

# Dispersion de métaux lourds dans l'environnement d'ateliers médiévaux

Sandrine Baron, Jean Carignan et Alain Ploquin

## Résumé

L'étude des paléopollutions métallurgiques (*i.e.* avant la Révolution Industrielle) est rarement abordée dans la littérature scientifique, contrairement aux pollutions actuelles ou récentes. Les paléopollutions ne sont étudiées qu'en termes d'événements ponctuels au sein d'archives environnementales, c'est-à-dire d'enregistrements temporels (carottes de glaces, de tourbes ou de sédiments) à des échelles globales. Pourtant, elles présentent un impact environnemental encore visible de nos jours (manque de végétation) et actif (toxicité) où les teneurs en métaux lourds dans ces sols sont du même ordre de grandeur que des pollutions actuelles. Comme il est assez difficile de les dépister, il est important de collaborer avec des archéologues des mines et métallurgies qui possèdent les connaissances nécessaires sur les modalités d'implantations de ces anciennes activités. Il est alors possible de mettre en évidence des traces d'anciennes activités métallurgiques au sein de territoires dits « naturels ». Mais cette démarche interdisciplinaire étant rarement abordée, notre héritage minier et métallurgique ante Révolution Industrielle est très mal connu. Nous prenons ici à titre d'exemple le massif du Mont-Lozère, au sein du Parc National des Cévennes, où environ 80 sites d'ateliers médiévaux de production de métal sont actuellement localisés. Cette étude utilise les isotopes du plomb comme traceurs de référence, en parallèle avec les compositions chimiques élémentaires d'autres métaux lourds, afin de suivre leur comportement respectif dans ces sols d'ateliers.

## Mots-clés

**Isotopes du plomb, métaux lourds, paléopollution, minerais, scories, sols, archéologie minière.**

## Abstract

### **Heavy metals dispersion around medieval workshops in Mont-Lozère (France)**

Studies of palaeopollutions (*i.e.* before the industrial revolution) are scarce in the scientific literature by opposition to modern pollutions. They are generally recorded as an event in environmental archives, *i.e.* temporal records (ice, peat or sediment cores) at global scale. Nevertheless, these pollutions present an environmental impact that is today obvious (lack of vegetation) and active (toxicity). Heavy metal contents in soils may be indeed similar to those resulting from contemporary pollutions. As it is difficult to track down these paleopollutions, it is necessary and important for geochemists and environmental scientists to work with mining archaeologists as they know about ancient mining and smelting activities and where to find ancient metallurgical pollution in "natural" territories. As such multiscience collaboration is not common, the environmental impact of our mining heritage is not well known. This article shows the Mont-Lozère massif, within the Cévennes National Park (France), as a good example of an actual industrial free activity being affected by palaeopollutions. Numerous medieval palaeometallurgical sites have been now reported on the Mont-Lozère. The sites are settled by slag presenting a homogeneous typology and are the location of a medieval metal elaboration. The aim of this study is to use lead isotopes as reference tracers of sources and to compare concentrations of the other heavy metals in order to understand their respective behaviour in and around the medieval workshops.

## Keywords

**Lead isotopes, heavy metals, palaeopollution, ores, slag, soils, mining archaeology.**

Dès l'âge du Bronze Ancien, aux environs de 3 300 ans av. J.-C., des exploitations minières sont connues [1-2], et jusqu'à la période romaine, de nombreuses mines d'or, d'argent, de cuivre, d'étain et de plomb, puis de fer, ont été exploitées en Europe. Parmi les plus connues se trouvent les mines du Laurion (Grèce) et de Rio Tinto (Espagne), ou celles de Cabrières (Hérault) et Saint-Véran (Hautes-Alpes) en France.

Au cours des siècles, la production de métaux lourds n'a cessé d'augmenter et de s'accumuler dans les différents réservoirs naturels comme l'atmosphère, les océans, les eaux souterraines et les sols [3]. Par le processus de bio-accumulation, les sols intègrent les polluants durant une longue période de temps. Des quantités non négligeables de métaux lourds proviennent des activités métallurgiques, et ce bien

avant la Révolution Industrielle [4-5]. Ces pollutions émises avant la Révolution Industrielle, que nous qualifierions de paléopollutions, ne sont étudiées que d'un point de vue événementiel, le but étant la certification de hautes teneurs élémentaires en métaux lourds et de leurs compositions isotopiques associées dans un environnement donné, ce dernier ne faisant l'objet d'aucune étude d'un point de vue archéologique et donc historique [6-8]. L'implication directe dans le temps de l'histoire des paléopollutions et de leur « origine vraie » (*i.e.* reliée à un fait attesté) n'est pas du tout abordée et entraîne des interprétations parfois abusives quant aux origines possibles de ces activités minières. L'archéologie minière et la paléométaballurgie permettent de relier un fait à une date et d'attester ainsi si une activité métallurgique a bien été réalisée en un lieu donné. Les paléopollutions sont très

rarement étudiées [9-11] ; seuls les sites modernes et « connus » d'un large public font l'objet de nombreuses études [12-15]. Par conséquent, les paléopollutions liées à l'héritage minier et métallurgique sont mal définies. Or les connaissances historiques de leurs origines sont nécessaires et primordiales pour cerner cet héritage minier et, entre autres, les problèmes de toxicité associés.

