1907 ou Fourment et Guillet, 1926) (fig. 2). Nous faisons appel aux traités 1900 car ils sont descriptifs et ne font pas appels aux méthodes électriques ou chimiques postérieures.

« Méthode par grillage et réaction » (voie 1). La transformation de la galène se fait uniquement en milieu oxydant. On grille la galène juste assez pour qu'il se forme un mélange de PbS, PbO et PbSO<sub>4</sub>. C'est à dire que la galène PbS est laissée au contact de l'air pendant un temps suffisant sans que celle-ci fonde, elle se transforme en PbO (oxydation à partir de 360-380 °C) ou en PbSO<sub>4</sub>, selon les réactions :

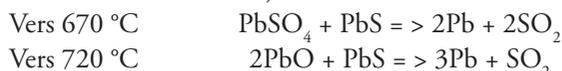


Mais à partir de 300-400 °C, d'autres réactions ont lieu, telles que :



On voit donc que l'on peut obtenir du plomb métal à faible température, déjà dès l'étape du grillage.

Dans un deuxième temps, on élève la température assez haut pour que PbO et PbSO<sub>4</sub> se décomposent avec PbS en donnant du Pb. Cette méthode exige une galène assez bien séparée de sa gangue (supérieure à 70 % Pb, Schnabel 1907) car les corps étrangers nuisent à la réaction, surtout la silice et les silicates (formation de silicates de plomb, donc inapplicable aux minerais siliceux). Schnabel (1907) ajoute que si le courant d'air est assez puissant pour évacuer le SO<sub>2</sub>, la réaction peut se prolonger jusqu'à la disparition totale de PbS selon les équations (températures données par Fourment et Guillet 1926) :



Toutes ces réactions peuvent alors avoir lieu dans une même structure, il suffit d'élever dans un deuxième temps la température de fonctionnement de la structure. Cette méthode peut être conduite aussi bien au bas foyer que dans un four à réverbère, et elle s'accommode de tous types de combustible (on peut donc utiliser des combustibles grossiers et bons marchés). Les avantages de cette méthode sont le plomb très pur obtenu et les faibles pertes par volatilisation. Les inconvénients sont : une grande consommation de combustible, une main d'œuvre nombreuse et la production d'une scorie très riche en plomb qui peut être retraitée. Des silicates peuvent se former (Schnabel, 1907), ce qui marque une certaine transition avec la méthode par précipitation, *infra*.

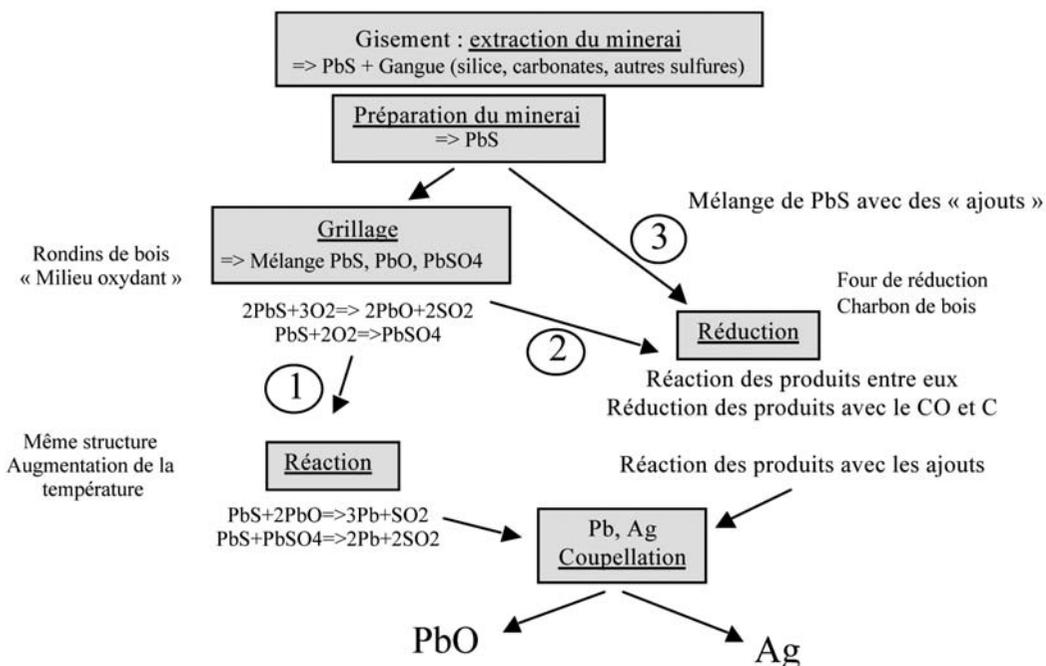
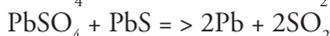
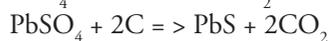
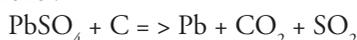


Figure 2 : Schéma des trois procédés de traitement de la galène pour l'obtention du plomb.  
Figure 2: Plan of the three processes of galena treatment to obtain lead metal.

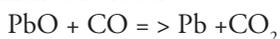
Ajoutons que si l'argent est, au moins partiellement, porté par des inclusions de type cuivres gris, ces porteurs ne seront pas détruits à ces températures.

« *Méthode par grillage et réduction* » (voie 2). La transformation de la galène se fait en deux temps : d'abord il s'agit de griller la galène dans un foyer en milieu oxydant (comme dans la méthode précédente). Puis, le produit du grillage est placé dans un second four en atmosphère réductrice (le combustible est représenté par le charbon et plus tard par le coke) pour réduire les oxydes formés dans la première opération. Le milieu est alors saturé en CO et la température plus élevée. PbO est réduit par le charbon à partir de 600 °C selon la réaction :  $2\text{PbO} + \text{C} = > \text{Pb} + \text{CO}_2$

Le charbon agit également sur le sulfate de plomb mais cette réaction ne conduit pas forcément à la fabrication de plomb métal mais à la reformation de la galène (réaction qui a lieu entre 600 et 700 °C, Fourment et Guillet 1926). Néanmoins, grâce à la réaction du sulfate sur le sulfure, il est possible d'obtenir tout de même plus de plomb métal, selon les réactions :



PbO est réduit par le CO à partir de 180 °C. Le sulfate de plomb peut également être réduit.

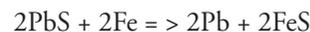


Cette méthode a l'avantage de pouvoir s'appliquer aux minerais pauvres, notamment ceux qui contiennent de la silice, de la pyrite, de la blende. Les inconvénients sont l'obtention d'un plomb toujours impur et une perte en plomb par les sous produits (matte, speiss, scorie). Les mattes sont des produits riches en sulfures « favorisés » par la présence de fer, cuivre et/ou zinc dans le minerai sulfuré; le nom de speiss est réservé aux mattes *s.l.* riches en Sb et/ou As. Ces mattes et speiss peuvent retenir l'argent et sont difficiles et coûteux (énergie et main d'oeuvre) à retravailler. Plusieurs grillages nécessaires; ils sont quasiment incontournables lors de l'utilisation des minerais sulfurés dits « polymétalliques ».

« *Méthode par précipitation* », le rôle des ajouts (voie 3). Elle consiste à désulfurer la galène en même temps que l'on réduit le plomb, par la présence d'autres éléments, métalliques ou silicatés. Elle est peu utilisée sauf si l'on dispose de déchets de fer à bon compte ou si les autres méthodes fonctionnent mal. Il est nécessaire d'avoir un minerai assez pur (peu de As et Sb) bien que la silice ne soit pas gênante.

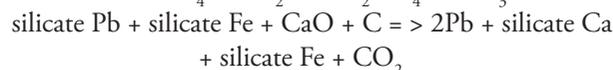
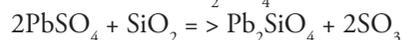
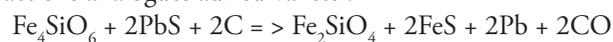
Donc, en milieu réducteur et à haute température, il est également possible de faire agir d'autres métaux sur la galène

afin de la décomposer, selon des réactions identiques à la suivante :



Il faut que ces métaux aient une affinité pour le soufre plus grande que le plomb (Mn, Cu, Ni, Fe, Sn et Zn). Zn et Sn agissent peu sur PbS, et avec le cuivre, PbS n'est pas décomposé entièrement (Schnabel, 1907). Le fer sépare bien le plomb métal de la galène, mais le soufre du sulfure de plomb a tendance à passer dans le sulfure de fer. Il peut y avoir une forte perte en plomb dans la matte ainsi formée.

Toujours en milieu réducteur et à haute température, il est possible de transformer la galène et le sulfate de plomb en plomb métal avec un meilleur rendement grâce à l'emploi d'ajouts tels que les silicates basiques (de Fe, Ca, K ou Na) ou de la chaux. On obtiendra le plomb métal selon des réactions analogues aux suivantes :



Les températures nécessaires à l'avancement à la dernière réaction varient à peu près entre 1000 et 1150 °C (Fourment et Guillet 1926). De plus, les ajouts dans la charge peuvent être importants au niveau du lit de fusion (la scorie) et de son rôle.

Le calcium a un pouvoir désulfurant : plus il y a de CaO, moins il y a de matte. Cet élément diminue la densité de la scorie (ce qui permet à la scorie de mieux surnager au dessus du métal et de la matte). L'ajout de silice permet la transformation des sulfates de plomb en silicate de plomb mais il conduit également à produire une scorie plus visqueuse qu'avec la chaux pour une température analogue (la séparation avec le plomb métal se fait alors plus difficilement). Fourment et Guillet (1926) notent qu'il est rarement nécessaire d'adjoindre un ajout siliceux car le minerai est déjà suffisamment naturellement riche en silice dans beaucoup de cas (gangue à quartz). L'ajout de fer peut être très important pour un meilleur rendement. L'ajout se fera soit sous forme de métal ou sous forme de croûtes de fer (peut être des battitures de forge), soit sous forme de silicate (peut être des scories issues de la sidérurgie). Ce peut être également des carbonates ou de minerais de fer essentiellement sous forme de limonite. Schnabel (1907) indique que les oxydes de fer ne séparent pas le plomb de la galène. Fourment et Guillet (1926) indiquent que les scories riches en fer sont très fluides, mais elles présentent une forte densité ce qui peut nuire à une bonne décantation du plomb métal. Le baryum n'est pas un ajout en soi, mais c'est un composant d'un minéral formant la gangue qui possède une très forte densité. Aussi faut il le mentionner car cet élément sera dif-

facilement séparable de la galène au cours des traitements minéralurgiques (qui se fait essentiellement par lavage et séparation par densité).  $\text{BaSO}_4$  ne se décompose en  $\text{BaO}$  et  $\text{SO}_3$  que vers  $800^\circ\text{C}$  (Fourment et Guillet, 1926). Ceci implique que dans les opérations de grillage de la galène, en milieu oxydant et à faible température, ce minéral peut rester intact. Dans les opérations réalisées en milieu réducteur et à haute température (surtout en présence d'ajouts), ce sulfate peut fondre et intégrer la scorie.  $\text{BaO}$  abaisse la température de fusion des scories. Mais il y a plus d'inconvénients à la présence de cet élément que d'avantages, car le sulfate conduit à un apport de soufre (ce qui provoque une formation de matte plus importante) et surtout la scorie formée est beaucoup plus dense et la séparation avec le plomb métal se fait plus difficilement.

Cette méthode peut être conduite aussi bien dans des fours soufflés que dans des fours à réverbères. Les avantages sont que l'on évite le stade du grillage et que les pertes sont faibles par volatilisation. Par contre, c'est une méthode très consommatrice de combustible. Le rendement en plomb métallique est faible à cause de la grande quantité de matte formée qui devra être retraitée.

Ajoutons que l'emplombage, procédé qui consiste à ajouter du plomb métallique en cours d'opération, favorise le transfert de l'argent depuis un minéral associé vers le plomb (sulfures de cuivre, cuivres gris...). Notons qu'emplombage et ajouts de matériaux riches en fer sont cités par Birringuccio. Dans le cas de « minerais pierreux », Birringuccio préconise d'éviter le grillage, ce qui évoque une certaine proximité avec cette troisième voie.

Les trois procédés sont utilisés simultanément au  $\text{xx}^\circ$  siècle en fonction de la nature du minerai. Dans les trois cas, on obtient des déchets qui semblent être différents. Malheureusement, ces traités ne s'intéressent qu'aux procédés techniques (type de four essentiellement) et non aux produits obtenus. Les déchets ne sont mentionnés qu'au niveau des inconvénients car il y a souvent perte de plomb dans ceux-ci. Il n'y a aucune description, même minime, des scories. Cette description, si elle avait existé, aurait pu nous guider dans la détermination du procédé utilisé sur les sites de fonderie anciens, sur lesquelles ils ne restent plus que les déchets, que nous devons analyser.

En effet, les principaux vestiges que l'on retrouve sur les sites d'ateliers métallurgiques sont constitués par les scories. Rarement, sont retrouvés des soubassements de structure de fours comme c'est le cas pour le site 3 du Mont Lozère. Cependant, ces quelques ensembles encore visibles ne nous donnent pas de renseignements sur les procédés utilisés.

## 2. DANS QUELS TYPES DE STRUCTURES CES RÉACTIONS POURRAIENT AVOIR LIEU ? QUELS TYPES DE DÉCHETS PEUVENT ÊTRE PRODUITS ?

### *Le Grillage*

Le grillage doit avoir lieu dans une structure très bien aérée et qui fonctionne à basse température. Agricola nous livre une représentation d'une de ces structures : ce sont des stalles de grillage. Ces grandes surfaces sont limitées par de petits murets. Sur la gravure (fig. 3) on y voit le minerai étalé au sol. Il n'y a aucune mention concernant le type de combustible. Certaines illustrations évoquent du bois ou des petites bottes de paille. Il semblerait que le charbon de bois atteigne rapidement de trop hautes températures (provoquant des réactions supplémentaires autres que celles évoquées ci-dessus dans le paragraphe concernant le grillage). Le combustible employé pourrait alors être du bois mais pas trop sec. La conduite de ce type d'opération, qui

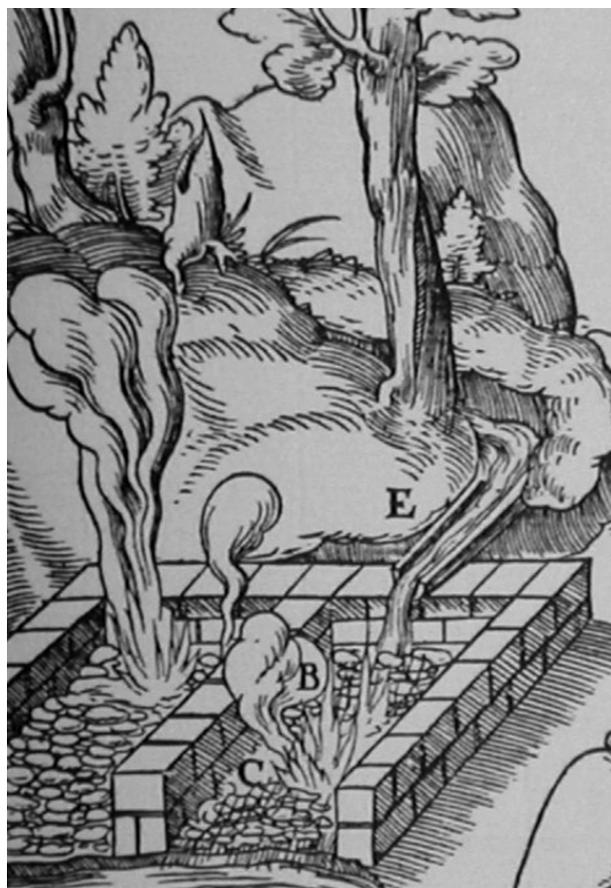
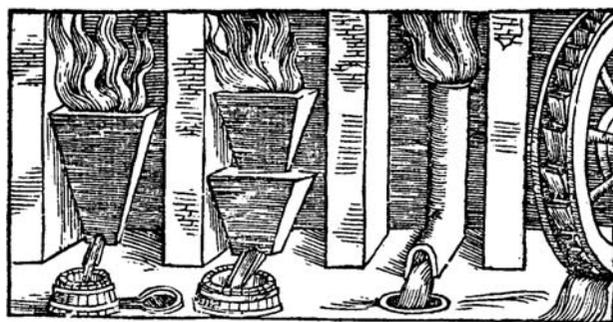


Figure 3 : Aire de grillage des galènes d'après Agricola.  
Figure 3: Galena roasting furnace (after Agricola).



Figures 4 et 5 : Représentation de fours de réduction, à gauche selon Agricola (4) et Biringuccio (5).

*Figures 4 and 5: Representations of reduction furnaces. At the left, after Agricola, at the right after Biringuccio.*

paraît dans un premier temps assez simple, peut être délicate dans le sens où il faut empêcher les réactions de plus haute température d'avoir lieu. De plus, très rapidement, à basse température, le plomb peut se combiner avec d'autres éléments chimiques, et en particulier la silice, pour former de la scorie. Il faut donc griller un minerai très pur, donc bien séparé de sa gangue, c'est ce que Biringuccio semble affirmer. Le produit théorique de cette opération serait un mélange de sulfures, sulfates et oxydes mélangés avec un peu de plomb métallique. Mais si des scories se forment, nous n'avons aucune idée de la nature de celles-ci ni de leur aspect.

Nous pouvons alors nous poser la question de la réalité systématique de ce type d'opération, notamment dans les cas où la galène, minéral porteur du plomb mais aussi de l'argent, n'est pas massive mais finement associée à la gangue ou à l'encaissant.

### La réaction

D'après les précis de métallurgie consultés, cette réaction peut se faire dans la même structure métallurgique que le grillage. Ce serait donc dans un four ressemblant à une stalle

de grillage (mais des fours à manche ou de type bas-foyer sont cités, par exemple par Schnabel [1907]). D'après les réactions théoriques, il devrait y avoir que très peu de scories produites, voire pas du tout. Néanmoins, dans les précis de métallurgie du XIX<sup>e</sup>-XX<sup>e</sup> siècle, il est fait mention d'une scorie très riche en plomb.

Ce type de structure en stalle est bien connu en Grande Bretagne sous la désignation de « bole smelting ». Ce sont des foyers (ou bûcher) ouverts aux vents dominants (trois murs hauts de 60 cm environ) dans lesquels on plaçait successivement des couches de bois et de minerai grillé. La largeur interne de ce type de four est d'environ 1 m. D'après Kiernan et Van de Noort (1992), les bûchers sont les principaux moyens de traitement du minerai de plomb du XII<sup>e</sup> siècle au XVI<sup>e</sup> siècle (vers 1570) en Grande Bretagne, selon des sources documentaires et non archéologiques. Avec ce type de procédé, on produit des scories grises contenant beaucoup de plomb métallique. D'après les auteurs, les scories grises seraient ensuite retraitées dans un four fonctionnant au charbon de bois. Ce retraitement, pourrait se produire également d'après un autre auteur (communication personnelle Peter Claugton) deux siècles après la production des scories grises. Les déchets issus de cette nouvelle opération seraient des scories noires vitreuses. Il semble donc que ces procédés s'apparentant au « grillage et réaction » dans des foyers ouverts puis retraitement dans un four, aient été privilégiés jusqu'à la fin de la période médiévale en Grande Bretagne. Agricola (1556) et Biringuccio (1540) mentionnent également ce type de fonctionnement.

### La réduction et la précipitation

Dans ces deux derniers cas, les réactions doivent avoir lieu à assez hautes températures et dans une atmosphère réduc-

trice, il faut donc l'utilisation obligatoire d'un fourneau dans lequel le combustible correspond à du charbon de bois.