De plus, la majorité des études se focalise classiquement sur un site particulier où les conditions physico-chimiques sont caractéristiques d'une pollution donnée. La diversité des contextes géologiques, l'hétérogénéité des sources, les processus d'adsorption des métaux, leurs spéciations dans les sols... limitent les possibilités de généralisation des modalités de dispersion d'un métal lourd donné dans l'environnement à partir de l'étude d'un cas.

Cet article résume les données de l'archéologie minière et métallurgique (ou « paléométallurgie ») sur un district « clos » et utilise les isotopes du plomb comme un traceur de référence des sources, en parallèle avec les concentrations des autres métaux lourds, afin de comprendre leurs dispersions dans les sols environnants.

L'apport de l'archéométallurgie permet de replacer dans son contexte régional les résultats apportés par la géochimie, évite les interprétations abusives (voire erronées) quant aux origines possibles, anciennes ou récentes, de polluants et permet également d'avoir une vision plus dynamique et historique des anciens sites miniers ou métallurgiques oubliés<sup>(1)</sup>.

## Les sites d'ateliers du Mont-Lozère : apports de l'archéologie minière

Le Mont-Lozère est un massif granitique tardi-hercynien (mis en place il y a environ 300 millions d'années). Les événements post-orogéniques, dont le jeu « alpin » en horst du massif, ont entraîné la formation de nombreuses minéralisations au pourtour du massif. Elles sont localisées soit dans les schistes des Cévennes (socle métamorphisé hercynien), soit à la base de la couverture sédimentaire mésozoïque (calcaires dolomitiques formant les Causses plus à l'ouest), mais toujours à proximité du contact de la couverture avec le socle et limitées au pourtour du massif granitique<sup>(2)</sup>. Les indices référencés sont majoritairement des minerais à galènes plus ou moins argentifères [16].

Le Mont-Lozère constitue un axe massif et surélevé (1 300/1 700 m), véritable ligne de partage entre influences atlantiques, au nord, et méditerranéennes, au sud. Les sommets sont des lignes de faîtes molles dominant des versants en alvéoles étagées, plus montagnards à l'est mais quasiment escamotés à l'ouest ; au col de Montmirat, la transition est douce avec le plateau caussenard. Ce paysage largement ouvert de landes à callune et nardais est accompagné de nombreux tors, pierriers et tourbières (les narses ou

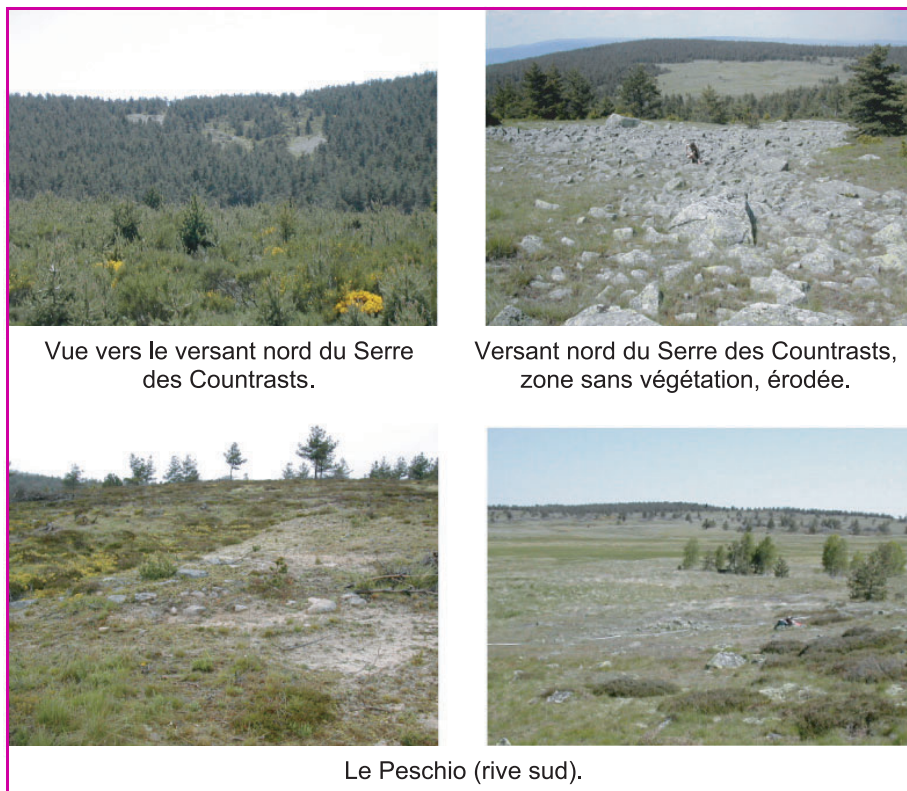


Figure 1 - Clichés de sites d'ateliers du Mont-Lozère (état de l'inventaire en septembre 2005).