Ce sont peut être de ces types de fours qui ont été retrouvés sur le site de Melle (Tereygeol, 2000), site sur lequel les vestiges des structures sont très érodés. On y reconnaît néanmoins un four de section ovoïde (100 x 60 cm) surcreusé de 15 cm et dont une zone est fortement rubéfiée (arrivée d'air). L'élévation n'est pas connue. La forte rubéfaction laisse penser à l'utilisation de soufflet. Sur le site, aucune aire de grillage n'a été trouvée (elles auraient pu être démantelées afin de récupérer le plomb fondu dans les fissures du sol, car il y a comme déchets sur le site, beaucoup d'argile concassée ne faisant pas partie des parois). La nature des scories (scories grises et petites scories noires vitreuses) pourrait laisser penser à l'utilisation de fours en milieu réducteur. Le procédé majoritairement utilisé sur ce site pourrait correspondre au « grillage et réduction ».

Ce qui est sûr, c'est qu'au XVI<sup>e</sup> siècle il y a introduction de l'énergie hydraulique dans les procédés métallurgiques pour le fonctionnement de la soufflerie. À partir de là, les fours deviennent bien plus grands et seuls les procédés par « grillage et réduction » et par « précipitation » peuvent être utilisés. De grandes aires de grillage sont mises en place dans lesquelles les minerais perdent leur soufre pendant plusieurs jours voire plusieurs semaines avant le passage dans le four de réduction. Agricola présente quatre types de fonctionnement de four de réduction : il s'agit en fait de spécificité de protocole, car les fours sont toujours de mêmes dimensions, construits avec les mêmes matériaux et aménagés de soufflets mus par l'énergie hydraulique. Ils fonctionnent au charbon de bois. La nature des scories n'est pas exactement connue pour l'une ou pour l'autre opération. En Grande Bretagne, il est fait mention de scories grises cristallisées et de scories noires vitreuses ayant la même composition chimique (donc même nature de charge dans le four).

Nous voyons qu'au sein d'un même procédé, les déchets peuvent être dissemblables en fonction de la nature du minerai enfourné, des ajouts potentiels, de la fusion plus ou moins importante des parois de four.

De même des procédés différents peuvent produire des déchets ou scories qui peuvent présenter de grandes similarités, pour peu que la nature de la charge et des ajouts ne soit pas trop différents, et que les processus physico-chimiques mis en jeu dans la structure soient relativement proches.

### 3. MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE DES SCORIES

Les échantillons sont dans un premier temps examinés macroscopiquement puis sciés en deux : Une partie de l'échantillon sert à la confection de lames minces ou de sec-

tions polies pour observation au microscope optique et pour réaliser des analyses de surface.

Les microanalyses chimiques sont faites au moyen de la microsonde électronique (Cameca SX-50, Faculté des Sciences de Nancy) équipée de quatre spectromètres et d'un analyseur dispersif en longueur d'onde (WDS). Les standards sont effectués sur des échantillons géologiques avant chaque séance d'analyse. Seuls les éléments majeurs peuvent être dosés (Si, Al, Mn, Fe, Mg, Ca, Na, K voire P et Ti). La surface dosée est d'environ de 2 à 5  $\mu\text{m}^2$  (ces analyses permettent essentiellement de connaître la nature des phases minéralogiques). Des analyses de surfaces millimétriques sont effectuées également sur sections polies au moyen de l'EDS adapté sur microscope électronique à balayage MEB. Pour ces dernières analyses, seuls les éléments aux plus forte teneurs (teneur supérieure à 1 %) peuvent être pris en compte du fait d'une incertitude beaucoup plus importante de cette méthode d'analyse (pas de passage de standards au préalable). Plus l'échantillon est hétérogène en terme de nature minéralogique, plus il faudra réaliser de nombreuses analyses de surface au MEB, afin que la moyenne de ces analyses finisse par se stabiliser autour d'une valeur qui correspond plus ou moins à l'analyse globale de l'échantillon. L'essentiel des échantillons analysés, l'ont été au moyen du MEB, soit la totalité des échantillons de Pfaffenloch et une partie des échantillons du Mont Lozère.

L'autre partie de l'échantillon est soit gardée en tant que témoin, soit en partie broyée pour analyse des éléments majeurs par ICP-AES (Jobin-Yvon 70 T II, CRPG, Nancy). Ces analyses n'ont été réalisées que sur quelques échantillons en raison de la très forte teneur en plomb et de la pollution des machines qu'elle engendre (elles correspondent à quelques scories du mont Lozère). Pour la même cause, il n'a pas été possible de doser les éléments en traces par ICP-MS, la dilution nécessaire pour sauvegarder l'outil de la contamination aurait rendu illusoire la précision des dosages.

Les buts de ces observations pétrographiques et de ces analyses chimiques sont la reconstitution des procédés mis en jeu et la détermination de la nature de la charge. Il s'agit de savoir quelle est la nature du minerai, c'est-à-dire savoir si le minerai a été très bien séparé de sa gangue ou a été grillé. Si la gangue est encore présente, il s'agit de pouvoir reconstituer approximativement sa nature minéralogique. Et enfin, il s'agit de vérifier si des ajouts supplémentaires ont pu avoir lieu et de connaître leur nature.

Pour réaliser ces interprétations, on recherche dans un premier temps les traces de reliquats dans les scories, c'est-à-dire les matériaux initiaux (ceux introduits dans les fours) qui n'ont pas entièrement fondus, au moyen de l'observation microscopique.

L'interprétation à partir des analyses chimiques se fait de la manière suivante. Les éléments chimiques présents dans les scories peuvent provenir de plusieurs matériaux : de la gangue du minerai, de la paroi fondue, des cendres de charbon de bois, des ajouts etc. Ils vont être présents en général dans chaque type de matériau, mais avec des teneurs qui peuvent être très différentes. Pour suivre l'influence d'un matériau au travers de la teneur de ses éléments chimiques, il faut que certains aient une forte teneur et/ou soient en association caractéristique. C'est la notion d'héritage chimique qui est mise en oeuvre. La grande variabilité des minerais en cause et des « minéraux » formés, l'abondance fréquente des verres, l'équilibre des phases non systématiquement atteint limite l'approche chimico-minéralogique du type de celle mise au point pour les roches ou pour les scories de fer ; les diagrammes de phases adaptés aux associations présentes sont rares.

Les éléments chimiques dosés sont alors comparés deux à deux dans des diagrammes binaires. Si deux éléments chimiques proviennent du même matériau, leurs teneurs doivent présenter une évolution identique. C'est-à-dire que si on introduit une plus grande quantité de ce matériau dans le four, la teneur du premier élément chimique devra augmenter, et la teneur du second élément chimique devra augmenter de la même manière. Il s'ensuit que, dans le diagramme binaire concernant ces deux éléments chimiques, on observera une corrélation positive (fig. 6). Si les deux éléments chimiques proviennent de deux ou plus matériaux différents dans lesquels les teneurs ne sont pas trop divergentes, on n'observera aucune corrélation, le diagramme ne présentera qu'un nuage de points. Enfin, si les deux éléments chimiques proviennent de deux matériaux différents et que seul un des matériaux possède l'élément chimique concerné en forte teneur, on aura un effet de dilution. C'est-à-dire que s'il y a une plus grande quantité du premier matériau, il y a une plus forte teneur du premier élément, et vice et versa. Dans le diagramme binaire, on observera alors une corréla-

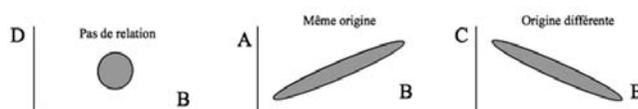


Figure 6 : Exemple d'interprétations que l'on peut réaliser à partir des points représentatifs des analyses chimiques placés dans des diagrammes binaires. Abscisse et ordonnée correspondent aux teneurs d'éléments chimiques.

*Figure 6: Chemical analyses binary diagram interpretation examples, to interpret the material sources. Abscissa and orderly corresponds to the content of chemical elements.*

tion négative. La connaissance des compositions chimiques des différents matériaux initiaux (au travers de l'analyse des fragments de gangue provenant des haldes et de l'analyse des reliquats présents dans les scories) nous aide à interpréter les diagrammes.

L'approche analytique n'a pas été tout à fait la même pour les deux sites cités ici. Pour le Mont Lozère, plus d'une centaine de scories ont pu être observées macroscopiquement. Après description et tri par typologie, plus d'une trentaine d'échantillons ont été observés au microscope optique. Une quinzaine d'échantillons ont été analysés par ICP, mais suite à une contamination de la machine, cette méthode n'a pas pu être appliquée sur d'autres scories issues de la métallurgie du plomb. Nous nous sommes donc rabattus sur des analyses EDS. Plusieurs analyses par échantillons ont été réalisés afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Pour le Mont Lozère c'est près d'une vingtaine d'échantillons qui ont ainsi été analysés. Pour le site de Pfaffenloch, l'ensemble des échantillons observés macroscopiquement ont été observés au microscope optique, soit plus d'une trentaine d'échantillons. Les analyses chimiques réalisées uniquement au moyen de l'EDS ont porté sur près d'une quinzaine d'échantillons.

#### 4. LES SITES ÉTUDIÉS ET LEURS MATÉRIELS

##### *Le contexte historique*

À partir du VII<sup>e</sup> siècle, le monométallisme argent (monnaie) est quasi exclusif en France et cela pendant plusieurs siècles (Bailly-Maitre, 2002). Probablement dès le XI<sup>e</sup>, mais surtout mieux documenté dès le XII<sup>e</sup> siècle, la France médiévale connaît un essor économique incontestable qui s'accompagne d'un accroissement des échanges, et donc des besoins en monnaie. Il s'ensuit une recherche systématique de minerais argentifères (plomb ou cuivre). Si l'argent est prioritairement recherché, le cuivre et le plomb ne sont pas négligés et justifient, pour eux-mêmes, l'ouverture de chantiers miniers.