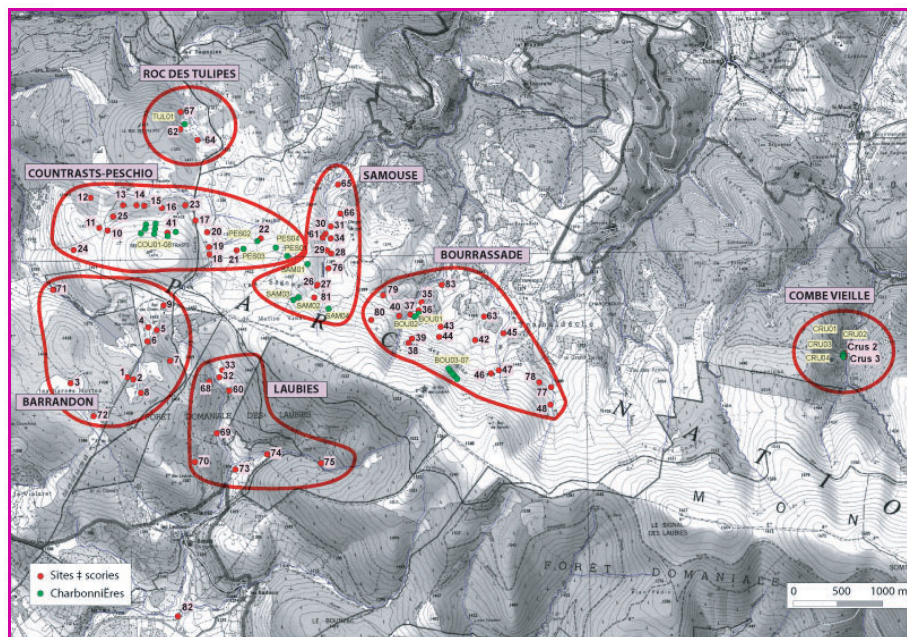


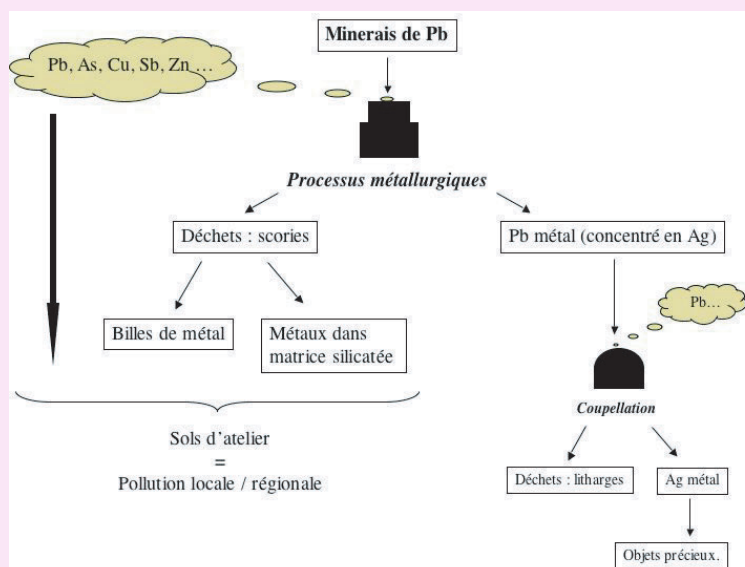
Figure 2 - Localisation des sites d'ateliers et des charbonnières du Mont-Lozère (état de l'inventaire en septembre 2005).

nassettes). Hormis les plantations de résineux, ce paysage a tendance à se fermer (figure 1).

Certaines zones à végétation fortement dégradée sont jonchées de déchets métallurgiques (scories) attestant l'existence d'une activité « industrielle » ancienne ; ces sites sont les anciennes aires de production du métal ou leurs épandages, et sont appelés sites d'ateliers [17]. Environ 80 de ces sites ont été inventoriés jusqu'ici sur le massif (figure 2) et les datations au carbone 14 réalisées sur des charbons de bois

**Encadré 1**

**Chaîne opératoire ancienne du plomb argentifère**



Lorsqu'il s'agit de traiter un minerai de plomb argentifère, il peut être nécessaire de procéder à plus haute température (vers 1 200°) qu'il ne serait indispensable pour produire du plomb (900°). En effet une part importante se trouve ici dans des tétraédrites associées à la galène. Les reconstitutions expérimentales effectuées ont montré qu'une forte proportion du plomb part alors avec les fumées (environ la moitié) et que les décrépitations expulsent une partie du minerai autour du four. Le plomb produit, dit plomb d'œuvre, contient l'argent qui sera récupéré par coupellation. Cette opération consiste à oxyder le plomb d'œuvre liquide jusqu'à la sursaturation en argent qui se sépare et surnage. L'oxyde de plomb formé, ou litharges, est le déchet caractéristique ; or nous n'avons jamais trouvé de tels résidus sur les sites du Mont-Lozère : l'opération de coupellation se pratiquait ailleurs, en un lieu contrôlable (hôtel des monnaies par exemple), comme c'était généralement le cas.

indubitablement associés avec les scories indiquent que les activités sont strictement médiévales (XI-XII<sup>e</sup> siècles).

Les études pétrographiques menées par les archéomètres nous ont indiqué que ces scories étaient des déchets issus de minerais de plomb argentifères et que les opérations menées sur le massif avaient pour but d'élaborer du plomb d'œuvre contenant de l'argent (voir encadré 1). La typologie constante des déchets est un argument fort généralisé à l'ensemble des sites : ils constituent tous un seul et même événement historique de métallurgie.

Les études d'archéologie et d'histoire minière ont permis de replacer ces activités métallurgiques dans leur contexte historique : au Moyen-Âge en France, du VII<sup>e</sup> au XIV<sup>e</sup> siècle, le système monétaire était fondé sur le denier, une monnaie d'argent. La conséquence était une recherche systématique et organisée par les pouvoirs publics de tout gisement pouvant contenir un minerai argentifère : plomb et cuivre argentifères. Cette activité hautement stratégique, car liée au pouvoir régalien, est à mettre en rapport avec les ateliers monétaires et les émissions de monnaies [18]. Les études de géochimie isotopique du plomb ont permis de compléter, localement, ce fait historique en sélectionnant le secteur minier exploité pour alimenter les fonderies du Mont-Lozère [19]. Les sites à scories sont tous compris dans une même bande d'altitude (1 360-1 430 m) et marqueraient l'ancienne limite de la hêtraie aux époques médiévales [20].

Ainsi, les études de paléométallurgie et d'archéométrie ont permis de remettre les sites d'ateliers dans leur contexte historique général. Les résultats des études géochimiques des sols vont donner une autre dimension avec des implications archéologiques, mais surtout environnementales.

Les sols échantillonnés sur les sites et à proximité sont des arènes granitiques (beige orangé) avec un faible développement humifère en surface (brun clair). Nous avons choisi des sols issus des sites 3 et 8. Les sols du site 3 (sols 3) sont représentatifs des sites enfouis et ceux du site 8 (sols 8), des sites partiellement érodés (figure 3).

Les scories sont principalement de deux types pétrographiques qui co-existent systématiquement sur tous les sites : les scories noires et les scories grises à patine blanche (< 5 %). Les noires sont généralement vitreuses et contiennent des inclusions de quartz et

**Site 3** : « sols » d'atelier (niveaux sus- et sous-jacents) et sols voisins prélevés en cours de fouille (en bas : partie déjà remblayée).



**Site 3** : épandage aval du site.



**Site 8** : vue sur l'épandage aval du site, la partie avec un sol d'atelier est en amont (voir cliché au-dessous).



**Site 8** : sol d'atelier classique du Mont-Lozère.



Figure 3 - Les deux types de sols étudiés (sites 3 et 8).

de feldspaths (arène) tandis que les grises sont cristallisées. En parallèle de l'étude des sols, des profils d'altérations de scories noires ont été réalisés par microsonde électronique. Ils indiquent clairement que les éléments comme Pb, Sb, Fe, Al et Ti sont relativement peu mobiles, sauf destruction de la pellicule altérée, car ils conservent les mêmes teneurs dans la zone saine de la scorie et dans sa zone altérée. Ils forment des complexes peu solubles ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Par contre, les éléments modificateurs de réseaux comme Na, Mg, K et Ca quittent facilement la matrice silicatée et entraînent l'apparition d'une structure poreuse et friable de la matrice en sa périphérie. Les billes de plomb présentes soit en alvéoles, soit en surface (anciennes cassures) s'altèrent en césurite.

Toutes les analyses chimiques élémentaires et isotopiques présentées ci-dessous ont été réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS, Nancy) [21].

## Analyses élémentaires et isotopiques de plomb

Les analyses élémentaires et isotopiques de plomb (voir encadré 2) réalisées lors de cette étude ont permis de mettre en évidence les résultats suivants :

### • La pollution médiévale contenue dans les sols d'ateliers est aussi importante que sur des sites actuels.

En effet, les concentrations de As, Pb, Sb, Zn et Cu dans les sols sont très élevées. Les facteurs d'enrichissement (EF)<sup>(3)</sup> calculés indiquent que les teneurs en métaux lourds de ces sols sont très au-dessus du bruit de fond géochimique local illustré par le granite. Les EF sont de l'ordre de 16 à 9 505 pour Pb, 4 à 182 pour As, 4 à 219 pour Zn, 15 à 25 861 pour Sb et 4 à 2 025 pour Cu. Par rapport aux sites industriels modernes, cette pollution est assez restreinte puisque chaque atelier ne couvre qu'un ou quelques ares et que les épandages ont une dimension maximale de 300 m de longueur sur quelques décimètres de largeur ; mais ces sites (~ 80 sites répertoriés, prospection non terminée) sont dispersés sur une aire de l'ordre de 8 km<sup>2</sup>.