*Mont Lozère* – La France du sud, dont le Gévaudan, participe activement à ce mouvement de recherche de nouveaux gisements. Les exploitations autour du Mont Lozère en sont les exemples. Les datations <sup>14</sup>C sur des charbons de bois associés à des scories de plomb donnent une datation située entre le début du XI<sup>e</sup> siècle et le début du XIV<sup>e</sup> pour les ateliers situés sur ce massif (Ploquin *et al.*, 2004).

*Pfaffenloch* – C'est au  $x^e$  siècle qu'aurait débuté l'histoire des mines de Sainte-Marie-aux-Mines, avec le développement du monastère d'Echery. Les moines auraient organisé et dirigé la première exploitation des mines, au profit et pour le compte des sires d'Echery. L'argent extrait aurait été destiné à la fabrication de monnaie à Nancy et à Saint-Dié. Les datations sur différents sites du secteur de sainte Marie confirment un âge d'or autour des  $x^e$  et  $xii^e$  siècles et paraissent attester d'une révolution technologique des procédés de fonderie à la fin du  $xiii^e$  ou début du  $xiv^e$  siècle. Le site situé dans un vallon révèle deux périodes d'activité : dans la partie Est, deux tessons de céramique y ont été datés des  $x^e$ - $xii^e$  siècles. Un morceau de charbon de bois a pour sa part été daté au carbone 14 situant le site à la première moitié du  $x^e$  siècle. Dans la partie Ouest, des datations au carbone 14 effectuées sur des morceaux de branches ont indiqué une période comprise entre 1330 et 1424. La première moitié du  $xiv^e$  est la plus envisageable car le  $xv^e$  correspond à une phase d'abandon des mines dans la région.

#### *La nature des minéralisations et l'organisation des sites*

*Mont Lozère* – Les minéralisations se situent sur tout le pourtour du massif (granite tardi-hercynien) aussi bien dans le socle paléozoïque que dans les premiers décamètres de la couverture (calcaires et dolomies des formations liasiques et jurassiques). La majorité de ces minéralisations contient du plomb sous forme de galène, des inclusions riches en Ag y ont été décelées (cuivres gris...); chalcopryrite et blende peuvent être présentes. La gangue est formée essentiellement par du quartz ( $SiO_2$ ), et/ou de la barytine ( $BaSO_4$ ) ainsi que de l'encaissant soit dolomitique ( $Ca, Mg CO_3$ ). À l'aide des isotopes du Pb, il a été démontré que le secteur minéralisé effectivement exploité pour ces ateliers est le secteur sud-ouest, ces minéralisations sont situées à 5-15 km des aires à scories (Baron, 2005) soit schisteux. Ces minéralisations sont situées dans un rayon de 5-15 km autour des aires à scories. Les sites à scories sont tous situés dans une aire d'environ 8 km<sup>2</sup> et une bande altimétrique étroite (1 360-1 430 m). Les sites sont tous fortement érodés, avec un affleurement de l'arène granitique dans laquelle on trouve des petits fragments de scories dispersés parfois sur plusieurs centaines de mètres dans la pente. Les scories de plus gros calibre sont en profondeur. Des fouilles et sondages ont été menés sur plusieurs sites. La fouille du site 3 a montré la présence de deux bâtis et d'un niveau archéologique charbonneux contenant divers déchets dont beaucoup de scories. Il n'y a cependant aucune trace de chauffe sur les pierres en place (Ploquin *et al.*, 2004).

*Pfaffenloch* – Les minéralisations peuvent contenir de l'argent natif, de l'argent rouge (proustite  $[Ag_3AsS_3]$ , pyrargyrite

$[Ag_3SbS_3]$ ) ou de l'argentite ( $\alpha Ag_2S$ ). Par ailleurs, l'argent est inclus dans les galènes et les cuivres gris, qui ont constitué les principaux minerais d'argent au plan économique, du fait de leur abondance. La blende ( $ZnS$ ) est présente. La gangue est formée essentiellement par du quartz ( $SiO_2$ ), de la barytine ( $BaSO_4$ ) ou de la sidérite ( $FeCO_3$ ).

Le site de Pfaffenloch se situe dans la partie sud de la commune de Sainte-Marie-aux-Mines, sur le versant alsacien du massif des Vosges. La fouille de 1984 dans le secteur a permis d'identifier la halde de ce site au fond d'un vallon, qui est apparue comme l'une des plus vastes connues à l'Altenberg : 150 mètres de longueur réelle étirée à flanc de colline pour une largeur maximale de 43 mètres, aujourd'hui sous couvert de feuillus et de résineux. Le site est en fait composé de sept haldes se succédant dans la pente. Un mètre cinquante de colluvions de pente ou de coulées de solifluxion recouvrent le site, en particulier en amont (où étaient probablement situés les fours).

#### *La nature des scories*

*Mont Lozère* – Tous les sites présentent une typologie des scories et déchets très semblable (fig. 7) : (1) Des scories noires, parfois grenat, souvent vitreuses ; (2) Des scories grises à patine blanche à grise, à nodules de plomb. Les spécimens trouvés en fouille présentent une altération ocre et sont plus fragiles. Ce faciès est omniprésent, en proportion variable mais relativement plus faible que le précédent ; (3) Des fragments de revêtement interne de fours en matériau argilo arénacé, plus ou moins fondu, rares mais omniprésents. Seuls deux fragments d'orifice (*cf.* blocs tuyère) ont été trouvés ; (4) Des blocs de granite (quelques centimètres) présentant des traces de fusion avec parfois un peu de scorie accolée ; (5) Quelques débris de gangue (quartz, barytine), (6) Quelques coulures de plomb. (7) Plus localement, des scories coulées en cordons ou en plaque, noires, mats et

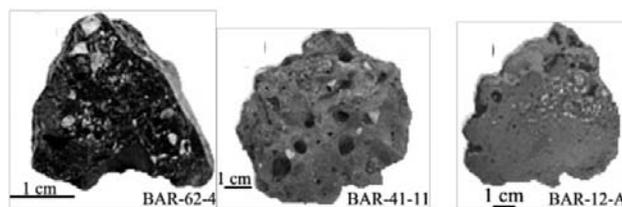


Figure 7 : les trois types de scories trouvés sur les sites du Mont Lozère : à gauche, une scorie noire vitreuse, au centre, une scorie grise cristallisée, à droite : une scorie noire mat magnétique.

*Figure 7: The three types of Mont Lozère slags. At the left, a black vitreous slag, in the middle, a grey crystallized slag, and on the right a black crystallized slag.*

magnétiques ont été retrouvées, notamment sur les sites 10 et 12. Des scories sidérurgiques de bas fourneaux sont présentes sur les sites 8 et 61 (mais actuellement pas de traces de sidérurgie découvertes sur cette zone du Mont Lozère). La litharge n'a jamais été rencontrée sur aucun des sites.

*Pfaffenloch* – Dans la partie Est du vallon, ont été trouvées des scories plutôt cristallisées à successions de cordons, ressemblant fortement des scories sidérurgiques de bas fourneau mais présentant des inclusions de plomb. Elles sont plutôt de couleur noire (fig. 8). Dans la partie Ouest se retrouvent des scories plutôt vitreuses, noires à tendance verdâtre. Les niveaux sont également chargés de matériaux de gangues qui avaient fait sur place l'objet d'un bocardage manuel et d'un tri soigné. La halde la plus au sud dite B se distingue des autres par l'absence de stérile et la faible proportion de gangue massive. La halde est alors plutôt constituée de fragment de la roche encaissante formée par des gneiss. Les autres haldes sont très semblables avec un mélange de fragments de stérile et des scories.

## 5. OBSERVATION PETROGRAPHIQUE ET ANALYSES CHIMIQUES DES SCORIES

### *Les scories du Mont Lozère*

*Nature de la cristallisation* – Les scories noires vitreuses sont les scories présentant la plus grande proportion de matrice vitreuse. Selon la composition de la scorie liquide, il peut y avoir présence de cristaux silicatés de différentes natures développés au cours du refroidissement : un silico-aluminate de potassium (avec peu de plomb) ; de la wollastonite (silicate de calcium), un silico-aluminate de calcium et potassium (avec une teneur en plomb assez importante) de la mélilite (silicate de calcium). Selon la richesse en PbO, il peut se former également des cristaux informes mais trapus de ganomalite (silicate de plomb), mais cette phase est peu représentée. Les billes de plomb sont nombreuses dans le verre mais minuscules, de taille micrométrique.



Figure 8 : les scories noires à successions de cordons du site de Pfaffenloch.

*Figure 8: reduction slags from Pfaffenloch site.*

Pour les scories grises des échantillons, la texture est relativement homogène dans l'ensemble, et les différents cristaux semblent très imbriqués les uns dans les autres. Ce sont des cristaux de : wollastonite, mélilite, leucite (un silico-aluminate de potassium), silico-aluminate de calcium et plomb, silico-aluminate de calcium, kasoïte (un silico-aluminate de potassium et plomb). La dernière phase cristalline à se former est la ganomalite. La matrice vitreuse présente de fortes variations de composition, mais toujours riche en plomb. Le plomb se présente en grandes masses relativement informes. Il est plus ou moins transformé en césurite ( $\text{PbCO}_3$ ) lorsqu'il est logé au fond d'une vacuole. On peut également observer des billes de galène ou de cuivres gris.