Cette pollution est significative, aucune activité anthropique post-médiévale locale n'étant venue se surimposer, si ce n'est du pastoralisme et des reboisements. Les dosages effectués sur des lichens épiphytes (*i.e.* qui s'alimentent de nutriments uniquement par voie atmosphérique) ont permis de définir la composition isotopique (Pb) et chimiques des apports atmosphériques récents, qui sont négligeables dans le cas des sols proches des ateliers.

Les sols d'ateliers se caractérisent par une couleur noire, de fortes teneurs en métaux lourds et de matière carbonée provenant du charbon utilisé dans les fours. Ils intègrent les produits issus du fonctionnement du four : retombées des fumées lourdes, crépitements de galènes, morceaux de scories éclatées, charbon de bois... Leurs compositions isotopique (Pb) et chimique correspondent bien à celles des scories, billes et minerais.

Dans les sols d'ateliers et dans les sols en aval de ceux-ci, la contribution de « plomb métallurgique » calculée à la fois

### Encadré 2

#### L'isotopie du plomb

Le plomb constitue un système isotopique abondamment utilisé. En effet, ses champs d'applications sont larges : géochronologie, traçage de l'origine et de l'évolution des minéralisations, problématiques environnementales et, depuis peu, archéométrie.

Malgré les récents développements en géochimie isotopique sur de nouveaux traceurs de sources (cuivre, zinc...), le plomb reste cependant unique de par ses caractéristiques qui le rendent particulièrement bien adapté aux études géochimiques en général. Il possède quatre isotopes stables (à l'échelle de l'âge de la Terre) : <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb et <sup>208</sup>Pb. Le premier (<sup>204</sup>Pb) n'est pas radiogénique, il ne résulte pas de la désintégration radioactive d'un isotope père ; par conséquent, son abondance dans divers réservoirs (atmosphère, minéralisations, volcans...) est globalement identique depuis la formation de la Terre. Les trois autres isotopes sont produits de façon continue au cours du temps par la désintégration d'isotopes radioactifs : <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U et <sup>232</sup>Th respectivement. Les comportements géochimiques du plomb, de l'uranium et du thorium sont différents. Par conséquent, lors d'événements géologiques, le plomb néoformé (à partir de l'uranium et du thorium) aura tendance à se séparer de l'uranium ou du thorium et à se « re-fixer » selon ses caractères propres, d'où des variations des rapports isotopiques qui pourront contribuer à la compréhension de ces événements et à la caractérisation d'ensembles géologiques.

L'isotopie du plomb constitue donc un traceur unique et son dosage dans différents supports (qu'il soit géologique, biogéochimique, archéologique...) permet d'estimer l'origine de chaque source et de calculer sa contribution dans un échantillon donné.

Le plomb présent actuellement dans l'environnement possède deux origines : naturelle et anthropique ; le but pour chaque étude est d'estimer la contribution de chacune de ces sources à l'aide des isotopes du plomb.

avec les EF Pb et les isotopes du Pb montre : i) une très bonne corrélation indiquant clairement qu'un seul type de pollution est présent dans les sols, ii) que la contribution est de 40 % pour les sols les moins pollués et de 100 % pour les plus pollués, et iii) qu'il s'agit d'un mélange binaire entre granite (ou fond géologique local de ~ 35 ppm et de composition isotopique de Pb différente) et scories métallurgiques ou sols d'ateliers.

Par conséquent, tous les autres métaux proviennent également de cette activité, permettant ainsi d'estimer leur dispersion respective dans ces sols.

### • Les polluants seraient sous leurs formes primaires (sulfures) ou oxydées (sulfates, oxydes) et n'ont peu ou pas subi d'altération pédologique.

Dans les sols, les métaux lourds sont fréquemment complexés par la matière organique. Les sols présentant la plus forte perte au feu<sup>(4)</sup> sont généralement ceux qui contiennent le plus de matière organique, et donc le moins de fraction minérale. Ce n'est pas le cas pour les sols de cette étude : aucune relation n'est observée entre les métaux lourds et la perte au feu. Ceci suggère que les métaux sont sous leurs formes minérales et qu'aucune altération pédologique/biologique n'a entraîné d'évolution importante des métaux dans cet environnement, si ce n'est oxydation, sulfatation et carbonatation.

En effet, de fortes corrélations<sup>(5)</sup> sont observées entre les différents métaux lourds contenus dans les sols. Elles sont fortes avec le Pb en fonction de Sb ( $R^2$  : 0,90), As ( $R^2$  : 0,83) et Cu ( $R^2$  : 0,78), mais moins marquées avec Zn ( $R^2$  : 0,46).