Les scories noires magnétiques sont de deux types : des scories épaisses à successions de cordons et des scories plates. Dans les scories épaisses à cordons, il se forme quatre types de cristaux silicatés : de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de la leucite, de la kasoïte, de la mélilite. Autour des gros cristaux, la matrice semble micro cristallisée. Les très nombreuses petites billes de plomb et masses d'oxyde de plomb sont présentes dans toutes les zones de recristallisation. Il peut exister des zones entièrement vitreuses dans lesquelles les oxydes de fer s'individualisent sous forme de wüstite ( $\text{FeO}$ ), et non de magnétite comme c'est le cas dans les zones cristallisées. Dans un échantillon, les dendrites de wüstite sont regroupées dans une zone en forme de croissant, forme non « naturelle », qui pourrait traduire un ajout de fer, soit sous forme de battitures, soit sous forme de limaille de fer. La matrice vitreuse dans laquelle aucun cristal ne s'est exprimé est très riche en plomb. Les scories plates sont formées essentiellement par du verre dans lequel se développent en agglomérats des cristaux de leucite, un silico-aluminate très riche en fer, baryum et plomb, et un cristal de composition type kasoïte. Le verre entourant l'ensemble de ces cristaux est lui-même micro cristallisé. Pour les scories plus riches en fer, les cristaux se formant après la leucite sont de la mélilite et de la fayalite ( $\text{FeSiO}_4$ ), de la wüstite ou de la magnétite. Le plomb est présent sous forme de petites particules aux contours quelconques entre les cristaux silicatés (parfois il y a des billes).

*Nature des reliquats* – Les scories noires vitreuses contiennent beaucoup d'inclusions essentiellement arénacées mais aussi des fragments argileux. Les grains de quartz sont des reliques particulièrement bien représentées. Les scories grises cristallisées ne contiennent que quelques grains de quartz comme reliquats. Dans les scories noires magnétiques, le quartz se présente sous forme de grosses sections craquelées. Le feldspath potassique, souvent accolé au quartz semble montrer des contours arrondis et relativement « rongés ». La galène peut se présenter sous forme de sections anguleuses.

*Composition chimique* – Les scories noires vitreuses sont celles qui possèdent les teneurs les plus fortes en silice (tableau 1). Les teneurs en plomb sont extrêmement variables allant de 1,55 % à 58,38 %. Les teneurs en chaux sont également variables. Ce sont des scories qui ne contiennent pas de baryum. Les scories grises cristallisées ont des teneurs en silice assez stables aux alentours de 30-35 %. Ici aussi, les teneurs en plomb sont variables allant de 14 à 48 % ainsi que les teneurs en chaux (7 à 25 %). Le baryum peut être présent. Les scories noires mats magnétiques présentent quant à elles la particularité d'avoir des teneurs en fer significatives (entre 15 et 26 %), teneurs qui étaient très faibles pour les deux autres catégories de scories. Les teneurs en silice et en chaux sont variables. Il faut également remarquer une teneur en plomb en moyenne bien inférieure à celles des deux catégories précédentes.

### Les scories de Pfaffenloch

*Nature de la cristallisation* – L'ensemble des scories analysées sur le site de Pfaffenloch présente une minéralogie très simple. Ce sont essentiellement des cristaux de fayalite, soit sous forme de cristaux bien développés, soit sous forme de dendrites. Entre ces cristaux, il y a souvent présence d'oxydes de fer soit sous forme de petites dendrites anguleuses, soit

sous forme de cristaux automorphes (anguleux mais squelettiques). Il peut exister dans ces scories des zones qui sont largement vitreuses.

*Nature des reliquats* – Plusieurs types de reliquats sont visibles. Tout d'abord des fragments de grains de quartz qui présentent des traces de fusion. Ce sont également des minéraux silico-alumineux de type « feldspath ». Ces derniers minéraux sont présents dans les roches dites endogènes (schistes, gneiss, granites), roches qui se retrouvent dans l'environnement géologique immédiat. Enfin, un dernier minéral non totalement fondu ni transformé a pu être observé (fig. 9) : il s'agit de minéraux assez réfléchissants qui se transforment peu à peu en cristaux de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Le minéral relique peut correspondre à de la sidérite présent en abondance dans la gangue du minerai.

*Composition chimique* – La composition des différents échantillons analysés est relativement stable (tableau 2). Ceci était déjà prévisible vu l'homogénéité de la texture minéralogique. Ce sont des scories silico-alumineuses contenant une petite quantité de chaux et de potassium. Il faut remarquer surtout la forte teneur en fer, qui peut être variable. Et il est remarquable de constater que plus la teneur en fer est forte, plus la teneur en plomb est basse, et vice et versa.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	BaO	CuO	Total
<i>scorie sur tuyère</i>														
6	50,20	12,14	2,32	0,02	1,53	5,29	0,28	4,33	0,56	0,72	22,79		0,11	100,47
<i>scorie grise à patine blanche</i>														
42	33,80	5,61	2,01	0,45	2,88	18,03	0,42	4,67	0,27	2,01	31,18		0,10	102,13
BAR-12-L	32,73	5,37	4,65	0,48	3,27	25,62	0,38	3,44	2,23	0,23	13,8	4,9		97,1
<i>grosse scorie grise compacte avec des passées rouges</i>														
51	32,82	4,80	1,45	0,22	1,72	7,56	0,40	3,10	0,17	1,12	48,12		0,07	102,62
<i>scorie couleur grenat (noire vitreuse)</i>														
25	52,88	8,82	2,04	0,35	1,22	7,95	0,50	4,89	0,20	0,68	19,96			100,62
<i>scorie noire vitreuse</i>														
BAR18A-3	61,40	24,17	1,83	0,00	0,96	0,24	0,61	7,61	0,59	0,02	1,55	0,00	0,05	99,02
BAR18B-2	26,35	3,57	2,70	0,31	1,43	3,91	0,44	1,00	0,59	0,93	58,38	0,96	0,13	100,69
<i>scorie dense épaisse magnétique</i>														
BAR-12-A2	42,38	6,73	15,66	0,34	1,59	10,93	0,35	3,17	0,96	0,28	8,04	8,56		98,99
BAR-12-C	29,93	6,63	26,3	0,27	1,01	5,16	0,22	2,42	0,49	0,32	24,4	2,94		100,09
<i>scorie dense plate magnétique</i>														
BAR-12-G	36,71	5,99	16,86	0,37	1,58	8,73	0,31	2,69	0,8	0,24	12,02	13,06		99,36
<i>argile cuite grise</i>														
17	58,08	26,74	1,34	0,05	1,10	0,26	0,57	9,98	0,33	0,00	1,33		0,16	100,02

Tableau 1 : exemples d'analyses chimiques des différents types de scories du Mont Lozère.

Table 1: Chemical analysis examples for different types of slags.

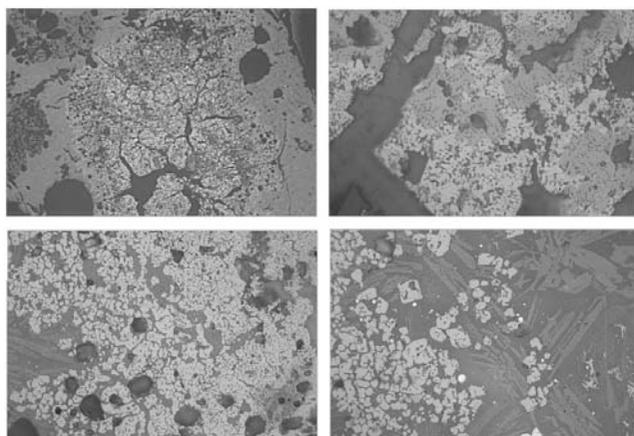


Figure 9 : Fragment de carbonate ferrifère se transformant en magnétite dans les scories de Pfaffenloch.

*Figure 9: Piece of siderite (ferriferous carbonate) becoming magnetite in a Pfaffenloch slag.*

## 6. LE TRAITEMENT DES DONNÉES ANALYTIQUES : HYPOTHÈSES QUANT À LA NATURE DES PROCÉDÉS

### *Les scories du Mont Lozère*

Les scories formées dans les fours sont le résultat de la fusion de produits de différentes origines : le minerai lui-même, c'est-à-dire la galène; la gangue du minerai qui pourrait être du quartz, de la barytine, et/ou de la dolomie; les ajouts éventuels; les produits de fusion des parois de four et des tuyères. La contribution de chaque type d'apport dans les scories, peut être mise en évidence grâce à des

diagrammes de corrélation d'éléments chimiques. Ainsi, le minerai lui-même, la galène PbS, ne doit apporter que du plomb (et quelques éléments en traces non pris en compte dans les diagrammes suivants).

En considérant tous les minéraux constituant les parois et tuyère, celles-ci sont composées essentiellement de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , plus quelques traces de FeO et MgO. Le calcium et le baryum sont des éléments absents de ces matériaux. Le diagramme de corrélation entre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$  (fig. 10), à partir des analyses chimiques des différents types de scories et des parois, montre que ces trois éléments sont fortement corrélés et que cette droite se dirige plus vers une composition granitique ou arénacée (voire argilo-sableuse) que argileuse, ce qui signe cet apport. La contribution de l'argile de la paroi est donc négligeable

D'autres diagrammes montrent que CaO et MgO sont corrélés entre eux (fig. 11) et ne présentent pas de corrélation avec aucun des trois éléments précédents. Ceci suggère la contribution d'un autre matériau contenant ces deux éléments. Il pourrait s'agir de la dolomie ( $\text{Ca, Mg CO}_3$ ) qui constitue très souvent la gangue encaissante des minéralisations de la couverture secondaire.

BaO est présent dans toutes les scories mais dans des teneurs variables. Globalement pour l'ensemble des scories, il ne présente pas de corrélation avec CaO et MgO (fig. 12) mais on peut en deviner une lorsque l'on considère chaque échantillon pris à part. BaO ne présente pas contre pas de corrélation avec  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ceci laisse penser que le baryum ne provient pas de la dolomie, ni de la paroi. Il doit provenir d'un autre composant de la gangue : la barytine ( $\text{BaSO}_4$ ). D'une mine à une autre, et même au sein d'un même filon, la nature de la gangue environnante peut

	X 50	X 50	X 50	X 50	X 50
% poids	PFL5-E10-1	PFL4-E1-3	PFL5-E13-3	PFL5-E14-2	PFL5-E12-1
O	19,23	19,2	14,26	17,99	23,02
Al	3,99	4,04	1,64	2,41	4,76
Si	18,74	18,98	10,97	15,26	22,62
S	0	0,96	1,36	0,75	0,21
K	2,63	2,38	1,95	2,2	2,86
Ca	2,52	4,24	1,52	2,5	2,57
Mn	0,46	1,9	0,29	0,84	1,36
Fe	29,66	39,04	27,79	31,21	33,38
Cu	1,55	2,11	1,71	1,9	0,73
Zn	0,41	0,4	0,79	2,08	0
Ba	0,38	0,71	0,37	0,37	0,68
Pb	20,42	6,04	37,33	22,47	7,82
total	100	100	100	100	100

Tableau 2 : Exemple de compositions chimiques obtenues au MEB sur les scories de Pfaffenloch.