De plus, nous avons observé que les teneurs en métaux lourds des sols « miment » bien celles des minerais et scories, ce qui conforte l'hypothèse d'une faible altération pédologique ou biologique, le cas du zinc étant un peu différent.

### • La pollution en épandage est globalement la conséquence d'une dispersion physique des polluants provenant de la dislocation des anciens sols d'ateliers.

La contribution massique de chaque métal lourd nécessaire pour expliquer la teneur dans les sols a été calculée et

mise en relation avec celle du Pb. De très fortes corrélations sont obtenues pour Sb, As et Cu en fonction du Pb indiquant ainsi que ces métaux possèdent le même type de dispersion dans les sols : une dispersion purement physique des polluants dus à la dislocation des sols d'ateliers (figure 4). Zn est nettement moins corrélé avec Pb, suggérant que sa

dispersion est perturbée par un autre processus qui entraîne un déficit dans les sols arénacés (figure 4).

• **Un tri du minerai aurait été effectué sur les sols d'ateliers afin d'éliminer les chalcoprites.**

Les teneurs en cuivre sont en excès dans les sols des deux sites d'ateliers étudiés et dans les sols arénacés pollués (figure 4). La seule explication proposée est un dernier tri du minerai sur place, avant le chargement de ce dernier dans les fours. Selon les traités anciens (XVI<sup>e</sup> et post.) et les études pétrographiques, lors de la réduction du minerai, la chalcoprite formerait des mattes : sulfures complexes rendant le traitement très difficile.

• **La remobilisation actuelle de la pollution ancienne est active et dominante dans le bois (avec l'aubier) et l'écorce des bouleaux.**

Les diagrammes Pb/Pb (figure 5) reportant les compositions isotopiques de différents compartiments de bouleaux, des scories (ou « plomb métallurgique »), du granite et des lichens indiquent clairement que ce milieu « végétal » est intégralement contrôlé par deux types de pollutions : la pollution médiévale et la pollution anthropique actuelle ; le « plomb géologique local » n'y est plus décelable.

En effet, le plomb (et autres métaux associés) contenu dans le bois et les racines du bouleau 2 contiennent ~ 98 % de Pb métallurgique et ses écorces en contiennent ~ 65-80 %. Le bois du bouleau 3, qui est pourtant un témoin hors site, contient ~ 70-80 % de Pb métallurgique et ses écorces n'en contiennent plus que ~ 5-15 %. Ce bouleau hors site remobilise la pollution médiévale due aux retombées, plus ou moins lointaines, des fumées issues de la réduction du minerai et piégées dans le sol.

Aucune contribution naturelle mesurable ne semble intervenir dans ce milieu environnemental du Mont-Lozère.

**Conclusion**

La pollution est due aux résidus de l'activité elle-même plutôt qu'à des processus de lixiviation des matrices silicatées des scories relarguant les métaux lourds dans les sols en fonction du temps. Cette étude montre que des pollutions anciennes peuvent être aussi intenses que des pollutions actuelles, et ce bien avant la Révolution Industrielle et le début de l'époque Moderne (XIV<sup>e</sup>-XVI<sup>e</sup> siècle) ..., et sur des étendues non négligeables comme le montrent les études menées sur les bouleaux et le nombre important de sites d'ateliers enfouis.

Notre héritage minier et métallurgique est un élément important pour faire la part des choses entre les pollutions anciennes et récentes ; ainsi, une collaboration étroite entre la géochimie de l'environnement et les domaines de l'archéologie minière/paléométallurgie est indispensable.

Sauf indication, les résultats exposés ici sont extraits des travaux de thèse de Sandrine Baron [20] et du PCR (Projet collectif de recherche) « Plomb ancien du Mont-Lozère » [16].

**Notes et références**

- (1) En France, la SAFEM (Société d'Archéologie Française pour l'Étude des Mines et Métallurgie) regroupe la plupart des chercheurs, institutionnels ou bénévoles, travaillant dans le domaine des mines et métallurgies anciennes.
- (2) Les termes géologiques utilisés ont leur définition dans : Foucault A., Raoult J.F., *Dictionnaire de Géologie*, Masson, Paris, 1980.

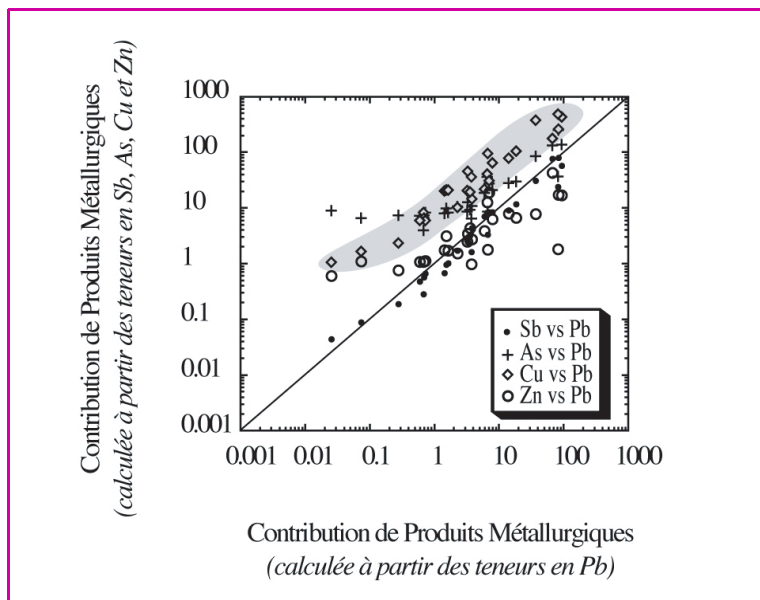


Figure 4 - Contribution de produits métallurgiques dans les sols calculée à partir des teneurs en As, Cu, Zn et Sb des scories et du granite, en fonction de la contribution de produits métallurgiques calculée à partir de la teneur en Pb des scories et du granite.

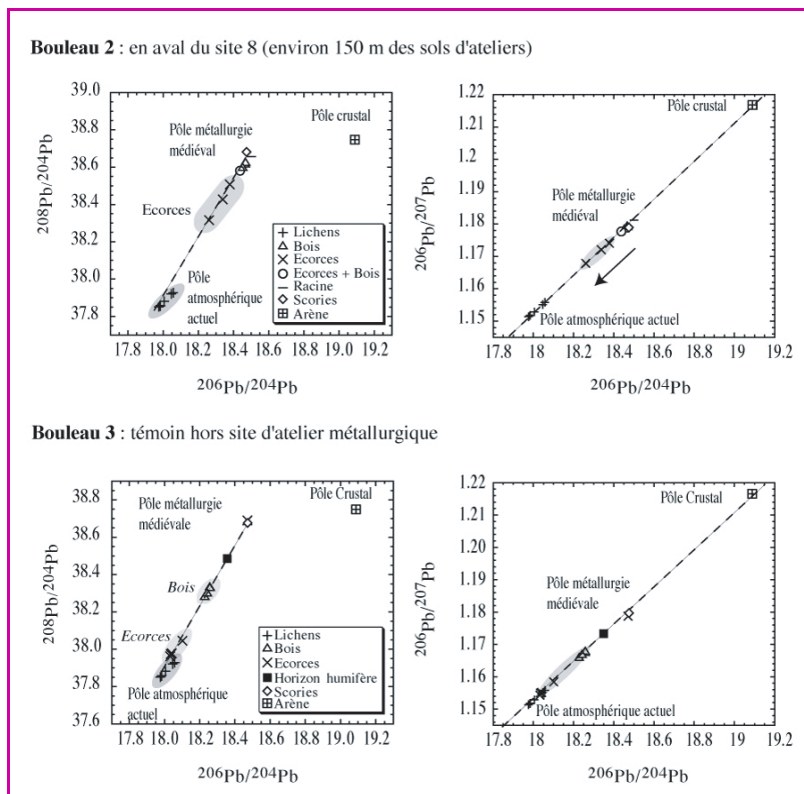


Figure 5 - Diagrammes des rapports isotopiques <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb versus <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb et <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb versus <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb des bois, écorces de bouleaux 2 et 3, de l'horizon humifère du bouleau 3, des scories, des lichens et de l'arène granitique.

- (3) **Facteur d'enrichissement (EF)** : pour un sol donné, la teneur en un métal lourd est normalisée à l'aluminium. Cela permet de mettre en évidence la part d'excès d'un métal lourd par rapport au bruit de fond naturel. Les EF sont calculés selon la formule suivante :

$$EF = \frac{\frac{[X]_{sol\lambda}}{[Al]_{sol\lambda}}}{\frac{[X]_{\gamma}}{[Al]_{\gamma}}}$$

où [X] est la concentration d'un métal donné dans : sol  $\lambda$ , un sol donné, et  $\gamma$ , du granite.