*Table 2: Examples of Pfaffenloch slags EDS analysis.*

Figure 10 : Corrélation positive entre  $SiO_2 + Al_2O_3$  et  $K_2O$  pour tous les types de scories du Mont Lozère.  
 Figure 10: Positive correlation between  $SiO_2 + Al_2O_3$  and  $K_2O$ , for all types of Mont Lozère slags.

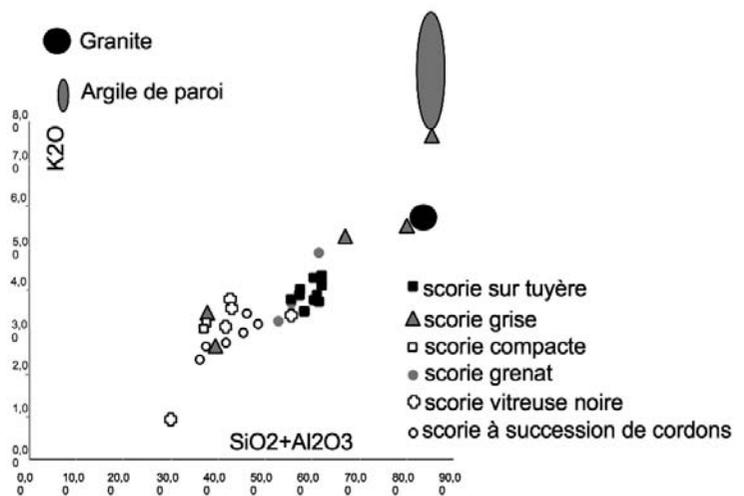


Figure 11 : Corrélation positive entre  $CaO$  et  $MgO$  pour tous les types de scories du Mont Lozère.  
 Figure 11: Positive correlation between  $CaO$  and  $MgO$  for all types of Mont Lozère slags.

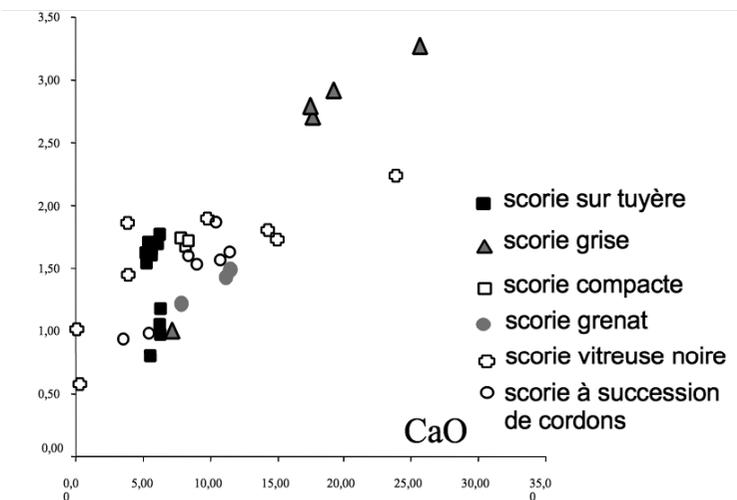
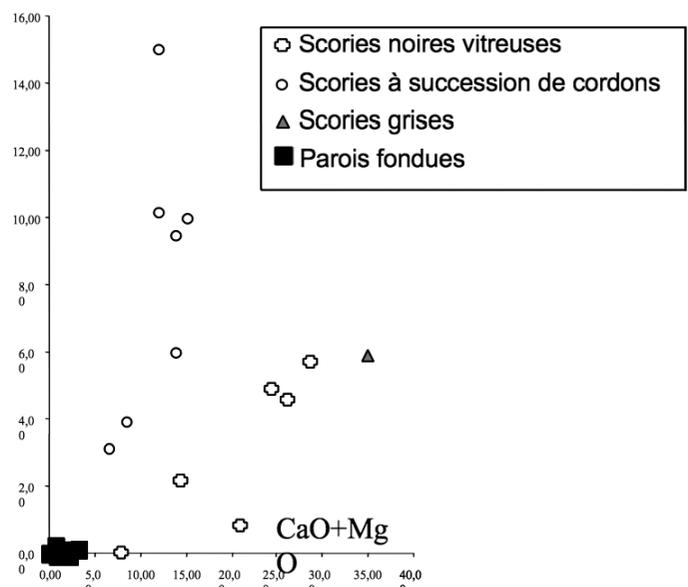


Figure 12 : Comparaison des teneurs de  $CaO + MgO$  et de  $BaO$ . La corrélation est possible au sein d'un échantillon mais pas dans l'ensemble de la population de scories du Mont Lozère.  
 Figure 12: Comparison of  $CaO + MgO$  and  $BaO$  contents. The positive correlation is real in the same sample, but doesn't exist for all Mont Lozère slags.



varier Ceci implique que la quantité de « CaO+MgO » par rapport à BaO est variable d'un prélèvement à l'autre. Cette variabilité suggère que ces éléments n'ont pas été introduits dans le four sous forme d'ajouts contrôlés sinon volontaires mais accompagnent la galène, suite à un traitement du minerai incomplet, volontairement ou non.

En fin de compte, il est tout de même possible d'estimer la contribution de la fusion des parois (ou alors un ajout de type sable granitique) dans la production des scories, ainsi que la contribution de la charge (essentiellement la gangue de la galène) en créant des paramètres tels que :

$P = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ , pour la contribution de la paroi ou d'un ajout arénacé;

$C = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{BaO}$ , pour la contribution de la gangue (et encaissant).

En réalisant le diagramme  $C=f(P)$  (fig. 13), il est possible de mettre en évidence l'ampleur de la contribution de ces deux types d'apports. Cependant, la teneur en PbO est très variable d'une scorie à une autre (ceci est liée à la séparation plus ou moins efficace du plomb métallique d'avec la scorie) et cette « dilution » variable perturbe fortement la lecture du diagramme. Aussi, avons-nous choisi de placer dans ce diagramme les points représentatifs des analyses recalculées à 100 % sans le plomb. À cause de ce calcul, les points représentatifs se situent sur un alignement virtuel (la somme des éléments pris en considération approche les 100 %). Les points représentatifs se rassemblent en cinq groupes : Le groupe 1 représente les parois et tuyères chauffées ou fondues ; Le groupe 4 représente les scories issues de la fusion de la charge du four composée par le minerai

et la gangue de celui-ci ; Les groupes 2 et 3 représentent un amalgame entre la paroi fondue et la charge du four, avec une participation de la paroi des fours plus (groupe 2) ou moins (groupe 3) importante. Le groupe 5 ne se situe pas sur la ligne de corrélation virtuelle ; il correspond aux scories magnétiques riches en fer trouvées sur les sites 10 et 12. Plus les points s'éloignent de la droite, plus les scories sont riches en fer. Il est à noter que le fer ne présente aucune corrélation avec les autres éléments chimiques, il représente donc un ajout indépendant.

### Les scories de Pfaffenloch

Plusieurs matériaux de natures différentes entrent dans le four : le minerai et sa gangue, la roche encaissante du filon, des ajouts potentiels, les parois argileuses ou gneissique pouvant fondre, les cendres de charbon de bois.

Le diagramme concernant  $\text{SiO}_2$  en fonction de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (fig. 14) présente une forte corrélation positive pour tous les échantillons indiquant ainsi que ces deux éléments ont une même origine. Ce peut être la roche encaissante (des gneiss) ou la paroi argileuse ayant fondue ou les deux. Sans analyse de référence concernant le gneiss ou l'argile environnante, il n'est pas possible de déterminer la nature exacte du matériau.

L'origine du calcium est très difficilement déterminable. Il ne présente aucune corrélation avec les autres éléments chimiques. Il peut provenir du charbon de bois, ou de la sidérite  $\text{FeCO}_3$ , dans laquelle il est souvent présent.

Le fer présente quant à lui une nette anti-corrélation avec tous les autres éléments et plus particulièrement avec  $\text{SiO}_2$

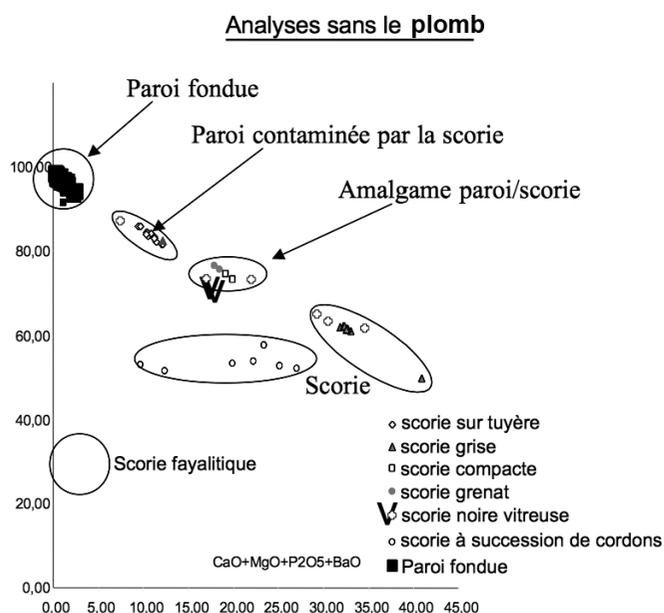


Figure 13 : Diagramme de corrélation virtuelle (bouclage à 100 % de l'ensemble des éléments) entre les éléments provenant de la gangue du minerai (CaO + MgO + BaO) et ceux provenant d'un matériau argilo-sableux ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ ), pour l'ensemble des scories du Mont Lozère.

Figure 13: Virtual correlation (analysis recalculated at 100 %) between chemical elements from the gang ore (CaO + MgO + BaO) and chemical elements from a clayed and/or sanded material ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ ), for all slags from the Mont Lozère.

Figure 14 : Corrélation positive entre Si et Al pour toutes les scories analysées sur le site de Pfaffenloch (données en % poids d'élément).

Figure 14: Positive correlation between Si and Al for all Pfaffenloch slags (weight % element).

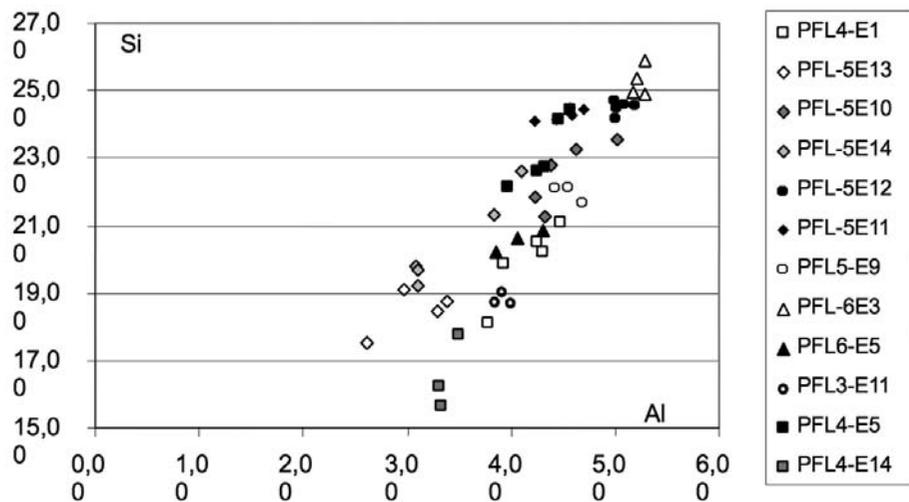
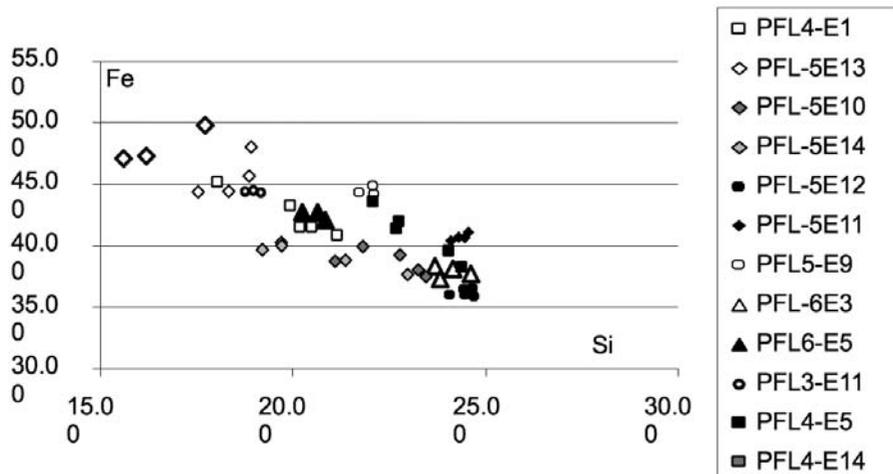


Figure 15 : Corrélation négative entre Fe et Si pour toutes les scories analysées du site de Pfaffenloch. (données en % poids d'élément).

Figure 15: Negative correlation between Fe and Si for all slags from Pfaffenloch (weight % elements).



(fig. 15) et  $Al_2O_3$ . Le fer ne provient donc pas des argiles de la paroi du four ni de la roche encaissante. On sait par les observations macro/microscopiques (accompagnées d'analyses à la microsonde électronique non présentées dans ce travail) que la gangue du filon contient de la sidérite. Ce matériau doit être la source prépondérante en fer.

## 7. DISCUSSION : QUELS PROCÉDÉS PEUVENT CORRESPONDRE AUX DÉCHETS IDENTIFIÉS

### Les scories du Mont Lozère

À partir des analyses chimiques, nous pouvons constater qu'il existe différents procédés mis en jeu sur les ateliers du Mont Lozère. D'une part, nous pouvons considérer comme un ensemble les scories noires vitreuses et les scories grises

crystallisées, car ces déchets sont retrouvés ensembles systématiquement sur les mêmes ateliers. D'autre part, les scories noires mates magnétiques semblent correspondre à une variante employée sur quelques sites.

Pour l'ensemble des scories, l'évolution des teneurs des différents éléments chimiques indique la nature des matériaux entrant dans la composition des scories. Il y a un matériau argilo-sableux qui se rapproche plus de la composition du sable granitique que de celle de l'argile des parois. Il est difficile de définir exactement l'origine de ce matériau : s'agit-il de la fusion des parois de type granitique? S'agit-il d'un ajout de sable granitique comme le suggérerait des inclusions de type sableux dans des scories? Ou alors s'agit-il de la roche encaissante des filons minéralisés du socle micaschisteux? La forte corrélation de  $MgO$  avec  $CaO$  et non pas avec  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $K_2O$  tend à infirmer cette troisième hypothèse.

La présence de dolomie, de quartz et de barytine nous incite à nous poser la question : Y-a-t-il eu grillage du minerai, non totalement débarrassé de sa gangue, avant l'introduction dans un four ? C'est peu vraisemblable, en effet cela nuirait très fortement au procédé en conduisant à la formation de produits scorifiés riches en silicates de plomb avant la réduction.

La question peut être abordée différemment, quelle est la structure du minerai ? S'agit-il de minéralisations massives pour lesquelles il était facile de séparer la partie minéralisée et la gangue stérile ? Dans ce cas, le grillage peut être facilement réalisé mais cela impliquerait une réintroduction de dolomie, barytine, quartz, voire arène ! Ou s'agit-il d'une minéralisation plus diffuse dans laquelle la galène peut être dispersée dans la gangue stérile et difficilement séparable ? Dans ce cas, si le grillage est effectué, il y aurait production de scories silicatées très riches en plomb. Néanmoins, aucune structure de grillage n'a été retrouvée sur les ateliers du Mont Lozère. Mais ceci a pu être fait sur le pourtour du massif près des mines. Cependant, aucun matériau ressemblant à un mélange de sulfures, sulfates et oxydes de plomb n'a été retrouvés sur les ateliers attestant d'un entreposage de minerais grillés avant passage dans les fours.

Dans tous les cas, la seconde opération dite de « réduction » semble avoir été effectuée à haute température, les fragments de charbon retrouvés sur les sites semblant correspondre à du bois charbonné. Les très nombreuses charbonnières présentes dans l'environnement des ateliers et ayant des âges comparables en indique la production sur place. Aussi, les procédés employés ne peuvent être que « grillage et réduction » ou « méthode par précipitation ». La localisation des fours sur un mont et toujours orientés face au vent pourraient nous laisser penser à un fonctionnement comparable à celui des « bole smelting » mais les fondations de fours trouvées (ce volume, Ploquin *et al.*) n'évoquent guère ce type de structure, ni l'utilisation du charbon de bois. Sans négliger ce critère « ventilation », la cartographie a montré que les ateliers ont suivi au plus près la hêtraie exploitée (ce volume, Ploquin *et al.*)

Quels arguments apportent l'étude des scories ?

*Les scories noires vitreuses et les scories grises cristallisées* - Les interprétations concernant les scories noires vitreuses et grises cristallisées pourraient être les suivantes. La première hypothèse serait que les scories grises correspondraient à la phase de grillage d'un minerai encore associé à des fragments de gangue, et les scories noires correspondraient à l'étape de réduction. Mais dans le cadre de cette hypothèse, on ne comprend pas pourquoi on retrouve autant de scories grises dispersées sur les sites. De plus, le traitement entre les deux étapes ne devrait pas changer fondamentalement la composi-

tion chimique des scories héritée de la gangue ; or, il y a de la chaux, du magnésium et du baryum dans les scories grises et ces éléments sont quasi-absents des scories noires. Enfin, un seul type de structure pouvant correspondre à des fours ont été retrouvés. Cette hypothèse n'est donc pas satisfaisante.

La seconde hypothèse impliquerait que seul le procédé de réduction a été employé, les scories grises étant le résultat du traitement de minerais peu épurés et les scories noires, le résultat de minerais quasi purs. Cette hypothèse correspondrait mieux à l'interprétation à partir des analyses chimiques. Néanmoins, nous n'avons aucun renseignement sur la nature du minerai enfourné : s'agit-il d'un minerai grillé ? On serait alors dans l'application du procédé « grillage et réduction » mais il faudrait supposer que le grillage ait eu lieu « ailleurs » (près des mines ?). Cette « explication » reste néanmoins sujette à critiques. Outre l'absence de faits archéologiques, il faudrait admettre que tous les ateliers (80), et sur une fourchette de près de quatre siècles, aient traité deux types de minerai séparément, ceci est peu crédible. L'abondance des silicates évoque un fonctionnement à haute température et avec une forte charge d'éléments que l'on peut qualifier d'ajouts, même si le caractère volontaire n'est pas absolument démontré (sauf dans le cas du fer sur quelques ateliers). Cependant la constance de la typologie des déchets pour l'ensemble des ateliers, et ce, sur près de quatre siècles, est un argument fort pour un savoir faire bien établi et adapté au contexte et conduit à éliminer un aspect aléatoire dans la charge et conduite des fours. On serait alors plutôt dans l'application d'un procédé de type « par précipitation ».

Le rationalisme, que les traités du xx<sup>e</sup> siècle introduisent dans la présentation des procédés, conduit à une schématisation qui ne correspond peut-être pas à la réalité des processus effectivement mis en oeuvre dans le procédé employé.

D'autres auteurs se sont également intéressés à la question. Ainsi, Murphy (1992) a observé des scories provenant de sites en Grande Bretagne où le procédé utilisé a dû être de type « bûcher » utilisant la méthode de « grillage et réaction ». Il y a trouvé deux types de déchets : des scories noires vitreuses et des scories grises à patine blanche. Gill (1992) a étudié ces deux mêmes types de déchets, et il arrive à l'interprétation suivante : il y a d'abord un premier traitement de la galène dans un four ouvert (donc milieu relativement oxydant) : à l'issue de cette opération, du plomb est produit, mais également une quantité non négligeable de scories (grises à patine blanche) dans lesquelles sont emprisonnées des gouttes et coulures de plomb et produits associés (oxydes, sulfures, sulfates). Cette transformation s'effectue à une température modérée (environ 600-700 °C). Ces scories sont reprises dans un deuxième temps, dans des conditions réductrices et à plus haute température afin d'extraire un maximum de plomb de ces premiers

déchets. On obtient alors un deuxième type de déchets : des scories noires vitreuses.

Murphy (1992) a également observé des scories provenant d'un four de réduction à cheminée et soufflets actionnés par l'énergie hydraulique : les deux types de scories sont présentes, les scories noires vitreuses et les scories grises cristallisées. L'auteur pense que pour ce type de déchets, les scories grises sont simplement les zones cristallisées des scories noires vitreuses. Ceci implique que les deux types de déchets ont des compositions chimiques similaires.

Ces deux cas d'étude ne semblent pas répondre réellement au cas des ateliers du Mont Lozère.

*Les scories noires mates magnétiques* – Les diagrammes indiquent qu'il n'y a aucune corrélation du fer avec les autres éléments chimiques qui proviennent des argilo sableux (parois fondus ou ajout d'arène granitique) ou de la gangue du minerai. Il semble donc que cet élément chimique soit bien ajouté dans le four. Cet ajout pourrait être de différentes origines : de l'oxyde de fer naturel, des scories de réduction du minerai de fer, des battitures de forge. Or de telles scories ont été trouvées sur les sites 8 et 61, ce qui pourrait rendre plausible cette hypothèse. De même, d'autres scories de réduction de minerais de fer ont été retrouvées sur un site sidérurgique, à l'Ouest du Roc Clerges, de datation proche des autres sites du Mont Lozère, bien qu'un peu plus tardive.

Le fait que l'ajout de fer soit attesté indique que le procédé employé correspond à la méthode par « précipitation ». Les vestiges des différents sites sont par contre beaucoup trop érodés pour savoir si ce changement de procédé implique également un changement dans la structure des fours.

Un point reste encore à élucider. Théoriquement, ce type de procédé, emploi d'un minerai sulfuré avec ajout d'un matériau riche en fer, conduit à la production de mattes sulfurées riches en fer. Or aucune trace de ce type de matériau n'a été retrouvée. Cette absence est peut être la marque d'une récupération de ces produits (surtout s'ils contiennent encore des proportions non négligeables en plomb) en vue d'un retraitement, comme c'est le cas pour des périodes ultérieures. Le retraitement conduit à la formation de déchets scorifiés d'un autre type, qui n'ont pas été non plus retrouvés sur les ateliers du Mont Lozère.

Cependant, la présence de la silice en teneur assez importante, dans un four fonctionnant à haute température et à très faible pression partielle d'oxygène, peut conduire à la formation de fayalite avec de la magnétite dendritique et non pas à la production de mattes sulfurées. C'est ce que nous avons observé dans les scories. La formation de ce type de scorie pourrait permettre d'éviter la formation de mattes sulfurées et ferrières. De plus, le retraitement de matte conduit à la

formation de déchets scorifiés d'un autre type, qui n'ont pas été non plus retrouvés sur les ateliers du Mont Lozère (cf. travaux en cours sur un site vosgien [ce volume, Ploquin *et al.*])

## Les scories de Pfaffenloch

Les interprétations à partir des analyses chimiques sont globalement les mêmes dans le cas de ce site que pour les scories noires mates magnétiques du Mont Lozère. C'est à dire que l'on observe une anti-corrélation entre FeO et les éléments argilo-sableux SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provenant soit de la paroi fondue soit de la roche encaissante du minerai, le gneiss. Cependant, la corrélation avec les autres éléments chimiques majeurs n'a pas pu être véritablement évaluée du fait de la qualité des analyses (les analyses réalisées au moyen du MEB présentent de fortes incertitudes). Néanmoins, les observations microscopiques ont montré la présence de sidérite dans les scories, élément de la gangue riche en fer. Il semble donc que le minerai ne soit pas totalement séparé de sa gangue avant l'entrée dans le four. On serait donc dans l'application du procédé « par précipitation ».

Mais cet apport est-il suffisant pour les fortes teneurs en fer observées dans les scories ? Les observations sur le terrain de la halde B ont montré un fort déficit en sidérite laissant penser à un retraitement de la gangue pour récupérer ce matériau. Peut-il avoir été utilisé comme ajout supplémentaire lors des opérations de réduction ?

## CONCLUSION

L'étude pétrochimique de l'ensemble des déchets (scories, stériles miniers et autres fragments non identifiés) peut apporter des éléments pour la restitution des procédés métallurgiques mis en jeu sur les ateliers métallurgiques de production de plomb.

Ainsi, il semble qu'avant les XIV<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles, ce soit plutôt les minéralisations « simples », au sens de galène argentifère avec peu de cuivre, zinc, qui soient utilisés en France avec un procédé qui fait appel à des ajouts (et/ou à des minerais encore accompagnés d'une part de gangue ou encaissant), c'est-à-dire plus proche du type « par précipitation » que « grillage-réaction » ; on voit également apparaître l'ajout d'un matériaux ferreux, typique de la « précipitation ». Les minéralisations sulfurées polymétalliques (avec Cu, Zn, Fe, As, Sb...) impliquent la formation de mattes et/ou speiss, plus difficiles à traiter, et seront plus tardivement exploitées avec la mise en œuvre de l'énergie hydraulique.

## Bibliographie

- AGRICOLA, **France-Lanord A. trad. 1987.** *De Re Metallica*, Bâle, Forben et Bischoff, 1556; Thionville, Klopp, 508 p.
- BAILLY-MAÎTRE, **M.-C., 1994.** Minéralurgie et métallurgie à Brandes-en-Oisans XIII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> siècle, in Benoît, P. (ed.), *Mines et Métallurgie*, Lyon, PPSH, Les chemins de la recherche n° 21, p. 21-44.
- BAILLY-MAÎTRE, **M.-C., 2002.** *L'argent, du minerai au pouvoir dans la France médiévale*, Paris, Picard, coll. « Espaces Méditerranéens », 212 p.
- BARON, **S., 2005.** *Traçabilité et évolution d'une pollution métallurgique médiévale de plomb argentifère sur le Mont-Lozère*, Thèse de Doctorat, université de Montpellier 2.
- BENOÎT, **P., 1989.** Dix ans de recherches sur le site de Pampailly, *L'Araire*, n° 76, p. 23-43.
- BIRINGUCCIO, **V., 1540.** *De la pirotechnia*, libri X, Venise.
- CONOPHAGOS, **C. E., 1980.** *Le Laurium antique et la technique grecque de la production de l'argent*, Athènes.
- DOMERGUE, **C., 1990.** *Les mines de la Péninsule Ibérique dans l'antiquité romaine*, collection de l'école française de Rome, n° 127.
- DOMERGUE, **C., 2008.** *Les mines antiques, La production des métaux aux époques grecques et romaines*, Paris, Picard, coll. « Antiqua », 240 p.
- FLUCK, **P., 1990.** Sainte-Marie-aux-Mines, secteur de l'Altenberg : la vallée de Fertrupt, *Pierre et Terre* 34, p. 74-78.
- FLUCK, **P., 1991.** Les fonderies d'argent, de cuivre et de plomb dans les Vosges centrales : une prospection stratégique et des perspectives nouvelles, *Pierre et Terre*, 34, p. 122-126.
- FLUCK, **P., 1994.** Du minerai au lingot : l'élaboration de l'argent à l'époque de la Renaissance, *Bull. Soc. Histoire Naturelle de Colmar*, vol. 62, p. 3-47.
- FOURMENT, **M. et GUILLET, L., 1926.** *Métallurgies du plomb, nickel et cobalt et alliages de ces métaux*, J.-B. Baillièrre et fils ed. 485 p.
- GILL, **M. C., 1992.** Analysis of lead slags, Historical Metallurgy Society, p. 51-53.
- KIERNAN, **D. et VAN DE NOORT, R., 1992.** Bole smelting in Derbyshire, Historical Metallurgy Society, p. 19-21.
- MURPHY, **S., 1992.** Smelting residues from boles and simple smelting mills, in Willies and Cranstone Eds, *Boles and smelting mills* S.H.M., p. 43-47.
- PLOQUIN, **A., ALLÉE, Ph, BAILLY-MAÎTRE, M.-C., BARON, S., BEAULIEU, J.L. DE, CARIGNAN, J., LAURENT, S., LAVOIE, M., MAHÉ-LE CARLIER, C., PEYTAVIN, J. et PULIDO, M., 2004.** *Medieval smelting on the Mont-Lozère, Southern France*, vol. I. Archaeometallurgy in Europe, Milan, 2003, p. 635-644.
- SCHNABEL, **C., 1907.** *Traité technique et pratique de métallurgie cuivre, plomb, argent, or*, Librairie Polytechnique Baudry et Cie.
- TÉREYGEOL, **F., 2000.** Les mines d'argent carolingiennes de Melle : état de la question, *Les cahiers numismatiques*, n° 144, 37<sup>e</sup> année, Paris, p. 27-44.
- TYLECOTE, **R. F., 1986.** *The prehistory of metallurgy in the British Isles*, The Institute of Metals, 257 p.