- (4) **Perte au feu (en anglais « lost on ignition »)** : lors des analyses chimiques par méthodes physiques (par ex. ICP), la prise est pesée après grillage oxydant (1 050 à 1 100°), et il y a généralement une perte de masse. Elle traduit la perte en éléments volatils, principalement en eau de constitution, soufre et CO<sub>2</sub>, mais aussi le gain en oxygène si des éléments sont oxydés, principalement Fe<sup>2</sup> en Fe<sup>3</sup>.
- (5) **Coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>)** : racine carrée du coefficient de détermination qui est l'évaluation du degré d'association entre deux variables, permettant de juger de la qualité de l'ajustement des points par la droite de régression. Le signe du coefficient de corrélation donne le sens de la relation.
- [1] Patterson C.C., Native copper, silver, and gold accessible to early metallurgists, *American Antiquity*, **1971**, 36(1), p. 286.
- [2] Ambert P., Actes du colloque « Mines et métallurgies de la Préhistoire au Moyen-Age en Languedoc-Roussillon et régions périphériques », 16-19 mai, Cabrières (Hérault), *Archéologie en Languedoc*, **1997**, 21.
- [3] Nriagu J.O., Pacyna J.M., Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*, **1988**, 333, p. 134.
- [4] Semlali R.M., Dessogne J.B., Monna F., Bolte J., Azimi S., Navarro N., Denax L., Loubet M., Château C., Van Oort F., Modeling lead input and output in soils using lead isotopic geochemistry, *Environmental Sciences and Technology*, **2004**, 38, p. 1513.
- [5] Brännvall M.L., Bindler R., Renberg I., Emteryd O., Bartnicki J., Billström K., The medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in Northern Europe, *Environmental Sciences and Technology*, **1999**, 33, p. 4391.
- [6] Martinez-Cortizas A., Garcia-Rodeja E., Pontevedra Pombal X., Novoa Munoz J.C., Weiss D., Cheburkin A.K., Atmospheric deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive, *The Science of the Total Environment*, **2002**, 292, p. 33.
- [7] Monna F., Galop D., Carozza L., Tual M., Beyrie A., Marembert F., Château C., Dominik J., Grousset F.E., Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit, *Science of the Total Environment*, **2004**, 327, p. 197.
- [8] Farmer J.G., Mackenzie A.B., Sugden C.L., Edgar P.J., Eades L.J., A comparison of the historical lead pollution records in peat and freshwater lake sediments from Central Scotland, *Water, Air, and Soil Pollution*, **1997**, 100, p. 253.
- [9] Pyatt F.B., Gilmore G., Grattan J.P., Hunt C.O., McLaren S., An imperial legacy? An exploration of the environmental impact of ancient metal mining and smelting in Southern Jordan, *Journal of Archaeological Science*, **2000**, 27, p. 771.
- [10] Pyatt F.B., Barker G.W., Birch P., Gilbertson D.D., Grattan J.P., Mattingly D.J., King Salomon's miners – Starvation and bioaccumulation? An environmental archaeological investigation in Southern Jordan, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **1999**, 43, p. 305.
- [11] Pyatt F.B., Copper and lead bioaccumulation by *Acacia retinoides* and *Eucalyptus torquata* in sites contaminated as a consequence of extensive

ancient mining activities in Cyprus, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2001**, 50, p. 60.

- [12] Véron A., Flament P., Bertho M.L., Alleman L., Flegal R., Hamelin B., Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France, *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, p. 3377.
- [13] Flament P., Bertho M.L., Deboudt K., Véron A., Puskaric E., European isotopic signature for lead in atmospheric aerosols: a source apportionment based upon <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios, *The Science of the Total Environment*, **2002**, 296, p. 35.
- [14] Dumat C., Chiquet A., Goody D., Aubry E., Morin G., Juillot F., Benedetti F., Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions, *Bull. de la Société Géologique de France*, **2001**, 172(5), p. 539.
- [15] Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Brown G.E. Jr., XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: importance of adsorption processes, *American Mineralogist*, **1999**, 84, p. 420.
- [16] Laforêt C., Pulou R., Pulou G., *Inventaire minéralogique de la France n° 14 (Lozère)*, Éd. BRGM, **1989**.
- [17] Ploquin A., Allée P., Bailly-Maître M.C., Baron S., de Beaulieu J.L., Carignan J., Laurent S., Lavoie M., Mahé-Le Carlier C., Peytavin J., Pulido M., Medieval lead smelting on the Mont-Lozère, Southern France, *Proceedings of Archaeometallurgy in Europe*, Milan, Italie, **2003**, vol. 1, p. 635.
- [18] Bailly-Maître M.C., *L'argent : du minerai au pouvoir dans la France médiévale*, Éd. A. & J. Picard, Paris, **2002**.
- [19] Baron S., Carignan J., Laurent S., Ploquin A., Medieval lead making on the Mont-Lozère Massif (Cévennes-France): tracing ore sources using Pb isotopes, *Applied Geochemistry*, **2006**, 21, p. 241.
- [20] Baron S., Lavoie M., Ploquin A., Carignan J., Pulido M., de Beaulieu J.L., Record of metal workshops in peat deposits: history and environmental impact on the Mont-Lozère Massif, France, *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, p. 5131.
- [21] Baron S., Traçabilité et évolution d'une pollution métallurgique médiévale de plomb argentifère sur le Mont-Lozère, Thèse, Université de Montpellier 2, **2005**.



S. Baron



A. Ploquin



J. Carignan

**Sandrine Baron** (auteur correspondant) est docteur en « géochimie de l'environnement », **Jean Carignan** est ingénieur de recherche CNRS, directeur du Service d'analyse des roches et des minéraux du CNRS, et **Alain Ploquin** est chargé de recherche CNRS, titulaire du PCR « Plomb ancien du Mont-Lozère », au CRPG de Nancy\*.

\* Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), 15 rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy. Tél. : 04 92 34 72 43. Courriel : sbaron@crpg.cnrs-nancy.fr

## Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure. La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens.

Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

• Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : gdc@cicrp.jussieu.fr. www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm