HAL
open science

Signatures des paléo-pollutions et des paléo-environnements dans les archives sédimentaires des ports antiques de Rome et d'Éphèse

Hugo Delile

▶ **To cite this version:**

Hugo Delile. Signatures des paléo-pollutions et des paléo-environnements dans les archives sédimentaires des ports antiques de Rome et d'Éphèse. Géochimie. Université Lumière Lyon 2, 2014. Français. NNT : . tel-01084909

HAL Id: tel-01084909

https://theses.hal.science/tel-01084909v1

Submitted on 20 Nov 2014

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.

Université Lumière Lyon 2

École Doctorale des Sciences Sociales - ED 483

Faculté GHHAT - Géographie, Histoire, Histoire de l'Art et Tourisme
Département de Géographie

Laboratoire EVS « Environnement, Ville, Société » - UMR 5600
Laboratoire LGLTPE « Géologie de Lyon-Terre, Planète, Environnement » - UMR 5276

Signatures des paléo-pollutions et des paléo-environnements dans les archives sédimentaires des ports antiques de Rome et d'Éphèse

Thèse présentée et soutenue publiquement le 5 septembre 2014

pour l'obtention d'un Doctorat de géographie / géoarchéologie

par

Hugo DELILE

Sous la direction de : Pr. Jean-Paul BRAVARD

Devant un jury composé de :

Jean-Paul BRAVARD, Professeur à l'Université Lumière Lyon 2, France ; *Directeur*
Janne BLICHERT-TOFT, Directeur de recherche à l'ENS de Lyon, France ; *Co-Directeur*
Jean-Philippe GOIRAN, Chargé de recherche, CNRS-UMR-5133, France ; *Co-encadrant*
Francis ALBARÈDE, Professeur à l'ENS de Lyon, France ; *Co-encadrant*
Alain VÉRON, Chargé de recherche, CNRS-CEREGE, France ; *Rapporteur*
Nathalie CARCAUD, Professeur à l'Agrocampus-Ouest, France ; *Rapporteur*
Gilles ARNAUD-FASSETTA, Professeur à l'Université Paris-Diderot, France ; *Examinateur*
Claude DOMERGUE, Professeur à l'Université de Toulouse 2 - Le Mirail, France ; *Examinateur*

En couverture :

Photographie de gauche : vue aérienne du bassin hexagonal de Trajan en direction du nord-est. © Simon Keay/Portus Project.
Photographie de droite : vue aérienne du bassin hexagonal du port romain d'Éphèse en direction du sud-ouest. © Helmut Brückner.

« La science est une chose qui ne te
donne rien d'elle avant que tu ne
te sois donné à elle entièrement ; mais
après t'être donné à elle en entier, il
est incertain qu'elle te donne quelque chose. »

(Ibrahim an-Naẓẓām, mort vers 840)

Remerciements

Étape importante, celle des remerciements, non pas qu'elle soit désagréable, mais elle symbolise plutôt l'envers du décor, l'autre face de la pièce, sans qui ce travail de thèse mené tout au long de ces quatre dernières années n'aurait pu aboutir.

En « pole position », mes remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse, Jean-Paul Bravard, Jean-Philippe Goiran, Janne Blichert-Toft et Francis Albarède. Je vous remercie vivement de m'avoir proposé un premier sujet de thèse, puis un second et enfin un troisième (nos fameux plans A, B et C !) qui, pour ce dernier, fut concluant ! En dépit d'une première année de thèse trouble et déstabilisante moralement, durant laquelle des solutions alternatives furent proposées pour limiter l'impact du Printemps arabe, vous avez fait en sorte que je garde confiance, condition indiscutable pour mener à bien notre aventure. Tous les quatre, chacun à votre manière, chacun avec ses mots, avec vos caractères et vos approches complémentaires, vous m'avez formé, soutenu, conseillé et fait confiance durant toute cette période. Pour cela, je vous en suis infiniment reconnaissant. Merci à vous !

Je suis heureux et honoré de voir mon travail évalué par un jury pluridisciplinaire comptant deux géographes, Gilles Arnaud-Fassetta et Nathalie Carcaud, Alain Véron, géochimiste, et l'archéologue Claude Domergue.

Je tiens également à remercier les membres du jury du comité de suivi de thèse du mois de juin 2013, Simon Keay, Michel Gras, Fausto Zevi et Piero Bellotti, qui ont su lors de nos échanges faire progresser ce manuscrit. En particulier, je suis reconnaissant au Professeur Simon Keay (Université de Southampton) de m'avoir ouvert son site d'étude, le *Portus*, et à M. Michel Gras, directeur honoraire de l'École française de Rome (EfR), et M. Yann Rivière, directeur honoraire des études dans la même institution, de m'avoir octroyé une bourse d'étude d'un mois à l'EfR.

Parmi les collaborateurs qui ont pesé lourd dans le bon déroulement de mes travaux, je tiens à remercier spécialement le Professeur Helmut Brückner de l'Université de Cologne pour m'avoir donné la chance d'étudier l'une des plus belles carottes du port romain d'Éphèse, l'EPH 276. Votre ouverture à des équipes étrangères travaillant sur des

problématiques complémentaires aux vôtres, ainsi que l'accueil au sein de votre laboratoire fut une expérience particulièrement riche et bénéfique. J'en profite pour remercier à la suite Friederike Stock pour son aide, sa gentillesse, sa disponibilité et sa générosité lors de ma venue en Allemagne. Ton aide et celle de Rilana Rauhut dans l'échantillonnage des carottes fut déterminante, notamment lors de ces fameuses 24 dernières heures consécutives, tous juste suffisantes pour m'avoir laissé attraper dans les dernières secondes mon vol de retour !

Toujours parmi les fournisseurs d'échantillons, un grand merci à la Sorpintendenza Speciale per i Beni Archeologici di Roma (SSBAR), et plus précisément à Paola Catalano, Laura Cianfriglia, Angelo Pellegrino, Laura Vendittelli (Directeur du musée de la Crypta Balbi), Marina Piranomonte et Lorenza Manfredi (Istituto di Studi sulle Civiltà Italiche e del Mediterraneo Antico) pour m'avoir permis d'obtenir dans les meilleurs conditions des échantillons de fistules de plomb. Á ce sujet, je n'oublie pas non plus de remercier le Professeur Roberto Macchiarelli pour son aide dans l'obtention de ces échantillons.

Pour leur aide logistique et financière, je tiens à remercier le CNRS, financeur de ma Bourse de Docteur-Ingénieur (BDI), le programme ANR (ANR-11-JSH3-0002–POLTEVERE) sur les paléo-pollutions et les paléo-environnements dans le delta du Tibre et le programme ARTEMIS pour nous avoir fourni les si précieuses datations radiocarbone AMS à moindre coût. Je pense notamment à Christine Oberlin et Jean-Claude Lefèvre, du laboratoire d'archéométrie et archéologie (UMR 5138), avec qui j'ai pu discuter des résultats et « enquiquiner » au plus haut point sur le sujet du $\delta\ ^{13}C$. Sur cette question, je n'oublie pas de remercier le Professeur Christophe Lecuyer du LGLTPE (UMR 5276) pour nous avoir fourni de nouvelles données sur le $\delta\ ^{13}C$ qui nous a tend préoccupé. Enfin, je remercie les programmes AIR Archéométrie et Homère pour leur confiance dans notre projet.

Même si les ports de Rome et d'Éphèse ne sont que la partie émergée de l'iceberg thèse, je tiens à remercier Daniela Giampaola et Vittoria Carsana de la Soprintendenza Speciale per i Beni Archeologici di Napoli e Pompei, ainsi que Paola Romano de l'Université de Naples Federico II pour nous avoir ouvert le site du port antique de Naples. Au sein même de ce chantier de fouille archéologique, merci à Valeria Diamigo, Giuliana Boenzi et Cristina Regis pour leur contribution en tout genre et leur ouverture vis-à-vis de mes demandes d'échantillonnage à tout va. Pour leurs expressos si serrés accompagnant mes levés de coupes, je salue la gentillesse des ouvriers du chantier. Nous remercions, cette fois-ci avec Jean-Philippe Goiran, le Centre Jean Bérard pour leur accueil à la Foresteria avec ses chambres

d'hôtes de la rue De Vico Santa Maria ad Agnone, représentative du caractère pittoresque des quartiers populaires. Toujours à Naples, mais cette fois-ci à la gare, et plus précisément au commissariat de police, merci à ses agents d'avoir veillé cette nuit-là sur un jeune étudiant français et son sac rempli de sachets de sable malmenés par quelques occupants nocturnes de la gare.

La face immergée de l'iceberg thèse concerne naturellement le delta de la Medjerda en Tunisie et le port perdu d'Utique. Pour leur aide dans la logistique sur le terrain et la partie administrative, je tiens à remercier nos partenaires de l'Institut National du Patrimoine tunisien, Hakim Abichou, Ahmed Gadhoum, les Professeurs Ameur Oueslati (Université de Tunis), Jean-Yves Monchambert (Université Paris-Sorbonne) et Andrew Wilson (Université d'Oxford). Sans qui la rédaction des deux articles sur le delta de la Medjerda et le port d'Utique n'aurait pas pu avoir lieu, je remercie vivement Camel Boumedjmadjen de la Bibliothèque Universitaire Pierre et Marie Curie, Pol Trousset et Véronique Blanc-Bijon de la Maison Méditerranéenne des Sciences de l'Homme et de l'Université Aix-Marseille, le programme ISIS et M. Berteau du Service Historique de la Défense.

J'en viens maintenant à remercier les structures d'accueil scientifique qui ont été d'un soutien permanent dans le bon déroulement de mes travaux. Je pense naturellement à mon laboratoire de rattachement, l'UMR 5600 « Environnement-Ville-Société », sous la direction de son directeur Jean-Yves Toussaint et son directeur adjoint Hervé Piégay, et sa composante Lyon 2, l'Institut de Recherche en Géographie (IRG) dirigé par M. Manuel Appert et son directeur adjoint, Jérôme Lejot. Il m'est agréable de remercier la plate-forme technique OMEAA (Observatoire et Mesure des Environnements Actuels et Anciens), portée conjointement par l'UMR 5600 et l'UMR 5133 « Archéorient, environnements et sociétés de l'Orient ancien » et animée par Norbert Landon et son directeur adjoint Jean-Philippe Goiran, pour son soutien technique dans les analyses sédimentologiques. Á cet égard, je remercie également Emmanuelle Vila, Directrice de l'UMR 5133-Archéorient.

Pour son accueil dans ses locaux de l'École Normale Supérieure de Lyon (site Monod), je remercie le laboratoire de Géologie de Lyon-Terre, Planète, Environnement » (UMR 5276) et son directeur Francis Albarède qui n'a pas hésité l'ombre d'un instant à m'accueillir sur son site et ainsi mettre en œuvre le plan C.

Toutes institutions confondues, j'adresse mes remerciements aux personnels administratifs pour m'avoir facilité la tâche à de nombreuses reprises, aussi bien sur les

missions à l'étranger, que sur les demandes d'aides financières ou encore les bons de commande. Merci donc à Gwénaëlle Pequay, Anne-Laure Gras, Patrick Gilbert, Sandy Artero, Séverine Morin, Jérémie Philibert et Marie-Emmanuelle Ambre.

Je remercie spécialement l'ensemble de l'équipe passée et présente de la plate-forme OMEAA pour leur bonne humeur à chacune de mes visites. Merci donc à Ferréol (ces discussions avec toi sur le delta et le *Portus* furent un plaisir, « Un Portus, tous pour un ! »), Adrien (à chacune de mes venues à OMEAA tu le sais, c'est bien toi que je venais voir en fait. Merci pour ta bonne humeur et les fous rires partagés, le dernier étant sacrément gênant, n'est-ce pas ?), Hervé, Hatem, Cédric, Clémentine, Cécile, Elisa, Quentin, Pauline et Pascale.

Je n'oublie pas non plus mes camarades doctorants du site Descartes à l'ENS, notamment mes compatriotes représentants des doctorants de l'UMR 5600 – EVS entre 2011 et 2013, Bertand, Céline, Vincent, Sébastien, Nicolas, Jean-Baptiste et mon binôme Justine. Mais aussi tous les autres du 2e étage, Jérémie (depuis notre rencontre sur les bancs de l'amphi à la Manu, le jour de la rentrée en 1ere année de fac, une énième page se tourne mon ami), Marylise, Kristell, Véronique, Fanny, Elsa, Mélanie, Loïc, Guillaume et ceux que j'oublie sûrement.

Je remercie également tous le personnel du LGLTPE à l'ENS avec qui j'ai pu interagir de près ou de loin ; mes premiers camarades de bureau, Cécile, Martin, Klervia, Romain, Marine, Ange, puis les nouveaux en face de la salle conviviale, Alejandra, Elsa, Théo, Xue Ying, Valérie et enfin maintenant à proximité des réserves, Hervé Bertand. Mais aussi, un remerciement spécial à tous les pratiquants de la salle blanche, que j'ai pu écouter à mes débuts les yeux grands écarquillés à ne rien saisir du jargon local et à me demander quand je commencerai à comprendre une discussion de chimie. Merci à Florent (avec qui les acides ne manquèrent jamais !) et Manue pour m'avoir mis les fondamentaux en place (tout part d'un ion…), Thomas, Romain (merci pour tous, tu le sais, notamment MatLab, un jour j'y arriverai !) et Ange (tu as été d'une aide impressionnante, même dans tes derniers moments de rédaction, preuve de ton soutien inconditionnel) pour leur si nombreux conseils et explications, mais aussi Sylvain, Anne-Marie, Aline et Guilaine. Évidemment, merci à Janne pour m'avoir tout appris, ce fut dur, mais c'est peut être bien la seule manière de bien faire. J'espère ne pas t'avoir découragé d'enseigner la chimie aux géographes et surtout de ne pas t'avoir trop bousculé en cette fin d'après-midi où l'inversion entre l'HCl et l'HBr fut fatale ! Enfin, je tiens à remercier spécialement Philippe Telouk, the grandmaster des ICP-MS.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux géographes physiciens de l'Université Lyon 3, ceux qui ont éveillé chez moi cette passion, en particulier Luc Barthélémy, qui a su au travers de ses cours de Licence me donner le goût de la géographie physique et de l'intérêt du pourquoi de la chose, mais aussi à Michel Mietton et Jacques Comby. Ma rencontre avec le Professeur Laurent Schmitt en Master 1fut peut être le tournant le plus décisif, car c'est bien grâce à lui que mon goût pour la recherche et le terrain se révéla. Mes souvenirs de terrain avec toi demeurent intacts. Je te remercie vivement !

Au tour des amis qui m'ont permis de passer du bon temps à Lyon ou ailleurs toutes ces années ; merci au trio gagnant Théo-Flo-Martin (« mais y vient d'où ce caillou ?! », à moi de vous la poser cette question les gars !), Sarah (pour ton temps passé sur mes textes), Nico, Fabien, Thomas, Francesca, Louisa, Cesare, Nina, Charlotte, Stella, Marie, Vincent, Faouzi, Fredo, Mathieu, Maxime, Laurianne. Et plus récemment, merci aux gars de l'ASCUL, Thomas P., Vincent J., Fabien D., nos parties enflammées continuent et permettent de m'évader l'instant d'un moment !

Je tiens à remercier ma famille, en particulier mes parents et ma sœur, qui ont toujours su être là pour moi, dans les moments difficiles, mais aussi de joie, et ceux malgré mon absence parfois prolongée de nouvelles. Vous m'avez transmis peut être la chose la plus importante : la recherche systématique de l'excellence et le goût du travail pour s'en rapprocher.

Á Aurélie, celle avec qui j'ai grandi, avec qui je me suis façonné et avec qui j'espère vieillir. Je partage donc cette thèse, comme j'ai partagé ma vie avec toi ces neuf dernières années. Bon, cette dernière formule n'est pas de moi, elle est d'Hitchcock tu le sais, mais bon ça compte quand même ! Un ultime clin d'œil est à trouver…

Sommaire

SOMMAIRE.....11

INTRODUCTION GÉNÉRALE 13

Chapitre 1. Les pollutions métalliques dans les environnements aquatiques actuels et anciens. Définition du contexte historique et scientifique de l'étude.....19

1.1. Production et consommation des métaux de la Préhistoire à l'Antiquité tardive.....20

1.2. Évolution du comportement du plomb et de quelques métaux lourds dans les quatre dimensions de l'hydrosystème fluvial.....44

1.3. Enregistrement multi-scalaire des paléo-pollutions au plomb dans les archives environnementales.....69

1.4. Conclusions du chapitre 1 97

Chapitre 2. Les méthodes d'analyse des paléo-pollutions et des paléo environnements portuaires.....99

2.1. Sites et matériels étudiés.....100

2.2. Les analyses sédimentologiques.....106

2.3. Les analyses géochimiques.....120

2.4. Les méthodes de datation au radiocarbone.....146

Chapitre 3. *Portus*, le port impérial de la Rome antique.....151

3.1. The *Canale di Comunicazione Traverso* in *Portus*: the Roman sea harbour under river influence (Tiber delta, Italy).....152

3.2. Geochemical investigation of a sediment core from the Trajan basin at *Portus*, the harbor of ancient Rome.....169

3.3. Lead in ancient Rome's city waters.....186

3.4. Conclusions du chapitre 3.....201

Chapitre 4. Deux millénaires d'interactions Homme-Nature archivées dans les sédiments du bassin portuaire d'Éphèse.....205

4.1. Présentation du contexte géoarchéologique de la zone d'étude.....206

4.2. Demise of a harbor: A geochemical chronicle from Ephesus.....218
4.3. Approche géomorphologique et géoarchéologique de la carotte EPH 276.....231
4.4. Une hypothèse alternative d'un plomb d'origine anthropique et d'une colonne d'eau portuaire contrôlée par la progradation deltaïque du Caÿstre.....243
CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES 259
BIBLIOGRAPHIE 269
LISTE DES FIGURES 317
LISTE DES TABLEAUX 325
ANNEXES 327
TABLE DES MATIÈRES.....347

Introduction générale

La ville est l'espace emblématique de notre société contemporaine, à l'intérieur de laquelle l'essor démographique se concentre majoritairement. L'accroissement de leur nombre à l'échelle planétaire est symbolisé par la proportion actuelle de la population mondiale vivant en ville. Alors qu'elle est aujourd'hui légèrement supérieure à 50 %, elle n'était que de 30 % dans les années 1950 et elle devrait dépasser la « barre » des 60 % en 2030 (Banque mondiale, ONU). Dans ce contexte mondial de croissance démographique, jumelée au développement et à la densification du tissu urbain, la question des rejets urbains se pose comme un élément central dans les problématiques environnementales.

Les villes canalisent en leur sein un « cocktail » de pollutions dont la nature diverse (gaz d'échappement, rejets domestiques et industriels, etc.) manifeste la complexité du sujet. Il l'est d'autant plus que ces pollutions s'expriment dans l'ensemble des compartiments de la biosphère. La prise de conscience de leurs impacts sur l'eau, les sols et l'atmosphère a progressivement permis d'introduire la notion récente de « ville durable » lors du sommet de la Terre à Rio de Janeiro en 1992 qui a trouvé une déclinaison concrète dans des plans d'action tels que l'Agenda 21. Ce constat met en relief l'apparition tardive de ces préoccupations. Á ce sujet, nous pouvons citer les travaux de S. Barles (2005) menés à Paris et dans certaines villes françaises entre 1790 et 1970, indiquant que les déchets urbains seraient une notion relativement récente, pas plus tardive que la fin du 19e s., voire seulement du 20e s.

Cependant, l'absence de terme pour qualifier les déchets à cette période ne doit pas être prise pour celle du fait. En effet, des études rétrospectives montrent la manière dont les contaminations urbaines sont passées d'une pollution fécale et organique à partir du Moyen Âge, à des pollutions chimiques à l'époque moderne (Guillerme, 1983 ; Lévêque, 1996). Nous pouvons toutefois regretter dans ces études l'absence de réflexion sur des périodes plus reculées comme l'Antiquité, où la ville tient une place prépondérante dans les sociétés humaines et leur organisation, notamment durant l'Empire romain (Bowman et Wilson 2011). Ce n'est que très récemment que les déchets urbains en tant qu'objets d'étude ont intéressé les archéologues (Dupré Raventós et Remolà, 2000 ; Ballet *et al.*, 2003). Leurs recherches abordent les thèmes relatifs à la nature des déchets (organiques, industriels, domestiques, etc.) et aux moyens nécessaires à leur gestion. Plus globalement, cet intérêt porté aux déchets est

né de la prise de conscience qu'ils constituent le témoin privilégié des conditions socio-économique d'une ville du passé.

Autrement dit, les polluants seraient d'excellents traceurs du développement industriel d'une cité et par conséquent de leur état de santé économique. Pourrait-on alors retranscrire à travers le signal des paléo-pollutions les phases de croissance, d'apogée et de déclin des cités antiques ? La constitution d'un tel signal nécessite donc de faire des choix concernant (i) la catégorie des pollutions étudiées, (ii) la nature des archives sédimentaires retenues et (iii) les sites d'étude sélectionnés.

(i) L'étude des paléo-pollutions urbaines implique de définir précisément leur nature, car comme nous l'avons déjà évoqué, elles peuvent être variées. Par conséquent, notre choix s'est rapidement porté sur les pollutions métalliques et plus précisément sur le plomb. Ce métal a en effet connu un usage important durant l'Antiquité et notamment pendant la période romaine. Ce constat semble s'expliquer par le caractère urbain de la société romaine qui intègre le plomb dans toutes ses composantes (urbanisme, architecture, alimentation, cosmétique, art, etc.).

(ii) Alors que l'étude des paléo-pollutions métalliques a déjà été testée sur une mosaïque d'environnements naturels (glaces, tourbes, lacs, plaines alluviales, marais, lagunes, etc.), les aménagements urbains des villes romaines, notamment hydrauliques, nous forcent à prendre en considération des milieux artificiels (bassins portuaires, canaux, égouts) situés à proximité des sources d'émission. Dans le monde méditerranéen, des travaux sur les paléo-pollutions au plomb ont été effectués dans les bassins portuaires d'Alexandrie en Égypte (Goiran, 2001 ; Véron *et al.*, 2006, 2013), de Sidon et Tyr au Liban (Le Roux *et al.*, 2002, 2003 ; Elmaleh *et al.*, 2012) et de Marseille en France (Le Roux *et al.*, 2005). Ils soulignent que ces milieux confinés forment d'excellents pièges pour les sédiments et leur cortège de polluants métalliques. Par ailleurs, les bassins portuaires constituent l'exutoire des pollutions métalliques générées par les centres urbains, dans lesquels s'archivent de longues séquences temporelles sur l'histoire économique et commerciale des cités.

(iii) La question des sites d'étude tient une place centrale dans la thèse car elle définit mécaniquement celle de la fenêtre chronologique. En effet, intégrer des villes fondées à l'époque médiévale ou moderne serait quelque peu différent que de sélectionner des cités protohistoriques. Pour des raisons spécifiques à l'histoire de l'usage des métaux et de leur exploitation en masse, du trafic maritime et du commerce à grande échelle et du

développement du fait urbain dans l'Antiquité, la période romaine est apparue la plus adaptée. Son territoire s'étendant globalement du détroit de Gibraltar à la Mésopotamie à son apogée, nous avons fait le choix d'inclure des métropoles localisées à la fois dans l'Empire romain d'Occident et d'Orient. C'est par ce cheminement que nous avons décidé d'inclure dans la thèse les ports antiques de Rome (*Portus*), capitale de l'Empire romain, et d'Éphèse, devenue la capitale romaine d'Asie mineure à la fin du 1er s. av. J.-C.

Le choix d'étudier spécifiquement le plomb parmi le cortège de métaux exploités par les romains (étain, cuivre, argent, arsenic, etc.) s'explique également par les informations fournies par les isotopes de cet élément. Ces derniers sont capables de caractériser les gisements métallifères dans lesquels se trouvent les minerais de plomb. Cette spécificité est tout à fait remarquable, car elle élargit les possibilités offertes par l'étude des paléo-pollutions urbaines à un questionnement sur les sources d'approvisionnement en minerais de plomb en Méditerranée dès l'époque romaine. **Dans ce contexte, nous pouvons nous interroger sur la possibilité de tracer ces sources à partir du plomb adsorbé sur les particules sédimentaires. Si tel est le cas, sont-elles les mêmes que celles identifiées par les travaux d'archéologie minière et d'archéo-métallurgie ? Par ailleurs, quelles furent les stratégies d'approvisionnement mises en place par les cités étudiées ? Sont-elles les mêmes d'un point à l'autre de la Méditerranée ? Ces sources ont-elles évolué au cours du temps ? Dans ce cas, quels facteurs seraient impliqués dans ces fluctuations ? Il s'agira donc d'évaluer l'importance relative de ces deux villes au sein des circuits commerciaux méditerranéens en s'efforçant d'apprécier dans la mesure du possible les flux de métaux.**

Le second axe de recherche proposé dans cette thèse est la reconstitution des paléo-environnements qui se sont succédé sur les sites des bassins portuaires étudiés. Ces derniers sont situés dans les deltas du Tibre pour le port de Rome et de l'actuel Küçük Menderes (l'antique Méandre) pour le port romain d'Éphèse. Ces milieux sont par définition des environnements mobiles où les formes sédimentaires se multiplient à mesure que les plaines deltaïques se construisent et s'étendent (lits mineurs, bancs de convexité, plaines d'inondation, arrière-marais, levées, lagunes, cordons dunaires, lacs, etc.). Nos recherches sur les paléo-pollutions métalliques impliquent donc nécessairement de tenir compte des processus physico-chimiques et hydro-géomorphologiques affectant le comportement des métaux lourds dans les environnements sédimentaires rencontrés. **L'évaluation des**

conditions environnementales passées, par l'intermédiaire d'indicateurs biologiques, chimiques ou géomorphologiques, est donc un préalable indispensable à toute recherche portant sur les paléo-pollutions métalliques.

Une attention toute particulière sera portée à l'emploi de la géochimie élémentaire dans la reconstitution des paléo-environnements. Il s'agira de développer un outil géochimique basé sur l'analyse des concentrations en éléments traces et majeurs capable de fournir suffisamment d'informations sur les environnements de dépôt. En effet, à l'heure actuelle, la géoarchéologie, notamment portuaire, qui peut se définir d'un point de vue méthodologique comme les "*sciences de la terre appliquées à l'archéologie* » (Bravard *et al.*, 2009), est dominée par les indicateurs sédimentologiques (texture, granulométrie, exoscopie) et les bio-indicateurs (malacologie, micropaléontologie, les ostracodes, les foraminifères ou les diatomées) (Goiran et Morhange, 2003; Marriner et Morhange, 2007; Cubizolle, 2009). Force est de constater que cette discipline, même relativement récente, demeure malheureusement encore trop en marge des outils proposés par les géosciences. Nous tenterons donc d'apporter dans ce sens une contribution de nature géochimique et ainsi poursuivre l'ouverture engagée par les principes de la géoarchéologie.

L'objectif principal de cette thèse sera de proposer à la géoarchéologie de nouvelles pistes de réflexions sur des thèmes centrés sur l'économie romaine qui devront nécessairement être partagées par des disciplines connexes, garantissant ainsi la multiplicité des points de vue.

Pour répondre à cet objectif, le premier chapitre pose le contexte historique et scientifique de l'étude en mettant notamment l'accent sur le comportement des émissions métalliques dans les environnements aquatiques actuels et anciens. Cette approche est complétée par une brève restitution de l'usage des métaux depuis la protohistoire jusqu'à l'Antiquité romaine de manière à définir le cadre historique dans lequel les premières pollutions furent générées par les sociétés humaines. Enfin, la dernière section de ce chapitre introductif porte sur la variabilité multi-scalaire du signal des paléo-pollutions en fonction de la nature du milieu naturel dans lequel l'enregistrement s'est effectué. Autrement dit, les relations existant entre l'échelle spatio-temporelle du signal et le type d'environnement investi sont détaillées.

Dans un second chapitre, je présente les méthodes d'analyse des paléo-pollutions métalliques et des paléo-environnements portuaires. Comme pour le chapitre 1, la démarche

pluridisciplinaire de cette thèse est particulièrement soulignée, notamment au travers d'un essai de définition de la géoarchéologie, à la fois fluviale et portuaire. Il s'agit dans ce second chapitre de préciser les analyses sédimentologiques et géochimiques, ainsi que les traitements statistiques opérés.

Les deux derniers chapitres concernent l'étude du port de Rome (chapitre 3) et celle du port romain d'Éphèse (chapitre 4). Dans le premier cas, l'ensemble des travaux sont présentés sous la forme d'articles scientifiques publiés dans des journaux à comité de lecture. Ils ont été subdivisés en fonction de la nature des analyses. Le premier renvoie aux analyses sédimentologiques (*Géomorphologie : relief, processus, environnement*), le second aux analyses de géochimie élémentaire (*Quaternary Science Reviews*) et le troisième aux analyses de géochimie isotopique du plomb (*Proceedings of the National Academy of Sciences*). Le chapitre 4 relatif au port romain d'Éphèse fait également l'objet d'un article scientifique (*Journal of Archaeological Science)*. Á ce propos, cette version diffusée de la thèse contient l'article publié, alors que la version soutenue de ce manuscrit présentait l'article en cours de soumission. Un paragraphe introductif le précède afin qu'une synthèse des études géoarchéologiques menées sur le delta du Küçük Menderes établisse le contexte de l'étude.

Chapitre 1

Les pollutions métalliques dans les environnements aquatiques actuels et anciens.

Définition du contexte historique et scientifique de l'étude

Le travail présenté dans cette thèse porte principalement sur l'étude des paléo-pollutions en milieux fluvio-marins. Par conséquent, il me semble essentiel d'aborder dans ce premier chapitre le comportement des métaux traces, et en particulier du plomb, dans les environnements aquatiques actuels et anciens. Une première section sera consacrée à une brève restitution de la place tenue par l'exploitation des ressources minérales depuis la Protohistoire jusqu'à l'Antiquité romaine en Méditerranée, de manière à définir le cadre historique dans lequel les premières pollutions furent générées par les sociétés humaines. Après avoir exposé la diversité et la complexité des modalités de piégeage du plomb et autres métaux traces dans les hydrosystèmes actuels, nous présenterons dans une dernière partie la variabilité de l'enregistrement des paléo-pollutions selon la nature du piège sédimentaire envisagé.

Tout au long de chapitre nous verrons également comment l'étude des paléo-pollutions peut nous renseigner sur l'histoire de l'économie romaine.

1.1. Production et consommation des métaux de la Préhistoire à l'Antiquité tardive

Dans cette première partie, il s'agira de préciser le contexte historique et géographique de l'émergence des métaux au sein des premières civilisations protohistoriques, émergence qui a conduit au fil des millénaires à une exploitation sans précédent des gisements métallifères par les Romains. Une fois que nous aurons caractérisé les principaux traits de la de la consommation des métaux dans l'Antiquité, nous verrons comment l'usage excessif de plomb a pu mener à une pollution urbaine et provoquer une intoxication de la société romaine. Il s'agira également de présenter la diversité des sources de pollution urbaine. Enfin, nous conclurons cette section sur les aspects minéralogiques du plomb et l'évolution des principaux districts miniers plombo-argentifères exploités durant l'Antiquité en Méditerranée.

1.1.1. L'avènement de l'Âge des métaux par la maîtrise technologique : naissance des grandes civilisations, des premières villes et des échanges commerciaux

L'apparition de l'Âge des métaux par la maîtrise des techniques métallurgiques est à l'origine d'un développement culturel général dans l'histoire de l'humanité qui donna naissance à la protohistoire (~ 3500 BC) (Darling, 1990 ; Tylecote, 1992 ; Domergue, 2008 ; Televantou, 2008 ; Mohen, 2013). Cette période est marquée par l'émergence des grandes civilisations et des premières villes dont la puissance et la richesse ont reposé sur les métaux. Nous verrons comment la maîtrise progressive des métaux, par une série d'étapes technologiques, a accompagné le développement des grandes civilisations.

1.1.1.1. Le Chalcolithique

Cette période située à la fin du Néolithique est associée à l'Âge du cuivre, mais elle doit être considérée comme une étape de transition avant laquelle le cuivre est connu de l'Homme néolithique. La principale distinction entre le Chalcolithique et l'Âge du cuivre est une question d'extension des pratiques métallurgiques (Darling, 1990 ; Tylecote, 1992).

Les objets métalliques les plus anciens ont été découverts dans la région de l'Anatolie et l'Iran entre le 9e et le 7e millénaire av. J.-C. Ils témoignent de la pratique du métal depuis une dizaine de millénaires (Michel, 2007). Á cette période, le premier métal à avoir été utilisé est

du cuivre natif, à l'origine de petites perles et épingles découvertes à Ali Kosh à l'ouest de l'Iran et à Çayönü Tepesi en Turquie. D'autre part, les traces précoces d'une première métallurgie du plomb remontent à 6500 BC et furent également décelées en Anatolie dans la ville de Çatal Höyük, l'une des plus vieilles villes du monde. Il y fut découvert des amas de perles en plomb et de cuivre, associées à des scories de cuivre vitrifiées.

1.1.1.2. L'Âge du Cuivre

La technique de la fusion du cuivre, permettant d'obtenir le métal à l'état liquide et donc d'être moulé, marque le début de l'Âge du cuivre, car le martelage du cuivre natif n'est plus nécessaire (Darling, 1990 ; Mohen, 2013). Cette évolution technologique s'est accompagnée de l'apparition de l'écriture et des premières villes dans les trois premiers foyers de civilisations : la civilisation sumérienne de Mésopotamie, la civilisation pharaonique et la civilisation de l'Indus (Mohen, 2013). Sous le vocable de civilisation, nous retiendrons la définition donnée par G. Childe (1936) qui considère le développement de la vie urbaine comme la caractéristique essentielle de la civilisation.

C'est une nouvelle fois en Mésopotamie, dans la région deltaïque de la basse vallée de l'Euphrate et du Tigre, que l'on trouve dès 3500 BC les premières Cités-États sumériennes. Les besoins de cette population urbaine auraient encouragé la recherche locale de cuivre dans les montagnes du Nord-est (Gille, 1966 ; Tylecote, 1992). La technique de la fusion, originaire d'Anatolie, s'est ensuite propagée très rapidement vers le Moyen-Orient et la Méditerranée au cours des 5e et 4e millénaires pour gagner Tepe Yahya en Iran et l'Égypte à la même époque (Darling, 1990 ; Mohen, 2013) (figure 1.1). En effet, des traces de cuivre fondu furent constatées durant la période prédynastique moyen (4000 BC). Il faut attendre l'essor de la civilisation pharaonique dans la vallée du Nil (3000 BC) pour que les premiers cuivres à l'arsenic soient utilisés (Tylecote, 1992). Dans la vallée de l'Indus, les deux plus grandes civilisations du sous-continent indien, qui sont Harappa et Mohenjo-Daro (3000-1500 BC), ont travaillé le cuivre dès 3000 BC. Cette connaissance pourrait avoir été transmise depuis le sud de l'Iran ou le golfe persique (Tylecote, 1992).

Á partir du 3e millénaire, la métallurgie du cuivre se diffuse vers les sociétés plus modestes, mais hiérarchisées (Mohen, 2013), telles que les cultures de Remedello proche de Bologne et de Rinaldone en Toscane (3000-2500 BC) (figure 1.1). En Europe de l'Ouest,

nous pouvons également citer la culture d'El Argar au sud-est de l'Espagne (3000-2500 BC) et plus tardivement la Scandinavie, où l'utilisation des métaux n'est pas attestée avant 1500 BC.

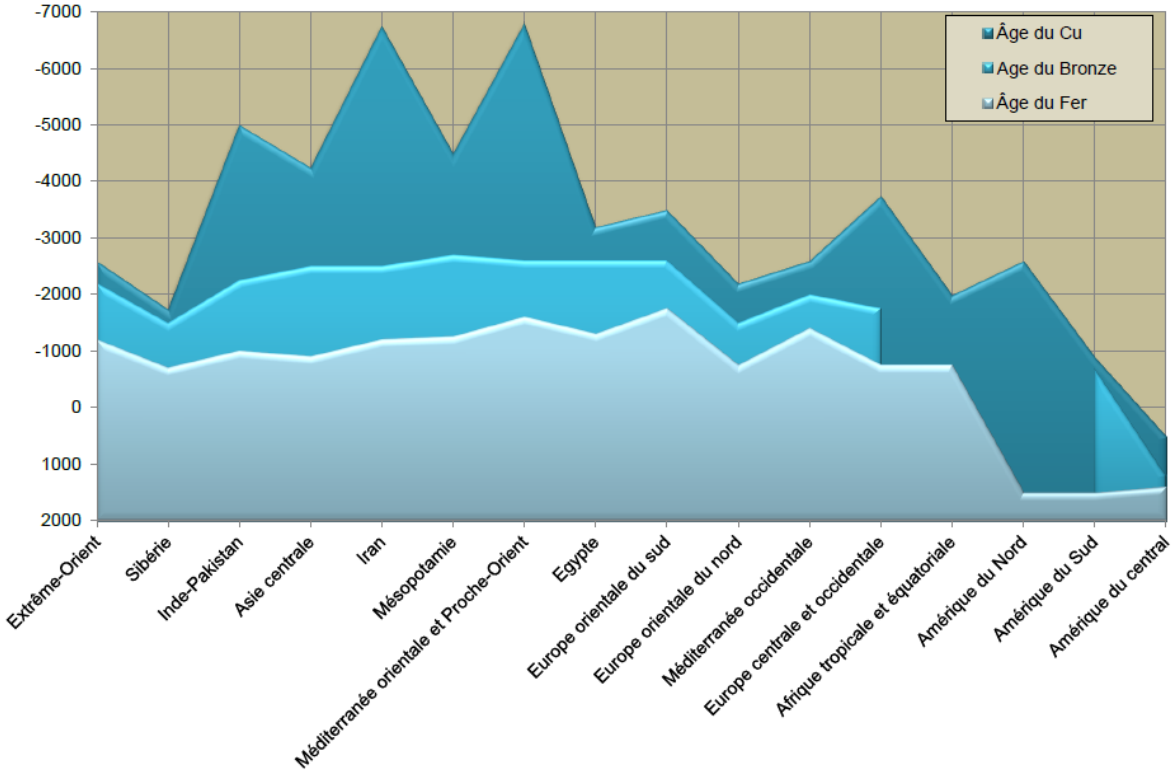


Figure 1.1 : Représentation graphique des découvertes métallurgiques depuis la Préhistoire (d'après Mohen, 1990 ; Mohen et Eluère, 1991, modifié).

1.1.1.3. L'Âge du Bronze

La découverte du bronze comme alliage, associant environ 90 % de cuivre et 10 % d'étain, précipita la Protohistoire dans l'Âge du Bronze. Cependant, avant d'obtenir cet alliage standard, l'Âge du Bronze ancien fut caractérisé par des concentrations en étain relativement faibles, autour de quelques pourcents, ne dépassant pas les 2,5 %. Cette découverte s'est faite en Iran (3000 BC), probablement par hasard, en raison de la consommation de cuivre (Cu) contenant des minéraux d'étain (Sn) (Darling, 1990). Puis, l'utilisation généralisée et soudaine de bronzes standards entre 3000 et 2500 BC au Proche-Orient, comprenant entre 7 et 10 % d'étain, constitue l'une des questions fondamentales de la Protohistoire sur l'origine géologique de l'étain. En effet, la rareté de ce métal dans le monde laisse supposer que les villes de Mésopotamie comme Ur s'approvisionnèrent en étain par le développement de relations commerciales stables sur des distances considérables (Darling, 1990 ; Tylecote, 1992 ; Mohen, 2013). L'étain se trouve dans la cassitérite (principal minerai

d'étain) qui est notamment présente dans les alluvions stannifères des Cornouailles (Sud-ouest de l'Angleterre) ou à l'ouest de la péninsule Ibérique.

Dans le reste du monde, c'est surtout à partir de la fin du troisième millénaire (figure 1.1) que l'étain est devenu une nécessité pour le développement des premiers empires. En Chine, les premiers bronzes standards furent produits dans la province de Gansu dès 2800 BC. Cependant, ce n'est qu'à partir du milieu du deuxième millénaire que cette technologie se développa véritablement sous la dynastie Shang (Darling, 1990 ; Tylecote, 1992 ; Mohen, 2013). En Méditerranée orientale, la progression de la métallurgie au cours du troisième millénaire semble être l'un des moteurs de la civilisation cycladique (minoéenne et mycénienne). En effet, dans cette région, le passage d'une économie de subsistance à l'artisanat fut rendue possible par l'efficacité agricole, et surtout par l'émergence de nouvelles techniques liées à la métallurgie (Renfrew, 1972). Alors que nous savons désormais que celle-ci a gagné les communautés néolithiques de la mer Égée par les Balkans (Renfrew, 2011), la recherche d'étain contribua à l'accroissement des activités commerciales entre le 3e et le 2e millénaire (Renfrew, 1972 ; Tylecote, 1992). La principale source d'information sur le commerce égéen provient de lingots datés de l'Âge du Bronze final (1500 BC) qui suggèrent le développement de relations commerciales depuis Chypre et peut-être la Sardaigne vers le monde Égéen (Renfrew, 1972). De plus, des épaves datées du 14e et 13e s. av. J.-C., retrouvées au niveau du cap Gelidoniya au sud-ouest de la Turquie, ont également fourni des informations sur ce commerce (Bass, 1967). Ces embarcations étaient chargées de lingots de cuivre et de bronze, ainsi que d'un approvisionnement en étain. Ce chargement appuie l'hypothèse d'une diffusion du bronze de la Syrie vers les civilisations mycéniennes de Crête et de Grèce (Renfrew, 1972 ; Tylecote, 1992). Á la fin de l'Âge du Bronze, des contacts semblent aussi s'établir entre les Mycéniens et l'Italie en raison des ressources de cette dernière en étain et cuivre.

La recherche de ces premières routes commerciales en Méditerranée bénéficia dans les années 1970 d'un progrès considérable grâce à l'utilisation des isotopes du plomb (Stos-Gale et Gale, 2009). Cette technique repose sur le principe de traçabilité des sources géologiques. En effet, chaque minéralisation ou gisement métallifère possède une composition isotopique du plomb spécifique qui peut se lire dans les objets métalliques. Cette méthode est basée sur une comparaison des compositions isotopiques du plomb des objets métalliques et de celles des principaux gisements. Cette démarche, qui est rattachée au champ de l'archéométrie,

bénéficia des travaux de l'équipe du laboratoire Isotrace d'Oxford menée par N. Gale. Leurs nombreuses publications dans la revue *Archaeometry* ont donné lieu à la constitution d'une première base de données sur les isotopes du plomb de minerais provenant du bassin méditerranéen (OXALID, Oxford Archaeological Lead Isotope Database) (Stos-Gale *et al.*, 1995 ; Rohl, 1996 ; Stos-Gale *et al.*, 1996 ; Gale *et al.*, 1997 ; Stos-Gale *et al.*, 1998).

1.1.1.4. L'Âge du Fer

Vers 1500-1000 BC, la métallurgie franchit une nouvelle étape technologique avec la maîtrise du fer (figure 1.1). Celle-ci fut possible par la réduction du minerai de fer sous des températures plus élevées que pour le cuivre, aux alentours de 1000°C (Gille, 1966 ; Shriver et Atkins, 2001). L'origine de cette métallurgie du fer semble avoir émergé dans la région avoisinant le Caucase, entre la Turquie et l'Iran (Gille, 1966 ; Tylecote, 1992 ; Mohen, 2013) (figure 1.1).

La diffusion du fer dans certaines régions d'Europe, d'Asie et d'Afrique du Nord s'acheva cinq siècles plus tard. Dans un premier temps, elle gagna les côtes de la Palestine peu après 1000 BC, sans s'imposer en Égypte. Il fallut attendre le 9e s. av. J.-C. pour voir la Grèce entrer dans la culture du fer et la diffuser ensuite en Égypte (Tylecote, 1992). Les Grecs participèrent également au mouvement de propagation du fer vers l'Occident. Les raisons possibles de cette migration vers l'ouest pourraient être la recherche des métaux et l'accroissement des relations commerciales, notamment avec les Étrusques, qui poussèrent les Grecs à coloniser les côtes tyrrhéniennes (Michel, 2007). L'une des civilisations les plus anciennes de l'Âge du Fer en Méditerranée est celle des Étrusques (9e s.-1er s. av. J.-C.). Ils ont probablement acquis la connaissance du fer grâce aux influences grecques et anatoliennes (Tylecote, 1992 ; Thuillier, 2006), mais une origine septentrionale n'est pas à exclure (Tylecote, 1992).

Cette diffusion du fer par les Grecs en direction de l'Occident fut précédée de quelques siècles selon la tradition (12e s. av. J.-C.) par la diaspora phénicienne le long des côtes africaines, sur lesquelles les Phéniciens fondèrent des comptoirs commerciaux. Probablement poussés par un contexte géopolitique mouvementé dans la région syro-palestienne (expansion de l'Empire assyrien) (Krings, 1995), les Phéniciens conquirent le sud-ouest de l'Ibérie pour ses ressources minières. Nous pouvons citer l'exemple des mines de Tartessos qui furent exploitées par les Phéniciens, mais également par les Grecs (Domergue, 2013).

L'internationalisation progressive des circuits commerciaux, en réponse à la demande croissante de ressources métalliques au cours de la Protohistoire, connut une expansion fulgurante dès l'entrée des sociétés méditerranéennes dans la période antique.

1.1.2. Croissance urbaine, naissance des premières pollutions et contamination de la société romaine ?

1.1.2.1. Les modalités d'utilisation du plomb chez les Romains

Comme nous l'avons vu dans le développement précédent, la métallurgie s'est diffusée progressivement durant la Protohistoire pour répondre notamment à l'émergence des premières villes dans lesquelles les activités artisanales se sont développées librement. Cette relation étroite entre la ville et le métal connut une progression fulgurante dans l'Antiquité, et plus spécifiquement durant la période romaine avec l'usage massif du plomb. En effet, grâce à sa grande malléabilité et son point de fusion bas (327 °C) (Malissard, 1994 ; Laperche *et al.*, 2004 ; Vignes *et al.*, 2009 ; Brown, 2011), ce métal fut utilisé par les Romains pour satisfaire les besoins de différentes activités artisanales.

En urbanisme et architecture, ces propriétés du plomb furent exploitées dans l'assemblage des blocs de construction des édifices (tambour des colonnes, dalles des voiries, etc.). Ils étaient reliés entre eux par des goujons en fer ou en bronze scellés au plomb (Goiran, 2001 ; Brown, 2011). Les monuments de l'Antiquité tardive étaient également couverts de toits en plomb. Sa résistance à la corrosion (Vignes *et al.*, 2009) amena les ingénieurs antiques à privilégier ce métal dans les ouvrages hydrauliques des villes romaines, tels que les canalisations des aqueducs ou des réseaux de distribution de l'eau (Darling, 1990 ; Tylecote, 1992 ; Lewis, 1985) (figure 1.2). Malgré l'existence de canalisations en bois ou en terre cuite, le plomb était privilégié en raison de sa solidité et de sa malléabilité qui le rendaient plus adaptable aux sinuosités du parcours. La formation d'un enduit carbonaté sur les parois de ces tuyaux permettait l'usage du plomb malgré sa toxicité (Malissard, 1994 ; Hodge, 2002 ; Vignes *et al.*, 2009 ; Brown, 2011). Le calibre des tuyaux dépendait des quantités d'eau qu'ils devaient fournir et c'est au début du 1er siècle ap. J.-C. qu'une nomenclature standardisée fut établie (Malissard, 1994). Ces tuyaux d'une longueur moyenne de dix pieds (2,9 m) étaient raccordés entre eux par des manchons d'assemblage (Malissard, 1994). En milieu urbain, le plomb était également utilisé dans les citernes de stockage d'eau des châteaux d'eau publics.

D’autre part, nous retrouvons ce métal sous la forme d’alliage entrant dans la préparation du bronze. C’est notamment le cas dans les domaines militaire (balles de fronde), maritime (ancres), domestique (agrafes ou pinces pour la réparation des poteries par exemple) et funéraire. Nous pouvons citer par exemple la découverte de sarcophages d’enfants en plomb sur la colline de Fourvière à Lyon (Pelletier, 1999). En effet, de nombreux produits et objets de la vie quotidienne romaine étaient fabriqués à partir de ce métal : les poids d’étalon, les tablettes d’écriture, les lampes, les hameçons, les boîtes, les urnes cinéraires, les produits de beauté (fards à joues, mascaras), les monnaies ou encore certaines denrées alimentaires (figure 1.2). Sur ce dernier point, le métal était utilisé comme un condiment dans l’assaisonnement de la nourriture et un moyen de stopper la fermentation du vin, et pour l’étamage du fond des récipients (Lewis, 1985 ; Malissard, 1994). Dans le cas des monnaies romaines, le plomb entrait dans la composition des alliages monétaires à défaut d’être utilisé directement dans la frappe des pièces. En revanche certains échanges étaient réalisés à partir de tessères en plomb prenant par exemple la forme de plombs de commerce. Celles-ci servaient également de jetons de présence pour l’entrée aux spectacles, la distribution de blé, les loteries etc.

Figure 1.2 : Exemples d’artefacts romains composés de plomb : tablette, balle, tuyau, lingots, bijoux, estampille (d’après K. Killgrove, http://www.poweredbyosteons.org/2012/01/lead-poisoning-in-rome-skeletal.html).

Ces diverses applications du plomb dans l'Antiquité présentent comme dénominateur commun l'urbanisation de la société romaine. En effet, la demande en métal fut poussée principalement par le développement des activités artisanales et la conception des réseaux de canalisations pour répondre aux besoins croissants des citadins. Ces deux composantes se retrouvent aussi au cœur de la question des paléo-pollutions urbaines, car l'artisanat générait des déchets et les réseaux d'adduction d'eau constituaient un vecteur de transport efficace de ces pollutions urbaines.

1.1.2.2. Les pollutions urbaines dans l'Antiquité

- L'émergence des déchets dans le champ de l'archéologie urbaine

Les déchets urbains en tant qu'objets d'étude n'ont intéressé les archéologues que récemment. Cette manifestation tardive de problématiques relatives à la ville et ses déchets est illustrée par la publication récente de deux colloques en 2000 et 2003, respectivement intitulés « *Sordes Urbis* : la eliminación de residuos en la ciudad romana » (Dupré Raventós et Remolà, 2000) et « La ville et ses déchets dans le monde romain : rebuts et recyclage » (Ballet *et al.*, 2003). Cet intérêt porté aux déchets est né de la prise de conscience qu'ils constituent le témoin privilégié des conditions socio-économique et urbanistique d'une ville à un moment donné (Manacorda , 2000 ; Naizet, 2003 ; Remolà, 2000). Nous pouvons citer par exemple au sud de Rome le Monte Testaccio qui est une colline artificielle de 30 mètres de hauteur composée de *sordes* amphoriques (Blasquez et Remesal, 2003). Ce monticule formé par un amoncellement de fragments d'amphores accumulés pendant près de 250 ans depuis le 1er s. av. J.-C. constitue un référentiel incontournable pour les études typologiques d'amphores du Haut-Empire. Il fournit également des informations sur les denrées importées, l'évolution des routes commerciales antiques et le mode de vie en général (Martin-Kilcher, 2003).

Toutes ces recherches, qui relèvent de l'archéologie urbaine, abordent les nombreux aspects que recouvre la notion de rejets urbains dans l'Antiquité, où les thèmes centraux mis en évidence sont les sources de déchets et les moyens de leur gestion.

- Les différentes sources de pollution à l'époque antique

De manière générale, les différentes sources de pollution sont abordées par l'étude des textes anciens et l'archéologie qui distinguent les rejets artisanaux (foulerie, tannerie, métallurgie) des rejets domestiques.

Comme nous l'avons déjà dit, la ville antique se caractérise par le développement de multiples formes d'artisanat. Qu'elles soient lithiques, céramiques ou métallurgiques ces activités générèrent des déchets, voire des pollutions. Traditionnellement l'activité reconnue comme l'une des plus polluantes est la foulerie. Elle utilisait de telles quantités d'eau qu'elle bénéficiait dans certains cas d'adductions d'eau particulières (Malissard, 1994). Après leur consommation, les foulons rejetaient probablement les eaux usées dans un réseau d'assainissement qui devait lui-même gagner l'émissaire le plus proche. Ces rejets issus des activités artisanales ont été documentés à Zeugma dans la vallée de l'Euphrate, où des installations de tannerie ou teinturerie ont libéré leurs rebuts directement dans les eaux du fleuve (Abadie-Reynal, 2003).

Les activités métallurgiques ne sont pas en reste puisqu'elles sont considérées comme fortement polluantes en raison des quantités de métaux qu'elles libèrent dans l'environnement. Celles-ci sont suspectées d'être à l'origine d'une contamination au plomb des sédiments comblant un drain exutoire des égouts d'Aix-en-Provence durant la période romaine (Nin et Leguilloux, 2003). En effet, les très fortes concentrations en plomb des sédiments, situées entre 960 et 1460 ppm, ne peuvent s'expliquer selon les auteurs que par la présence en amont d'un atelier de métallurgie du plomb ou par le caractère urbain des dépôts. D'ailleurs au sujet du plomb, J. P. Leguay (2003) le considère comme le premier agent de pollution.

Á ces paléo-pollutions de nature chimique se mêlent les paléo-pollutions organiques, qui sont libérées en partie par les rejets domestiques, tels que les excréments humains et animaux, ou encore les débris végétaux. Au fil du temps, ces rejets organiques forment des horizons sombres que l'on qualifie de « terres noires urbaines ». Elles sont considérées comme le produit des activités humaines en milieu urbain. L'étude de ces sols en archéologie urbaine a été initiée dans les années 1980 à Londres comme un moyen de reconnaître la nature, la forme et la densité de l'occupation (Fondrillon et Laurent, 2009). En effet, selon les caractéristiques de ces sols urbains, il est possible de remonter aux fonctions qui lui furent attribuées : zone d'habitat, décharges, espaces cultivés, terrains vagues etc. (Laurent et

Fondrillon, 2010). Outre des rejets organiques, les terres noires incorporent aussi des déchets domestiques : vaisselles de table, déchets culinaires, tessons, carcasses d'animaux, etc.

- Les moyens de gestion des rejets urbains

Le passage d'une population villageoise à une population urbaine s'est manifesté par des formes d'adaptation pour faire face aux eaux de pluie à l'origine des risques d'inondation, à l'approvisionnement en eau en raison de la densité de la population et à la gestion des déchets (Jansen, 2000). Dans ce dernier cas, de nombreuses solutions furent mises en place selon la nature des déchets à gérer. Par soucis de clarté, nous distinguerons la gestion spatiale de la gestion technique des déchets.

L'organisation spatiale des rejets urbains est l'un des éléments centraux de l'étude des déchets en archéologie urbaine. Les rebuts domestiques et artisanaux faisaient l'objet d'une gestion collective ou individuelle. Dans le cas d'une gestion collective, l'accumulation des déchets prenait la forme de dépotoirs localisés à l'extérieur de la ville dans les dépressions naturelles ou au fond des vallées (Dupré Raventós et Remolà, 2000). L'exemple des villes de Lyon et d'Autun à la fin du 1er et à partir du 2e s. ap. J.-C., qui ont organisé l'acheminement des ordures à la périphérie de l'agglomération, illustre très bien cette gestion concertée des déchets. De nombreuses décharges remontant à cette période furent découvertes dans les quartiers périphériques de Lyon et d'Autun, témoignant ainsi de la mise en place d'un système organisé de collecte et d'évacuation des déchets (Desbat, 2003 ; Kasprzyck et Labaune, 2003).

Cette organisation spatiale de l'espace urbain n'existait pas encore au cours du 1er s. ap. J.-C., car les vestiges exhumés révèlent la présence de nombreux dépotoirs domestiques à l'intérieur de la ville. Cette découverte sous-entend que la gestion des ordures était alors essentiellement d'ordre individuel. De la même manière, à la fin du 3e s. ap. J.-C. une crise dans le système de collecte des déchets et dans le système d'égouts des villes romaines provoque l'apparition des décharges d'ordures intra-urbaines (Dupré Raventós et Remolà, 2000 ; Gelichi, 2000).

L'acheminement des déchets solides et liquides à l'extérieur de la ville fut facilité par le réseau hydrographique qui collectait, puis véhiculait les immondices vers l'aval. Á ce sujet, X. Dupré Raventós et J.-A. Remolà (2000) rappellent que le problème de l'élimination des déchets dans les villes anciennes est intimement liée à la présence de cours d'eau capables de collecter et d'évacuer rapidement et à moindre coûts les ordures urbaines. Cette relation entre

les déchets et l'eau dans la gestion des eaux usées peut être illustrée par la fusion des curatelles du Tibre et des égouts à la fin du 1er s. ap. J.-C. (Frontin, 94, 4, cité in Malissard, 1994).

Les égouts sont le moyen de gestion des déchets le plus sophistiqué mis en œuvre durant l'Antiquité pour lutter contre la saleté urbaine. Dès la fin du 1er s. AD, les villes sont systématiquement équipées d'un égout souterrain alimenté par un aqueduc (Malissard, 1994). Les galeries souterraines de ce réseau longeant toutes les rues de la ville romaine présentent des dimensions de 0,8 à 1 mètre de hauteur sur 0,4 mètre de largeur. L'ensemble de ce réseau hiérarchisé converge vers un canal collecteur central raccordé à des canalisations secondaires (*cloacula*), des canaux (*rivus*), des caniveaux et à des rigoles à ciel ouvert (*fossa*) (Leguay, 2003). Á l'aval de la ville, le grand collecteur se jette soit directement dans l'émissaire naturel le plus proche, soit dans les vallées voisines par l'intermédiaire d'un canal extérieur. Ce modèle d'élimination des déchets a été notamment observé dans les villes d'Aix-en-Provence (Nin et Leguilloux, 2003), à Zeugma dans la vallée de l'Euphrate (Abadie-Reynal, 2003) ou encore à Rome avec la *Cloaca Maxima*. Celle-ci débouchait dans le Tibre au niveau du forum Boarium, près du ponte Rotto (figure 1.3). Le réseau d'évacuation des eaux usées a donc certainement joué un très grand rôle comme vecteur des pollutions de la ville vers le fleuve.

Les concepteurs de ces systèmes d'évacuation des déchets devaient vraisemblablement prendre en considération certaines caractéristiques géologiques et topographiques du site d'implantation. En effet, selon la nature du substratum et l'importance des pentes, certains aménagements étaient privilégiés. C'est notamment le cas de la ville d'Ostie qui, en raison de sa topographie relativement plate à petite échelle, de la présence de nombreuses dépressions, de la proximité du Tibre et du haut niveau phréatique, a favorisé le développement d'égouts plutôt que de fosses septiques (Jansen, 2000). Comme pour la Cloaca Maxima à son origine, les égouts d'Ostie devaient également permettre de drainer le site afin d'éliminer les zones humides infectieuses. Pour des motifs différents, Herculanum a aussi renoncé aux fosses septiques au profit des égouts. Cette ville fut limitée à la fois par un substrat géologique imperméable (tuff jaune compact) et par les fortes pentes sur lesquelles elle reposait (Jansen, 2000).

Contrairement aux grandes villes, les agglomérations secondaires ne bénéficiaient pas d'un réseau d'égouts. L'élimination des déchets étaient rattachée à la sphère privée qui faisait principalement usage de fosses sauvages, dans lesquelles se retrouve une grande diversité de matériels déposés (Ballet *et al.*, 2003). Certaines de ces villes pouvaient bénéficier de rigoles et de caniveaux creusés le long des façades des maisons et des bâtiments publics. Afin

d'assurer la propreté des rues, même relative, les autorités mettaient à disposition des habitants des latrines publiques. Un système de collecte de l'urine, préalablement déposée dans des *dolia*, était également organisé par les propriétaires de fouleries. Ces derniers l'utilisaient ensuite comme lessive et détachant (Malissard, 1994).

Figure 1.3 : Illustrations de la *Cloaca Maxima* à sa confluence avec le Tibre (A) (d'après Piranesi, 1778) et au niveau de sa section augustéenne couverte (d'après Hopkins, 2007).

La crise du 3e s. ap. J.-C. de l'empire romain frappa de la même manière les systèmes d'égouts romains qui s'effondrèrent progressivement en causant un affaiblissement de la politique d'élimination des déchets et une recrudescence des inconvénients du méphitisme.

- <u>Les désagréments des rejets urbains</u>

Ce manque d'entretien des égouts, conjugué au ralentissement du drainage des zones humides, est mis en cause dans la dégradation des conditions sanitaires de la population grecque au 5e s. av. J.-C. (Magdelaine, 2003). D'autre part, les singularités du milieu urbain, telles que l'étroitesse et la sinuosité des rues ou encore l'absence de réseaux d'égouts dans certains quartiers (le Trastevere à Rome par exemple), sont aussi responsables du déclin de la santé publique en Grèce. Tous ces facteurs favorisent le maintien sur place des immondices et le développement de maladies (Malissard, 1994 ; Magdelaine, 2003).

L'accumulation de matières fécales et d'organismes en décomposition est à l'origine d'une pollution biologique qui se traduit par la prolifération de parasites, comme les helminthes et les protozoaires intestinaux (figure 1.4). Ces parasites se développent dans le tube digestif des hommes et des animaux en général, à l'intérieur duquel ils produisent des œufs ou des kystes, et ils se retrouvent ensuite dans les matières fécales. En particulier, deux parasites, l'ascaris et le trichocéphale, voient leur prévalence augmenter fortement avec l'urbanisation à partir de l'époque gallo-romaine.

Figure 1.4 : Photographies d'œufs d'helminthes retrouvés dans les carottages du port antique d'Alexandrie : (A) *Trichuris* sp., (B) *Ascaris* sp. et (C) *Fasciola* sp. (Photographies M. Le Bailly).

Les textes anciens nous fournissent également des témoignages sur les conséquences de la détérioration de l'environnement par les déchets urbains. Dans le *De Alimentorum facultatibus* (Galien, VI, 1-452), Gallien rend compte de la dégradation de l'eau à travers une revue de l'aspect et de la qualité des poissons observés aux alentours des villes (Magdelaine, 2003). Il constate par exemple à Rome, mais aussi dans d'autres villes, que les tronçons fluviaux situés à l'aval de l'enceinte urbaine sont ceux qui affectent le plus les populations piscicoles. Il relève chez certaines espèces des changements physionomiques d'individus par rapport à leurs congénères non affectés, ce qui contribue à asseoir la mauvaise réputation des eaux de la ville.

La seconde composante environnementale affectée par la ville est l'atmosphère. Les eaux usées, les exhalaisons des égouts et des déchets participent au méphitisme de l'air (Malissard, 1994 ; Magdelaine, 2003). Cependant, leurs conséquences sont sans commune mesure avec les vapeurs de plomb qui menaçaient du saturnisme tous ceux qui les respiraient (Leguay, 2003).

1.1.2.3. Toxicité et empoisonnement au plomb : le saturnisme responsable du déclin de l'Empire romain ?

- Toxicité du plomb

Une intoxication au plomb se manifeste par différents symptômes tels que des changements neurologiques, un gonflement du cerveau menant à des convulsions et des maux de têtes, un comportement agressif, la perte de mémoire à court terme, des difficultés d'élocution, une grande fatigue, mais aussi l'anémie, des coliques, une diminution du quotient intellectuel, etc. (Laperche, *et al.*, 2004 ; Montgomery *et al.*, 2010). Ces signes apparaissent après l'incorporation du métal dans l'organisme par l'inhalation de vapeur de plomb ou de poussières (oxyde de plomb), l'ingestion ou par voie cutanée. Sa diffusion dans l'organisme est très rapide via la circulation sanguine qui le conduit au cerveau ou dans les tissus calcifiés (dents et os).

En raison de son affinité pour les alcalino-terreux dans les organismes vivants, ce neurotoxique est principalement stocké dans les os (90 % du plomb présent dans l'organisme est fixé sur les os) (Laperche, *et al.*, 2004 ; Arnaud, 2004). Les principales causes de la toxicité du plomb sont provoquées par sa capacité à interférer avec les réactions enzymatiques du corps humain en mimant le comportement de certains métaux comme le calcium, le fer et le zinc. L'une des réactions les plus dommageables est le blocage d'enzymes indispensables à la synthèse de l'hémoglobine. Cet effet affecte la production de globules rouges à l'origine de l'anémie.

L'Organisation Mondiale pour la Santé estime que la concentration critique du plomb dans le sang se situe à un seuil de 100 µg par litre de sang, car les premiers effets d'une intoxication se font sentir aux alentours de 100 $\mu g/L^{-1}$ chez l'enfant et vers 150 $\mu g/L^{-1}$ pour l'adulte. Dans les os, l'O.M.S. recommande de ne pas dépasser des concentrations proches de 1 ppm de plomb chez l'enfant et elle évalue à 10 ppm un très sévère empoisonnement chez l'adulte.

- Les témoignages d'une contamination au plomb ancienne chez les Romains

Les dangers du plomb pour la santé furent décrits dès l'Antiquité par des auteurs de l'époque. Á cet égard, nous pouvons rappeler le témoignage d'Hippocrate (460 à 370 av. J.-C.) qui rapporte les coliques de plomb chez un homme travaillant le métal (Hippocrate,

Epidémies I & III). Nous trouvons également Pline qui qualifiait en son temps de « nocives et mortelles » les vapeurs de plomb (Pline, *Histoire naturelle*, XXXIV, 167). Au temps d'Auguste, Vitruve avertit ses contemporains de la dangerosité de l'eau sortant des tuyaux de plomb et recommande pour cette raison l'utilisation de canalisations en terre cuite (Vitruve, *De Architectura*, VIII, 6, 10-11).

Ces témoignages trouvèrent un écho dans la science moderne qui entreprit d'évaluer l'empoisonnement des populations anciennes à partir des années 1960. S. Jarcho (1964) mena la première étude de ce genre sur les ossements d'une ancienne population du sud-ouest des États-Unis. Les faibles niveaux de contamination (< 20 ppm) relevés n'indiquèrent pas une exposition toxique significative. Á partir des années 1980 et 1990, ces recherches furent appliquées à des squelettes originaires du monde romain, où les concentrations mesurées avoisinaient les 300 ppm (Aufderheide *et al.* 1992), soit une intoxication supérieure d'un facteur 30 par rapport au seuil critique de l'O.M.S.

Cependant, l'accumulation de données sur ce sujet montre que d'une étude à l'autre les concentrations relevées varient énormément (Mackie *et al.*, 1975). Cette grande variabilité fut notamment observée à l'échelle d'un site, celui de la nécropole Grottaperfetta du 1er et 2e s. ap. J.-C. à Rome, où les individus affichent des concentrations extrêmement irrégulières (Macchiarelli et Aufderheide, 1990). Celles-ci semblent devoir être attribuées aux inégalités face au risque d'exposition au plomb des populations en lien avec leur cadre de vie (nourriture, activités sociales et économiques, habitat). Par ailleurs, une contamination s'élevant jusqu'à 1139 ppm (> 0,1 %) dans des os d'adultes de la région de Carthagène en Espagne (Martínez-García *et al.*, 2005) a suscité quelques vives critiques de la part de A. Millard (2006). Ce dernier reproche aux auteurs de l'étude de ne pas s'être interrogés sur la plausibilité physiologique de ces résultats d'une part, et sur l'éventualité de changements diagénétiques d'autre part. Il rappelle aussi dans son commentaire que des études (par exemple Waldron, 1983) ont indiqué une éventuelle absorption post-mortem du plomb dans les os depuis les sédiments du sol.

Ces limites ont conduit à tester cette méthode sur l'émail dentaire de squelettes. Les résultats obtenus par J. Montgomery *et al.* (2010) en Grande-Bretagne par exemple sont semblables à ceux fournis sur les ossements d'A. C. Aufderheide et *al.* (1992). En effet, nous pouvons voir sur la figure 1.5 un accroissement remarquable des concentrations du plomb au cours de la période romaine (~ 30 ppm max.).

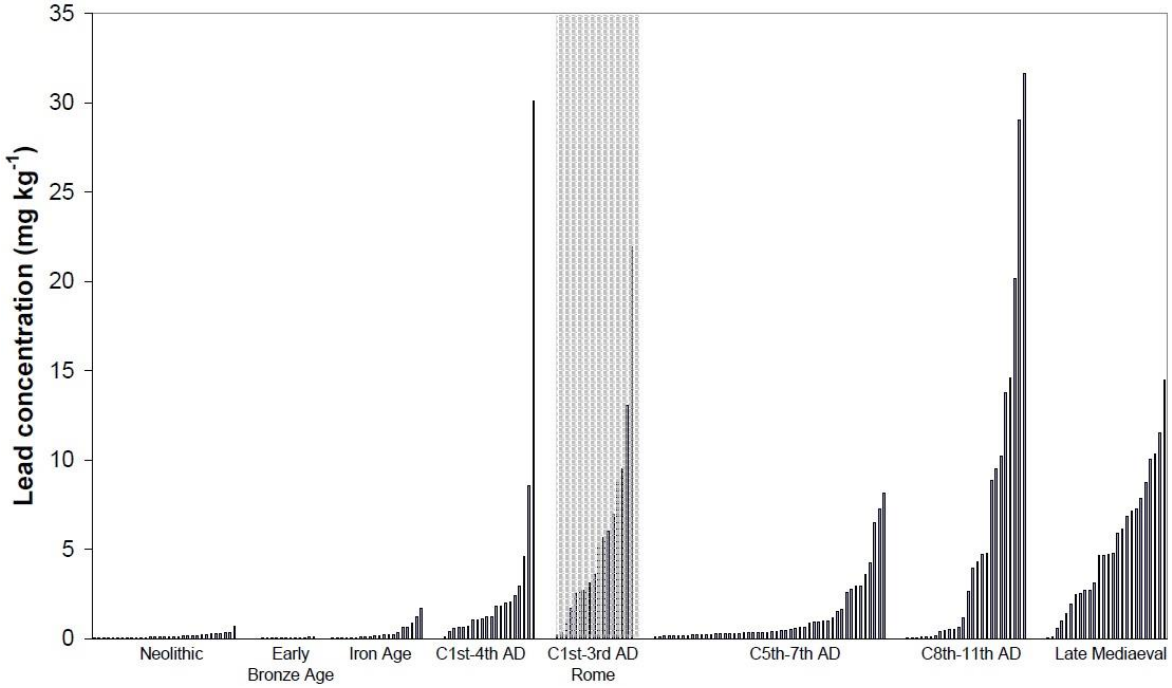


Figure 1.5 : Concentrations en plomb mesurées sur l'émail dentaire (ppm) de squelettes exhumés en Grande-Bretagne (d'après Montgomery *et al.*, 2010).

- <u>La théorie du saturnisme responsable de la chute de l'Empire romain</u>

Sur la base de ces témoignages textuels et analytiques, le géochimiste S. C. Gilfillan (1965, 1990) proposa que l'ingestion massive de plomb par la société romaine aurait provoqué une contamination de sa population et que cette contamination fut l'élément moteur de la décadence de l'Empire. Afin de démontrer une contamination des populations antiques, l'auteur s'appuya sur ses propres analyses d'ossements (une quarantaine d'échantillons d'os) qui selon lui confirmaient sa théorie. Cependant, H. A. Waldron (1973), puis A. Mackie *et al.* (1975) n'hésitèrent pas à lui reprocher d'avoir omis de révéler les teneurs de plomb qu'il avait trouvées.

Une vingtaine d'année plus tard, cette théorie trouva un second souffle dans les travaux du géochimiste J. O. Nriagu (1983a,b) qui, sur la base des mêmes sources que S. C. Gilfillan, proposa un empoisonnement au plomb de l'aristocratie romaine ayant conduit à la chute de l'Empire (Nriagu, 1983a et b).

En s'appuyant notamment sur le texte de Vitruve (VIII, 6, 10-11), ces deux géochimistes incriminent l'usage des canalisations en plomb comme l'une des sources probables de cette intoxication. Cet argument fut contesté par J. Scarborough (1984) qui évoqua en particulier dans son commentaire de l'ouvrage de J. O. Nriagu « […] une légèreté flagrante en ce qui concerne les sources primaires […] ». Quelques informations

complémentaires sur le rôle des canalisations en plomb sont fournies par T. Hodge (1981, 2002), spécialiste des aqueducs romains. Ce dernier propose d'éliminer la tuyauterie en plomb romaine des sources de contamination possibles en raison de la formation d'un enduit protecteur de carbonates de calcium ($CaCO_3$) sur les parois internes des canalisations. Cette calcification protégeait le métal de la corrosion et donc aurait empêché l'introduction de plomb dans l'eau. Dans son traité sur les aqueducs, Frontin se plaignait déjà de ces dépôts qui contractaient le volume des tuyaux et réduisaient leur débit (Frontin, *Les aqueducs de la ville de Rome*, CXXII).

Le second argument avancé par T. Hodge (1981, 2002) pour réfuter la responsabilité des fistules de plomb (échantillons de tuyaux de plomb issus de canalisations) dans l'intoxication des Romains est le temps de séjour relativement court de l'eau dans ces canalisations. En effet, le contact de quelques minutes entre l'eau et le métal n'était pas suffisant selon l'auteur pour lessiver suffisamment de plomb.

Afin d'asseoir leur théorie, S. C. Gilfillan et J. O. Nriagu incriminent aussi une contamination de l'alimentation, et plus spécifiquement du vin consommé, pour expliquer l'intoxication chronique des Romains. Les auteurs évoquent à nouveau les textes anciens relatant la conception du *defrutum* et du *sapa* utilisés pour sucrer et conserver le vin. Ce sont des condiments à base de jus de raisin non fermenté qui est porté à ébullition afin de concentrer son sucre. Le moût ainsi obtenu après la cuisson voit son volume initial réduit de moitié (*defrutum*) ou d'un tiers (*sapa*). Le goût sucré de ces sirops provient à la fois du jus de raisin et de l'acétate de plomb libéré par les récipients de cuisson en plomb. Selon ces auteurs, l'ajout de ces sirops dans le vin a dû nécessairement induire une consommation massive de plomb provoquant un empoisonnement généralisé de l'aristocratie romaine. Sur ces conclusions, ils sont rejoints par C. Patterson *et al.* (1987) qui estimèrent à 1000 ppm la concentration de Pb contenu dans le *defrutum*, et à 20 ppm dans le vin. Ils en déduisent une intoxication évidente de l'aristocratie romaine, sans pour autant lui attribuer la chute de l'Empire.

Selon C. Gilfillan la principale conséquence physiologique de cette intoxication est une réduction de la natalité de l'aristocratie romaine et une diminution de la durée de vie. Dans leur synthèse portant sur cette question, L. Needleman et D. Needleman (1985) montrent que les causes de l'infertilité romaine étaient plutôt la gonorrhée et la volonté délibérée de limiter les mariages et les naissances.

Aujourd'hui cette théorie de l'effondrement de l'Empire romain en raison d'un saturnisme endémique à cette civilisation n'est plus défendue. Dans le meilleur des cas l'argument est considéré comme un facteur parmi d'autres ayant contribué au déclin de l'Empire (Patterson *et al.*, 1987 ; Lessler, 1988 ; Retief et Cilliers, 2005). De nos jours, l'intérêt de ce type d'étude réside davantage dans l'évaluation des niveaux de contamination des populations anciennes (Segard, 2009) et les possibilités offertes par les isotopes du plomb pour tracer la mobilité résidentielle des Romains (Montgomery *et al.*, 2010 ; Molleson *et al.*, 1986). Les isotopes du plomb sont également utilisés pour caractériser les principaux gisements de plomb exploités durant la période romaine. L'un des objectifs soutenus par cette démarche est d'évaluer la provenance du métal dans les matériaux archéologiques, afin d'identifier les routes commerciales des métaux empruntées durant l'Antiquité.

1.1.3. De l'exploitation des métaux aux espaces de production durant l'Antiquité

Après avoir abordé les aspects minéralogiques du plomb, nous ferons un tour d'horizon des principales mines et gisements miniers plombo-argentifères qui furent exploités durant l'Antiquité.

1.1.3.1. Minéralogie du plomb

- <u>Les minerais de plomb</u>

Le plomb à l'état natif (directement sous la forme métallique) est très rare. Il se présente davantage sous la forme de minéraux (composés chimiques formés d'au moins deux éléments) comme les sulfates (anglésite : $PbSO_4$), les carbonates (cérusite : $PbCO_3$), les oxydes (oxyde, dioxyde, tétraoxyde), les hydroxydes ($Pb(OH)_2$), les sulfures (galène : PbS), ou les phosphates (PO_4^{3-}).

Les sulfures de plomb constituent la classe minéralogique comprenant les plus importantes teneurs en plomb (tableau 1.1). Le plomb et l'argent sont très souvent exploités ensemble car le minerai contenant ces deux métaux en abondance est la galène (PbS). En effet, les gisements de sulfure de plomb présentent souvent des quantités significatives d'argent. Il existe également des gisements de galène dite « argentifère » qui associent la galène et l'argent. La galène se trouve rarement seule dans les gîtes. Les affinités du plomb

pour le soufre le rendent fortement chalcophile. Cette caractéristique est également à l'origine de l'association du zinc dans la blende (ou sphalérite : sulfure de zinc, ZnS) que l'on retrouve dans les gîtes plomb-zinc. Par ailleurs, le comportement légèrement sidérophile du plomb (Oversby et Ringwood, 1971) explique son occurrence dans les gîtes pyriteux (FeS). Ces combinaisons polymétalliques se manifestent dans les gisements de type « BPG » (blende, pyrite, galène) des mines du Laurion (Grèce) ou de la Sierra Morena (Espagne) par exemple (Domergue, 2008). L'introduction de minerais de cuivre dans ces gisements, notamment la chalcopyrite, forme des gîtes de type BPGC. Ces derniers peuvent être liés dans certains cas à l'argent (« cuivres gris », sulfures de cuivre-antimoine-arsenic fréquemment argentifères). Cette catégorie de minerais polymétalliques est très répandue dans les massifs des Cévennes-Montagne Noire ou de la Sierra Morena par exemple (Domergue, 2008).

Les carbonates et les sulfates de plomb (anglésite et cérusite) sont beaucoup moins abondants. Ils intègrent en général les produits d'altération des gisements de galène (Ramdohr, 1980) comme la pyromorphite, la wulfénite et la mimétésite (tableau 1.1).

Minéral	Type	Formule chimique	Teneur en plomb (%)
Galène	Sulfure	PbS	87
Cérusite	Carbonate	$PbCO_3$	78
Anglésite	Sulfate	$PbSO_4$	68
Pyromorphite	Phosphate	$Pb_5[Cl\ (PO_4)_3]$	76
Mimetesite	Arsenate	$Pb_5[Cl\ (AsO_4)_3]$	70
Wulfénite	Molybdate	$PbMoO_4$	57

Tableau 1.1 : Caractéristiques des principaux minéraux de plomb (d'après Guénette-Beck, 2005).

Á défaut de les retrouver dans les minéralisations, les oxydes de plomb tiennent une place prépondérante dans la métallurgie du plomb. En effet, lors de la coupellation, technique de séparation du plomb et de l'argent, la galène est chauffée dans un premier temps jusqu'à 1000°C. Á ce moment, un alliage de plomb et d'argent, nommé plomb d'œuvre, se forme. Ces deux métaux sont ensuite placés dans une coupelle, où ils seront séparés par des températures de fusion différentes : le plomb fond à 327°C, tandis que l'argent ne fond qu'à 960°C (Routhier, 1999). C'est donc la fusion oxydante du plomb (au contact de l'air insufflé par un

soufflet) à une température d'environ 900°C qui isole l'argent. Lors de ce processus, le plomb liquide s'est oxydé en litharge (PbO).

- Les principaux gisements et minéralisations de plomb

De manière générale, les gisements de plomb ou autres métaux se présentent sous deux formes principales : les gisements primaires ou en roches et les gisements secondaires. Les premiers correspondent aux minéralisations mises en place au cours des épisodes tectoniques majeurs ayant affecté la croûte terrestre. Leur origine est soit hydrothermale, soit magmatique. Les gisements secondaires sont issus de l'altération des minéralisations en roche par l'action de l'érosion (alluvions et/ou colluvions).

Les gisements primaires se subdivisent en trois catégories : les filons, les amas et les couches.

Les filons se présentent sous la forme de fractures comblées par des minéraux parfois métallifères (sulfures de fer, de cuivre, de plomb, etc.) à la suite de processus hydrothermaux. Ils sont plus ou moins épais, de quelques millimètres à plusieurs mètres, et peuvent s'allonger sur des distances de plusieurs kilomètres. Le plomb se retrouve dans des filons sulfurés, majoritairement polymétalliques, de type BPG ou BPGC. Selon les proportions plus ou moins abondantes de certains sulfures, les filons sont qualifiés de plombifères, cuprifères ou encore aurifères. Dans certains cas, les parties sommitales des filons, soumises à l'action des eaux de surface, peuvent être affectées par l'oxydation. Celle-ci y forme des minéralisations d'altération supergène, appelée « chapeaux de fer », où la pyrite a été transformée en oxydes (hématites) et hydroxydes de fer (goethite) par exemple. Á titre d'exemple, nous pouvons citer les filons de quartz aurifères du Limousin, exploités par les Gaulois, ou encore les filons polymétalliques de la Sierra Morena qui ont fourni le plomb, le cuivre et l'argent romains (Domergue, 2008).

Les amas et les lentilles minéralisées sont aussi des minéralisations hydrothermales formant des intrusions dans les couches géologiques superposées. Ce type de gisement se rencontre par exemple dans les mines romaines de Dacie en Roumanie, où les sulfures riches en or surtout (Claude Domergue et Béatrice Cauuet, communications personnelles) furent exploités dès le 2e s. ap. J.-C. (Domergue, 2008).

Les couches ou gîtes stratiformes se composent d'une masse compacte et homogène, horizontale, prise entre deux couches parallèles (Laperche *et al.*, 2004 ; Domergue, 2008). D'origine hydrothermale ou sédimentaire, ces couches stratifiées sont parfois affectées par le

plissement tectonique qui, par le jeu du pendage des couches, peut provoquer leur présence en surface. Comme pour le cas des filons, cette caractéristique a probablement facilité leur identification par les Anciens. Ces gisements en couches sont présents dans les gîtes du Laurion et ceux de la Sierra de Carthagène (Espagne) dans lesquels le plomb et l'argent furent travaillés depuis dès le 5e s. av. J.-C. (Domergue, 2008).

Les gisements secondaires produits par l'érosion des gîtes en roche sont nommés « Mississippi Valley Type » par les Anglo-saxons, en raison de leur abondance dans le centre des États-Unis. Leur accumulation dans des bassins sédimentaires au cours du Tertiaire prend la forme de lits fins ou de remplissages de faille (Guénette-Beck, 2005). Leur remobilisation au cours du Quaternaire par les écoulements dans le réseau hydrographique a conduit aux dépôts d'alluvions métallifères, étagées sur des terrasses au gré des fluctuations hydro-climatiques.

Cette catégorie de minéralisation concerne majoritairement l'exploitation de l'étain et de l'or dans l'Antiquité. Pour le premier, la recherche de cassitérite (principal minerai d'étain) dans les alluvions stannifères des Cornouailles (sud-ouest de l'Angleterre) ou à l'ouest de la péninsule Ibérique a largement contribué à son épuisement (Domergue, 2008). En effet, comme nous l'avons vu au § 1.1.1.3., sa rareté constitua un enjeu stratégique pour la fabrication des bronzes.

La recherche des métaux chez les Romains, motivée par les besoins croissants de matières premières vitales au pouvoir central, a occasionné l'exploitation de nombreux districts miniers répartis sur l'ensemble du bassin méditerranéen (figure 1.6).

1.1.3.2. Les principales mines et régions minières plombo-argentifères exploitées durant l'Antiquité

Les principaux sites de production minière ne se trouvaient pas en Italie, ou très peu, car une vieille décision du sénat interdisait toute extraction afin de conserver les terres agricoles (Domergue, 2008). Dans ces conditions, l'approvisionnement en métaux reposait exclusivement sur des importations en provenance de nombreuses provinces réparties sur l'ensemble du territoire de l'Empire (figure 1.6). Les conquêtes territoriales menées par les Romains dans toute l'Europe et le bassin méditerranéen depuis la République jusqu'au Haut-Empire romain étaient motivées par le contrôle des ressources, notamment métallifères

(Wilson, 2007 ; Domergue, 2008). Le patrimoine minier romain s'est donc formé au fil des conquêtes, qui débutèrent par l'annexion de la péninsule Ibérique, principale région minière du monde ancien, dès la fin du 3e s. av. J.-C. (Domergue, 1990, 2008, 2013 ; Wilson, 2007). Toutes les mines et provinces minières qui seront mentionnées dans ce paragraphe ont connu des périodes d'activité plus ou moins importantes. Le tableau de l'annexe 1, tiré de l'ouvrage de C. Domergue (2008), synthétise les périodes d'activités de ces districts miniers.

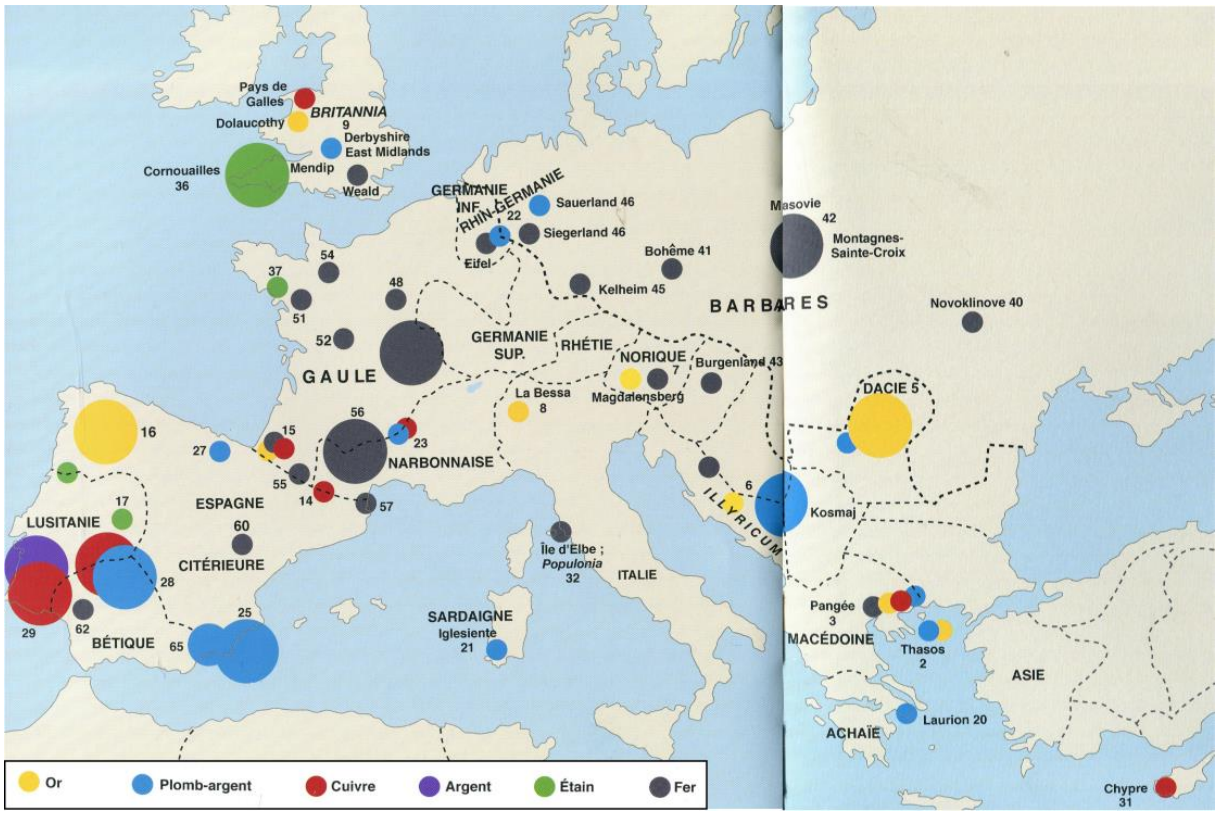


Figure 1.6 : Carte des districts miniers du bassin méditerranéen exploités à l'époque romaine. La taille des cercles indique l'importance relative de la production des districts (d'après Domergue, 2008).

Á la suite de l'invasion de la péninsule Ibérique, Rome se mit à exploiter les districts plombo-argentifères de Carthagène (n° 25 de la figure 1.6) et de Mazarrón (n° 65), au sud-est de l'Hispanie, jusqu'à la fin du 1er s. BC pour le premier et du 2e s. AD pour le second (Claude Domergue, communication personnelle). Au cours de cette période, la Sierra Morena (n° 28) (districts de Linares-La Carolina, La Alcudia, Los Pedroches par exemple), massif du centre-sud de l'Espagne, fut également mise à contribution jusqu'au 2e s. AD (Domergue, 2008, 2013 ; Wilson, 2007). Outre les données de l'archéologie minière et de l'archéométallurgie, les renseignements fournis par l'archéologie sous-marine sur les routes commerciales utilisées à cette période sont primordiales. Dans ce domaine, la source

d'information la plus convoitée provient des lingots de plomb estampillés qui sont découverts dans les cargaisons d'épaves. Ils ont permis de reconstituer les principales routes commerciales romaines par lesquelles les métaux circulaient en Méditerranée occidentale. Celles-ci empruntaient les côtes proches de Carthagène, de Massalia (nom grec de Marseille durant l'Antiquité) et du détroit de Bonifacio depuis l'ouest en particulier (figure 1.7).

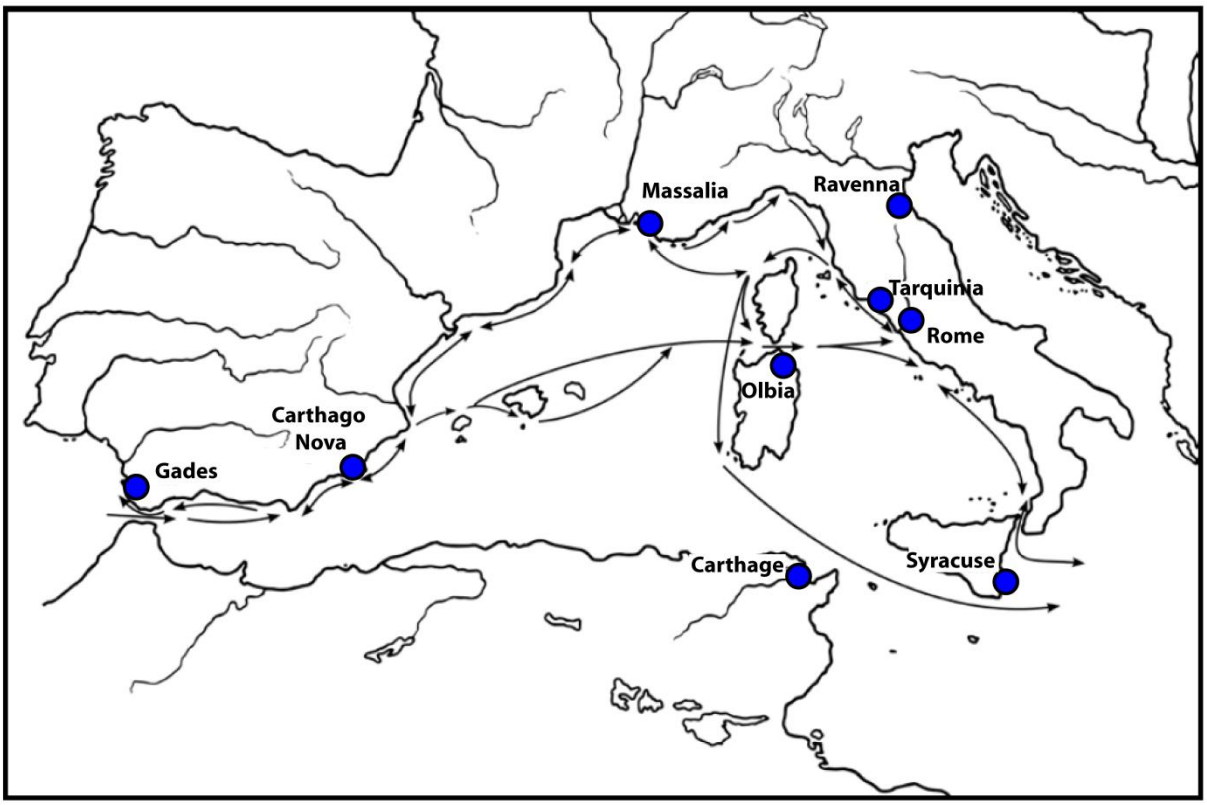


Figure 1.7 : Les routes commerciales romaines en Méditerranée occidentale. Cette carte a été réalisée sur la base de 24 épaves républicaines contenant des produits en plomb (d'après Brown, 2011, modifié).

La seconde source de plomb exploitée par les Romains est l'Angleterre (la *Britannia*), après sa conquête en 43 ap. J.-C. par l'Empereur Claude. Ses districts miniers (Mendip Hills, Shropshire, Derbyshire, n° 9), généralement pauvres en argent, furent travaillés pendant près deux siècles et même dans certains cas jusqu'aux 3e et 4e siècles (Domergue, 2008).

Ces deux principales zones de production de plomb sont complétées par des provinces de moyenne importance comme le sud-ouest de la Sardaigne (Iglesiente, n° 21) au cours des 1er et 2e s. ap. J.-C., la Gaule (bordure méridionale des Cévennes, n° 23), les mines de Rhin-Germanie (n°22), les Alpes occidentales et la Dacie après sa conquête par Trajan en 107 ap. J.-C.

Un mouvement de bascule en direction des provinces orientales semble s'opérer plus tardivement avec l'exploitation des gisements des Balkans (province de l'*Illyricum*

comprenant le Norique, la Dalmatie, la Pannonie et la Mésie supérieure, n° 6). En effet, les périodes d'activité de ces mines d'Europe centrale et orientale furent un peu plus récentes et semblent s'être maintenue plus longtemps qu'en Occident (Dušanić, 2004 ; Wilson, 2007 ; Domergue, 1990, 2008, 2013).

Ces activités minières sous l'Empire romain ont été une source de pollution potentielle. Nous pouvons prendre l'exemple des résidus solides des minerais issus de l'extraction (scories) qui correspondent à la fois aux stériles rocheux, ou haldes, et aux résidus de traitement. Ces scories, associées à l'exploitation hydraulique de dépôts aurifères dans la vallée d'Aoste au début de notre ère, ont conduit à des conflits d'usage et des problèmes d'inondation, respectivement liés à la dérivation de la Doire et à l'épandage d'importants volumes de déblais (Domergue, 2008). D'autre part, l'instabilité physique (glissement, érosion, mise en suspension de particules et migration de polluants vers les sols et les sédiments voisins) et chimique (dissolution, acidification) d'anciens sites miniers, pouvant remonter à des périodes très anciennes, peut entraîner un relargage de métaux lourds dans l'environnement actuel (Laperche *et al.*, 2004 ; Schmitt, 2005). Ces risques de contamination chimique de l'environnement, notamment aquatique, et les conséquences géomorphologiques provoquées par l'exploitation minière sont précisés dans le paragraphe suivant.

1.2. Évolution du comportement du plomb et de quelques métaux lourds dans les quatre dimensions de l'hydrosystème fluvial

L'hydrosystème fluvial peut se définir comme une mosaïque de milieux d'eau courante, stagnante, semi-aquatiques et terrestres, aussi bien superficiels que souterrains, et prend en compte leurs interactions (Amoros et Petts, 1993 ; Lévêque, 1996). Le développement et le fonctionnement de ces milieux dépendent de la dynamique fluviale, et ils s'intègrent dans les trois dimensions de l'espace (figure 1.8), auxquelles il faut ajouter la dimension temporelle. Cette notion d'hydrosystème semble particulièrement bien adaptée à l'étude du comportement des métaux, et notamment du plomb, pour les raisons suivantes :

- l'hydrosystème présente une diversité de milieux, aussi bien naturels qu'artificiels ou aménagés permettant d'appréhender la complexité des mécanismes de transfert et de stockage des métaux lourds dans les environnements aquatiques ;
- les environnements fluviaux constituent le principal réservoir et vecteur de dispersion des métaux traces (Miller et Orbock-Miller, 2007) ;
- la spéciation des métaux dans les eaux de surface et les sédiments est majoritairement contrôlée par la fraction sorbée (Miller, 1997 ; Du Laing *et al.* 2009 ; Priadi, 2010), qui confère à ces éléments en traces des conditions de mobilité proches des flux solides ;

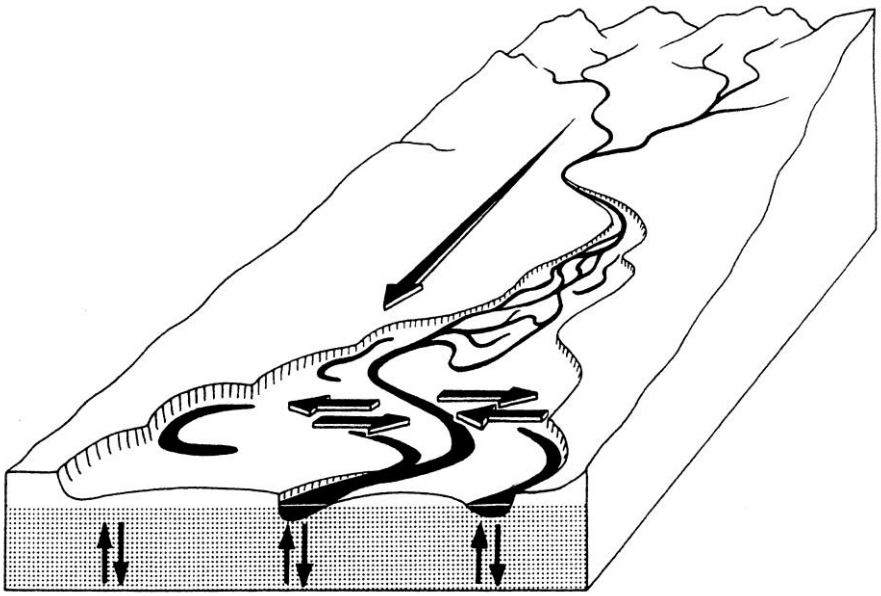


Figure 1.8 : Schéma des trois dimensions de l'hydrosystème et des flux bidirectionnels associés aux plans transversal et vertical (Amoros et Petts, 1993).

1.2.1. La dimension longitudinale contrôlée par les grands ensembles géomorphologiques

1.2.1.1. Le cours supérieur

La dynamique fluviale des cours d'eau est contrôlée par l'ajustement durable des débits liquide et solide. Pour des conditions hydro-climatiques stables, cette dynamique est conditionnée par les entrées solides dans le cours d'eau ; il s'agit de ce que S. A. Schumm (2003) nomme la « zone de production », située en tête de bassin versant, c'est-à-dire dans le cours supérieur (figure 1.9).

Dans cette zone où les courants sont puissants et turbulents, les processus de sédimentation sont peu fréquents et s'exercent principalement sur les particules relativement grossières, de type sable (arénites) et gravier (rudites). Ces roches siliceuses (sables, grès, quartzites), constituées principalement de silice (SiO_2), n'ont qu'un faible pouvoir d'adsorption des éléments traces métalliques. En effet, le plomb, chargé positivement, est connu pour s'adsorber sur les argiles, les oxy-hydroxydes de Fe, Mn, Al (colloïdes inorganiques) et la matière organique, chargés négativement. Ces phases déterminent la Capacité d'Echange Cationique (CEC) des sédiments qui, lorsqu'elle est forte, réduit la mobilité et la disponibilité des métaux et augmente leur rétention (Du Laing *et al.*, 2009). D'autre part, pour un volume équivalent de sédiments, la surface spécifique (SS) des fines sur laquelle viennent s'adsorber les métaux est plus importante que celle des particules grossières.

De la même manière, la production primaire de matière organique à l'amont est fortement limitée, à la fois par la végétation arbustive rivulaire qui intercepte la lumière et par l'importance de l'hydrodynamisme. Dans ces conditions l'adsorption des métaux sur le carbone organique est donc limitée. Celle-ci l'est d'autant plus que le carbone organique disponible dans ce milieu se trouve exclusivement sous la forme de matière organique particulaire grossière (feuilles, brindilles, bois, etc.) (Amoros et Petts, 1993 ; Lévêque, 1996). Les éléments en traces métalliques privilégient davantage la fraction colloïdale (acides humiques et acides fulviques) comme vecteur de transport organique au sein de l'hydrosystème.

Á partir de cette charge organique et sédimentaire grossière, le cours supérieur des bassins versants n'offre que de faibles possibilités aux métaux de s'accumuler au sein de la fraction particulaire, d'autant plus que les zones de sédimentation sont relativement restreintes dans ces espaces (Miller, 1997). Lorsqu'ils existent, les sites de dépôt des sédiments

contaminés apparaissent localement au niveau des environnements abrités de l'énergie ambiante, comme à l'arrière des obstructions rocheuses ou dans les alcôves développées dans les parois des vallées (Miller, 1997).

Cette fonction de « zone d'alimentation » du système fluvial (Schumm, 1977) conduit les segments amont du réseau à libérer naturellement des éléments en trace métalliques sous forme crustale. Pour des conditions hydro-climatiques stables, ce processus ne représente pas une source de pollution significative dans l'hydrosystème.

La principale source de métaux lourds dans les segments amont du réseau provient des activités minières que l'on peut qualifier de source anthropogénique. Nous qualifierons par ce terme tous les rejets métalliques issus des activités humaines, conduisant à une élévation des concentrations en métaux lourds dans un environnement donné, par rapport au bruit de fond naturellement présent dans ce milieu. Cette pollution relative aux activités minières est notamment reportée par S. E. Church *et al.* (1994) qui ont mesuré des concentrations élevées de plomb dans les sédiments de la haute vallée de l'Arkansas (130-770 ppm), au Colorado. Les auteurs attribuèrent cette libération de plomb dans le système fluvial à la production métallifère du district de Leadville, localisé en tête de bassin versant. Il apparaît également que plus de 90 % de la charge métallique de plomb et de zinc présente dans les sédiments de la haute vallée proviennent de ce district minier. Ce dernier aspect illustre de manière remarquable le phénomène de dispersion des polluants dans le réseau hydrographique.

1.2.1.2. Les cours moyen et inférieur

En direction de l'aval, la configuration des fonds de vallées se modifie progressivement avec un élargissement de la plaine alluviale, suite à une diminution des pentes. Il en résulte une prédominance des processus de sédimentation dans les plaines alluviales (figure 1.9), concomitants d'une réduction de l'hydrodynamisme. Ces dépôts se traduisent donc par une augmentation des concentrations des métaux lourds dans les cours moyen et inférieur (Marron, 1989a ; Macklin et Lewin, 1989 ; Macklin, 1996). La géométrie des fonds de vallées, à partir des modalités de transport et de dépôt des sédiments, semble donc contrôler les concentrations des métaux.

Cette diminution de l'hydrodynamisme s'accompagne également d'une baisse de la compétence (capacité de transport sédimentaire d'un cours d'eau) des courants de traction à l'origine d'une réduction de la taille des particules en direction de l'aval par l'effet du tri granulométrique. Cet accroissement relatif des fines à l'aval des segments longitudinaux

pourrait donc théoriquement accroître mécaniquement les concentrations de métaux lourds dans les cours moyen et inférieur. Les travaux de Hirao *et al.* (1984), repris par Shikazono *et al.* (2012), montrent à la fois un gradient longitudinal positif des concentrations métalliques et une baisse de la taille des particules de la rivière Tamagawa au Japon. D. C. Marron (1989b) fait le même constat dans le Dakota, où l'arsenic, qui se fixe préférentiellement sur les particules fines, affiche des niveaux très élevés à l'aval de la rivière Belle Fourche. Ce modèle théorique ne doit pas être considéré comme exclusif puisque certains facteurs peuvent le relativiser. Nous pouvons par exemple illustrer ce propos en conservant l'exemple de l'arsenic dans le Dakota, où D. C. Marron (1989a) évoque une dilution des sédiments fins contaminés par l'apport des affluents en particules fines « propres », pour expliquer la relation inverse qu'il observe entre l'importance de la fraction granulométrique inférieure à 16 µm et les teneurs en arsenic.

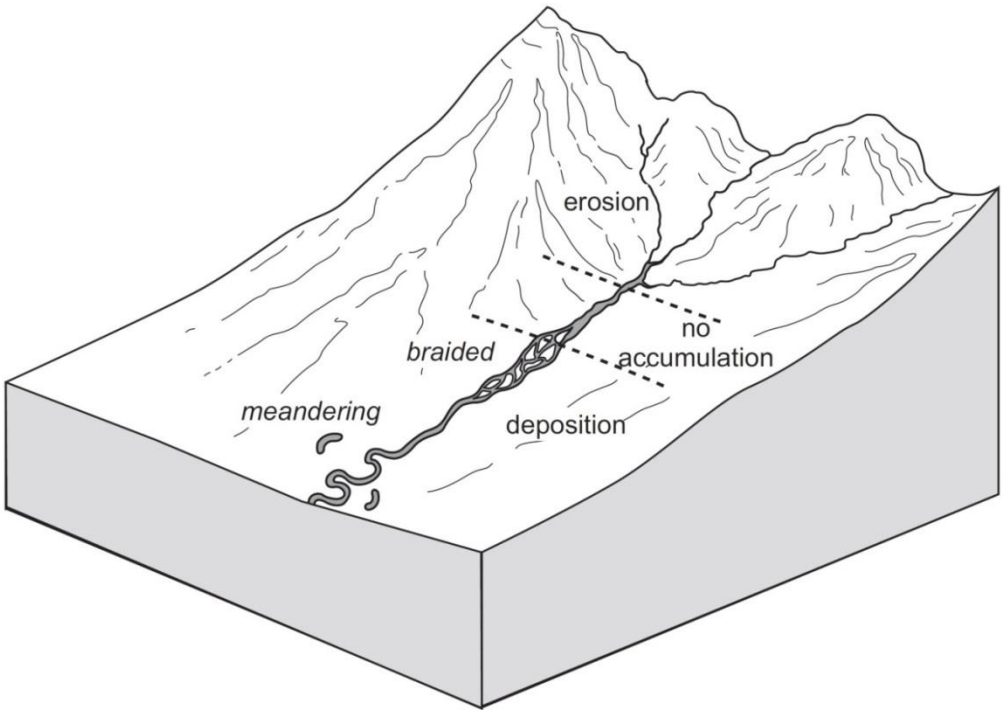


Figure 1.9 : Le continuum fluvial mettant en évidence la transformation progressive des caractères géomorphologiques du système fluvial (Nichols, 2009).

Toujours en direction de l'aval, la baisse de l'hydrodynamisme et l'augmentation de la luminosité, en lien avec l'élargissement des cours d'eau, sont les conditions nécessaires à la production de matière organique autochtone susceptible de transporter les métaux. Á cette première source de matière organique s'ajoutent les particules fines libérées à l'amont par les communautés d'invertébrés du groupe des broyeurs et déchiqueteurs (Amoros et Petts, 1993, Lévêque, 1996).

Cette accumulation « naturelle » ou « physique » des contaminations vers la partie inférieure des systèmes fluviaux ne doit pas occulter l'influence des activités humaines. Les activités minières (installations de lavage, haldes) et agricoles, largement situées en plaine pour des raisons évidentes d'espace et d'accès à la ressource en eau, injectent des quantités importantes de particules dans le lit des cours d'eau. Celles-ci sont par la suite redéposées dans les plaines d'inondation, lors des épisodes de débordement (Macklin et Lewin, 1989 ; Bravard et Salvador, 2009).

1.2.1.3. Les deltas et estuaires

Les deltas et estuaires, situés à l'extrémité aval de la dimension longitudinale, forment l'exutoire des flux liquides et solides de l'hydrosystème. D'un point de vue hydrologique et sédimentaire, ces environnements sont réputés complexes en raison de la formation d'une zone de mélange entre les eaux douces et marines. Cette complexité est notamment l'occasion pour nous de décrire les principaux processus géomorphologiques et physico-chimiques qui contrôlent le comportement des métaux lourds dans ces milieux.

L'attitude des contaminants dans les estuaires dépend en premier lieu du processus de floculation des particules fines libérées par le fleuve. Au cours de ce phénomène, les fines s'adsorbent aux cations métalliques (par exemple le plomb sous la forme la plus courante Pb^{2+}) et aux ions floculants Ca^{2+} et Na^{+} des eaux marines (Chaput, 1997 ; Albarède, 2001). Ce processus aboutit à la formation d'agrégats organo-minéraux qui précipitent massivement. Ce brassage des eaux douces et salées peut donc aboutir à une accumulation de métaux au sein des sédiments (Laperche *et al.*, 2004). Dans la région de Huelva, au sud-ouest de l'Espagne, il a été démontré que le changement de salinité provoque une accélération du dépôt des minéraux argileux, favorisant ainsi le piégeage et l'accumulation de métaux (Fernandez Caliani *et al.*, 1997). Cette précipitation de matière argilo-limoneuse est par ailleurs le facteur déclencheur de la formation de bouchons vaseux dans ces milieux (Chaput, 1997). J. P. Bravard *et al.* (2000) rappellent que le bouchon vaseux est une forme sédimentaire caractéristique des estuaires, dans laquelle le stockage de divers contaminants adsorbés sur les fines est considérable.

D'autre part, M. Waeles *et al.* (2007) précisent que le comportement du Pb dans la zone de mélange varie d'un estuaire à l'autre. En effet, alors que les estuaires de la Seine (Chiffoleau *et al.*, 1994), de la Gironde (Elbaz-Poulichet, 1984) ou du Changjiang (Wang et

Liu, 2003) connaissent une très forte diminution du plomb dans la colonne d'eau estuarienne en raison des processus d'adsorption mentionnés ci-dessus, ceux du Rhône (Elbaz-Poulichet, 1996) ou de la Mersey (Martino *et al.*, 2002) conservent fortement ce métal.

Ce phénomène d'adsorption est d'autant plus actif dans ces milieux qu'ils présentent la particularité de faire partie des zones les plus productives au monde (Bravard *et al.*, 2000). Les vasières à marée basse par exemple, formant une étendue intertidale composée de sédiments fins (slikke), représentent un environnement extrêmement productif où la quantité de matière fraîche produite est considérable. Cette matière organique en décomposition s'ajoute ensuite aux particules fines pour retenir les métaux lourds grâce aux liaisons fortes qu'elle établit avec eux.

Ces zones sont d'autant plus sensibles qu'elles constituent un milieu biologique extrêmement diversifié en raison de l'hétérogénéité des habitats produits par la rencontre des eaux douces et marines. Le piégeage préférentiel des métaux lourds dans les vasières est donc une menace pour l'équilibre écologique de ces milieux et présente ainsi le risque d'une contamination par voie trophique (en plus de la voie directe d'exposition) des premiers maillons de la chaîne tels que le phytoplancton, les copépodes et les microphages. Ces espèces forment avec les crevettes par exemple de véritables nourriceries de poissons tels que le Bar et le Flet.

La partie haute des vasières faite d'un tapis végétal halophile (schorre) est seulement submergée lors des plus fortes marées. Ces zones ne sont pas épargnées par les contaminations puisque les plantes facilitent le piégeage et l'accumulation des particules (Bravard *et al.*, 2000) issues soit de la remobilisation des vases de la slikke, soit de leur transport par les chenaux. Ce phénomène d'accumulation des métaux particulaires en raison du piégeage des sédiments fins par les végétaux est attesté dans l'estuaire du Yangtzé en Chine (Zhang *et al.*, 2001).

Le dernier facteur majeur pouvant affecter le comportement des métaux traces dans les estuaires concerne la salinité (Du Laing *et al.*, 2009), qui dépend de la géométrie des estuaires, de l'importance de la marée et du débit du fleuve (Bravard *et al.*, 2000). En effet, en présence d'eau salée, la formation de complexes de chlorure solubles (Hahne et Kroontje, 1973 ; Paalman *et al.*, 1994) et l'accroissement de la charge ionique (Na, K, Ca, Mg), en concurrence avec les métaux lourds pour les sites de sorption (Du Laing *et al.*, 2009), peuvent entraîner leur mobilisation dans la colonne d'eau. Cette libération de métaux lourds a été observée par P. W. Balls *et al.* (1994) dans l'estuaire de la Forth en Ecosse, où la désorption

du cadmium par le phénomène de chloro-complexation, fut attribuée à l'augmentation de la salinité. De plus, l'étude menée par Gambrell *et al.* (1991) en laboratoire sur des sédiments saumâtres a montré une tendance linéaire entre l'augmentation de la salinité et la solubilité du Cd, Cr et Cu d'une part, et l'absence de relation entre la mobilité du Pb et Ni et la salinité d'autre part.

Pour conclure l'étude de la dimension longitudinale, nous exposerons brièvement dans le paragraphe suivant les principaux thèmes de recherche menés sur les contaminations métalliques dans les estuaires de quelques grands fleuves.

1.2.1.4. Tour d'horizon de la recherche actuelle sur les estuaires les plus pollués dans le monde

- <u>Approche thématique</u>

Le premier axe de recherche sur les métaux lourds en milieu estuarien est la mise en évidence des sources et des conséquences des pollutions. L'origine des contaminations est en partie liée à l'occupation des sols, laquelle est largement tributaire des activités humaines. Ainsi, l'importante concentration de la population mondiale dans les mégalopoles a induit une très forte pollution des plus grands estuaires mondiaux. En Chine, l'estuaire du Yangtzé témoigne de très fortes concentrations de Cu, Pb et Zn liées à la proximité de rejets d'eaux usées. Ces derniers proviennent de l'industrie et des activités domestiques de Shanghai (Zhang *et al.*, 2001). De la même manière, le Gediz en Turquie reçoit les effluents domestiques et industriels de trois grosses villes (Usak, Demirkopru Dam et Manisa) qui sont à l'origine de la contamination des sédiments de la zone deltaïque du fleuve (Parlak *et al.*, 2006). En milieu urbain, ces effluents s'accompagnent systématiquement du lessivage et du ruissellement des surfaces urbanisées, industrielles et commerciales. Ces processus ont conduit au déversement de quantités importantes de polluants dans les ports Victoria (Hong Kong) (Tang *et al.*, 2008), Jakson (Sydney) (Birch et Taylor, 1999) ou de San Francisco (Ritson *et al.*, 1999).

La seconde source de pollution majeure mentionnée dans la littérature est l'activité agricole, avec l'utilisation de quantités importantes d'engrais et de produits phytosanitaires. L'agriculture est ainsi responsable d'une partie des éléments métalliques retrouvés dans les estuaires de Sydney (Birch et Taylor, 1999) et de l'Oum Er Rbia au Maroc (Zourarah *et al.*,

2009). Enfin, des facteurs de pollution secondaires, tels que les retombées atmosphériques de plomb (Ritson *et al.*, 1999 ; Zourarah *et al.*, 2009), les activités maritimes (Tang *et al.*, 2008), l'absence de curage (Ritson *et al.*, 1999) ou la réduction du débit des fleuves (Balachandran *et al.*, 2005), contribuent à la contamination des estuaires.

Toutes ces pollutions ont d'importantes conséquences sur l'environnement, et notamment sur la faune estuarienne. En Turquie, la contamination des sédiments deltaïques de la Gediz a provoqué la mort de communautés piscicoles et la contamination de légumes, à l'origine de problèmes de santé publique (Parlak *et al.*, 2006). Un constat similaire sur la faune piscicole est attesté dans le port Victoria à Hong-Kong (Tang *et al.*, 2008). Enfin, au sud-ouest des côtes indiennes, dans l'estuaire de Cochin, des populations benthiques semblent affectées par le Zn et le Pb (Balachandran *et al.*, 2005). Ces pollutions peuvent également toucher la faune ornithologique (Parlak *et al.*, 2006), par l'intermédiaire de la chaîne trophique (Birch et Taylor, 1999).

Le second axe de recherche sur les pollutions métalliques estuariennes est la répartition et l'évolution des métaux dans les bassins portuaires d'une part et sur l'ensemble des estuaires d'autre part. L'intérêt de cette approche est d'identifier les sources et les voies de transport des sédiments contaminés, afin d'élaborer des outils de gestion des pollutions.

De manière générale, de nombreux auteurs témoignent d'une diminution progressive des teneurs en polluants le long des côtes à partir des estuaires, du fait d'une dilution des contaminants (Balachandran *et al.*, 2007 ; Gavin et Taylor, 1999 ; Waeles *et al.*, 2007). Par ailleurs, Zourarah *et al.* (2009) observent dans l'estuaire de l'Oum Er Rbia une certaine corrélation entre les plus fortes concentrations de métaux lourds et la proximité de zones urbaines. Ce constat s'explique dans l'estuaire du Yangzi par la présence de rejets d'eaux usées dans ces zones, qui y témoignent de l'hétérogénéité de la distribution des métaux (Wang et Liu, 2003). Ces mêmes auteurs attestent que les rejets ne sont pas l'unique facteur d'enrichissement en métaux lourds. En effet, les processus de transport et de dépôt associés à l'hydrodynamisme dans l'estuaire influent sur les concentrations.

Une fois les métaux piégés dans les sédiments, leur devenir dépend d'un certain nombre de facteurs comme la bioturbation, la diagenèse des sédiments et la remise en suspension (Tang *et al.*, 2008). Cette dernière semble être la principale source de contamination au plomb de l'estuaire de San Francisco (Ritson *et al.*, 1999). En effet, les auteurs de l'étude affirment

que les sédiments de surface sont enrichis en plomb de manière homogène suite à la remobilisation du stock anciennement accumulé dans les sédiments estuariens. Cette remise en suspension du plomb benthique peut s'effectuer par le vent et les courants de marée et/ou saisonniers (Ritson *et al.*, 1999).

- Approche contextuelle

Les grands axes de recherche présentés ci-dessus ont pour finalité une dimension pratique, motivée par la mise en conformité avec la législation européenne et/ou par la conception d'outils d'aide à la décision.

Dans le premier cas, nous pouvons rappeler que l'étude menée sur le delta de la Gediz en Turquie a été initiée afin que le site soit conforme aux exigences de la convention Ramsar. Celle-ci stipule que cette zone est importante pour les oiseaux d'une part, et qu'elle doit être protégée en tant que ressource naturelle et patrimoniale pour les générations futures d'autre part (Parlak *et al.*, 2006). De la même manière, le droit européen a motivé la réalisation d'un modèle permettant d'appréhender le transport et la distribution du plomb dans l'estuaire de la Mersey en Angleterre (Hartnett et Berry, 2010). En effet, ce projet est né de la directive européenne sur les substances dangereuses et leur rejet dans les eaux.

Dans d'autres cas, cette motivation de nature législative peut s'associer à des volontés d'aide à la décision, par l'élaboration d'outils comme des plans de gestion adéquats pour faire face à l'explosion démographique et au développement des activités économiques de certaines régions dans le monde (Balachandran *et al.*, 2005). Ces outils peuvent aussi correspondre à l'élaboration d'indices de qualité biologique, tels que ceux élaborés par Tomlinson *et al.* (1980). Nous pouvons également citer les recherches appliquées comme celle du port de New York et de New Jersey. « The New York-New Jersey Harbor & Estuary Program » est un projet permettant de développer une stratégie de biosurveillance des métaux afin d'évaluer la répartition des contaminants et de les réduire de manière plus efficace.

- Approche historique

Le dernier thème de recherche fréquemment rencontré dans la littérature est l'origine historique des pollutions dans les estuaires. Tous les ports présentés ci-dessus ont une similarité commune ; une contamination, dont l'origine est le développement de la « méga-ville ». Les premières perturbations de la composition isotopique du plomb dans des carottes

prélevées dans la baie Richardson, à San Francisco, se produisent à la fin des années 1800 et concordent ainsi avec le début de l'industrialisation de l'estuaire (Ristson *et al.*, 1999). Dans le New Jersey, Kemp *et al.* (2012) observent à partir de 1827 une dévaluation du rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$, significative d'apports de plomb d'origine anthropique, dans les séquences sédimentaires des marais salants de la baie de Barnegat (figure 1.10).

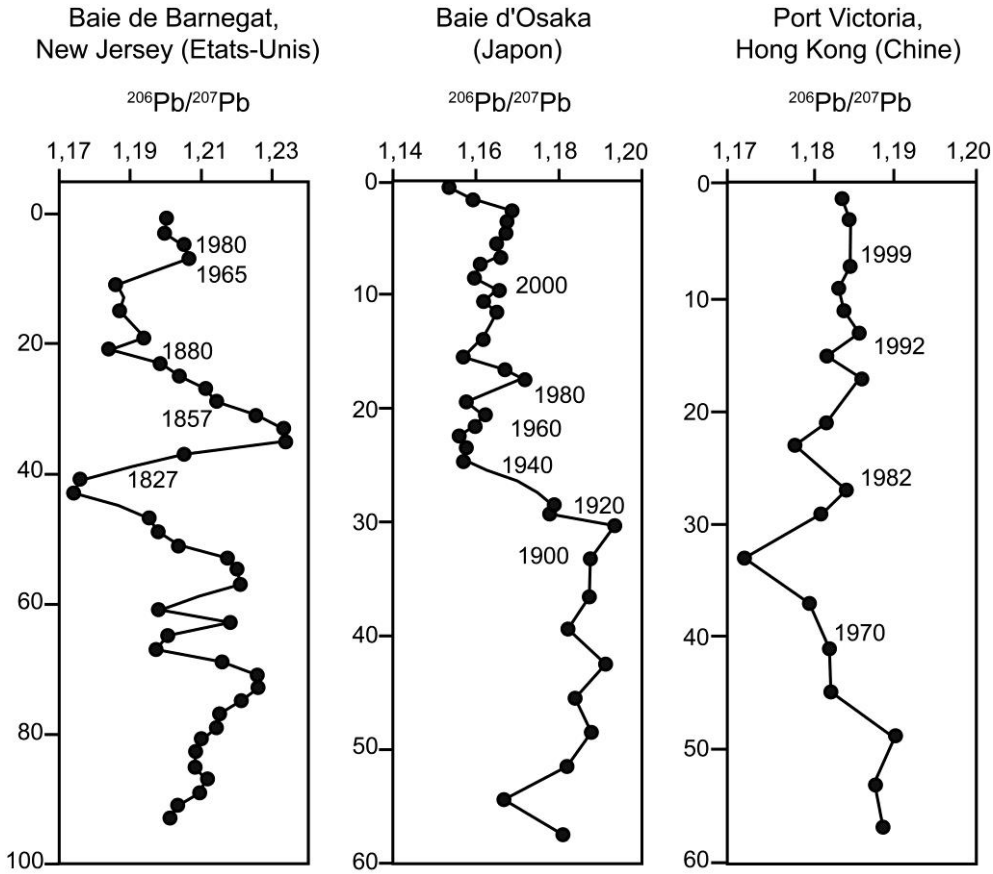


Figure 1.10: Évolution du rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ de trois carottes prélevées dans les baies de Barnegat (sud de New York), d'Osaka et de Hong Kong (d'après Kemp *et al.*, 2012 ; Hosono *et al.*, 2010 ; Tang *et al.*, 2008, modifié).

Les auteurs associent cette mutation du signal au développement historique de la production et de la consommation américaine qui coïncide remarquablement bien avec l'essor industriel des États-Unis à partir du milieu du 19e siècle. De la même manière, le développement économique japonais, également lié à la seconde vague industrielle, semble avoir été archivé dans les sédiments de la baie d'Osaka au Japon dès les années 1900 (figure 1.10).

En revanche, le développement industriel plus tardif de certaines régions du monde, comme en Asie, se traduit par des enrichissements relativement récents en métaux. C'est notamment le cas du port Victoria qui a été massivement pollué entre les années 1950 et 1980

(figure 1.10), suite au développement urbain et industriel rapide de Hong-Kong (Tang *et al.*, 2008). Le même constat est observé dans l'estuaire du Yangtzé en raison d'une industrialisation tardive de la ville de Shanghai (Wang et Liu, 2003).

Dans ces quelques exemples, nous avons observé une adéquation parfaite entre le développement économique d'une grande ville, la pollution qu'il génère et son enregistrement dans les environnements aquatiques situés en contact direct avec la source de contamination.

1.2.2. La dimension transversale marquée par des flux bidirectionnels

La dimension transversale de l'hydrosystème est constituée d'une mosaïque d'écosystèmes, tels que les annexes fluviales (par exemple les lônes ou bras secondaires) ou les ripisilves, localisées à la surface des plaines alluviales. Cet ensemble de milieux est en interconnexion à travers les flux bidirectionnels horizontaux (figure 1.8) qui s'établissent entre le lit mineur du cours d'eau et ses marges alluviales (Amoros et Petts, 1993). Par souci de clarté, les éléments qui suivront sont présentés sous la forme d'entrées et de sorties du système.

1.2.2.1. Les entrées

- <u>L'influence de la distribution granulométrique</u>

Comme nous l'avons vu précédemment, la configuration des fonds de vallées joue un rôle déterminant dans les conditions de stockage et donc d'accumulation des flux de contamination lors des périodes de débordement. Une relation positive s'exerce entre la largeur de la plaine alluviale et la capacité de stockage des pollutions. Ces débordements dans les plaines inondables constituent le vecteur des entrées de métaux lourds dans la section transversale de l'hydrosystème. Comprendre l'organisation de ces dépôts dans les plaines d'inondation est donc une composante essentielle pour évaluer la répartition des pollutions.

La sédimentation des particules en suspension dans les eaux de débordement se caractérise par un gradient granulométrique transversal dans la plaine alluviale, où l'épaisseur des dépôts et la taille des particules s'amenuisent à mesure que la distance depuis le chenal s'accroît, en réponse à une baisse de compétence des courants de traction (cf. § 1.2.1.2.) (Bravard *et al.*, 2000 ; Bravard et Salvador, 2009). Ce tri aboutit à une redistribution spatiale des classes granulométriques avec des bancs de convexité et des levées constitués de

particules grossières (hydrodynamisme élevé) et des dépressions et arrière-marais à fines particules (hydrodynamisme faible).

Les particules fines correspondant à la phase chimiquement active, de nombreuses études ont montré l'existence d'un lien étroit entre les faciès de sédimentation et les concentrations métalliques (Miller, 1997). Autrement dit, les niveaux de pollution les plus importants se concentrent dans les milieux fluviatiles de faible énergie, tels que les paléo-chenaux, les bras secondaires, les plaines inondables, les marais, etc. (Macklin, 1996 ; Brewer et Taylor, 1997 ; Lair *et al.*, 2009 ; Wyzga et Ciszewski, 2010). La nature des sols rencontrés dans ces milieux, de type gleysol eutrique, favorise la fixation des métaux car ils contiennent des teneurs en matière organique relativement élevées (Du Laing *et al.*, 2009).

- L'influence des crues

La distribution granulométrique n'est pourtant pas l'unique facteur de contrôle de la répartition spatiale des polluants dans le lit majeur puisque les concentrations métalliques diminuent de manière brutale du chenal vers les marges (Macklin, 1996) (figure 1.11). Aux États-Unis, dans le sud du Dakota, D. C. Marron (1989a) a mis en évidence deux niveaux de contamination à l'arsenic dans des dépôts de débordement. Un premier niveau enregistre de très fortes concentrations dans les levées, et un second présente une pollution modérée aux abords immédiats du chenal. De la même manière, M. G. Macklin (1996) constate que les concentrations de Zn, Pb et Cd le long de la rivière South Tyne en Angleterre régressent depuis le chenal vers les marges. Cette décroissance du degré de contamination depuis le chenal s'expliquerait par la fréquence et l'intensité des inondations (Marron, 1989a, b ; Brewer et Taylor, 1997 ; Miller *et al.*, 2002). Alors que les concentrations des métaux sont plus élevées dans les débordements d'ampleur modérée, les inondations plus importantes et moins fréquentes, qui couvrent une superficie plus vaste, présentent une proportion plus élevée de sédiments « propres », et par conséquent les dépôts sédimentaires sont moins contaminés dans les zones distales. D'autre part, B. Wyzga et D. Ciszewski (2010) conclurent que la baisse des concentrations de polluants aux marges du chenal est le résultat de l'amincissement latéral et rapide des dépôts d'inondation. Selon ces auteurs, les principaux facteurs de contrôle de la distribution latérale des métaux lourds sont la largeur de la plaine alluviale et les flux hydrauliques.

- L'influence de la topographie

Le dernier facteur de contrôle largement évoqué dans la littérature pour expliquer les variations de concentration des éléments traces métalliques dans la section transversale renvoie à la topographie des plaines inondables. Lorsque les vallées alluviales sont suffisamment importantes, la topographie générale des plaines se dispose en fonction des terrasses alluviales qui sont soit emboitées, soit étagées. Celles-ci se forment sur le temps long par l'alternance de phases d'incision et de sédimentation du cours d'eau en fonction de la dynamique fluviale (Bravard et Petit, 2000).

Dans le contexte historique de la révolution industrielle du 19e siècle, les activités minières libérèrent, par fracturation hydraulique de la roche, une quantité relativement importante de matériaux dans les plaines alluviales d'Angleterre. Cette caractéristique historique fait de ces plaines un objet d'étude parfaitement approprié pour analyser la distribution spatiale des contaminations. Selon J. R. Miller (1997) la relation positive qui existe entre le niveau altitudinal des terrasses alluviales et leur âge d'une part, et les concentrations en métaux lourds d'autre part, explique cette distribution. Dans la plaine alluviale de la Glengonnar Water, en Ecosse, J. S. Rowan *et al.* (1995) interprètent les hauts niveaux de terrasses polluées comme ceux construits durant la période d'activité minière dans le bassin versant. Certaines de ces terrasses supérieures peuvent néanmoins être antérieures à la période de production minière. Á ce sujet, P. A. Brewer et M. P. Taylor (1997) observent dans le bassin de la Severn, au Pays de Galles, que les plus hautes terrasses, héritées d'une époque antérieure à la révolution industrielle, sont dépourvues de toute pollution.

Plus récemment, les conclusions similaires de K. Hürkamp et al. (2009) montrent que les plus faibles concentrations de Pb enregistrées (< 500 ppm) dans la plaine d'inondation de la Vils, en Allemagne (Bavière orientale), sont situées sur les basses terrasses fluviales, tandis que les niveaux les plus élevés (> 1000 ppm) sont limités à la zone inondable (figure 1.11). Ces terrasses positionnées à seulement quelques décimètres au-dessus du lit mineur furent préservées de l'inondation lors des phases de débordement. Il est donc important de souligner que le modèle de distribution des métaux, et notamment du Pb, est contrôlé en partie par l'évolution géomorphologique holocène de la plaine.

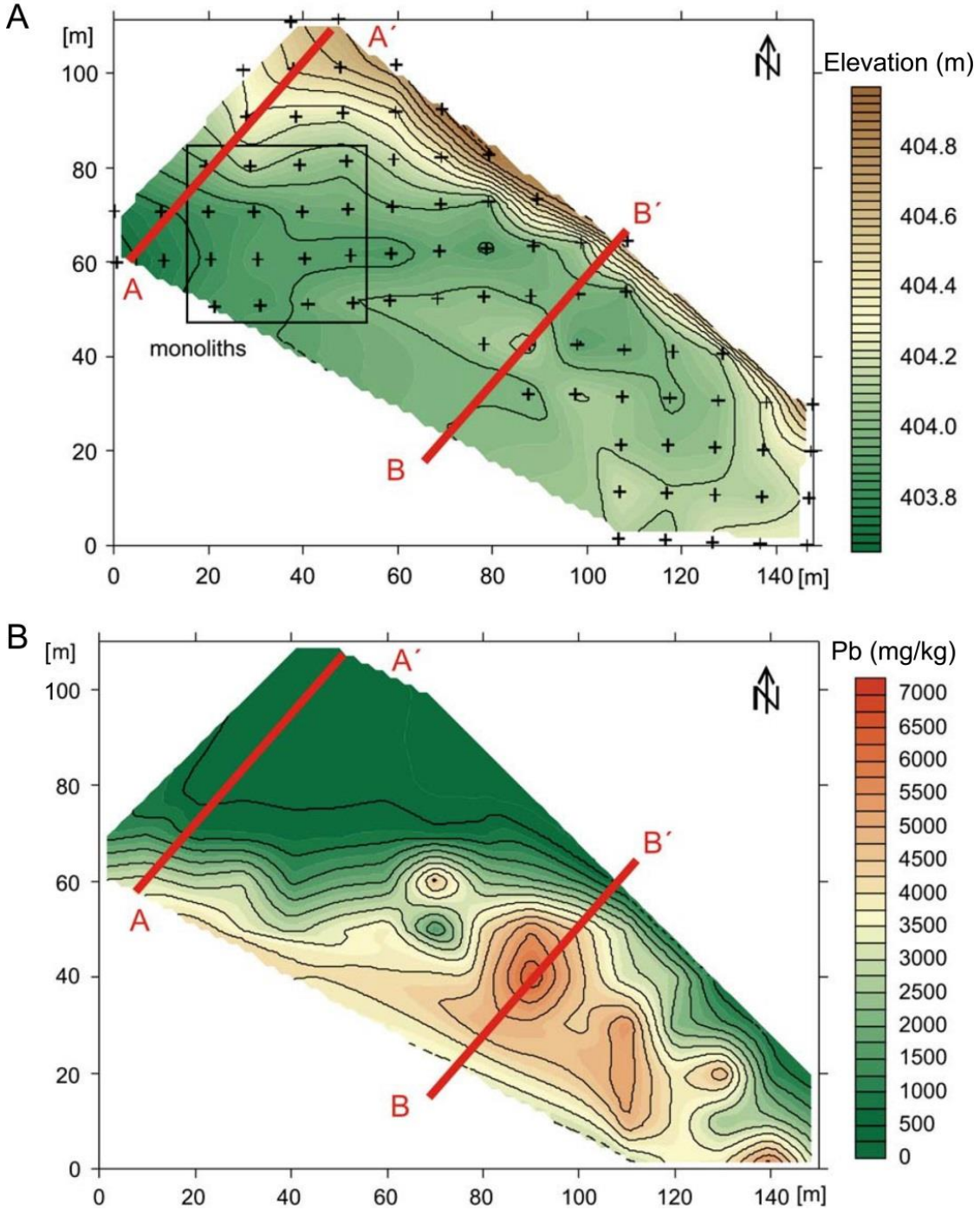


Figure 1.11 : Comparaison de la topographie de la plaine inondable de la Vils (A) (Bavière orientale, Allemagne) en fonction de la distribution spatiale des concentrations en Pb (mg.kg) (B), mesurées par l'analyse fluorescence de rayon X (FPXRF) (d'après Hürkamp *et al.*, 2009, modifié).

L'hétérogénéité des concentrations du Pb dans la plaine inondable de la Vils (figure 1.11) semble indiquer l'existence de facteurs supplémentaires affectant la distribution de ce métal. K. Hürkamp *et al.*, (2009) évoquent les variations de texture des sédiments, les réactions d'oxydation-réduction et les processus de remobilisation postérieure aux dépôts.

1.2.2.2. Les sorties

- Les facteurs physiques

Les sédiments déposés au moment des débordements peuvent ensuite être repris par l'érosion et transportés par les cours d'eau (Amoros et Petts, 1993). Une remobilisation des métaux lourds peut donc s'opérer au moment où se réalisent ces flux de sens inverse (figure 1.8). Les facteurs de remobilisation des métaux lourds sont de nature physique et chimique.

Le facteur de contrôle le plus couramment mentionné dans la littérature est l'augmentation de la fréquence et de l'intensité des crues. Cette variable conduit à un déstockage des pollutions par l'érosion du lit du chenal, de ses berges et de la fraction superficielle des plaines d'inondation (Macklin, 1996 ; Miller, 1997 ; Longfield et Macklin, 1999 ; Bravard et Salvador, 2009 ; Wyzga et Ciszewski, 2010). Pour illustrer ce phénomène, nous pouvons évoquer la pollution au mercure des sédiments de la Carson, dans le Nevada, mise en évidence par J. R. Miller et P. J. Lechler (1998). Ces derniers ont observé un accroissement des concentrations d'Hg en direction de l'aval, qu'ils ont attribué à l'érosion latérale des berges du lit. Ces déchets miniers enrichis en Hg ont donc été réexposés une nouvelle fois dans le lit de la rivière après avoir été stockés à la fin des années 1800 dans les zones d'accumulation.

Dans le § 1.2.2.1, nous avons vu que la connaissance des environnements sédimentaires est nécessaire pour comprendre la distribution des pollutions dans les plaines d'inondation. Certaines unités alluviales, comme les paléochenaux ou les bras secondaires, sont également susceptibles de provoquer une injection massive d'éléments métalliques dans le lit mineur, par un remaniement des matériaux de leur lit au moment des très fortes crues (Brewer et Taylor, 1997).

Cette remobilisation des éléments traces métalliques peut s'amorcer après des temps de résidence variables dans les zones de sédimentation, allant de quelques décennies ou siècles à plusieurs millénaires. Ce processus de déstockage des contaminants fut théorisé par W. M. Stigliani (1991) qui proposa la notion de « Chemical Time Bombs » pour évoquer les effets dévastateurs qu'il pourrait provoquer sur les écosystèmes. Cette notion est définie « comme un enchainement d'évènements provenant de l'occurrence tardive et soudaine d'effets nocifs pour la structure et la fonction des écosystèmes à la suite de la mobilisation d'éléments chimiques stockés dans les sols et sédiments en réponse à des altérations prolongées de

l'environnement ». Du point de vue du géomorphologue, le principal facteur déclencheur de cette « bombe chimique à retardement» pourrait être une accélération de l'érosion par la détérioration des conditions climatiques (Stigliani, 1991). Cependant, sous nos latitudes tempérées il convient de nuancer ce modèle puisque l'ajustement des flux liquides (Ql) et solides (Qs) dépend très largement de l'état du couvert végétal des versants. Lors d'une période de stabilité bioclimatique, favorable au développement d'une végétation permanente, il se développe un sol où une partie des eaux de pluies peut s'infiltrer. Les écoulements, ainsi que le transport des particules sur les versants, sont donc réduits. Cet état de surface des versants induit un débit liquide supérieur au débit solide, car les écoulements de surface ne sont pas assez puissants pour entraîner la charge solide. Les conséquences de cette balance, Ql > Qs, sur les lits fluviaux sont l'érosion verticale, un rétrécissement du chenal, une diminution de la pente et une sinuosité accrue, favorables à l'adaptation d'un style fluvial méandriforme. Cette métamorphose fluviale se traduit par un important déstockage sédimentaire dans la plaine alluviale (Bravard et Petit, 2000 ; Bravard et Salvador, 2009).

Les flux de sortie de la dimension transversale sont également imputables aux processus chimiques car les changements de conditions de certains paramètres, tels que le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) ou le potentiel hydrogène (pH), contrôlent principalement les mécanismes de précipitation et de dissolution des métaux lourds associés aux sédiments.

- <u>Les facteurs chimiques</u>

Comme nous l'avons évoqué dans le § 1.2.1.1., les métaux lourds et notamment le Pb peuvent s'adsorber ou co-précipiter sur les oxy-hydroxydes de Fe et Mn lorsque le potentiel d'oxydo-réduction augmente (Du Laing *et al.*, 2008, 2009). L'oxydation d'un élément se traduit par la perte d'électrons (e^-) (les électrons étant chargés négativement, le nombre d'oxydation augmente) captés par l'espèce chimique nommée « oxydant ». Á l'inverse, la réduction d'un élément manifeste un gain d'électrons (le nombre d'oxydation diminue) cédés par une espèce chimique appelée « réducteur ». De ce fait, un réducteur oxydé devient un oxydant, tandis qu'un oxydant réduit se change en réducteur, de telle sorte qu'on peut définir un couple oxydant/réducteur (par exemple Pb^{2+}/Pb, Zn^{2+}/Zn, SO_4^{2-}/SO_2). Pour chacun des couples redox, un potentiel standard d'oxydo-réduction (E_0) est défini et exprimé en volts. Plus l'oxydant d'un couple est fort et son réducteur faible, plus l'E_0 du couple est important et inversement. On peut qualifier un milieu de réducteur ou d'oxydé en fonction de ses

proportions d'espèces réductrices et oxydantes qui sont exprimées par le potentiel d'électron *pe* (figure 1.12), défini par $pe = -\log(e^-)$.

Dans le cas de la précipitation des hydroxydes de Fe ou de Mn par exemple, le potentiel redox est également fonction du pH qui mesure la proportion de protons H^+ dans un milieu. Dans les environnements oxiques, les métaux traces co-précipitent ou s'adsorbent sur les hydroxydes de Fe et Mn. T. Guo *et al.* (1997) observent une affinité particulière entre l'As, Cd, Cr et Zn avec les oxydes de Fe^{3+} et Mn^{4+} dans les sédiments estuariens de Louisiane. Á l'inverse, la réduction et la solubilisation de ces oxydes, accompagnées de la consommation des protons H^+, peuvent avoir des conséquences importantes sur la mobilité des métaux (Du Laing *et al.*, 2009 ; Lair *et al.*, 2009), si nous suivons les équations d'oxydo-réduction des couples dioxyde de manganèse/ion manganèse (Eq. 1.1) et de l'oxyde de fer/ion fer (Eq. 1.2) :

$$MnO_2 + 2^{e-} + 4H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad (1.1.)$$

$$Fe_2O_3 + 2^{e-} + 6H^+ \leftrightarrow 2Fe^{2+} + 3H_2O \qquad (1.2.)$$

D'autre part, dans les sédiments contaminés du port de Hambourg, W. Calmano *et al.* (1993) remarquent qu'une baisse du pH empêche le transfert des métaux dans les sédiments et/ou provoque leur désorption. En effet, cette diminution du pH dans les sédiments en suspension au moment de l'oxydation (les protons peuvent être fournis par l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}) entraine la libération du Cd et Zn, contrairement au Cu et Pb. L'expérience menée en laboratoire sur des sédiments portuaires de l'Elbe, à Hambourg en Allemagne (Förstner, 2007), ont également montré qu'un changement de pH, au moment de la remise en suspension des sédiments après plus de mille heures d'érosion, conduit à la libération de Cd dans la colonne d'eau. Ce mécanisme s'explique par l'activité des protons, qui diminue la charge de surface négative de la matière organique, des particules d'argile et des oxydes, à l'origine d'une augmentation de la solubilité des métaux.

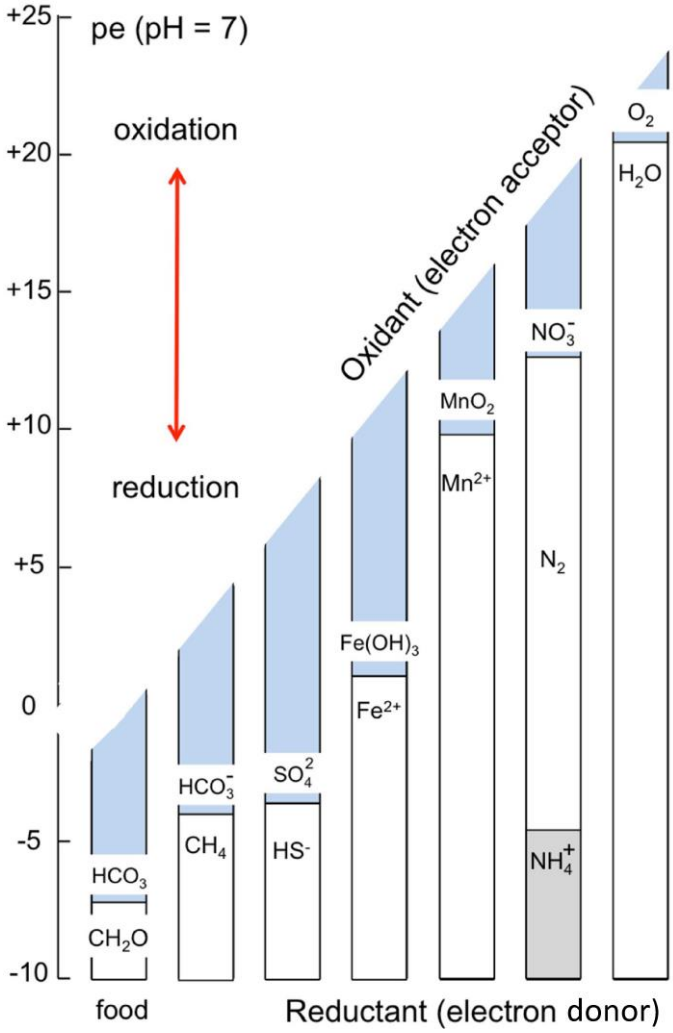


Figure 1.12 : Spéciations dominantes de différents couples redox en fonction des valeurs du potentiel électronique d'un milieu (d'après Albarède, 2003, modifié par Le Boudec, 2013).

Lors des périodes de crues, les réactions d'oxydo-réduction sont de première importance car les dépôts sédimentaires évoluent depuis des conditions aérobiques (excédent d'oxygène) vers des conditions anaérobiques (déficit d'oxygène). En réaction au manque d'oxygène, la spéciation des couples redox évolue par la réduction respective du nitrate (NO_3^-) en diazote (N_2) (dénitrification), puis de l'oxyde de manganèse (MnO_2) en manganèse (Mn^{2+}), puis de l'oxyde ferrique (Fe^{3+}) en oxyde ferreux (Fe^{2+}), puis des sulfates (SO_4^{2-}) en hydrosulfure (HS^-), puis du bicarbonate (HCO_3^-) en méthane (CH_4) (métagenèse) (figure 1.12). Ces inondations affectent la mobilité et la présence des métaux dans les plaines alluviales notamment par la réduction des sulfates. Cette réaction provoque la précipitation de sulfures métalliques en suivant la réaction d'oxydo-réduction du couple sulfate/ion sulfure suivante (Eq. 1.3) :

$$SO_4^{2-} + 8^{e-} + 8H^+ \leftrightarrow S^{2-} + 4H_2O \quad (1.3.)$$

Cette réduction des sulfates est initiée par des bactéries dites « sulfato-réductrices » qui consomment lors de leur respiration les composés oxydés dominant dans le milieu. C'est de cette manière que les hydroxydes de fer évoluent en fer ferreux qui, combiné au sulfure d'hydrogène dissous (H_2S), produit des sulfure de Fe (FeS). Dans des sédiments pollués, d'autres métaux que le fer peuvent jouer le rôle de donneurs d'électrons. G. du Laing *et al.* (2009) indiquent que les bactéries agissant comme des catalyseurs peuvent être impliquées activement dans le processus de réduction de Cu (II) en Cu (I), conduisant ensuite à la précipitation de sulfures de cuivre (Cu_2S). D'autre part, pendant ce processus de sulfuration le Cd, Zn, Ni et Cu peuvent également s'adsorber ou co-précipiter directement sur les minéraux de sulfures de fer (Stagliani, 1991 ; Billon *et al.*, 2001 ; Förstner, 2007). Dans le cas de longues périodes d'inondation (supérieures à de deux mois), R. Charlatchka et P. Cambier (2000) ont observé une immobilisation du Cd, Pb et Zn dans les sédiments par ré-adsorption ou précipitation. Cette réaction est particulièrement répandue dans les sédiments marins et estuariens anoxiques en raison de leur enrichissement en sulfates. A.G. Brown *et al.* (2010) indiquent que le suintement de la nappe phréatique riche en sulfates dans le comblement d'un paléo-chenal de la vallée de la Trent en Angleterre provoque également, dans des conditions anaérobiques, la formation de sulfures de fer ferromagnétiques par cette activité microbienne.

Sur la base de ces réactions redox à l'interface oxique-anoxique et dans les couches anoxiques des sols des plaines inondables, la mobilité des métaux lourds est extrêmement variable et suppose donc une étroite relation avec la fluctuation des niveaux phréatiques. Cette variabilité locale de la nappe dépend de la fréquence des crues et de leur durée, elles-mêmes contraintes par la topographie de la plaine inondable.

1.2.3. Dimension verticale

Cette dimension de l'hydrosystème renvoie aux échanges en eau et éléments dissous (sels minéraux, nitrates, polluants) entre les eaux de surface et les eaux souterraines (Amoros et Petts, 1993 ; Lévêque, 1996) (figure 1.8). La circulation de ces flux dépend entre autres choses de la porosité des alluvions qui est intimement liée à la texture des sols et sédiments. L'enrichissement d'un substrat en particules sableuses, à l'origine d'une faible perméabilité, est favorable à la mobilité des métaux lourds. Á contrario, les sols et sédiments adoptent un

comportement conservateur vis-à-vis des éléments en trace métalliques lorsque les proportions d'argile et de matière organique sont plus grandes (Laperche *et al.*, 2004).

Comme je l'ai décrit précédemment, les échanges verticaux dépendent également des changements de niveaux phréatiques en raison des réactions redox à l'interface oxique-anoxique. Cette fluctuation des eaux souterraines est communément attribuée à l'intensité et à la fréquence des inondations au cours de l'année et/ou à l'artificialisation des hydrosystèmes.

1.2.3.1. L'influence du débit

Contrairement à ce qui a été dit au § 1.2.2.2., lors des plus hautes eaux, la remontée du niveau phréatique peut entraîner dans certains cas la mise en solution des métaux traces. Dans la plaine alluviale côtière de Kedron Brook, à proximité de Brisbane en Australie, A. V. Arakel et T. Hongjun (1992) ont montré qu'au moment de la remontée du niveau piézométrique, les métaux sont remobilisés par désorption de la phase particulaire. Ils peuvent donc évoluer progressivement sous la forme de colloïdes solubles à fort potentiel de mobilité. Dans le cas d'une nappe aquifère enrichie en métaux lourds, comme c'est le cas dans les bassins miniers impliquant des minéraux sulfurés comme la chalcocite (Cu_2S) ou la pyrite (FeS_2) (Hochella *et al.*, 2005), une montée du niveau phréatique a provoqué la contamination métallique du comblement inférieur d'un paléochenal de la rivière Severn aux Pays de Galles (Taylor, 1996).

Lors de la saison sèche, l'oxydation des sulfures par l'abaissement de la nappe phréatique peut entraîner une désorption des métaux à la suite d'une baisse du pH selon les réactions évoquées au § 1.2.2.2. Ce phénomène est évoqué par G. van den Berg *et al.* (1998) pour expliquer l'augmentation des concentrations métalliques durant la période estivale dans les eaux interstitielles des sols d'eau douce de l'estuaire de la Meuse.

D'autre part, dans le cas de la plaine alluviale de Kedron Brook, A. V. Arakel et T. Hongjun (1992) précisent que lors de la saison sèche, pour un niveau phréatique relativement bas, l'augmentation de l'évaporation est responsable de l'accroissement de la concentration des eaux interstitielles par effet de capillarité, à l'origine d'une contamination élevée des sédiments, notamment par le cadmium.

1.2.3.2. L'artificialisation des hydrosystèmes

Les réactions chimiques décrites ci-dessus sont identiques lorsqu'elles surviennent après une intervention humaine sur l'hydrosystème. L'artificialisation des cours d'eau et fleuves au 19e siècle a conduit à des altérations hydro-géomorphologiques telles que l'incision du lit mineur. En effet, la chenalisation du Rhin ou du Danube a par exemple provoqué une augmentation de la pente des fleuves, par réduction de leur longueur, à l'origine d'une érosion verticale provoquant l'abaissement du niveau piézométrique (Gocht *et al.*, 2001 ; Hohensinner *et al.*, 2008). De cette manière, l'endiguement de la Vistule au sud-ouest de la Pologne a causé par cet ajustement l'abaissement de la nappe sous la plancher alluvial qui, selon Macklin et Klimek (1992), risque d'occasionner l'oxydation des métaux lourds stockés dans la plaine et donc leur mobilisation dans les eaux souterraines et de surface.

Des conséquences similaires ont également été rappelées par W. M. Stigliani (1991) lorsqu'il a défini le principe de la « Chemical Time Bomb » (CTB). Il précise alors que l'acidité occasionnée par le drainage des terres humides constitue le principal facteur déclencheur des effets nocifs de la CTB, en raison de la libération des métaux lourds oxydés sous la forme de sulfates solubles. Cependant, l'immobilisation des métaux par l'adsorption d'oxydes de Fe et Mn nouvellement formés tend à compenser cet effet (De Lair *et al.*, 2009).

Cette remobilisation des métaux traces par les échanges verticaux peut s'amorcer après des temps de résidence variables dans les zones de sédimentation, allant de quelques années à plusieurs millénaires. Afin d'évaluer les risques que les CTBs peuvent présenter, intéressons-nous aux modalités de stockage des contaminants à travers une trajectoire temporelle multiscalaire.

1.2.4. Dimension temporelle

La quatrième dimension de l'hydrosystème est à considérer comme l'héritage des processus passés, tant sur le plan géomorphologique que sur le plan écologique (Lévêque, 1996). Pour comprendre le fonctionnement et la structure des systèmes aquatiques, il apparaît donc nécessaire de s'intéresser aux changements tectoniques, climatiques et anthropiques anciens, à travers plusieurs échelles emboitées (Amoros et Petts, 1993). Je m'attacherai donc dans ce paragraphe à concevoir la distribution des métaux sur un axe temporel, à partir d'une analyse historique multi-échelles des variations des émissions de polluants métalliques.

1.2.4.1. Les variations saisonnières et interannuelles des teneurs en métaux lourds

Á une échelle de temps « instantané » (Amoros et Petts, 1993), c'est-à-dire inférieure à une année, les concentrations de métaux dans les systèmes fluviaux dépendent des variations saisonnières. Selon le contexte géomorphologique, celles-ci peuvent avoir une action positive ou négative sur les concentrations des métaux dans les sédiments. Dans les cas des estuaires du Penzé en Bretagne (Waeles *et al.*, 2007) ou du Yangtzé (Zhang *et al.*, 2001), les teneurs en Pb apparaissent plus importantes durant la saison des pluies, c'est-à-dire de février à mars en Bretagne et pendant les mois de mai, août et septembre à Shanghai en Chine. L'action des précipitations sur les teneurs en Pb dans l'exemple français s'explique par l'érosion et le lessivage des sols agricoles dans lesquels l'agriculture a introduit des contaminants métalliques par la voie d'engrais chimiques. En Chine dans l'estuaire du Yangtzé, les plus fortes concentrations de métaux lourds tiennent leur origine dans les rejets d'eaux usées domestiques et industrielles. Le lessivage des surfaces urbanisées de la mégalopole contribue à accroître cette pollution lors de la saison pluvieuse.

Le rôle des précipitations dans les variations saisonnières des teneurs en éléments traces métalliques semble également être déterminant dans les plaines alluviales. Il a été rapporté par A. A. Ansari *et al.* (2000) que le cycle annuel des crues de mousson modifie la composition géochimique des sédiments et des sols de la plaine du Gange, avec des valeurs plus importantes pour la période « post-mousson », que pour la période « pré-mousson ». Sur le continent sud-américain, l'exploitation et le traitement des minerais des gisements d'étain de Cerro Rico de Potosí en Bolivie a contaminé les eaux et les sédiments du Rio Pilcomayo en Bolivie (Miller *et al.*, 2007). L'échantillonnage de sédiments prélevés dans le lit mineur entre 2000, 2002 et 2004 a montré que la réduction des précipitations annuelles sur cette période, en réponse au phénomène El Niño, s'est accompagnée d'une réduction des teneurs métalliques dans les sédiments.

Les quelques exemples présentés ci-dessus doivent néanmoins être nuancés car dans certains cas, les périodes de crues amènent à une diminution des concentrations dans les sédiments par un effet de dilution (cf. § 1.2.2.1.). D'autre part, il est nécessaire de rappeler que les variations saisonnières de température, de décomposition de la matière organique et de concentrations en oxygène dissous dans les eaux de surface sont les facteurs limitant la formation de sulfures capables de réagir avec les ions métalliques (par exemple Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+}) (cf. § 1.2.2.2.). Nous sommes donc en droit de penser que dans nos

régions tempérées les concentrations de sulfures en période estivale sont importantes en raison des températures élevées et des faibles concentrations d'oxygène (Van Griethuysen *et al.*, 2006). En effet, ces deux paramètres influent sur la forte demande d'O^2 biologique à l'origine de conditions anoxiques. Cependant, les proportions de sulfures « réactifs » ne peuvent être prédites uniquement à partir de la saisonnalité de la production primaire, car d'autres facteurs comme la profondeur de l'eau n'ont pas toujours la même tendance saisonnière (Van Griethuysen *et al.*, 2006). Dans leur étude sur le comportement des contaminants dans les plaines alluviales, G. J. Lair *et al.* (2009) montrent que les sites à écoulements rapides contiennent de très faibles quantités de sulfures réactifs, de sorte que la saisonnalité n'a eu aucune incidence sur les teneurs en métaux lourds.

Á partir de ces quelques exemples nous avons pu voir que les variations saisonnières et interannuelles des teneurs en métaux lourds dans les sédiments fluviaux sont difficilement prédictibles sans prendre en considération quelques paramètres du système fluvial étudié, tels que son contexte climatique, sa dynamique fluviale, l'unité géomorphologique considérée et l'occupation du sol de son bassin versant.

1.2.4.2. Intégration des variations décennales à séculaires des contaminants dans les systèmes fluviaux

Lorsque les plaines alluviales sont relativement bien préservées des processus de remobilisation (cf. § 1.2.2.2.), elles peuvent fournir un témoignage sur l'évolution temporelle des pollutions dans un bassin hydrographique, car les métaux lourds sont conservés pendant plusieurs dizaines ou centaines d'années. La détection de ces impacts est généralement effective lorsque les activités humaines ont généré suffisamment de contaminant pour surclasser significativement le bruit de fond naturel des éléments métalliques recherchés. Ces résidus métalliques constituent donc des traceurs ou marqueurs stratigraphiques, notamment grâce à leur faible mobilité. Dans certains cas, lorsque la reconnaissance du signal anthropogénique est bien établie pour une succession de dépôts et préalablement daté au ^{14}C par exemple, il peut être un marqueur chronostratigraphique des unités sédimentaires (figure 1.13).

D'autre part, à l'image des pollutions décelées dans les estuaires par la régression du rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ (figure 1.10), les masses alluviales sont en mesure d'archiver le signal de l'industrialisation. De nombreuses études en Europe occidentale ont montré la

capacité des sédiments fluviaux à retranscrire les pollutions modernes ou contemporaines occasionnées lors de cette période (par exemple Mackenzie et Pulford, 2002 ; Swennen et Van der Sluys, 2002 ; Desenfant *et al.*, 2004 ; Lima *et al.* 2005 ; Grygar *et al.*, 2010). Ce surplus de métaux lourds libéré dans l'environnement, qui provient généralement de la combustion industrielle du charbon et de l'essence plombée, est soit déposé par retombées atmosphériques, soit véhiculé par le réseau hydrographique depuis les sources d'émission.

Cette période d'industrialisation fut aussi celle de l'exploitation minière de différents métaux qui provoqua la contamination de nombreuses plaines alluviales en Pb et Zn par exemple, considérés comme les sous-produits de l'extraction de l'argent. En comparaison avec les rejets générés par la combustion de charbon et l'essence plombée, la production minière est probablement la principale source de pollution dans les hydrosystèmes en raison des volumes de déchets miniers injectés. Après avoir été mobilisés, ces derniers sont incorporés dans les plaines d'inondation au cours d'un passé récent (de 30 à 300 années). Le stockage des sous-produits de l'extraction (scories, billes, plaquettes) a été évalué entre 10 et 30 % de la charge introduite et peut atteindre des valeurs aussi élevées que 87 % (Marron, 1992). Lorsque l'activité minière est bien datée par des découvertes archéologiques ou des archives, la mise en évidence de ces rejets dans les couches alluviales fournit un moyen de datation relativement précis (*terminus ad quem*) (Macklin et Klimek, 1992 ; Bravard et Salvador, 2009). Cette méthode a été testée par J. Henrottay (1973) en Ardenne belge, où les déchets des extractions médiévales du fer ont pollué les couches supérieures des plaines alluviales (figure 1.13).

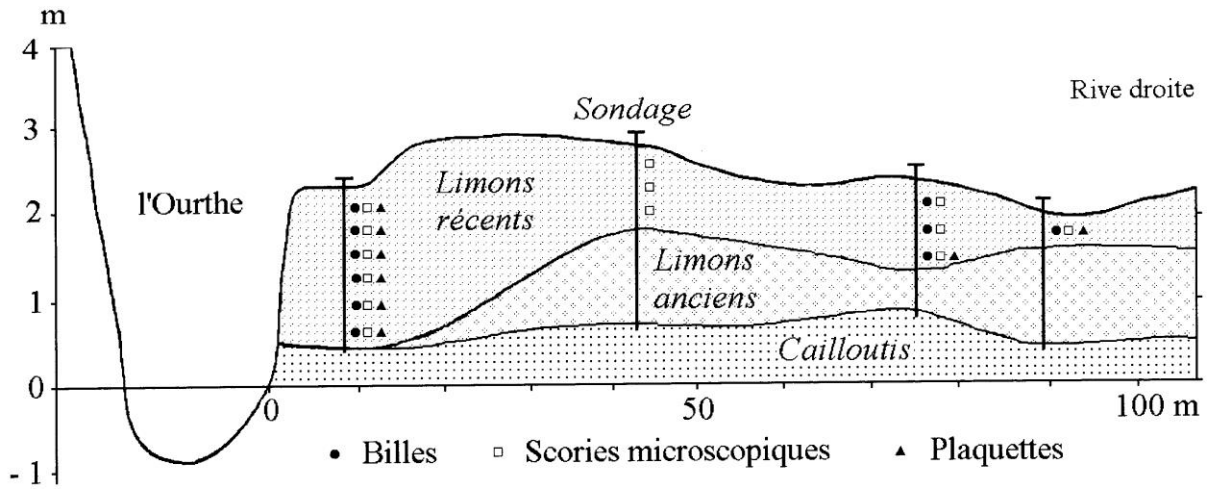


Figure 1.13 : Datation relative de deux niveaux sédimentaires de l'Ourthe en Belgique par les déchets métalliques médiévaux issus de l'exploitation minière (d'après Henrottay, 1973).

Il est ainsi possible de dater de manière relative les niveaux antérieurs à la période médiévale (*terminus post quem*) puisqu'ils sont caractérisés par des teneurs métalliques naturelles. Á l'inverse, les dépôts non contaminés, mis en place après la cessation de l'activité minière, sont postérieurs à l'évènement minier (*terminus ante quem*).

Ces activités minières ont causé dans certains cas des altérations hydro-géomorphologiques importantes, telles qu'une décharge considérable de sédiments dans les vallées alluviales (Brown *et al.*, 2009 ; Thorndycraft *et al.*, 2004), à l'origine parfois de métamorphoses fluviales. Dans la Sierra Nevada, à l'ouest des États-Unis, les travaux de G. K. Gilbert (1917) ont permis de très bien documenter les ajustements hydro-géomorphologiques occasionnés par les quantités massives de sédiments libérés dans les affluents de la Sacramento entre 1855 et 1884. Après l'arrêt de l'exploitation minière, le plancher alluvial du lit mineur s'éleva de près de cinq mètres dans certains secteurs, et cela pendant environ dix à vingt ans. Cet épandage alluvial est transporté comme une vague sédimentaire qui évolua en s'allongeant et en s'aplatissant. Certaines études comme celle d'A. D. Knighton (1991) témoignèrent d'un changement de style fluvial (métamorphose fluviale), évoluant du style méandriforme au style tressé, en réponse à l'introduction massive de débris miniers.

Après nous être intéressé à l'enregistrement des éléments traces métalliques générés à partir de la révolution industrielle, remontons un peu plus loin dans le passé, depuis les premières activités humaines, pour observer les possibilités offertes par l'étude des paléo-pollutions, notamment par le plomb et ses isotopes.

1.3. Enregistrement multi-scalaire des paléo-pollutions au plomb dans les archives environnementales

Dans cette troisième section nous prolongerons le paragraphe précédent sur la distribution temporelle des contaminations (cf. § 1.2.4.2.) en élargissant la gamme des archives environnementales considérées. Au-delà du fait que cette approche nous permettra d'envisager l'étude des paléo-pollutions à des échelles de temps pluri-millénaires, nous verrons comment certains pièges naturels peuvent relayer un signal d'activité humaine passée à une échelle géographique donnée, dont la variabilité dépend de la nature même de ces pièges environnementaux. Autrement dit, les deux concepts clés sont ici « l'archive naturelle » et l'« échelle géographique » du signal. L'articulation de ces deux composantes dépend du vecteur de transport des émissions métalliques.

Nous qualifierons de paléo-pollution au plomb l'ensemble des rejets de plomb produit par les activités humaines passées à l'origine d'une élévation des concentrations de ce métal dans un environnement donné par rapport à son bruit de fond naturel. Cette définition qui fait appel aux variations d'enrichissement des concentrations en plomb dans l'environnement est celle que nous retiendrons pour définir **le signal « quantitatif » des paléo-pollutions**.

L'emploi du plomb comme marqueur de l'anthropisation passée d'un milieu se justifie de plusieurs manières :

- le plomb est l'un des premiers métaux à avoir été utilisé par les sociétés protohistoriques et il connut un usage sans commune mesure à partir de l'Antiquité ;

- le plomb est un élément qui se préserve particulièrement bien dans les archives environnementales, car une fois adsorbé, il n'évolue plus dans le dépôt et reflète ainsi les conditions d'anthropisation qui prévalaient au moment du dépôt ;

- le plomb possède quatre isotopes (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb) dont la composition dans une roche est fixe, c'est-à-dire qu'elle ne se modifie pas. Á partir de ce principe, il est possible de faire des suppositions sur la provenance minière du métal en effectuant une comparaison de la signature isotopique du plomb adsorbé

sur les sédiments avec celle des districts miniers suspectés d'avoir contenu initialement le métal. Ce dernier aspect du plomb nous permettra de préciser le **signal « qualitatif »** des paléo-pollutions étudiées.

Dans un premier paragraphe je définirai les isotopes du plomb, puis je présenterai successivement les caractéristiques quantitatives et qualitatives des excès de plomb anthropogénique émis à différentes périodes de l'histoire sur la base d'une analyse multi-scalaire (signal local, régional et global).

1.3.1. Les fondements de la géologie des isotopes du plomb

Les isotopes sont des atomes d'un même élément possédant le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons. Les isotopes ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb sont produits continuellement par la désintégration d'éléments « radioactifs », respectivement ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th (tableau 1.2), et sont donc partiellement « radiogéniques ». L'isotope ^{204}Pb est dit stable car il n'a pas d'élément père connu. Autrement dit, la proportion de ^{204}Pb dans les roches n'a pas évolué depuis la formation de la Terre, contrairement aux isotopes radiogéniques qui s'enrichissent continuellement.

Élément père	Élément fils	Temps de demi-vie (Ga)	Constante de désintégration λ (an^{-1})
^{238}U	^{206}Pb	4,470	$1,55 \times 10^{-10}$
^{235}U	^{207}Pb	0,704	$9,85 \times 10^{-10}$
^{232}Th	^{208}Pb	14,00	$0,495 \times 10^{-10}$

Tableau 1.2 : Caractéristiques des trois isotopes radiogéniques du plomb.

Comme nous l'avons évoqué plus haut, l'analyse des isotopes du Pb a été motivée par la volonté d'émettre des suppositions sur la provenance minière du métal, afin de préciser le signal « qualitatif » des paléo-pollutions. Cette méthode repose sur le principe suivant : lorsqu'une minéralisation se met en place, l'élément fils (le plomb) est isolé de ses éléments parents (l'uranium et le thorium). Á ce moment, la production de plomb radiogénique est arrêtée et la composition isotopique de la roche nouvellement formée est « gelée ». Les deux facteurs affectant la signature isotopique du plomb d'une minéralisation sont l'échelle des temps géologiques, c'est-à-dire l'âge tectonique des roches, et les sources géologiques (manteau, croûte terrestre). Cette technique permet donc d'attribuer en principe une empreinte isotopique du plomb spécifique à chaque gisement métallifère.

- <u>Principe théorique : la méthode de datation dite « plomb-plomb »</u>

La désintégration radioactive de trois isotopes du Pb permet de dater la formation des roches. Un chronomètre permet de dater des évènements commensurables à la demi-vie $T_{1/2}$= ln 2/λ de l'atome radioactif. Á la différence du ^{14}C, les méthodes U-Th-Pb permettent de dater des évènements dont l'âge se chiffre au moins en centaines de milliers d'années. Deux des chronomètres ont un même élément comme isotope père (U) et comme isotope fils (Pb), ce qui permet d'éliminer U des équations : on parle alors de datation Pb-Pb. L'isotope stable ^{204}Pb est utilisé comme référence (Albarède, 2001) et le chronomètre est basé sur l'équation (Eq. 1.4.) :

$$\frac{\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_t - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0}{\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_t - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0} = \frac{1}{137{,}88}\left(\frac{e^{\lambda_{235U}t} - 1}{e^{\lambda_{238U}t} - 1}\right) \qquad (1.4.)$$

Dans l'équation 1.4., le rapport 1/137.88 exprime le rapport $^{235}U/^{238}U$ qui est constant à un temps donné dans tous les échantillons. Par ailleurs, *t* est la variable exprimant la durée écoulée depuis la fermeture du système chronométrique qui dans les cas les plus simples représente le temps de formation d'une roche. λ_{235U} et λ_{235U} symbolisent les constantes de désintégration des deux isotopes radioactifs de l'uranium (tableau 1.2). Pour un ensemble d'objets géologiques formés au même moment et à partir d'une source isotopiquement homogène (le manteau par exemple), cette équation s'exprime graphiquement dans un diagramme $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs $^{207}Pb/^{204}Pb$ (figure 1.14) comme une droite que l'on nomme isochrone.

Sur la base de ce graphique, C.C. Patterson (1956) démontra que (i) la Terre et les météorites ont une origine commune et un âge à peu près commun car ils s'alignent sur la même isochrone, et que (ii) la pente de cette celle-ci date à 4,55 milliards d'années le Système Solaire et la Terre (figure 1.14). Les sédiments pélagiques reflètent la composition isotopique de la terre car les fonds océaniques peuvent être considérés comme l'exutoire de l'ensemble des bassins versants du monde. Le Pb contenu dans ces sédiments est ainsi nommé « **Pb commun** ». D'autre part, l'alignement de tous les échantillons terrestres sur ce segment explique que cette droite de référence soit qualifiée de géochrone plutôt que d'isochrone. L'extrémité inférieure de la géochrone est fixée par le sulfure de fer de la météorite Canyon Diablo qui, remarquablement, ne contient absolument pas d'uranium. Cette caractéristique

indique donc que sa composition isotopique est similaire à celle initialement présente dans le Système Solaire ; on parle alors de « **Pb primordial** ». Si nous considérons que la composition isotopique initiale du Pb est celle de la météorite Canyon Diablo (Tatsumoto *et al.*, 1973; Blichert-Toft *et al.*, 2010), les rapports $(^{207}Pb/^{204}Pb)_0$ et $(^{206}Pb/^{204}Pb)_0$ de l'équation 1.4. peuvent être renseignés par les rapports $(^{207}Pb/^{204}Pb)_{Canyon\ Diablo}$ et $(^{206}Pb/^{204}Pb)_{Canyon\ Diablo}$.

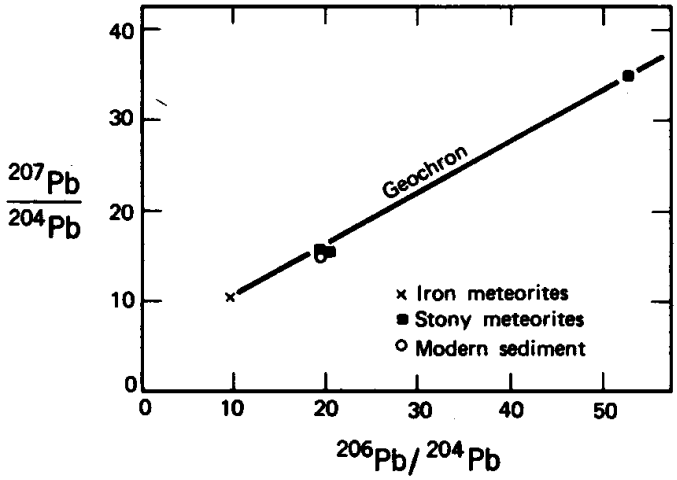


Figure 1.14 : Isochrone du plomb pour les météorites et les sédiments pélagiques. La pente de cette isochrone indique un âge commun de 4,55 milliards d'années (d'après Paterson, 1956).

Cette isochrone, appelée géochrone, est valable s'il n'y a pas eu de redistribution U/Pb dans ces échantillons depuis la formation de la terre. Autrement dit, il est nécessaire que le système chronométrique soit resté clos, c'est-à-dire sans migration d'éléments depuis la formation d'une roche. Cette méthode de datation est largement employée pour les roches sédimentaires et magmatiques (Albarède, 2001).

- <u>Modèle d'évolution isotopique du Pb à un stade (ou modèle de Holmes-Houtermans)</u>

Il renvoie au premier modèle d'âge du plomb élaboré au cours des années 1960 qui ont vu les premières mesures précises des compositions isotopiques des minéralisations sulfurées, notamment des galènes. Cette dénomination exprime l'idée que la Terre évolua isotopiquement de manière continue, sans interruptions, au cours d'une seule et même étape. Comme la décroissance radioactive de ^{235}U (demi-vie de 0,704 Ga) est plus rapide que celle de ^{238}U (demi-vie de 4,47 Ga), les échantillons enrichis en uranium décrivent une courbe de croissance isotopique, aussi appelée courbe d'évolution (courbes bleues de la figure 1.15).

Si nous traçons une droite (en violet sur la figure 1.15) qui relie le plomb primordial (météorite Canyon Diablo) de toutes les météorites formées au même âge, la pente de celle-ci

nous fournit leur âge de formation. Ces droites sont nommées isochrones. Plus la pente est forte, plus l'âge est ancien et inversement (figure 1.15).

D'autre part, à chacune des courbes de croissance des roches est associée une valeur de μ (rapport $^{238}U/^{204}Pb$ évalué par convention au temps actuel) sur le graphique $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs $^{207}Pb/^{204}Pb$ (figure 1.15), et une valeur de κ ($^{232}Th/^{238}U$) sur le graphique $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs $^{208}Pb/^{204}Pb$. Selon leur enrichissement en uranium et thorium, ces deux coefficients sont des paramètres géochimiques caractéristiques des sources du plomb des minéralisations (figure 1.15). En effet, plus la source de Pb est enrichie en U et Th, plus μ et κ sont élevés et inversement. Autrement dit, la différence d'enrichissement en U et Th des réservoirs de Pb (croûte, manteau, noyau) s'exprime donc par des valeurs plus ou moins élevées de ces deux coefficients.

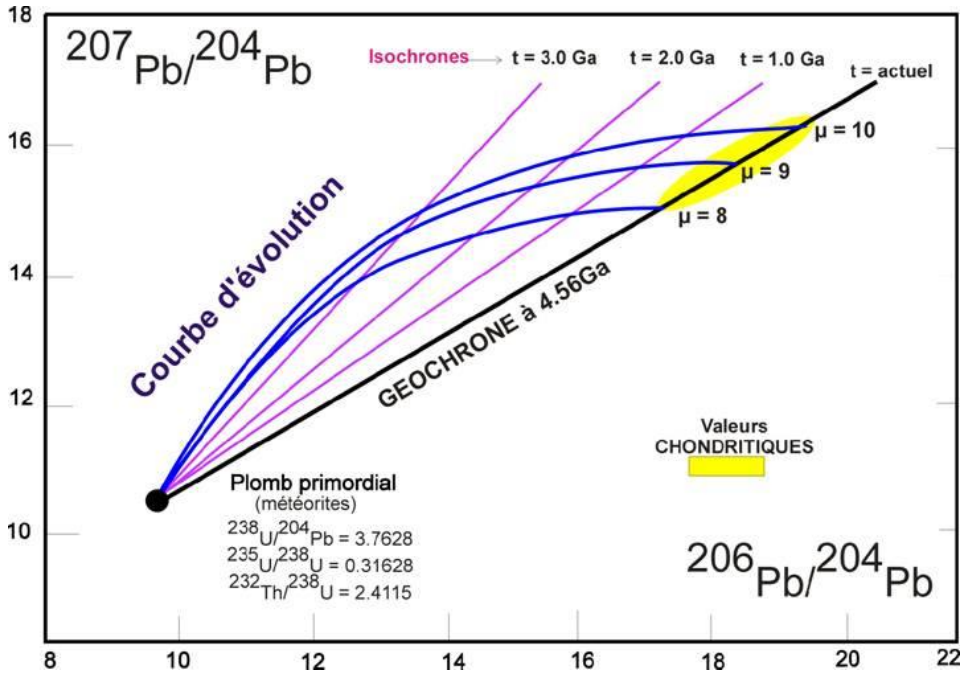


Figure 1.15 : Représentation graphique du modèle d'évolution isotopique du Pb à un stade (d'après F. Monna, cours de Géochimie, http://www.fabricemonna.com/wp-content/uploads/2011/05/L2-geochimie-2.ppt).

Néanmoins, la comparaison entre les âges des roches sources des minéralisations évalués par ce modèle et ceux obtenus par d'autres méthodes (U-Pb ou Th-Pb par exemple) montrent des « âges » Pb-Pb bien trop jeunes, voire négatifs (âges dits futurs). Ce phénomène est nommé « paradoxe du futur ». Ce biais implique que l'accumulation des isotopes radioactifs du plomb ne s'est pas effectuée de manière continue et donc que le rapport U/Pb des minéralisations a du augmenter au cours du temps.

- <u>Modèle d'évolution isotopique du Pb à deux stades (ou modèle de Stacey et Kramers, 1975)</u>

Un évènement dans l'histoire de la terre a donc dû modifier l'évolution des courbes de croissance des roches provoquant un changement des valeurs de μ et κ au cours des temps géologiques. Le modèle d'évolution le plus simple comprend deux étapes et a été élaboré afin de répondre à ce paradoxe (Stacey et Kramers, 1975). Celui-ci consista à recalculer les valeurs de μ pour lesquelles un évènement à 3,7 Ga fut identifié comme une période de production crustale massive. Une nouvelle courbe de croissance du plomb fut donc construite sur la base de deux μ :

- μ_1 de 4,55 Ga à 3,7 Ga = 7,19 ;
- μ_2 de 3,7 Ga à 0 = 9,74.

Ce second μ a été déterminé à partir de 13 galènes stratiformes (c'est à dire non filonniennes), d'âge connu et dont la différence entre l'âge géologique et l'âge modèle calculé est inférieure à 100 Ma. De manière à fixer le second segment de la courbe de croissance, un plomb commun composé d'un mélange de nodules de manganèse, de sédiments océaniques et de roches d'arcs volcaniques fut défini. Ce plomb commun constitue a priori une moyenne de la croûte continentale actuelle.

Ce modèle connut une progression significative à la fin des années 1990 lorsque R. Zartmann et B. Doe (1981) modélisèrent l'évolution du plomb dans les différents réservoirs connus, ainsi que leurs échanges (voir aussi Zartman et Doe, 1981). Cette approche globale connue sous le terme de « Plumbotectonics » proposa diverses courbes de croissance type relatives aux principaux réservoirs de plomb. J. D.Kramers et I. N. Tolstikhin (1997) ont élaboré à partir de cette approche certaines courbes d'évolution renvoyant à la croûte continentale, une autre au manteau supérieur et la dernière à un mélange de différents composants issus de l'érosion (figure 1.16).

Dans un premier temps, la croûte continentale se subdivise en deux ensembles : sa partie supérieure et sa partie inférieure de la croûte. Cette distinction repose sur le processus géologique de la fusion partielle (processus intracrustaux) de certains minéraux en réponse à la formation d'un magma. Le liquide magmatique formé par cette fusion est acheminé vers la jeune croûte supérieure. Ce fluide minéralisateur enrichi en U et Th traverse la croûte supérieure qui présente donc un μ élevé (lignes mauve et rouge, figure 1.16).

Dans un second temps, la croûte continentale se subdivise à nouveau en deux ensembles : la jeune croûte et l'ancienne croûte. Cette distinction se fonde cette fois-ci sur le processus géologique de l'érosion qui s'exerce plus facilement sur la jeune croûte supérieure. Par conséquent, la jeune croûte est affectée par la mobilisation d'une partie de son U et Th vers la croûte océanique, à l'origine d'un μ légèrement plus faible que celui de l'ancienne croûte supérieure (figure 1.16).

Malgré des progrès considérables comparativement aux modèles précédents, le modèle de Kramers et Tolstikhin calcule encore des âges modèles futurs (Beck, 2005). Cette limite s'explique principalement par le caractère global de cette approche qui modélise les principaux évènements géologiques (mais pas tous), sans tenir compte de l'influence locale de la roche encaissante. Celle-ci est notamment lessivée par des fluides hydrothermaux qu'elle enrichit plus ou moins en Pb selon sa position structurale. Autrement dit, ce modèle est relativement robuste pour les roches faiblement concentrées en plomb, mais devient défaillant pour les minéralisations de Pb.

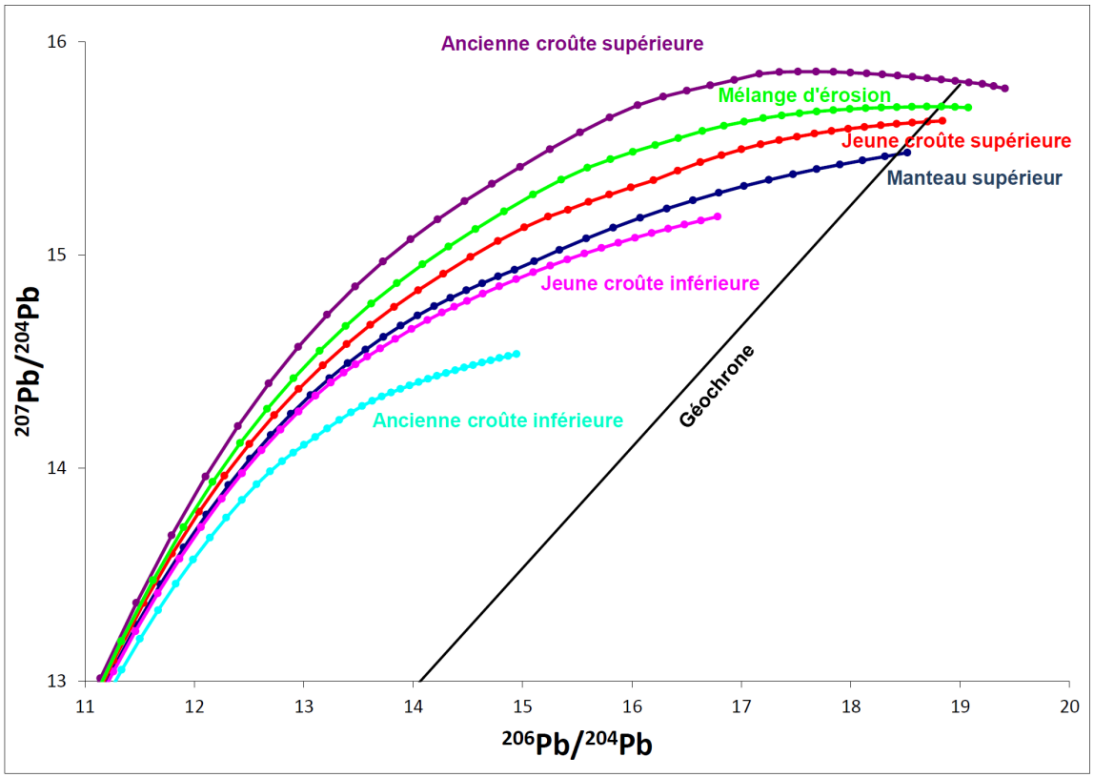


Figure 1.16 : Diagramme $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs $^{207}Pb/^{204}Pb$ des courbes de croissance des principaux réservoirs de plomb terrestre (la jeune croûte supérieure, l'ancienne croûte supérieure, la jeune croûte inférieure, l'ancienne croûte inférieure, le manteau supérieur et le mélange d'érosion) et de la géochrone de Patterson (T= 4,55 10^{-9} ans). Chacune des graduations présente sur ces lignes indique un âge modèle avec un intervalle de temps de 100 Ma (d'après Kramers et Tolstikhin, 1997, modifié). Les données permettant de tracer ces courbes d'évolution du modèle de Kramers et Tolstikhin sont disponibles à l'adresse suivante : http://www.geo.unibe.ch/isotopegeology/pbnd.htm.

- Le modèle en deux étapes d'Albarède et Juteau (1984)

Le dernier modèle de croissance du plomb utilise les équations publiées par F. Albarède *et al.* (2012) et repose sur la méthode d'Albarède et Juteau (1984). Ce modèle propose une approche originale puisqu'il part du présent, depuis le Pb commun de J.S. Stacey et J.D. Kramers (1975), pour remonter le temps jusqu'à 3,8 Ga. Pour ce faire, les auteurs utilisent une valeur constante de μ pour la source des minéralisations de 9,7 depuis les 3,8 derniers milliards d'années. Celle-ci fut déterminée initialement par J.S. Stacey et J.D. Kramers (1975) dans leur modèle à deux étapes (cf. § précédent) et confirmée par les travaux de F. Albarède et M. Juteau (1984). Ces derniers montrèrent que les trois chronomètres fournis par les isotopes radiogéniques du Pb (^{238}U-^{206}Pb, ^{235}U-^{207}Pb et ^{232}Th-^{208}Pb) sont compatibles avec des valeurs constantes de μ et κ depuis ~ 3,8 milliards d'années. Cette valeur de μ à 9,7 doit être considérée comme une valeur moyenne de la croûte à l'échelle du globe. Tout écart des μ mesurés sur les échantillons à cette valeur standard de référence doit être relié à des phénomènes géologiques locaux, relatifs à la formation d'un segment de croûte. Par exemple, pour une roche volcanique nouvellement formée, l'écart observé entre le μ mesuré et celui de la croûte continental moyenne (μ de référence) doit être discuté en fonction d'une accélération ou d'un ralentissement de l'évolution isotopique du Pb par des rapports U/Pb supérieurs ou inférieurs à ceux d'une croûte classique (Albarède *et al.*, 2012). Á partir de ce modèle en deux étapes, il est possible d'évaluer l'âge modèle et les paramètres indicateurs de la source (μ et κ) d'un échantillon en combinant simultanément les trois rapports isotopiques ^{206}Pb/^{204}Pb, ^{207}Pb/^{204}Pb et ^{208}Pb/^{204}Pb.

Dans le cadre de cette thèse, j'ai appliqué le modèle en deux étapes de F. Albarède *et al.* (2012), plutôt que celui de J.D. Kramers et I.N. Tolstikhin (1997), car l'usage des trois paramètres géologiques indépendants T_{mod}-μ-κ permet d'intégrer ces paramètres dans le cadre des processus géologiques à l'origine des compositions isotopiques du Pb des minéralisations : l'âge géologique de la province tectonique dans laquelle les minerais et magmas se sont formés et les sources métalliques (crustale vs mantellique). La représentation T_{mod} -μ-k explore donc l'espace tridimensionnel des paramètres géologiques indépendants qui sont convolués dans des compositions isotopiques du Pb difficiles à lire.

En effet, le recours traditionnel en archéométrie aux rapports isotopiques ^{207}Pb/^{206}Pb vs ^{208}Pb/^{206}Pb, nommé « diagramme de la précision » (Beck, 2005), est motivé par la difficulté à mesurer sur les ICP-MS à quadripôle (les plus répandues car moins onéreuses) l'isotope du Pb

le moins abondant (^{204}Pb). Autrement dit, l'emploi de ces rapports isotopiques permet de s'affranchir du bruit analytique associé aux faibles abondances du ^{204}Pb, plutôt que d'en rechercher une interprétation particulière sur l'histoire géologique des provinces métallifères (Desaulty *et al.*, 2011 ; Albarède *et al.*, 2012). Or, il est bien connu que ces rapports isotopiques génèrent d'importants recouvrements des champs isotopiques suspectés par la formation d'alignements étroits (Blichert-Toft *et al.*, 2005). Cette notion de recoupement des empreintes isotopiques du Pb est illustrée par exemple sur le diagramme binaire ^{208}Pb/^{207}Pb vs ^{206}Pb/^{207}Pb de la figure 1.18, où nous observons clairement des chevauchements entre certaines régions minières exploitées durant la période gréco-romaine (l'Espagne et la mer Égée par exemple).

Pour conclure, nous pouvons signaler que ce récent modèle d'évolution du Pb fut spécialement conçu pour les études portant sur la provenance des métaux à partir d'artefacts archéologiques. Cette problématique étant semblable à l'évaluation du signal qualitatif des paléo-pollutions au plomb de la présente thèse, l'emploi de ce modèle semble d'autant plus approprié. Par ailleurs, la recherche des sources méditerranéennes d'approvisionnement en plomb à partir des pollutions métalliques émises dans les bassins portuaires étudiés, reposera sur une méthode d'interprétation inédite des paramètres T-μ-k. Celle-ci sera présentée en détails au § 2.3.3.2.

1.3.2. Une approche globale par les glaces du Groënland

Comme nous l'avons vu précédemment, les pollutions métalliques peuvent être transportées sur de plus ou moins longues distances par les flux liquides. Cependant, nous pouvons nous interroger sur les processus mis en jeu lorsque les particules métalliques, et en particulier le plomb, sont véhiculées par l'atmosphère.

Les activités humaines libèrent de grandes quantités de particules dans l'atmosphère, de sorte qu'elle est le premier vecteur de transport du plomb d'origine anthropique (Arnaud, 2004). Généralement, ces particules en suspension dans l'air retombent à proximité des zones d'émission (Laperche *et al.*, 2004). Toutefois, l'intensité et la direction des vents peuvent transporter sur de très longues distances ces contaminations qui ont un temps de résidence dans l'atmosphère de 4 à 40 jours (Augagneur, 1996). Les pollutions peuvent ainsi voyager sur des milliers de kilomètres et retomber sous forme sèche ou humide dans les zones les plus

reculées de l'hémisphère nord, jusqu'à la calotte glaciaire du Groënland. Ce phénomène de pollution atmosphérique à grande échelle par les émissions de plomb fut établi par M. Murozumi *et al.* en 1969. Les auteurs de l'étude ont démontré que la portée d'une pollution atmosphérique par le plomb est hémisphérique, car ils ont constaté dans les glaces du Groënland une augmentation des concentrations du métal dès la seconde moitié du 18e siècle et une accélération de cette contamination depuis le début du 20e siècle. En outre, cette étude a ouvert la voie à de nouvelles perspectives de recherche, ainsi qu'à un nouveau champ disciplinaire, centré sur l' « histoire de la contamination de l'environnement par les activités humaines » (Arnaud, 2004).

1.3.2.1. Fluctuation de la contamination au plomb depuis les derniers millénaires

- <u>Les glaces du Groënland</u>

Dans le cadre du programme européen GRIP (Greenland Ice-Core Project), qui s'est déroulé dans les années 1990, les premières traces d'une pollution au plomb très ancienne furent détectées dans une carotte de glace de 3028 mètres de profondeur, prélevée à Summit au centre du Groënland (Hong *et al.*, 1994). Sur une longue séquence de glace âgée d'un peu plus de 7700 ans, les auteurs ont montré la persistance de concentrations en plomb naturelles dans l'atmosphère, aux alentours de 0,5 ppt (ou pg/g), jusqu'à environ 3000 BP (figure 1.17).

Á partir de 500 BC, les concentrations en plomb grimpèrent de manière fulgurante jusqu'à l'âge d'or de l'Empire romain, où elles furent multipliées par 6 (~ 3 ppt). Cette tendance se calque parfaitement sur celle de la production mondiale de plomb au cours des cinq derniers millénaires évaluée par D. Settle et C. Patterson (1980) (figure 1.17a). Ces derniers estiment une production du métal passant d'environ 10 000 tonnes par an, lors de l'introduction des pièces d'argent, à environ 80 000 tonnes par an, au moment de l'apogée de l'Empire romain au Haut-Empire. Cette production de plomb mondiale est majoritairement attribuée à la civilisation gréco-romaine car la production des autres civilisations antiques, comme en Asie par exemple, n'est pas comparable à celle du monde méditerranéen (Boutron *et al.*, 2004).

La présence de cet excès de plomb dans l'atmosphère dès l'époque gréco-romaine perdura environ une dizaine de siècles, car il fallut attendre la fin de l'Empire romain pour voir les valeurs des concentrations de plomb retrouver la gamme du bruit de fond naturel. Ce recul des émissions dans l'atmosphère à la fin de l'Antiquité ne se maintient que peu de temps

en raison d'une nouvelle augmentation des rejets métalliques dès le Moyen-Âge (figure 1.17b).

Pour conclure, nous pouvons indiquer que des travaux similaires ont été menés sur le Cu (Hong *et al.*, 1996a,b), le Zn et le Cd (Hong *et al.*, 1997) à partir de la même carotte prélevée à Summit au centre du Groënland. Dans le cas du Cu, les auteurs aboutirent aux mêmes résultats que pour le Pb, où les fluctuations des concentrations du métal furent attribuées aux phases de croissance et de déclin de la civilisation gréco-romaine. En effet, la période romaine fut une période d'intensification de la production du métal qui fut estimée à environ 4-5 millions de tonnes entre 250 av. J.-C. et 350 ap. J.-C. Dans le cas du Zn et du Cd, les auteurs ne détectèrent aucune accumulation de ces métaux dans l'atmosphère durant les périodes gréco-romaine et médiévale, car l'intensité des émissions par les activités minières et métallurgiques n'était pas suffisante pour induire un excès de ces métaux dans les glaces.

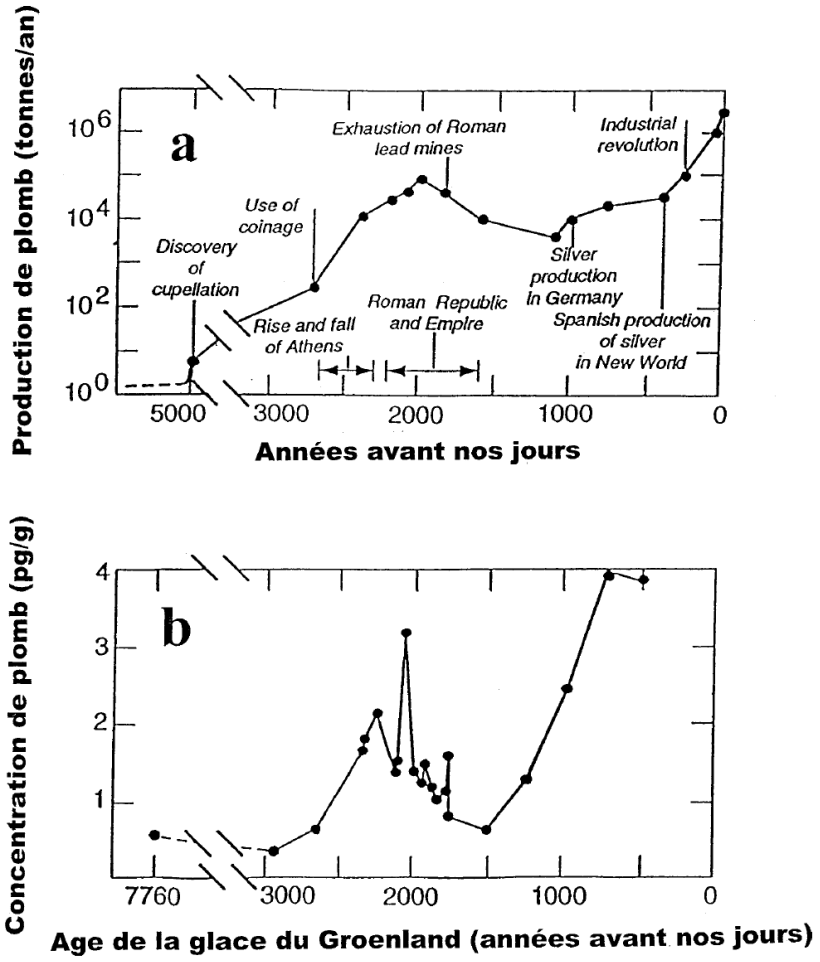


Figure 1.17 : (a) Production mondiale de plomb au cours des cinq derniers millénaires (Settle et Patterson, 1980) ; (b) variation de la concentration du plomb dans la glace du centre du Groënland (Summit) de 7700 à 500 ans avant nos jours (Hong *et al.*, 1994) (d'après Boutron *et al.*, 2004).

- Les tourbières et les lacs d'altitude

Á la suite de ces premiers travaux sur les glaces du Groënland, de nombreuses études ont été menées sur des archives naturelles d'Europe, telles que les sédiments lacustres (Renberg *et al.*, 1994 ; Renberg *et al.*, 2001 ; Brännvall *et al.*, 1997 ; Brännvall *et al.*, 2001 par exemple) et les tourbières (Brännvall *et al.*, 1997 ; Martinez-Cortizas *et al.*, 1997 ; Martinez-Cortizas *et al.*, 2002 ; Shotyk *et al.*, 1998 ; Shotyk *et al.*, 2001 ; Shotyk *et al.*, 2002 par exemple), afin de relever le signal atmosphérique d'une pollution au plomb ancienne.

Á l'image des glaces du Groënland, ces pièges environnementaux ont montré leur efficacité à intégrer des rejets de plomb anciens dans l'atmosphère à l'échelle continentale. En effet, les pics de plomb romain et médiéval observés dans les glaces ont été détectés dans ces environnements qui ont par ailleurs révélé la présence d'un troisième excès de plomb anthropogénique daté du 20e siècle. Ce mimétisme des pics de plomb avec la production mondiale de cet élément métallique au cours des cinq derniers millénaires fit émerger l'idée de l'existence d'une « lead line » (Segard, 2009) pouvant servir de marqueur chronostratigraphique (Renberg *et al.*, 2001 ; Alfonso *et al.*, 2006). Cette courbe théorique définirait trois pics majeurs de plomb (Renberg *et al.*, 2001) :

- Le pic romain centré autour de 0 AD reflétant l'exploitation des mines plombo-argentifères du monde méditerranéen ;
- Le pic médiéval compris entre 1000-1200 AD reflétant l'exploitation de mines argentifères en raison de l'essor économique de l'Europe ;
- Le pic moderne centré autour de 1970 AD reflétant l'usage d'essence plombée à partir des années 1920.

Ce modèle séduisant de datation relative connaît cependant quelques limites liées au jeu d'échelle du signal que nous exposerons au § 1.3.3.

1.3.2.2. Évaluation des sources de plomb dans les glaces du Groënland par les variations de composition isotopique du plomb

La calotte de glace du Groënland a fait l'objet d'une dernière étude portant sur la provenance des pollutions au plomb générées par les civilisations grecque et romaine.

L'objectif de ce travail a été d'identifier les districts miniers susceptibles d'avoir alimenté l'excès de plomb rejeté dans l'atmosphère durant la période gréco-romaine (Rosman *et al.*, 1997). Pour ce faire, les auteurs de l'étude ont eu recours aux isotopes du plomb tels que nous pouvons les voir sur la figure 1.18, où les résultats sont exprimés sur un graphique opposant les rapports $^{208}Pb/^{207}Pb$ et $^{206}Pb/^{207}Pb$.

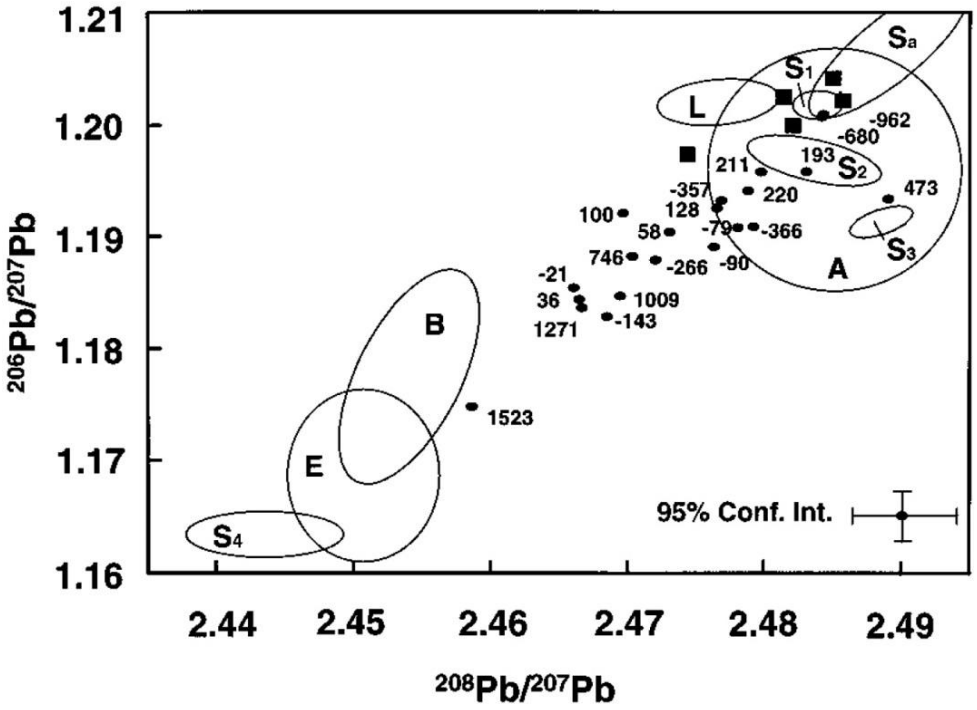


Figure 1.18: Composition isotopique du plomb piégé dans les glaces du Groënland (Summit). Les points noirs caractérisent les échantillons de glaces mesurés dont les étiquettes indiquent leur âge modèle selon qu'ils soient antérieurs (signe -) ou postérieurs à l'an 0. Les ellipses noires marquées par une lettre représentent les champs isotopiques du plomb des principales régions minières exploitées durant la période gréco-romaine : A, mer Égée ; B, îles britanniques ; E, Allemagne et Autriche ; L, Laurion (Grèce) ; S, Espagne (S_1 : district de Cabo de Gata ; S_2 : district de Mazarron ; S_3 : district de Carthagène ; S_4 : district de Rio Tinto) ; Sa, sédiments de l'océan Atlantique prélevés au niveau de la frange occidentale du Sahara. Les carrés noirs représentent le bruit de fond naturel du plomb atmosphérique à l'Holocène (d'après Rosman *et al.*, 1997).

Les résultats de cette étude montrent que les échantillons datés de 680 BC à 193 AD (échantillons affectés par une contamination au plomb durant la période gréco-romaine) résultent d'un mélange faisant intervenir au moins deux sources de plomb, car les échantillons s'alignent sur une droite de mélange. La première correspond aux poussières sahariennes (bruit de fond naturel), alors que la seconde renvoie aux empreintes espagnole (S_4), européenne (E) et britannique (B). Les auteurs attribuent à la seconde composante anthropique une origine hispanique et plus précisément, ils identifient le district minier de Rio

Tinto (S_4) comme la principale source d'approvisionnement en plomb entre 150 BC et 50 AD. Cette interprétation confirmerait l'importance des mines de la péninsule ibérique dans l'Antiquité. En effet, les calculs des auteurs sur la proportion d'émission de plomb anthropique par rapport au signal naturel des poussières sahariennes montrent qu'environ 70% du métal provient de la région de Rio Tinto à cette période. D'autre part, l'étude montre qu'une troisième composante se distingue pour les échantillons postérieurs à 36 AD, où l'influence des mines du sud-est hispanique (districts de Carthagène et de Mazarron) est majoritaire.

Ce modèle d'évolution des principales sources d'approvisionnement en plomb durant l'Antiquité n'a pas manqué de susciter quelques critiques. Selon C. Domergue (2008) les sources d'approvisionnement évoquées plus haut entrent en contradiction avec les connaissances archéologiques et historiques que nous avons des périodes d'activité des districts miniers hispaniques. En effet, alors que les mines de Rio Tinto sont suspectées d'avoir fourni du plomb entre le 4e s. av. J.-C. et le 1er s. ap. J.-C. (Rosman *et al.*, 1997), les données de l'archéologie minière montrent que ce district minier a été massivement exploité durant le Haut-Empire romain. De la même manière, l'approvisionnement en plomb et argent par les mines de Carthagène après 36 AD est difficilement possible dans la mesure où celles-ci cessèrent d'avoir une activité importante après le 1er s. av. J.-C. (Domergue, 2008).

De la même manière, M. Segard (2009) rappelle qu'il est bien trop fréquent de voir les pics de plomb ou anomalies isotopiques interprétés de façon générale à partir de données archéologiques trop anciennes, voire erronées. Ces critiques illustrent parfaitement l'absence de collaboration qu'il a pu y avoir avec les archéologues et historiens lorsque ces premières études sur les paléo-pollutions au plomb furent entreprises. Il ajoute également que la connaissance du contexte archéologique est fondamentale pour discerner les informations relevant d'un signal global ou régional.

1.3.3. Une approche régionale des paléo-pollutions par les dépôts sédimentaires

Á partir des années 2000, les études relatives à l'histoire de la contamination de l'environnement par les activités humaines s'orientèrent progressivement vers les dépôts sédimentaires en raison de leur capacité à intégrer un signal régional. En effet, contrairement aux glaces ou aux tourbières, les dépôts sédimentaires continentaux enregistrent un signal

spécifique à une zone géographique délimitée, dont l'étendue dépend de la superficie du bassin versant.

Ce changement d'échelle intervient notamment en raison de la prise de conscience de la nécessité de comprendre les spécificités régionales, qui peuvent enregistrer des situations très variées, par rapport aux tendances globales (Segard, 2009). Nous pouvons illustrer cette notion relativement abstraite en soulignant par exemple que les plus vieilles traces de pollution au plomb détectées dans les glaces du Groënland remontent seulement à la période gréco-romaine, alors que nous savons que les activités minières et métallurgiques sont pratiquées depuis la protohistoire. Cette ambiguïté est révélatrice de l'insuffisance des investigations menées à l'échelle globale pour décrypter les traits majeurs de l'histoire des activités humaines.

De manière à cibler les enjeux d'un resserrement d'échelle, nous citerons dans ce paragraphe quelques études de cas de contaminations anciennes de l'environnement en Europe et en dehors du continent.

1.3.3.1. En Europe

En Europe, la recherche de traces de contaminations très anciennes, antérieures à la période romaine, a suscité un engouement important pour les pièges sédimentaires hispaniques. Cela s'explique notamment par le développement des premières activités minières et métallurgiques entreprises dans la partie méridionale de la péninsule ibérique dès 2500 av. J.-C. (Domergue, 1990).

Sur la base de ce contexte historique régional, A. García-Alix *et al.* (2013) déclarent avoir détecté dans des dépôts lacustres du lac de Laguna de Río Seco (sud de l'Espagne) le signal de la pollution au plomb d'origine humaine la plus ancienne d'Europe de l'ouest. Dans leur approche multi-proxies, les auteurs observent une première phase de pollution au plomb datée à 1950 BC, c'est-à-dire de l'Âge du Bronze récent. Ils ajoutent que cette phase de contamination liée aux premières activités métallurgiques de la région s'accompagne d'un haut régime d'incendies, d'un accroissement de la déforestation et du taux d'érosion. Ces paramètres complémentaires suggèrent que les activités métallurgiques ont eu un impact direct sur l'environnement, notamment par l'emploi du feu utilisé pour extraire le métal des minerais (García-Alix *et al.*, 2013).

La mise en évidence d'une pollution datée de la fin de l'Âge du Bronze (2300-2100 BP) en Espagne fut également établie dans les dépôts lacustres du lac Zoñar au sud-est de l'Espagne, à partir d'excès métalliques en plomb (Martín-Puertas *et al.*, 2010), en cuivre et en nickel (Martín-Puertas *et al.*, 2011). Cette pollution précoce a aussi été détectée vers 3500 BP au nord-ouest de l'Espagne par des excès de Ni, Zn, As et Cd dans des tourbières (Pontevedra-Pombal *et al.*, 2013). Ces contaminations attribuées à l'exploitation proto-historique des ressources minérales de la péninsule ibérique atteignent leur plus forte intensité durant la période romaine, après laquelle le signal anthropique connu un déclassement vers la gamme du bruit de fond naturel. Á l'instar des glaces du Groënland, ces archives lacustres n'enregistrèrent pas le pic médiéval établi comme marqueur chronostratigraphique. Cette observation pourrait s'expliquer notamment par la fin de l'exploitation des mines romaines d'Espagne à partir du 3e siècle ap. J-C (Domergue 1990, 2008). L'enregistrement de la pollution au plomb est donc spatialement variable et dépendrait principalement de la proximité des sources d'émission (García-Alix *et al.*, 2013).

Dans ce type de recherche, il est parfois regrettable de constater une certaine « course au record » de la pollution d'origine anthropique la plus ancienne détectée. Dans l'étude la plus récente que je viens d'évoquer ci-dessus, A. García-Alix *et al.* (2013) s'attribuent ce qu'ils appellent « The oldest anthropogenic lead pollution signal […] in Western Europe ». Pour ce faire, les auteurs se sont attachés à réfuter le signal d'une pollution régionale par les métaux lourds (Cu, Zn et As), mis en évidence par F. Nocete *et al.* (2005) dans les eaux du golfe de Cadix (sud-ouest de l'Espagne), au cours du 3e millénaire avant J.-C. En effet, ils contestent la validité du signal en évoquant un enrichissement métallique artificiel par des processus de sédimentation, alors même que les travaux de F. Nocete *et al.* (2005) reposent sur des coquilles de mollusques marins. Ces coquilles prélevées dans le bassin versant de l'Odiel, drainant la ceinture pyriteuse ibérique, intégrent une contamination d'ordre régional initiée dès 2870 ± 120 BC à la suite probablement des premières implantations humaines dans la région. Ces résultats furent confirmés par l'existence d'une contamination de mollusques au cours du 3e millénaire av. J.-C. (2575 ± 50 BC) dans la vallée du Guadalquivir (sud de l'Espagne) (Nocete *et al.*, 2005). Parallèlement à ces pollutions anciennes, les auteurs observent un éclaircissement drastique du couvert végétal à la même époque.

Enfin, A. García-Alix *et al.* (2013) omettent de citer dans leur article les hauts niveaux métalliques (Pb, Cu et As) datés de 2530 ± 70 BC d'un carottage prélevé à l'embouchure du Tinto par M. Leblanc *et al.* (2000). Le milieu estuarien aurait ainsi enregistré des traces précoces d'activités minières dans la région de Rio Tinto.

Dans les Alpes françaises, quelques investigations ont été menées dans les dépôts du lac d'Anterne en Haute-Savoie pour déceler l'impact régional d'éventuelles activités minières antiques (Arnaud, 2004 ; Arnaud *et al.*, 2006 ; Arnaud *et al.*, 2011). Le maximum de pollution au plomb daté de 220 ap. J.-C. ne fait guère de doute sur l'origine proximale de cette contamination plutôt qu'une origine distale depuis les mines de Rio Tinto. Malgré l'absence de traces archéologiques sur les activités minières romaines dans la région, l'occurrence d'une telle pollution lors de l'apogée de la civilisation romaine dans les Alpes souligne l'existence d'une activité métallurgique dans la région (Arnaud *et al.*, 2006 ; Arnaud *et al.*, 2011).

Ces recherches dans les Alpes françaises se sont poursuivies sur les sédiments du lac Blanc dans le massif des Grandes Rousses (Garçon *et al.*, 2012). La recherche d'anomalies du plomb et argent dans la stratigraphie de deux carottes a permis de mettre en évidence une production régionale de ces métaux durant le Moyen-Âge. Ces résultats ont montré qu'ils étaient cohérents avec la réalité archéologique du terrain puisqu'aucune trace d'activités minière et métallurgique autres que médiévales ne furent trouvées dans le bassin versant du lac.

En Allemagne, les sédiments des plaines alluviales ont fait l'objet de quelques recherches sur l'histoire de la contamination de l'environnement par les activités humaines. Dans le cas de la rivière Inde, C. Schmidt-Wygasch *et al.* (2010) ont montré qu'à partir de la période médiévale les pollutions croissantes des alluvions en Zn, Pb et Cu furent provoquées par des activités minières et métallurgiques présentes dans le bassin versant à cette époque. Un complément d'information fut fourni par les données palynologiques qui signalèrent une intense déforestation du bassin versant au début de l'époque moderne. Outre les activités agro-pastorales, les processus de fusion de minerais sont incriminés pour expliquer la pratique intense de l'essartage à cette époque dans le bassin versant.

Dans les célèbres montagnes du Harz, les alluvions de la Weser ont quant à elles été contaminées par le Pb et le Zn dès le milieu du 2e millénaire avant J.-C. F. Monna *et al.* (2000) expliquent qu'une pollution aussi ancienne s'est produite en raison de l'exploitation minière des gisements métallifères du Harz dès l'Âge du Bronze.

1.3.3.2. En dehors de l'Europe

Les recherches extra-européennes sur les paléo-pollutions à partir d'archives naturelles ne semblent pas avoir connu le même engouement que dans le bassin méditerranéen. En effet, les rares études menées sur ce thème de recherche ont eu lieu aux Amériques et en Chine à

partir de dépôts lacustres. Dans les deux cas, ces travaux ont été motivés par la volonté de documenter les activités minières et métallurgiques très mal connues des civilisations de l'Âge du Bronze en Asie et des civilisations pré-colombiennes en Amérique par exemple.

Les travaux de C. Cooke *et al.* (2008, 2009a, 2009b) sur le continent sud-américain ont permis de fournir un cadre chronologique à la fois sur les phases d'exploitation des ressources minières et sur l'évolution des technologies d'extraction durant les 4000 dernières années. Dans des carottes prélevées à proximité du district minier de Huancavelica dans les Andes péruviennes centrales, C. Cooke *et al.* (2009a) observent une première phase d'extraction de cinabre (minerais de mercure) dès 1400 BC. L'accroissement des concentrations en Hg dans les sédiments lacustres à cette période est attribué à la culture pré-colombienne Chavín qui produisait du vermillon à partir de ce minerai. Cet excès de mercure dans les sédiments accompagna les phases de croissance et d'expansion de la culture Chavín jusqu'à son effondrement à partir de 200 BC.

Dans l'exemple présenté ci-dessus, l'étude des métaux lourds peut être considérée comme une aide à la compréhension des phases de développement-déclin des civilisations pré-colombiennes en Amérique du sud. Cet exemple trouva un corollaire dans des sédiments lacustres de l'altiplano bolivien qui enregistrèrent un enrichissement en plomb dès 400 AD. C. Cooke *et al.* (2008) l'attribuèrent à la montée des Empires pré-incaïques de Tiahuanaco et de Wari. Dans le cas de la civilisation Wari, celle-ci est également suspectée d'avoir causé une contamination au plomb des sédiments du lac Llamacocha (Andes péruviennes centrales) à partir du 7e s. ap. J.-C. en raison de l'exploitation précoce du district minier d'argent de Cerro de Pasco (Cooke *et al.*, 2009b). Pour attribuer cette pollution aux gisements de Cerro de Pasco, les auteurs constatèrent que le signal isotopique du plomb des sédiments lacustres déposés vers 600 AD coïncidait avec celui du champ isotopique des minerais de Cerro de Pasco. Á la suite de l'effondrement de ces civilisations dès 1000 AD, la cessation des activités minières s'est traduite par un recul considérable des pollutions au plomb dans l'Altiplano, suggérant un lien étroit entre les activités métallurgiques et ces cultures pré-colombiennes.

Toutes ces études ont également signalé l'occurrence d'un second pic de contamination en raison de l'appropriation des gisements métallifères par la civilisation Inca au milieu du 15e siècle, puis sous l'ère coloniale espagnole dès 1532 AD. Dans ce dernier cas, la production de mercure par la couronne espagnole était destinée à accroître l'extraction d'argent par amalgamation du minerai (Cooke *et al.*, 2009a, b). La découverte de cette technologie d'extraction de l'Ag par le mercure en 1554 AD a ainsi permis d'expliquer une

pollution au mercure initiée seulement à partir de 1600 AD dans les dépôts du lac Llamacocha.

En Amérique du nord, la récente étude menée par D. P. Pompeani *et al.* (2013) a signalé des excès de plomb dans les sédiments lacustres des lacs de Manganese et de Copper Falls, localisés dans la région des Grands Lacs, dès ~ 8000 BP. Ces enrichissements métalliques témoignent donc d'une exploitation et d'une utilisation préhistorique des métaux par les civilisations amérindiennes d'Amérique du Nord.

En Chine, deux récentes études (Lee *et al.*, 2008 ; Dodson *et al.*, 2009) ont contribué à améliorer les connaissances sur l'émergence de l'Âge du Bronze en Asie orientale. La séquence sédimentaire du lac Liangzhi en Chine centrale remonte le point de départ de l'Âge du Bronze à 3000 BC car les concentrations en Pb, Zn, Ni et Cu dans les sédiments augmentent à cette période (Lee *et al.*, 2008). Au nord-ouest de la Chine, les travaux de Dodson *et al.* (2009) ont relevé une première contamination au Cu et As vers 2135 BC dans les alluvions de la rivière Noire. Cet accroissement de la charge métallique fut également accompagné d'une augmentation des quantités de charbons et de scories dans les dépôts. Dans ces deux exemples, les données isotopiques du plomb ont permis d'attribuer à ces premières pollutions une origine minière régionale.

Cette hétérogénéité des points de départ de l'Âge du Bronze dans ces deux régions de la Chine n'est pas choquante dans la mesure où les exemples évoqués en Espagne méridionale affichent des divergences chronologiques semblables. Dans le cas où nous en tiendrions pour la théorie « diffusionniste », ces divergences pourraient être reliées au temps de diffusion de la métallurgie depuis les foyers de civilisations plus avancés. Á l'inverse, si nous étions les tenants d'une origine et d'un développement autonomes, ces différences chronologiques s'expliqueraient par l'émergence plus ou moins précoce de la métallurgie dans ces deux provinces chinoises.

1.3.4. Vers une approche locale des paléo-pollutions en contexte archéologique

Le développement de collaborations entre les géochimistes et les archéologues sur des problématiques communes relatives à l'histoire des activités minières et métallurgiques des territoires, a offert la possibilité d'étudier les paléo-pollutions à une échelle spatiale plus fine. Ce dialogue pluridisciplinaire a notamment été renforcé par le recours en parallèle aux méthodes de l'archéobotanique (anthracologie, carpologie, palynologie) pour évaluer l'occupation des sols et des espaces environnants. Globalement, les recherches réalisées sur

les paléo-pollutions d'origine locale ont été menées soit en milieu continental sur des tourbières, soit en milieu côtier sur les archives sédimentaires des bassins portuaires antiques.

1.3.4.1. En milieu continental par les tourbières d'altitude

Les programmes de recherche les plus aboutis sur les apports de la géochimie aux réflexions archéologiques ont porté sur des tourbières de moyenne montagne du Morvan, du Mont Lozère et des Pyrénées occidentales. Pour chacun de ces sites le contexte archéologique était déjà très bien documenté, puisque des campagnes de fouilles avaient préalablement démontré la présence passée d'activités d'extraction de plomb et d'argent.

L'outil géochimique a été d'une aide précieuse pour identifier des périodes d'activité humaine demeurées inconnues au regard des vestiges archéologiques exhumés. Pour illustrer ce fait, nous pouvons citer les traces d'activités métallurgiques déduites des excès de plomb atmosphérique enregistrés dans les tourbières à l'Âge du Bronze dans le Morvan (Monna *et al.*, 2004b ; Monna *et al.*, 2005 ; Forel *et al.*, 2006 ; Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007, 2008, 2009) (figure 1.19) et au Pays basque (Galop *et al.*, 2001 ; Monna *et al.*, 2004a), ainsi que durant la période romaine au Mont Lozère (Baron *et al.*, 2005 ; Lavoie, 2011) (figure 1.19). Dans le cas du Morvan, ces nouvelles informations sur la pratique d'activités métallurgiques locales dès l'Âge du Bronze ont permis de valider les hypothèses initiales des archéologues sur l'attractivité qu'a pu exercer l'abondance des ressources minérales sur les premiers colons éduens (Monna *et al.*, 2004b ; Monna *et al.*, 2005). Par ailleurs, ces résultats amènent à reconsidérer la position socio-économique de la Bourgogne au cours de la Protohistoire. Dans le cas du Mont Lozère, cette occupation antérieure à la période médiévale confirma les données textuelles mentionnant la production de minerais plombo-argentifères dans le secteur durant la période romaine.

Lorsque les phases d'activités humaines mises en évidence par la géochimie confirment celles précédemment établies par l'archéologie, les études paléo-environnementales précisent le cadre chronologique de cette occupation par la contribution des jeux de dates. C'est notamment le cas dans le Morvan avec la métallurgie éduenne, au Mont Lozère pour la période médiévale et au Pays basque pour l'Antiquité et les temps modernes (Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007). Alors que les minerais du sud de l'Espagne furent intensément exploités durant l'Antiquité, le signal qualitatif des pollutions au plomb mesuré dans les tourbières

présente la particularité de pointer une origine locale. En effet, les émissions métalliques décelées dans la tourbière du Mont Lozère durant les périodes romaine et médiévale s'apparentent à la composition isotopique du plomb de scories médiévales d'origine locale (Baron *et al.*, 2005). Les sources minéralogiques environnantes furent également désignées comme la source probable des pollutions au plomb enregistrées dans les tourbières du Morvan (Monna *et al.*, 2004a) et du Pays basque (Monna *et al.*, 2004b).

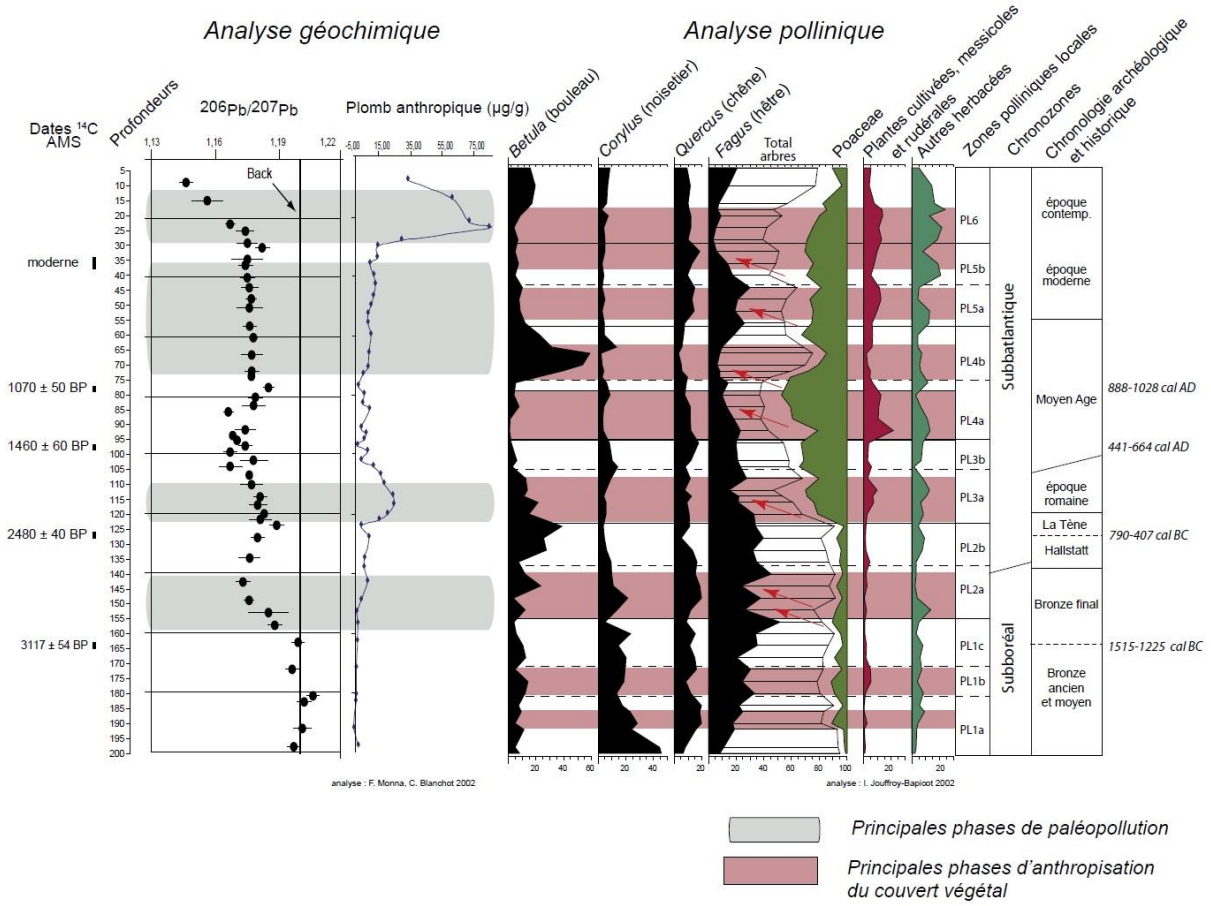


Figure 1.19: Diagrammes géochimique et pollinique de la séquence tourbeuse du Port-des-Lamberts dans le Morvan (d'après Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2008).

Pour tous ces sites, la proximité des ressources métallifères semble confortée par les perturbations du couvert végétal lors des phases d'activité métallurgique. Dans ces études, les analyses géochimiques ont été combinées aux analyses palynologiques qui signalent des phases d'éclaircissement du paysage. Ces essartages étaient motivés par l'appropriation des ressources forestières afin de les exploiter comme une source d'énergie indispensable aux activités métallurgiques (cf. flèches rouges et bandes mauves de la figure 1.19). Ces pratiques provoquèrent des coupes de hêtres dans le Morvan et le Mont Lozère et le recul du chêne dans la haute vallée des Aldules au Pays basque. S. Baron *et al.* (2005) montrent ainsi, à partir des

perturbations du couvert végétal associées aux anomalies géochimiques, comment les ressources minières et forestières ont pu encourager l'implantation d'ateliers métallurgiques dans le massif du Mont Lozère. Enfin, nous avons pu voir comment l'association des analyses géochimiques et des analyses polliniques fournit à l'archéologie une perception spatiale des processus d'anthropisation de l'environnement.

En dehors de l'hexagone, d'autres exemples existent également sur l'enregistrement des paléo-pollutions au plomb d'origine locale dans les tourbières. Nous pouvons citer à ce sujet les travaux réalisés en Belgique par F. De Vleeschouwer *et al.* (2007) qui, après avoir observé trois pics d'activité humaine durant les périodes romaine, médiévale et contemporaine, suggérent la possibilité d'une extraction minière romaine locale malgré l'absence de documentation archéologique ou historique. Ces suppositions sont renforcées par les recherches de V. Renson *et al.* (2008) qui attribuent aux pollutions locales liées à l'usage d'une voie romaine, les minerais de Pb-Zn de l'est de la Belgique. En effet, dans le cas de ces deux études belges, les niveaux tourbeux contaminés au plomb présentent une signature isotopique du plomb similaire à celle des gisements belges de Pb-Zn. Á travers ces études de cas belges, nous pouvons saisir l'intérêt de ce type d'approche lorsque les témoignages archéologiques sont manquants, mais qu'une exploitation métallifère est suspectée (Forel *et al.*, 2010).

Les études présentées en Europe de l'Ouest affichent toutes la particularité de souligner une pollution médiévale, contrairement aux signaux espagnols décrits au § 1.3.3.1. (figure 1.20). Cette variabilité spatiale des enregistrements des pollutions métalliques rejetées au cours du Moyen-Âge s'explique par l'émergence de nouvelles zones de production en Europe, par exemple en Allemagne (De Vleeschouwer *et al.*, 2010) (figure 1.20). Á cette période, l'essor économique que connut toute l'Europe (Tylecote, 1992 ; Kempter et Frenzel, 1999 ; Monna *et al.*, 2005) fut caractérisé par de grandes phases de déforestation opérées à l'échelle européenne (Monna *et al.*, 2005). Comme nous l'avons vu précédemment, celles-ci sont probablement à mettre en relation avec le besoin de produire l'énergie nécessaire aux activités métallurgiques médiévales. Par conséquent, puisque les particules métalliques en suspension dans l'air retombent à proximité des zones d'émission, il semble raisonnable d'admettre que ces tourbières d'Europe de l'Ouest soient davantage impactées par cette contamination médiévale (figure 1.20).

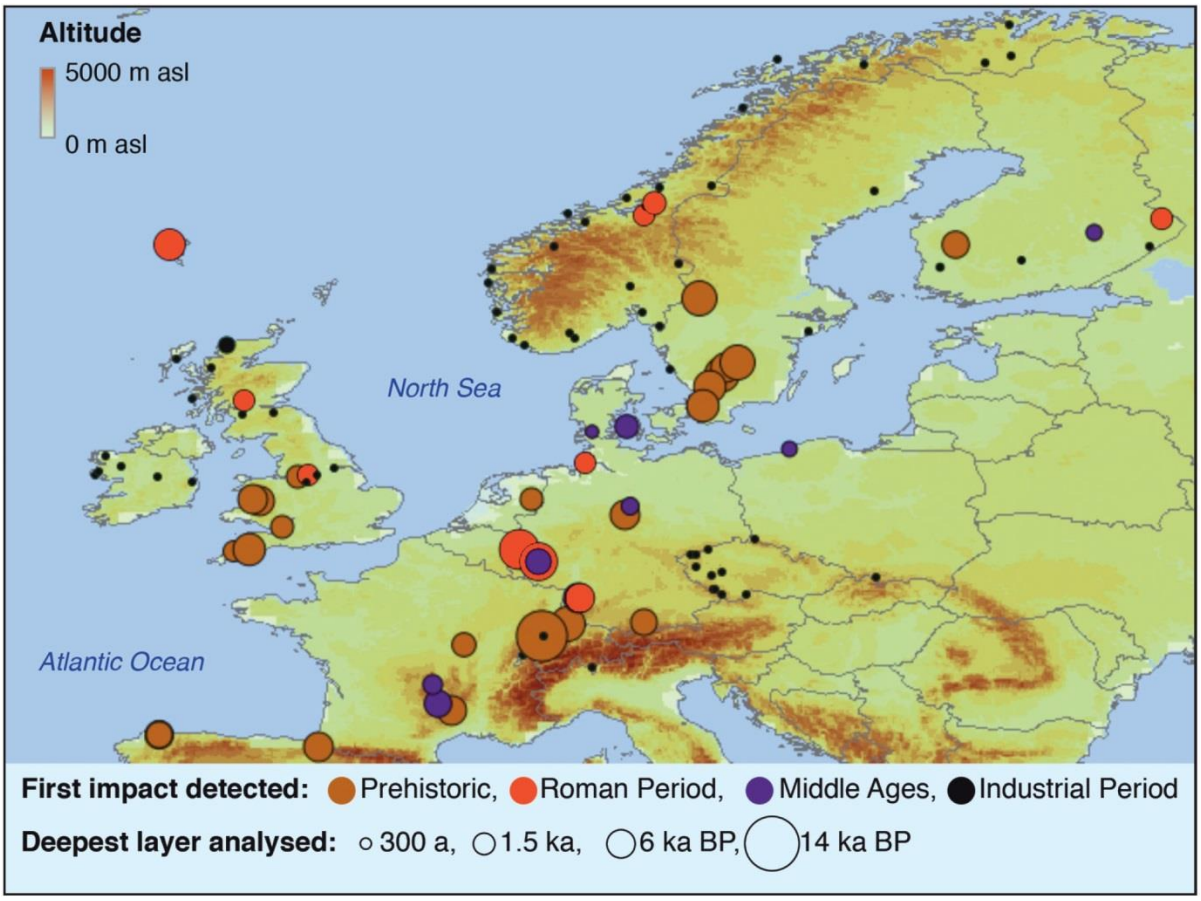


Figure 1.20 : Carte des paléo-pollutions au plomb observées en Europe dans les tourbières (d'après De Vleeschouwer *et al.*, 2010).

1.3.4.2. En milieu côtier par les vases portuaires des ports antiques méditerranéens

Ce rétrécissement d'échelle dans l'étude des paléo-pollutions métalliques, à la suite de collaborations entre les géosciences et l'archéologie, s'est également manifesté en milieu côtier à partir des archives sédimentaires des ports antiques. Celles-ci ont montré à plusieurs reprises leur efficacité à enregistrer le signal quantitatif et qualitatif des contaminations générées par les grandes civilisations antiques. La capacité de ces pièges sédimentaires à archiver les paléo-pollutions repose sur quelques caractéristiques intrinsèques aux bassins portuaires :

- Les ports antiques constituaient un milieu confiné dans lequel les éléments métalliques sont piégés efficacement en raison de la forte proportion de particules fines chimiquement actives dans les sédiments (cf. § 1.2.1.3.) ;

- Les ports antiques, situés à l'interface des échanges commerciaux entre la ville et le reste du monde méditerranéen, concentraient la vie économique et commerciale de la cité ;

- Les ports antiques forment l'exutoire des eaux usées de la ville antique où les paléo-pollutions urbaines étaient véhiculées par le transport particulaire ;

- Les ports antiques fournissent de longues séquences temporelles continues dans lesquelles les phases d'émergence, de croissance, d'apogée et de déclin de la cité sont archivées.

- <u>Le signal quantitatif des paléo-pollutions urbaines</u>

L'analyse des concentrations métalliques dans les ports antiques est généralement motivée par l'estimation quantitative des impacts environnementaux provoqués par les activités humaines en milieu urbain. Les variations des taux de richesse en éléments traces métalliques, replacées dans un cadre chronologique avec les datations des dépôts sédimentaires, permettent de reconstituer les phases de croissance urbaine des métropoles antiques. Dans le port antique d'Alexandrie, la fondation de la cité par Alexandre le Grand au 4e s. av. J.-C. s'accompagna d'une élévation des concentrations en plomb dans les sédiments, passant d'environ 2-6 ppm à environ 200 ppm (Goiran, 2001 ; Véron *et al.*, 2006) (figure 1.21). Il faut ensuite attendre l'âge d'or de la période romaine au Haut-Empire pour atteindre les maxima de pollutions métalliques à l'origine de très hauts niveaux de contamination se situant aux alentours de 600 ppm. La période romaine fut également celle qui pollua le plus les bassins portuaires antiques de Sidon au Liban (Le Roux *et al.*, 2002, 2003) et de Marseille (Le Roux *et al.*, 2005). Ces derniers enregistrèrent respectivement des pics de concentration en plomb de 60 et 300 ppm. Les Romains contaminèrent tout autant le port de Tyr au Liban (environ 400 ppm), mais c'est durant la période byzantine que le pic de pollution, proche de 3000 ppm, fut atteint (Elmaleh *et al.*, 2012). Les auteurs de cette dernière étude rappellent que cette tendance concorde avec les connaissances historiques que nous avons sur la ville de Tyr, car elle connut son apogée au cours de la période byzantine. Les niveaux de contamination au plomb sont énumérés ici à titre purement indicatif et ils ne doivent absolument pas être considérés comme des éléments de comparaison de l'intensité des activités humaines entre les ports antiques. En effet, aucune de ces études ne mentionne la fraction granulométrique sur

laquelle ont été réalisées les analyses chimiques et des différences en la matière pourraient expliquer les importants écarts observés.

Dans le cas du port antique de Tyr, l'analyse multi-élémentaire de métaux, ainsi que d'éléments lithophiles, a été à l'origine d'investigations sur les « cocktails de polluants » produits durant l'Antiquité. En effet, par le simple jeu de rapports élémentaires des excès métalliques tels que $Sn_{excès}/Cu_{excès}$, $Pb_{excès}/Cu_{excès}$ ou $Zn_{excès}/Cu_{excès}$, A. Elmaleh *et al.* (2012) ont pu suggérer une évolution de l'emploi de certains métaux. Le rapport $Sn_{excès}/Cu_{excès}$ montre un enrichissement de l'étain par rapport au cuivre au fil du temps dans le port. Ce phénomène est probablement à mettre en lien avec une utilisation plus intensive des alliages contenant de l'étain et/ou un développement croissant du commerce de ce métal. De la même manière, les rapports $Pb_{excès}/Cu_{excès}$ et $Zn_{excès}/Cu_{excès}$ tendent à s'accroître durant la période byzantine. Comme pour l'étain, ces observations concluent à un usage plus important du plomb et du zinc dans l'alliage de bronze et/ou à une intensification du commerce de ces métaux à cette période.

Le signal quantitatif des paléo-pollutions urbaines enregistrées dans les dépôts sédimentaires des ports antiques nous renseigne donc de deux façons sur l'histoire économique des sociétés antiques. Dans un premier temps, nous avons pu voir comment les niveaux de contamination au plomb au sein d'un même bassin portuaire peuvent nous fournir des informations sur l'intensité des activités humaines selon les périodes historiques envisagées. Dans un second temps, l'étude multi-élémentaire de métaux tels que le cuivre, le plomb, le zinc, le nickel et l'étain permet de définir des « cocktails de polluants » évoluant en fonction des alliages utilisés et/ou du commerce de ces métaux.

- <u>Le signal qualitatif des paléo-pollutions urbaines</u>

Comme pour les tourbières en milieu continental, le signal qualitatif des paléo-pollutions a été mesuré dans les séquences sédimentaires des ports antiques. De manière générale, les isotopes du plomb, plus sensibles à une contamination anthropogénique, ont servi à repérer des phases de pollution non visibles par la mesure des concentrations du plomb et à évaluer les sources géologiques d'approvisionnement en minerais de plomb.

En Égypte, l'ancien port d'Alexandrie, situé dans une ancienne baie, a révélé des phases précoces d'activité métallurgique. En effet, une occupation antérieure à la fondation de la ville a été identifiée vers 2400 BC par une diminution du rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ (Goiran, 2001 ; Goiran et Morhange, 2003 ; Véron *et al.*, 2006) (figure 1.21). Cette découverte a permis de nuancer l'hypothèse d'une création *ex nihilo* de la cité d'Alexandrie en faveur de l'implantation d'une petite bourgade le long du littoral dès l'Âge du Bronze. Celle-ci rappelle l'existence d'un petit village nommé Rhacotis (Strabon, XVII, 1,6) qui fut fondé avant la création de la ville. Cependant, J.-P. Goiran (2001) indique que Rhacotis se rapproche davantage d'un village de pêcheurs situé sur le lac Mariout. Par ailleurs, il rappelle que cette première anomalie géochimique montre que ce secteur du delta du Nil était déjà occupé à cette époque.

La mise en évidence d'une occupation humaine antérieure à la fondation du port a également découverte à Sidon au Liban (Le Roux *et al.*, 2002, 2003). En effet, malgré l'absence d'indices archéologiques, une première baisse du rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ témoignerait d'une installation humaine précoce sur la côte levantine 1500 ans avant la fondation du port de Sidon.

Dans ces deux exemples, les phases de préo-occupation portuaire n'ont pas été reconnues par les concentrations en plomb. Á Alexandrie, J.-P. Goiran (2001) estime que le haut régime de crue du Nil à cette période aurait pu induire un phénomène de dilution masquant la contribution anthropique. G. Le Roux *et al.* (2003) invoquent la même explication pour le port de Sidon en précisant qu'un effet de dilution de la fraction fine par la fraction grossière, en raison d'un hydrodynamisme soutenu, aurait pu dissimuler les premières contaminations. Nous pouvons donc apprécier ici l'intérêt d'associer le signal qualitatif au signal quantitatif lorsque les conditions environnementales masquent l'impact anthropique qui, dans le cas d'une phase d'occupation précoce, peut afficher des niveaux de contamination suffisamment faibles pour ne pas être détectés par la simple mesure des niveaux de concentration métallique.

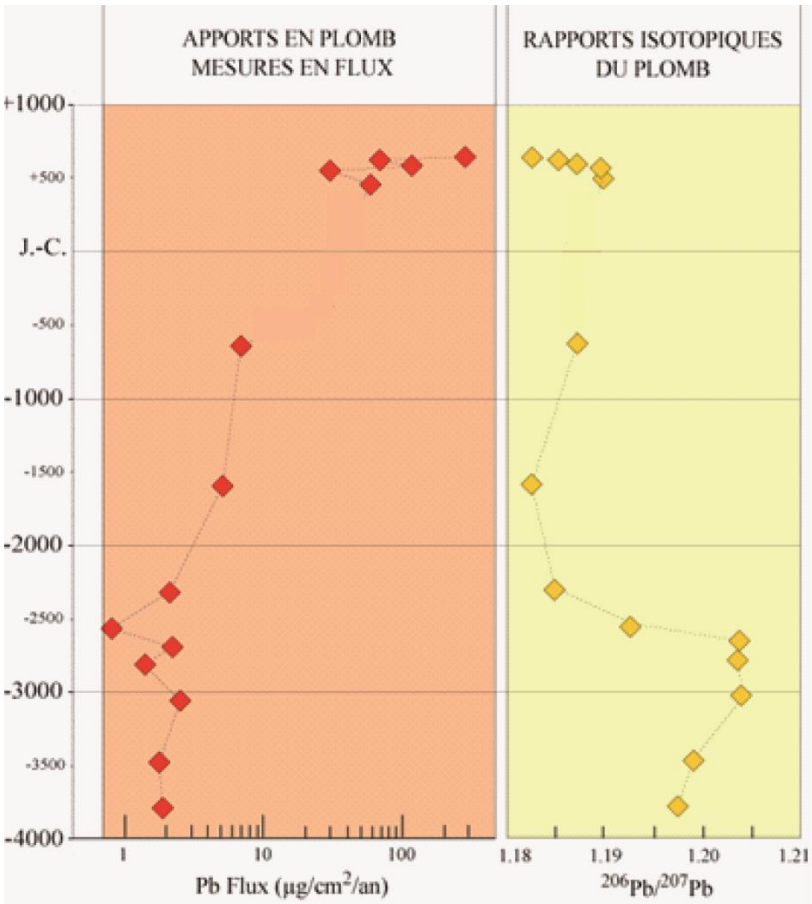


Figure 1.21: Évolution quantitative et qualitative de la contamination au plomb du port antique d'Alexandrie (Égypte) entre 4000 BC et 1000 AD (d'après Goiran, 2001).

Au-delà de ce qui vient d'être dit plus haut, le signal qualitatif des pollutions au plomb est principalement employé pour tracer les sources minières du métal qui approvisionnèrent les villes antiques. Comme pour les glaces du Groënland, la méthode consiste à comparer les empreintes isotopiques du plomb des principaux gisements plombo-argentifères avec le signal obtenu sur les sédiments portuaires (cf. figure 1.18). Dans le port d'Alexandrie, A. Véron *et al.* (2006) attribuent une origine grecque (mines du Laurion et de Siphnos) au plomb émis lors de la période hellénistique. Cependant, celle-ci était tout autre au début de la dynastie égyptienne (début 3e millénaire BC) et durant la période pré-dynastique (4e millénaire BC), car les récents travaux d'A. Véron *et al.* (2013) mentionnent la Turquie (région de la mer Noire), Chypre, la Crête et le golfe d'Oman comme principale source de minerais de cuivre et de plomb. G. Le Roux *et al.* (2003) estiment que durant la Grèce antique les importations de minerais de cuivre dans la ville de Sidon provenaient de Chypre. Les sources d'approvisionnement évoluèrent, car le passage à la période romaine se manifeste par une contribution des minerais turcs. Ces derniers sont également évoqués par G. Le Roux *et al.* (2003) dans le port de Sidon, même si selon eux le mélange des sources est dominé par les

mines espagnoles (Rio-Tinto et Carthagène). Les mines du sud-est de l'Espagne sont suspectées d'avoir exporté du plomb vers le port de Marseille durant la période romaine. G. Le Roux *et al.* (2005) considèrent que cette première source d'approvisionnement est complétée par une production française (Massif Central).

Cette rapide comparaison des sources d'approvisionnement en plomb découvertes dans les ports antiques méditerranéens exprime une forme de transposition des espaces de production durant l'Antiquité. La période hellénistique est caractérisée par une production majeure des mines de Méditerranée orientale (Grèce et Chypre). Néanmoins, notons qu'un effet de site a pu avoir lieu, car cette alimentation métallique concerne les ports antiques d'Alexandrie et de Sidon qui auraient pu adopter une stratégie d'approvisionnement en ressources métallifères locales. Quoi qu'il en soit la période romaine manifeste clairement une domination de la production des mines occidentales avec en tête de liste l'Espagne, conformément à ce qui a été dit au § 1.1.3.2. sur les phases d'activité des principales régions minières durant l'Antiquité.

Cette méthode classique d'interprétation des données isotopiques du plomb par un système de comparaison graphique des champs isotopiques connaît quelques limites. La principale contrainte réside dans la superposition des signatures isotopiques de certaines provinces métallifères. Nous pouvons observer ce phénomène à la figure 1.15, où une partie des minéralisations des îles britanniques se confond avec celles de l'Allemagne et de l'Autriche (appartenance conjointe au domaine hercynien). Il en est de même avec les minéralisations fortement radiogéniques de la mer Égée et du sud-est de l'Espagne (domaine alpin). Ces chevauchements sont probablement la raison pour laquelle la représentation graphique de l'intégralité des domaines exploités par les sociétés antiques est rarement respectée (base de données non exhaustive). Nous pouvons illustrer cette dernière remarque par l'absence de l'Europe centrale et orientale dans les champs isotopiques de la figure 1.18. Cette région a pourtant contribué massivement à l'approvisionnement de l'Empire romain en minerais de plomb et d'argent (cf. § 1.1.3.2.).

Enfin, à l'image des glaces du Groënland, l'insuffisance de la résolution chronologique des séquences sédimentaires des ports antiques empêche de lire correctement les périodes d'activité des districts miniers. Ce manque de précision en termes de datation conduit bien souvent à proposer comme sources d'alimentation en plomb les provinces métallifères les plus célèbres ; celles de la Sierra Morena abritant les célèbres mines de Rio Tinto ou encore celles de la Cordillère bétique avec les mines de Carthagène et de Mazarron.

1.4. Conclusions du chapitre 1

L'étude des paléo-pollutions urbaines est un sujet de recherche qui ne relève pas exclusivement des sciences humaines, ni même des sciences de la Terre, mais s'intègre plutôt dans un champ interdisciplinaire. Ce premier chapitre de contextualisation/problématisation a donc été l'occasion d'énumérer les diverses disciplines concernées par les paléo-pollutions (histoire, archéologie, géographie, géologie, géochimie, etc.), mais aussi d'observer comment leur articulation constitue une nécessité pour appréhender la globalité du sujet.

Les paléo-pollutions prennent naissance lors de l'entrée de l'Humanité dans la Protohistoire avec l'émergence des grandes civilisations, dont les besoins en métaux furent croissants tout au long de cette période. Le développement des premières Cité-États par exemple les a poussées à rechercher et à exploiter les ressources métallifères environnantes. Ces activités minières et métallurgiques précoces se sont accompagnées des premières contaminations qui sont aujourd'hui décelées dans les milieux naturels intégrant un signal régional. En effet, la production de métaux à cette période n'a pas été suffisante pour que son signal soit diffusé à l'ensemble de l'hémisphère nord, et ainsi être détecté dans les glaces du Groënland. Seuls les environnements situés à « proximité » des sites de production ont été capables de restituer ces activités passées. Á cet égard, nous pouvons citer les alluvions, les varves lacustres et les tourbières.

Au cours des avancées technologiques, la recherche de minerais a progressivement établi les conditions nécessaires au développement des relations commerciales. Celles-ci peuvent aujourd'hui être reconstituées à partir notamment des propriétés isotopiques du plomb, métal qui accompagna l'Homme durant toute la durée de la Protohistoire.

Le passage à l'Antiquité s'accompagna d'un accroissement significatif des activités liées aux métaux, ainsi que de l'usage du plomb, notamment chez les Romains. Ce phénomène semble s'expliquer par le caractère urbain de la société romaine qui intègre le plomb dans toutes ses composantes (urbanisme, architecture, alimentation, cosmétique, art, etc.). Á cette période, les besoins en métaux sont d'une telle ampleur qu'ils sont considérés comme l'une des causes des conquêtes romaines. Une fois les provinces annexées, leurs ressources métallifères sont exploitées pour le compte du pouvoir central. Cette activité minière romaine, répartie sur l'ensemble du bassin méditerranéen, est à l'origine d'une

contamination atmosphérique de l'hémisphère nord qui s'est ressentie jusque dans les glaces du Groënland et les tourbières d'altitudes élevées. La lecture de ce signal global semble retranscrire les phases de croissance, d'apogée et de déclin de l'Empire romain.

Cependant, cette lecture semble plus pertinente à travers les pollutions métalliques enregistrées dans les dépôts sédimentaires des ports antiques. En effet, les rejets urbains générés à l'échelle locale par les activités métallurgiques des cités antiques intègrent plus finement leurs phases de développement et de déclin durant la période romaine. Ce type d'approche est d'ailleurs plus efficace pour répondre à certaines problématiques archéologiques relatives aux occupations antérieures à la fondation des villes par exemple. C'est donc naturellement que les collaborations entre géochimistes et archéologues se sont renforcées autour de ce type d'archives environnementales. Outre l'apport du signal quantitatif des pollutions sur la connaissance du développement des villes antiques, le signal qualitatif peut également fournir des informations de premier ordre sur les circuits de diffusion des métaux depuis les principales régions minières connues à cette époque.

Á l'image des alluvions contaminées, ces recherches menées sur les sédiments portuaires doivent tenir compte des processus physico-chimiques et géomorphologiques affectant le comportement des métaux lourds dans l'hydrosystème fluvial. L'évaluation des conditions environnementales passées, par l'intermédiaire d'indicateurs biologiques, chimiques ou géomorphologiques, est donc un préalable indispensable à toute recherche portant sur la dégradation des environnements aquatiques par les activités humaines polluantes depuis l'Antiquité. Afin de préciser ces conditions environnementales et évaluer l'impact des activités économiques passées, le chapitre suivant est consacré aux méthodes et techniques d'investigation des archives sédimentaires des ports antiques.

Chapitre 2

Les méthodes d'analyse des paléo-pollutions et des paléo-environnements portuaires

L'évaluation de l'anthropisation d'un milieu d'une part, et sa reconstitution paléo-environnementale d'autre part, nécessitent une coopération pluridisciplinaire. En effet, comme nous l'avons vu au cours du premier chapitre, l'étude des paléo-pollutions fait appel à un éventail de disciplines nécessitant une approche globale. Celle-ci se justifie d'autant plus que le nombre d'indicateurs environnementaux fossilisés dans les archives sédimentaires est important. Les traceurs ou indicateurs des paramètres environnementaux (appelés proxies) à la fois biologiques, sédimentaires, géochimiques, chimiques ou physiques sont extrêmement variés et appellent donc l'association de plusieurs spécialités.

Pour cette raison, l'étude de ce sujet de recherche associe une démarche géoarchéologique. L'originalité de cette discipline réside dans la complémentarité des points de vue concernés. Par exemple, pour la reconstitution des paléo-environnements, les géographes font appel aux « marqueurs » chrono-culturels fournis par les archéologues. En retour, la connaissance des paléo-environnements apporte une aide précieuse à une archéologie de plus en plus soucieuse des milieux naturels dans lesquels s'insèrent les phénomènes qu'elle étudie (Arnaud-Fassetta, 2008 ; Marriner, 2007 ; Slim *et al.*, 2004).

Une première section sera consacrée aux sites et matériels étudiés. Puis, après avoir présenté les analyses sédimentologiques employées au cours de mes travaux, je m'attacherai à décrire les analyses géochimiques réalisées. Enfin, je conclurai ce second chapitre par les méthodes de datation que nous avons adoptées.

2.1. Sites et matériels étudiés

2.1.1. Les bassins portuaires antiques comme objet d'étude

Ce projet de recherche repose sur la relation étroite qui existe entre le développement de la ville méditerranéenne antique disposant d'un port et ses activités maritimes, en raison de l'intensité des échanges commerciaux dans le bassin méditerranéen à cette période. Lorsque les sites étudiés sont localisés sur des deltas, ce lien entre la ville et son port s'étend à une troisième composante qui est le fleuve. Dans ce contexte, notre recherche se situe à la confluence de la géoarchéologie portuaire et fluviale.

2.1.1.1. Approche géoarchéologique des ports antiques

Bien que la géoarchéologie portuaire « moderne » ait pris naissance il y a une trentaine d'années environ, elle puise ses fondements dans le 19e siècle. L'historiographie de cette discipline réalisée par N. Marriner (2007) et N. Marriner et C. Morhange (2007) indique qu'à cette période les sciences de la Terre furent sollicitées pour mieux comprendre les interactions Homme-Environnement et les processus de formation des dépôts sédimentaires. Ces premières collaborations entre l'archéologie et les sciences de la Terre se manifestèrent notamment sur les espaces côtiers par l'étude des variations des niveaux marins en lien avec les structures archéologiques. L'importance de la mobilité des paysages commence donc à être reconnue à cette période.

Ces thèmes de recherche furent repris au cours des années 1970 par N. C. Flemming (1969, 1971, 1978) et D. J. Blackman (1973a, b, 2005) qui, motivés par les reconstructions paléo-environnementales, s'attachèrent à évaluer les changements du niveau marin à proximité des anciens sites portuaires. Ces investigations étaient poussées par la volonté de mieux saisir l'emplacement des vestiges archéologiques submergés, ainsi que leur insertion dans un environnement mobile. Ces thèmes de recherches sur les variations de niveaux marins furent par la suite au centre des travaux de P. Sanlaville (1973), de R. Paskoff (1985) ou de P. Pirazzoli (1976, 1996).

C'est au début des années 1990, suite aux chantiers de fouille des ports antiques de Caesarea (Israël) (Reinhardt *et al.*, 1994, 1998 ; Reinhardt et Raban, 1999 cités in Marriner,

2007 et Marriner et Morhange, 2007) et de Marseille (France) (Hesnard, 1994 ; Morhange, 1994 et Morhange *et al.*, 2001, 2003 cités in Marriner, 2007 et Marriner et Morhange, 2007), que la géoarchéologie portuaire a pris la forme qu'on lui connaît actuellement. Autrement dit, c'est l'une des premières fois que la géoarchéologie s'intéresse aux archives sédimentaires des anciens bassins portuaires antiques. Ces deux programmes de recherche contribuèrent à la connaissance de l'histoire des ports fouillés, l'analyse des interactions entre l'Homme et l'environnement étant au centre des préoccupations (variation du niveau de la mer, progradation du trait de côte, envasement rapide, anthropisation, etc.). Les géosciences furent capable d'établir des relations entre l'ensablement des bassins portuaires antiques, et leur isolement d'une part, et la progradation du trait de côte d'autre part.

Á partir des années 2000, la connaissance des systèmes sédimentaires des ports antiques bénéficia de l'accroissement de ce type d'étude, notamment en Méditerranée orientale (Morhange *et al.*, 2000 ; Goiran, 2001 ; Stanley et Bernasconi, 2006 ; Marriner *et al.*, 2005 ; Marriner *et al.*, 2006a,b). Ces recherches démontrèrent leur capacité à informer sur l'histoire de l'occupation des sites, l'exploitation humaine de l'environnement, les catastrophes naturelles (tsunamis, tremblements de terre, etc.) et le rôle de l'Homme dans les mutations côtières passées. Ces thèmes de recherche répondent aux problématiques actuelles de la géoarchéologie portuaire (Goiran et Morhange, 2003):

- recherche de la localisation des bassins portuaires antiques immergés sous les sédiments ;
- chronologie de l'occupation humaine des sites portuaires ;
- reconstitution des paléo-environnements holocènes côtiers et impacts de l'anthropisation ;
- mesure des variations relatives du niveau marin.

Globalement, ces problématiques sont reprises par deux écoles en géoarchéologie portuaire (Marriner, 2007) :

- les travaux de reconstitution paléogéographique ayant pour vocation de valider les sources textuelles anciennes (par exemple Kraft *et al.*, 2003 ; Goiran *et al.*, 2011a, 2014) ;
- les travaux menés sur le thème de la progradation deltaïque qui impliquent un élargissement des champs de recherche à la géomorphologie fluviale et aux

forçages anthropiques (par exemple Stanley *et al.*, 2001 ; Brückner *et al.*, 2002, 2005 ; Bellotti *et al.*, 2007, 2011).

C'est dans le second courant de recherche que s'intègre la présente étude où la géoarchéologie fluviale tient une place centrale.

2.1.1.2. Les fondements de la géoarchéologie fluviale

C'est au cours des années 1980, dans la vallée du Rhône, que la géoarchéologie fluviale pris naissance lors d'études interdisciplinaires intégrant archéologues et paléo-environnementalistes (Bravard *et al.*, 1989 ; Bravard *et al.*, 1991). Ce partenariat s'est initié par l'émergence de problématiques communes aux différentes disciplines concernées. C'est ainsi que les observations archéologiques couplées aux études paléo-environnementales se sont préoccupées de la place du Rhône dans la genèse des sites d'occupation humaine (Bravard *et al.*, 1989 ; Berger *et al.*, 2006).

Les axes de recherche inhérents à cette discipline concernent, dans ces milieux, à la fois les grands traits de la construction holocène des plaines alluviales et les rythmes de la morphodynamique fluviale depuis le Néolithique. Leur association à la compréhension des fluctuations de l'emprise humaine sur le milieu permet en tout état de cause de discerner les interactions entre l'Homme et le climat à travers les réponses multiples et variées de l'environnement.

L'approche historiographique de la géoarchéologie fluviale menée par G. Arnaud-Fassetta (2008) et J.-P. Bravard et P.-G. Salvador (2009) indique que cette discipline connaît très vite un large essor car les milieux alluviaux ont très tôt attiré les sociétés humaines. En effet, ils constituaient une ressource alimentaire sans commune mesure avec celles des autres milieux (Brown *et al.*, 2013). Ces environnements se caractérisent par une diversité de milieux naturels à l'origine de leur richesse faunistique et floristique (Arnaud-Fassetta, 2008 ; Bravard et Salvador, 2009). D'autre part, l'attractivité des plaines alluviales s'explique aussi par la présence d'un réseau fluvial utilisé comme axe de communication pour le transport des marchandises (Arnaud-Fassetta, 2008 ; Bravard et Salvador, 2009). A contrario, ces milieux doivent aussi être considérés comme répulsifs en raison de la présence du risque hydrologique (crue, défluviation, inondation). C'est ainsi que la géoarchéologie fluviale s'attache à évaluer la nature, l'intensité et la fréquence de ces contraintes (concepts de seuils et de crise) et la gestion de celles-ci par les sociétés (vulnérabilité vs. résilience) (Arnaud-Fassetta, 2008).

L'objectif est donc de s'interroger sur l'évolution de la relation qu'entretiennent les sociétés du passé avec leur environnement.

2.1.2. Choix des sites d'étude

2.1.2.1. Les critères de sélection

Comme nous l'avons vu au § 1.3.4.2., les bassins portuaires constituent des environnements particulièrement bien adaptés à l'étude des paléo-pollutions urbaines générées durant l'Antiquité. En effet, ces milieux présentent quelques caractéristiques propices à une intégration efficace des paléo-pollutions :

- les bassins portuaires forment l'exutoire des pollutions métalliques générées par la ville antique ;

- ils constituent un milieu confiné dans lequel les pollutions métalliques sont piégées efficacement ;

- ils sont au cœur des échanges commerciaux entre la ville et le reste du monde méditerranéen ;

- les archives portuaires fournissent de longues séquences temporelles et continues dans lesquelles l'histoire de la cité est archivée.

Pour toutes ces raisons, il est apparu évident de conduire notre étude sur cette catégorie de pièges sédimentaires. Une fois le choix des archives sédimentaires effectué, la question relative à la sélection des sites d'étude se pose. En effet, dans la mesure où environ 2300 ports antiques ont été inventoriés sur les côtes méditerranéennes (de Graauw, 2013), nous avons dû définir quelques critères de sélection.

En vue d'une comparaison inter-sites des signaux quantitatifs et qualitatifs des paléo-pollutions, nous nous sommes attachés dans un premier temps à déterminer un dénominateur commun aux ports étudiés. Cette caractéristique commune qui a été retenue est la fenêtre temporelle sur laquelle notre étude repose. En raison de la très forte consommation et

production de métaux (cf. § 1.1.2. et 1.1.3.), et de la contamination massive des environnements durant la période romaine (cf. § 1.3.), nous avons sélectionné des bassins portuaires fonctionnels à cette époque.

Le second critère de sélection est la localisation de ces anciens ports. Ces derniers doivent être présents à la fois dans le bassin occidental et le bassin oriental de la Méditerranée. En effet, les limites de l'Empire romain à son apogée s'étendant grossièrement du détroit de Gibraltar à la Mésopotamie, les stratégies d'approvisionnement en ressources métallifères (aux échelles locales, régionales et macro-régionales) ne peuvent être appréhendées sans la présence de sites d'étude couvrant une partie de ce territoire. Ce facteur apparaît d'autant plus approprié que les principales mines antiques exploitées à cette période sont réparties sur l'ensemble du bassin méditerranéen (figure 1.6).

Le troisième critère de sélection est l'importance relative du port qui dépend en grande partie de l'intensité de ses activités économiques et commerciales. Celles-ci sont évidemment à relier à l'aire d'influence de la cité antique à laquelle il appartient.

Le quatrième critère retenu concerne les milieux naturels dans lesquels ces ports sont implantés. Dans la mesure du possible, cette étude comparative a été réalisée sur des ports antiques positionnés dans des milieux naturels analogues, afin de cerner les modalités de piégeage des éléments traces métalliques (cf. § 1.2.). En effet, il est intéressant d'observer le comportement des métaux en fonction des influences plus ou moins fortes des eaux douces et marines, et selon le degré d'ouverture sur la mer des bassins portuaires.

Enfin, le dernier facteur à considérer est de nature pragmatique et quelque peu triviale puisqu'il s'agit des opportunités de partenariat qui se sont présentées au cours de mes travaux de thèse.

2.1.2.2. Les ports antiques sélectionnés

Á partir des quatre critères mentionnés dans le paragraphe précédent, j'ai étudié les dépôts sédimentaires des ports romains de Rome (Port de Trajan) et d'Éphèse (figure 2.1). Ils sont tous les deux localisés dans des systèmes deltaïques, celui du Tibre pour Rome et celui du Küçük Menderes pour Éphèse. Le quatrième critère de sélection est donc assuré.

Ces ports antiques ont assisté deux grandes métropoles romaines en facilitant leur connexion entre l'Occident et l'Orient. En effet, leur localisation forme un transect longitudinal traversant l'aire nord-méditerranéenne (figure 2.1).

Dans le cas du port de Rome, la présente étude a été rendue possible par les collaborations de longue date établies entre les Géographes de l'Université Lyon 2, la plate-forme OMEAA (Observation et Mesure des Environnements Actuels et Anciens), l'École Française de Rome, la British School at Rome et la Surintendance Archéologique de Rome. Á Éphèse, l'étude du port romain s'est déroulée sur la base d'une coopération entre le Laboratoire Archéorient (MOM, Université Lyon 2), la plate-forme OMEAA et les Géographes de l'Université de Cologne.

Figure 2.1 : Localisation des deux ports romains étudiés dans le cadre de cette thèse.

2.1.3. Les carottages

L'étude des dépôts sédimentaires des ports romains a reposé sur des carottages. Ainsi, des carottes d'une profondeur de 9 à 13 mètres ont été prélevées à l'aide d'un carottier mécanique rotatif dans le port de Trajan (figure 2.2A) et d'un carottier fonctionnant par percussion dans le port d'Éphèse. Contrairement à la tarière manuelle, cette technique présente l'avantage de prélever des séquences sédimentaires continues et profondes. Á Rome les carottages étudiés ont été effectués par Jean-Philippe Goiran et Ferréol Salomon, alors que Friederike Stock de l'Université de Cologne s'est chargée du carottage à Éphèse. Le lecteur intéressé par ces techniques de carottage et les modèles de carottiers utilisés trouvera des informations complémentaires dans les thèses de Férreol Salomon (Salomon, 2013) et de Friederike Stock (thèse en préparation).

Les photographies des carottes sédimentaires étudiées dans le cadre de cette thèse se trouvent aux annexes 2 à 8.

Figure 2.2 : Prélèvement de séquences sédimentaires à l'aide d'un carottier mécanique rotatif (petit carottier à chenilles).

2.2. Les analyses sédimentologiques

Elles ont été classées selon la méthodologie développée pour l'étude des paléo-environnements à partir de carottages (annexe 9). Son principe est une répartition des analyses en fonction de la granulométrie des sédiments. Ainsi, nous étudierons successivement la fraction grossière, supérieure à 2 mm, puis la fraction fine inférieure à 2 mm.

2.2.1. La granulométrie

Cette analyse a pour objectif de mesurer la distribution de la taille des particules des dépôts sédimentaires. Son intérêt est d'appréhender les processus de transport et de dépôt des particules, et ainsi de remonter aux paléo-environnements. La reconstitution des caractères de l'écoulement s'effectue par la détermination de la texture sédimentaire pour les particules grossières (> 2 mm) et par le comptage de particules pour les plus fines (< 2mm).

2.2.1.1. La texture sédimentaire

La mise en évidence de l'hydrodynamisme des milieux nécessite dans un premier temps la réalisation d'un diagramme textural où figurent les proportions de chaque classe granulométrique du dépôt sédimentaire étudié. Elles sont réparties en trois classes: les fines (argiles et limons) (< 63 µm), les sables (compris entre 63 µm et 2 mm) et la fraction grossière (> 2 mm) ou ballast (granules, cailloux, galets, etc.).

Les échantillons analysés ont été prélevés dans l'ensemble des unités sédimentaires préalablement définies. La fraction grossière supérieure à 2 mm a fait l'objet d'un tamisage par voie humide en utilisant des tamis dont le diamètre des mailles est de 10 mm, 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1,6 mm et 63 µm (figure 2.3). Pour chacun des échantillons prélevés, environ 30 grammes de sédiment (en fonction de la taille de la particule la plus grossière) sont ainsi tamisés. L'échantillon a été préalablement séché à l'étuve pendant 24 heures à une température de 75°C. Les refus de tamis ont ensuite été pesés et rapportés au poids total de l'échantillon de manière à ce qu'ils soient exprimés en pourcentage dans les diagrammes texturaux.

Figure 2.3 : Mesure de la texture sédimentaire par un tamisage humide.

2.2.1.2. La granulométrie des particules sableuses et fines

Alors que les classes granulométriques (texture sédimentaire) nous informent sur l'hydrodynamisme général des milieux aquatiques, la connaissance plus avancée de la distribution des particules sableuses et fines (limons et argiles) par la granulométrie laser est requise pour deux raisons. Dans un premier temps, elle est nécessaire pour qualifier les modes

de transport et de dépôt des particules à partir de représentations graphiques prenant la forme d'histogrammes ou de courbes cumulées (Bravard et Salvador, 2009). Dans un second temps, la connaissance de ces processus est un préalable indispensable pour à la fois évaluer les modalités de piégeage des métaux lourds sur les sédiments et déterminer la composition géochimique des particules sédimentaires des dépôts.

La préparation des échantillons est effectuée sur 2 à 5 grammes de sédiments fins (< 1,6 mm) déposés dans un bécher en pyrex. Dans un premier temps, les sédiments sont attaqués au peroxyde d'hydrogène, communément appelé eau oxygénée (H_2O_2), afin de détruire la matière organique. Cette destruction est réalisée dans un bain de sable chauffé à 75°C pour faciliter la réaction (figure 2.4A). Une fois cette température atteinte, on ajoute une faible quantité d'eau oxygénée à 110 volumes jusqu'à ce que l'échantillon ne réagisse plus. Le nombre d'attaques dépend naturellement de la proportion de matière organique (M.O.) dans les sédiments. Une fois la M.O. détruite, les sédiments sont transférés dans des tubes polypropylènes à fond conique de 50 mL adaptés à la centrifugation.

L'étape suivante est la défloculation qui consiste à éliminer les ions floculants Ca^{2+} (cf. § 1.2.1.3.) à l'aide du chlorure de potassium (KCl). 40 mL de KCl 0,1N sont ainsi introduits dans les tubes à centrifuger de 50 mL. Ils sont ensuite placés sur un agitateur rotatif pendant 10 minutes afin d'homogénéiser les sédiments et le floculant (figure 2.4B). Au terme de l'agitation, les échantillons sont centrifugés pendant 10 à 50 minutes de manière à isoler la solution des sédiments (figure 2.4C). Puis, le surnageant est éliminé. Cette opération est réitérée une seconde fois avec du KCl 0,02N. Á ce moment, le surnageant est testé à l'oxalate d'ammonium ($C_2H_8N_2O_4$). Si le test est positif (précipité blanc), il faut répéter l'opération avec du KCL 0,02N car la défloculation n'est pas complète. Quand le test devient négatif, les échantillons sont rincés à l'eau distillée (~ 18 MΩ.cm).

L'étape du rinçage à l'eau élimine le chlore des sédiments car il peut altérer la dispersion ; on procède par l'ajout de 40 mL d'eau désionisée à 40°C. Les tubes sont ensuite placés sur l'agitateur rotatif, puis dans la centrifugeuse. Enfin, le surnageant fait l'objet d'un test au nitrate d'argent ($AgNO_3$). Si le test est positif (précipité blanc de chlorure d'argent) il faut recommencer le rinçage à l'eau tiède. Si le test est négatif (il n'y a plus de chlore) on peut éliminer le surnageant et passer à la dispersion. Généralement, il est nécessaire de procéder à au moins deux lavages.

La préparation des sédiments fins se termine par leur dispersion afin de maintenir la défloculation des particules. Cette dernière étape consiste à rajouter 40 mL d'hexamétaphosphate de sodium ((NaP03)6) dans les tubes à centrifuger. Ces derniers sont agités pendant environ 4 heures avant le passage au granulomètre laser.

La mesure de la taille des particules se fait en suspension au moyen du microgranulomètre laser Malvern Mastersizer Hydro 2000 de la plate-forme OMEAA (Observation et Mesure des Environnements Actuels et Anciens). Le principe repose sur la mesure de la diffraction du rayon laser et de l'intensité lumineuse émise par les particules. Les résultats sont fournis sous la forme d'une courbe de distribution où figurent les classes granulométriques sur l'axe des abscisses et leur fréquence simple ou cumulée sur l'axe des ordonnées.

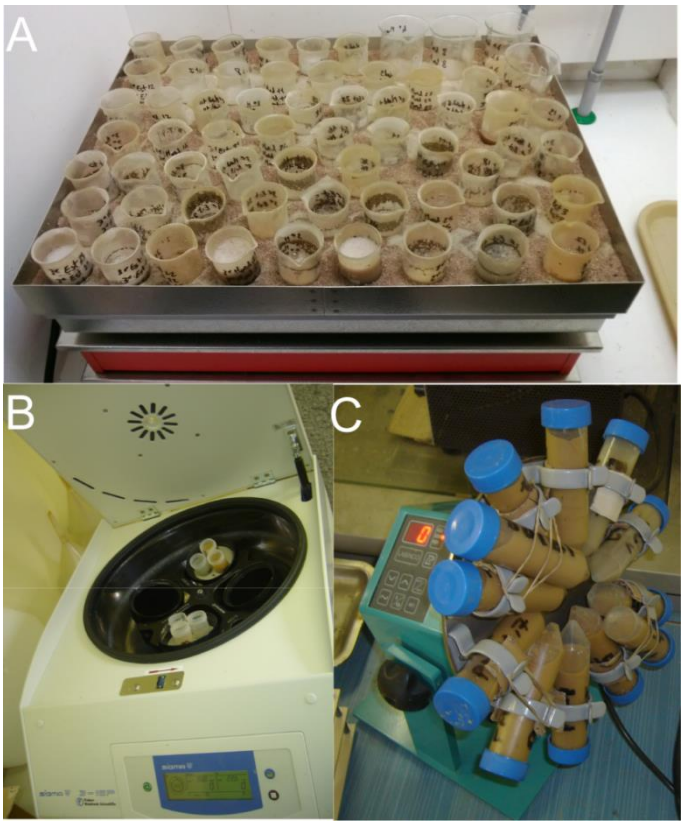


Figure 2.4 : Matériel technique nécessaire à la préparation de la granulométrie laser : (A) bain à sable thermostaté, (B) centrifugeuse adaptée aux tubes de 50 mL et (C) agitateur rotatif (Plate-forme OMEAA, Bron).

2.2.1.3. Interprétation des données granulométriques par le diagramme C/M de Passega

- <u>Principes et construction de la méthode</u>

Cette méthode fut développée par R. Passega (1957, 1964), géologue pétrolier italien, qui cherchait à mettre en relation la variation de texture des sédiments et les processus de

transport et de dépôt. L'objectif initial était de caractériser les environnements susceptibles d'abriter des sites pétrolifères.

La méthode utilise des paramètres simples de la courbe cumulative, la médiane M (D50) et le percentile le plus grossier C (D99). Alors que la médiane mesure la compétence moyenne d'un cours d'eau, le D99 évalue sa compétence maximum. La médiane est située sur l'axe des abscisses, tandis que le D99 est positionné sur l'axe des ordonnées, tous deux exprimés sur une échelle logarithmique (figure 2.5). La lecture du diagramme s'organise à gauche de la droite C=M, qui reflète des dépôts théoriques parfaitement triés, où les valeurs du D50 sont égales à celles du D99. Autrement dit, la distance des échantillons vis-à-vis de cette droite détermine la qualité du tri (figure 2.5).

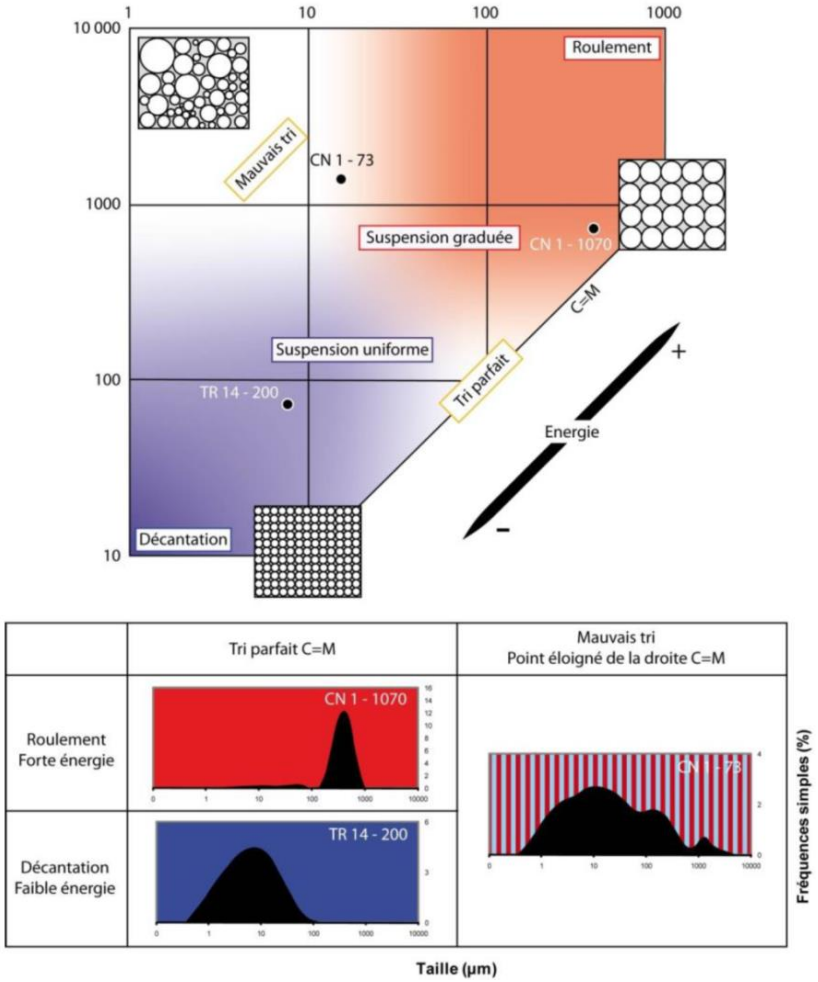


Figure 2.5 : Les principes de base du diagramme C/M de Passega (d'après Salomon, 2013).

L'image CM théorique des dépôts fluviaux s'organise en différents tronçons dont les limites sont nommées par des lettres N, O, P, Q, R, S et T (figure 2.6). Á chacun de ces segments, situés dans une zone de l'image qui lui est propre, est associé un mode de transport spécifique (figure 2.6).

Le segment SR regroupe les dépôts issus d'un transport par suspension uniforme. Cette dernière est ainsi nommée car pour des conditions d'écoulement données et en tous point de la section, la concentration de la suspension en limons est approximativement constante (Peiry, 1988). Le dépôt se forme au moment d'une légère diminution de l'écoulement au contact du fond du lit. La médiane reflète donc la turbulence générée par ce contact. Un D99 proche de la valeur Cu (taille maximale des particules transportées en suspension uniforme) (figure 2.6) indique la persistance d'un transport par suspension uniforme.

Le segment RQ intègre les dépôts mis en place à la suite d'un transport par suspension graduée. Ce vecteur de transport se caractérise par un gradient granulométrique et de concentration des particules qui est contrôlé par la turbulence au fond du lit (Peiry, 1988). La décroissance de cette turbulence dans une colonne d'eau explique à la fois le rapport de proportionnalité entre C et M et la proximité de ce tronçon avec la droite de tri parfait C=M (figure 2.6). Le D99 proche de la valeur Cs (taille maximale des particules transportées en suspension graduée) (figure 2.6) varie en fonction de la turbulence maximum précédant le dépôt (Passega, 1964).

Le segment QP est constitué des sédiments les plus grossiers de la suspension graduée. La médiane ne varie pas car les quelques grains les plus grossiers ne sont pas assez nombreux pour affecter la médiane, mais ils affectent la valeur du percentile le plus grossier. Ce segment est souvent associé au tronçon RQ indiquant qu'une partie de la charge est roulée. Il caractérise les dépôts issus de la suspension graduée et du roulement.

Le segment PO exprime une augmentation de la proportion de charge roulée dans le dépôt puisque les particules les plus grossières sont suffisamment importantes pour affecter la variable M. Autrement dit, la réduction de la distance à la droite C=M de ce tronçon indique un meilleur classement des particules en raison de l'évacuation vers l'aval des fines, au profit d'une alimentation des dépôts par le roulement.

Le segment ON indique des sédiments très bien triés en relation avec un transport par roulement exclusif et caractéristique des cours d'eau à charge de fond composée de gravier. Cette catégorie de dépôts est à l'origine de formes fluviales telles que les bancs de gravier des rivières tressées.

La zone T regroupe les sédiments déposés par des processus de décantation ; elle est aussi appelée suspension pélagique (figure 2.6) en raison des conditions d'énergie très calmes que l'on trouve dans les milieux marins ou océanique profonds et éloignés des côtes.

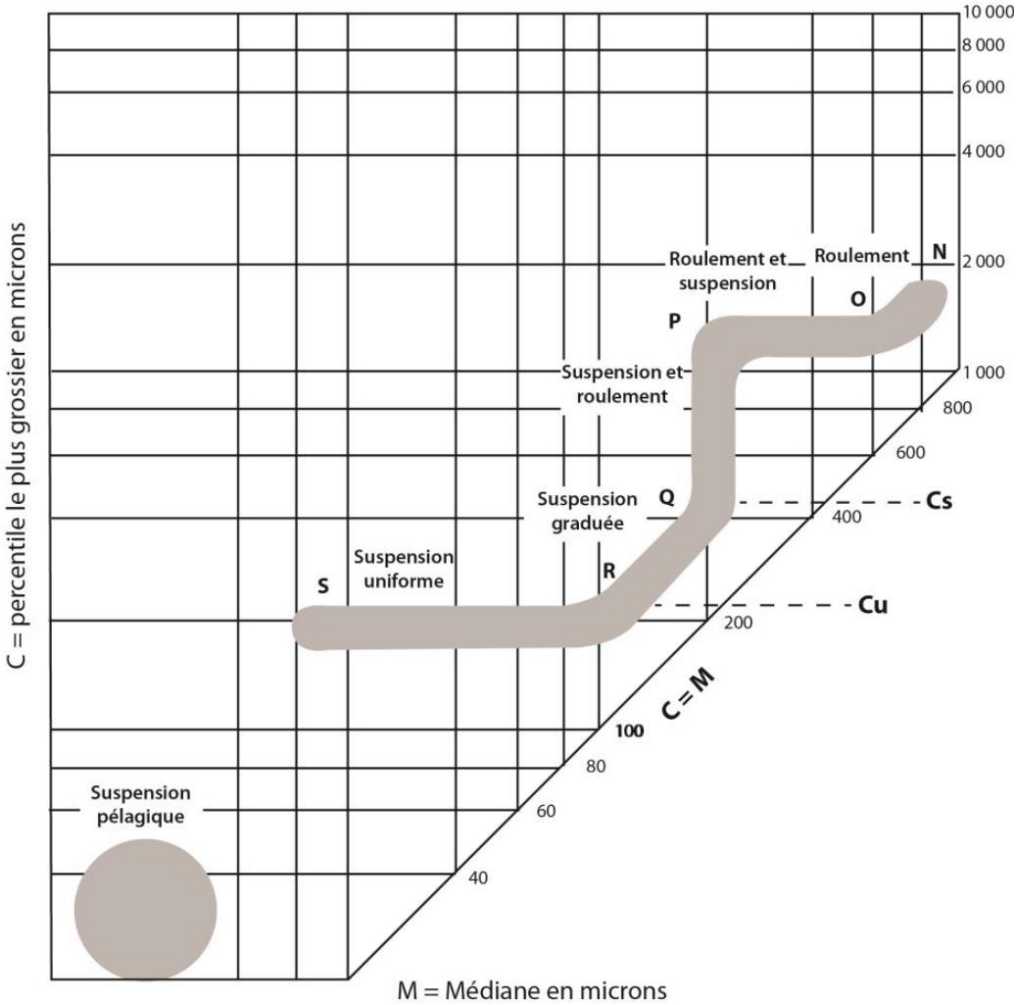


Figure 2.6 : Diagramme de l'image C/M de Passega et Byramjee (1969) élaboré pour le Mississippi (modifié par Salomon, 2013).

- <u>Des processus de transport/dépôt aux unités hydrogéomorphologiques</u>

Á partir des années 1980, cette méthode d'interprétation des analyses granulométriques a été reprise par Jean-Paul Bravard et ses étudiants qui, à partir de prélèvements effectués sur différents dépôts alluviaux actuels du haut Rhône, ont relié leurs processus de transport/dépôt aux unités hydrogéomorphologiques auxquelles ils sont rattachés (Bravard, 1983 ; Bravard *et al.*, 1986 ; Bravard et Salvador, 2009). L'objectif de ce travail était d'établir « une classification des milieux de la plaine alluviale sur le mode de sédimentation de la charge alluviale » (Bravard, 1983).

Ces recherches ont abouti à la conception d'une image C/M de Passega sur laquelle est représentée les formes terrestres et aquatiques des plaines alluviales en fonction des modes de transport et de dépôt des sédiments (figure 2.7). Chacun des tronçons de l'image caractérise

une unité géomorphologique de la plaine alluviale, et occupe une position bien précise sur le diagramme CM. Par la suite, les travaux de J.-P. Bravard et J.-L. Peiry (1999) ont montré que ce modèle de l'image CM adapté aux environnements fluviatiles est mobile dans le graphique selon la période, le fleuve et le tronçon considéré.

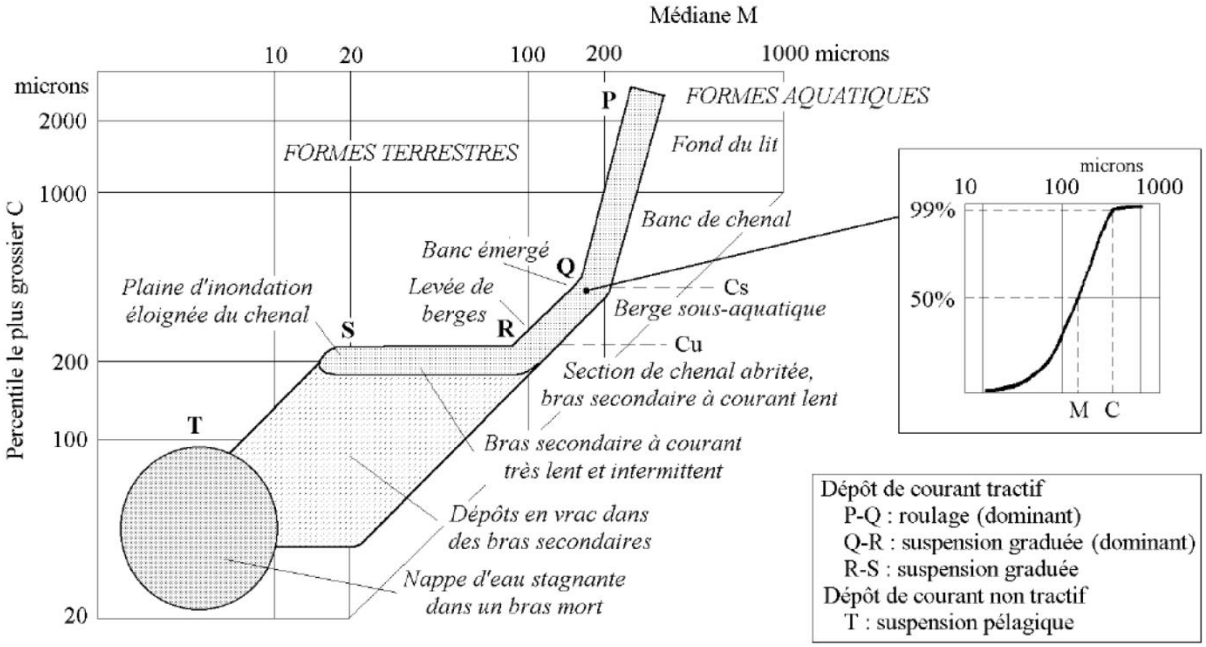


Figure 2.7 : Relation entre les formes fluviales du chenal et de la plaine d'inondation et l'image CM des dépôts alluviaux (d'après Bravard *et al.*, 1986).

2.2.2. La susceptibilité magnétique

2.2.2.1. Principe et mesure

Cette analyse non destructive a été réalisée sur l'ensemble des carottes et dépôts sédimentaires étudiés. Dans le cas de carottes sédimentaires, la mesure a été effectuée à trois reprises selon un pas d'échantillonnage centimétrique.

Le principe de base de la susceptibilité magnétique est d'évaluer la capacité d'un objet à acquérir une aimantation par l'application d'un champ magnétique. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une sonde Bartington MS2B sensor et elles sont exprimées en SI (System International) ou CGS (Centimetre-Gram-Second). Les valeurs mesurées en CGS peuvent être converties en SI puisque SI = valeur CGS * 0,4 (Dearing, 1999).

2.2.2.2. Classification du signal

En fonction de l'intensité du signal émis par le matériel étudié en réponse au champ magnétique envoyé par la sonde, cinq comportements magnétiques distincts ont été identifiés sur la base de leur contenu en fer (Dearing, 1999) :

- **Le ferromagnétisme** regroupe les éléments les plus magnétiques (fer pur, nickel, chrome par exemple) à l'origine des très hautes valeurs de la susceptibilité magnétique ;
- **Le ferrimagnétisme** est le comportement le plus répandu dans les matériaux naturels. L'aimantation relativement forte des constituants ferrimagnétiques s'explique par la présence de magnétite et d'autres minéraux ferrifères ;
- **L'antiferromagnétisme** affiche des valeurs de susceptibilité magnétique moyennes en réponse à ces principaux constituants formés de minéraux de fer, tels que l'hématite (oxyde de fer), la goethite (oxyhydroxyde de fer) ou la pyrrhotite (sulfure de fer) ;
- **Le paramagnétisme** possède une susceptibilité magnétique positive, mais généralement assez faible. Il regroupe également des minéraux contenant du fer (biotite, olivine, sulfates de fer, pyrite) ;
- **Le diamagnétisme** est l'unique comportement magnétique présentant des valeurs extrêmement faibles, voire négatives dans certains cas, en raison de l'absence de fer dans les constituants des matériaux. Nous pouvons prendre l'exemple du quartz, des carbonates de calcium et de la matière organique.

Globalement, il faut retenir que la mesure de la susceptibilité magnétique détecte les variations de la teneur en minéraux ferrimagnétiques dans les sédiments, c'est-à-dire les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer et de manganèse.

2.2.2.3. Les origines du signal

La présence de ces minéraux dans les dépôts sédimentaires a plusieurs origines. Il a été démontré que les processus pédologiques libèrent ces minéraux qui sont susceptibles d'être

véhiculés, puis accumulés au sein des alluvions ou des colluvions en réponse à des épisodes d'érosion des sols (Dearing *et al.*, 1996, Vannière *et al.*, 2000). En effet, lorsque la susceptibilité magnétique est couplée à des analyses palynologiques, des phases d'anthropisation peuvent être reconnues. Des valeurs élevées de susceptibilité magnétique, corrélées à des indices polliniques d'anthropisation (herbacées par exemple), sont considérées comme un indicateur de l'érosion des sols, consécutive aux activités agricoles passées (Vannière *et al.*, 2000).

Cependant, la seule mesure de la susceptibilité magnétique ne peut attester de façon certaine une phase d'anthropisation d'un territoire, car l'érosion des sols et du socle géologique d'un bassin versant peut être provoquée par une phase de détérioration des conditions hydro-climatiques. Dans de telles conditions, la susceptibilité magnétique reflète l'expression des flux détritiques composés d'éléments silicatés ferrimagnétiques par exemple (Si, Al, Fe, Mg, Mn, K, etc.) (Sageman et Lyon, 2003 ; Castanet *et al.*, 2007). L'hydrodynamisme fluviatile peut donc être appréhendé par la susceptibilité magnétique si celle-ci est couplée à un indicateur qui lui est corrélé, positivement ou négativement (Boust *et al.*, 1999 ; Dearing, 1999). Cette démarche a été entreprise par F. Arnaud et *al.* (2005) qui ont reconstruit les phases d'activité intense du Rhône depuis plus de 7000 ans dans les dépôts du lac du Bourget. Dans leur étude, les auteurs ont bénéficié de la relation positive qu'entretient l'aluminium avec la susceptibilité magnétique d'une part, et de la relation négative qui s'exerce entre cette dernière et le calcium d'autre part (figure 2.8). Les périodes de haut régime des crues du Rhône sont marquées par un enrichissement en particules ferrimagnétiques et en aluminium (flux détritique, cf. § 2.3.2.1.), et par une diminution du calcium (flux biogénique, cf. § 2.3.2.1.). A contrario, les phases d'activité modérée du fleuve sont détectées par une régression des constituants ferromagnétiques et de l'Al, accompagnée d'une augmentation de la phase carbonatée.

D'autre part, ces minéraux sont considérés comme des traceurs des activités humaines, notamment industrielles et métallurgiques, en raison de l'émission de particules magnétiques dans l'environnement (combustion du charbon par exemple) (Blundell *et al.*, 2009). Selon la nature des activités humaines, celles-ci peuvent s'accompagner d'un enrichissement en métaux lourds comme le Pb, Zn et Cd, à l'origine d'une corrélation positive entre ces éléments et la susceptibilité magnétique (Clozel-Leloup *et al.*, 2001). L'explication de cette relation n'est pas à rechercher dans le comportement magnétique des métaux lourds qui sont

diamagnétiques, mais plutôt dans la capacité d'adsorption des métaux lourds par les particules magnétiques émises (Clozel-Leloup *et al.*, 2001) (cf. § 1.2.1.1.).

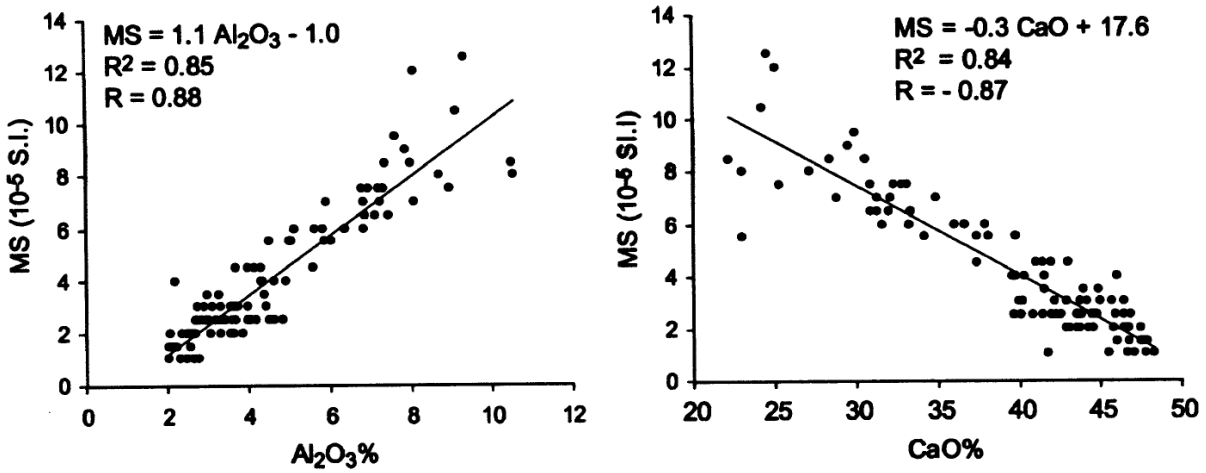


Figure 2.8 : Représentation graphique des corrélations positives et négatives de la susceptibilité magnétique avec respectivement l'aluminium et le calcium dans les sédiments du lac du Bourget (d'après Arnaud *et al.*, 2005).

Les multiples origines du signal SM que nous venons d'entrevoir plaident pour la plus grande prudence quant à l'interprétation de ce paramètre. Cependant, cet indice peut appuyer nos découpages stratigraphiques car les variations qu'ils intègrent peuvent exprimer cette diversité des sources du signal SM (Salomon *et al.*, 2012 ; Salomon, 2013 ; Ghilardi, 2007, Ghilardi *et al.*, 2008 ; Boulvain et Da Silva, 2010).

2.2.3. Les analyses ostracologiques

2.2.3.1. Les caractéristiques des ostracodes

Les ostracodes sont de petits crustacés de taille millimétrique possédant une carapace bivalve composée de calcite magnésienne à l'intérieur de laquelle l'organisme est isolé. Ils se développent dans une large gamme d'environnements aquatiques, depuis les eaux douces jusqu'aux eaux salées, en passant par les milieux saumâtres. Généralement le milieu aquatique affiche un pH légèrement acide à alcalin car une acidité trop importante provoque une réduction drastique du nombre d'individus et d'espèces (Bodergat *et al.*, 2002). Les adultes ont une taille comprise entre 0,3 et 30 mm, mais la majorité des espèces s'échelonne entre 0,5 et 2,5 mm. Leur habitat se situe au-dessus du front redox, à l'interface oxique-anoxique, dans les premiers centimètres des sédiments, mais aussi sur les végétaux ou à

proximité. La composition minérale de leur carapace leur confère des conditions fossiles appropriées à leur préservation dans les dépôts sédimentaires. C'est pour cette raison qu'ils sont considérés comme d'excellents indicateurs stratigraphiques depuis le Cambrien jusqu'à nos jours. Par ailleurs, certaines caractéristiques de leur carapace, comme la taille, la forme et l'ornementation, permettent de déterminer les espèces et ainsi remonter jusqu'au milieu aquatique dans lequel ils ont vécu.

2.2.3.2. L'usage des ostracodes dans les études paléo-environnementales

La détermination des espèces d'ostracodes (signal qualitatif), couplée à leur densité faunistique (signal quantitatif), constitue un outil particulièrement robuste pour reconstituer les paléo-environnements (Rossi, 2009) et ainsi nous renseigner sur les paramètres biotiques et abiotiques des milieux aquatiques.

- <u>Les assemblages faunistiques</u>

De manière générale, la composition des populations d'ostracodes fournit des informations sur l'habitat hydrologique, la température et la composition de l'eau, le substrat, l'approvisionnement en nourriture et la prédation.

Les variations de salinité de l'eau (Carbonel, 1980, Ruiz *et al.*, 2000), contrôlées notamment par la proximité du trait de côte, constituent un facteur de contrôle des variations intraspécifiques. En effet, la salinité du milieu joue sur la perméabilité cellulaire de cette communauté benthique qui conditionne les échanges avec le milieu extérieur. Des fluctuations de salinité de l'eau induisent une réduction du nombre d'espèces incapables de s'adapter, au profit d'une prolifération d'espèces aptes à réguler leur perméabilité cellulaire (Carbonel, 1988).

Un déficit d'oxygéne et de ventilation de la colonne d'eau ainsi que la présence de matière organique sont également des facteurs limitant la diversité des assemblages faunistiques.

- La densité faunique

L'une des variables environnementales les plus contraignantes au développement des ostracodes et à leur préservation est l'hydrodynamisme ambiant du milieu. Une force tractrice trop grande des courants est un obstacle au maintien des populations dans le milieu. Par ailleurs, l'hydrodynamisme contraint aussi la production de matière organique. Á l'inverse, les environnements aquatiques calmes, dans lesquels les particules fines sont dominantes et les sables peu présents, sont favorables à l'implantation de ces crustacés, à la fois chez les adultes et les juvéniles.

- La composition chimique des ostracodes

La composition chimique des coquilles d'ostracodes fournit également des indices sur les caractéristiques du milieu dans lequel ils se développent. Á ce sujet, les travaux de A.-M. Bodergate *et al.* (1991) sur la composition multi-élémentaires des coquilles d'ostracodes ont montré qu'un enrichissement en certains éléments traces ou majeurs peut restituer les conditions de salinité de l'eau. Ainsi, les ostracodes issus d'un milieu oligohalin contiennent préférentiellement Si, Al, Fe, Mn et Ba (phase terrigène), contrairement à un milieu hyperhalin enrichi en P, Sr et Li. Les rapports élémentaires Mg/Ca et Sr/Ca ou $\delta^{18}O$ renseignent aussi sur la paléo-salinité et les paléo-températures des eaux de surface (Börner et *al.*, 2013). Le lecteur intéressé par l'usage des indicateurs chimiques sur les coquilles d'ostracodes pour les reconstitutions paléo-environnementales trouvera une large gamme d'applications dans la récente synthèse bibliographique publiée par N. Börner *et al.* (2013).

L'impact anthropique sur l'environnement n'est pas en reste puisqu'il semble se traduire de la même manière par un accroissement des concentrations en éléments traces, comme les métaux lourds par exemple, dans les coquilles des ostracodes (Bodergate *et al.*, 1991 ; Ruiz *et al.*, 2005). Ces rejets d'origine humaines ont également des répercussions sur la densité et la composition faunistique de ces micro-crustacés (Ruiz *et al.*, 2005).

2.2.3.3. Les principaux groupes écologiques

Dans le cadre de cette thèse, l'analyse des ostracodes est motivée par la reconstitution paléo-environnementale des dépôts portuaires antiques. Plus précisément, nous souhaitons

confronter la signature des paléo-environnements déduite des analyses multi-élémentaires aux résultats issus d'indicateurs communément employés par les géoarchéologues, tels que la microfaune d'ostracodes. L'idée étant de valider scientifiquement les interprétations issues des analyses élémentaires.

Les associations d'espèces d'ostracodes ont été élaborées par Ilaria Mazzini, chercheuse au département des sciences de l'université de Roma 3, selon leurs caractéristiques écologiques. Cinq groupes écologiques, spécifiques aux environnements côtiers (marges marines), ont ainsi été définis en utilisant les tolérances écologiques des espèces autochtones dominantes (Mazzini *et al.*, 2011) :

- Milieu marin dominé par les espèces *Carinocytheris*, *Costa*, *Cytherella*, *Hemicytherura deflorei* et *Parodoxostoma* ;

- Milieu de type phytal marin dominé par les espèces *Neocytherideis fasciata*, *Semicytherura sulcata* et *Semicytherura* ;

- Milieu de type phytal côtier dominé par les espèces *Cytheridea neapolitana*, *Pontocythere turbida*, *Aurila convexa* et *Aurila* ;

- Milieu de type lagune saumâtre dominé par les espèces *Cyprideis torosa*, *Callistocythere littoralis*, *Palmoconcha turbida*, *Loxoconcha*, *Xestoleberis*, *Leptocythere lagunae* et *Leptocythere ramosa* ;

- Milieu d'eau douce dominé par les espèces *Candona*, *Pseudocandona marchica*, *Ilyocypris brady*, *Heterocypris salina* et *Cypridopsis vidua*.

2.2.3.4. De l'extraction à la détermination

Les ostracodes de la carotte TR 14 ont été prélevés et identifiés par I. Mazzini en 2012. Dans un premiers temps, les sédiments ont été désagrégés dans une solution d'H_2O_2 à 5 %, puis lavés et triés à travers un tamisage humide à 63 µm. Une fois le refus de tamis séché, au moins 50 ostracodes ont été prélevés et identifiés sous une loupe binoculaire. La fréquence de

chaque espèce a été normalisée à 1 gramme de sédiments secs, de manière à déterminer le pourcentage relatif de chaque taxon.

2.3. Les analyses géochimiques

2.3.1. La perte au feu

2.3.1.1. Les apports de l'analyse à l'étude

La perte au feu ou calcination est un indicateur permettant d'appréhender le contenu en matière organique des sédiments par combustion à de hautes températures. Son intérêt dans le cadre de notre étude est de fournir une évaluation de l'hydrodynamisme du milieu (Arnaud-Fassetta, 2008) puisque la matière organique se développe dans des conditions calmes. Pour cette raison, la mesure de la perte au feu constitue un paramètre susceptible de discriminer des unités de l'environnement portuaire dans les stratigraphies, où les contraintes hydrauliques sont faibles et les débris végétaux plus importants. Par ailleurs, le développement d'unités stratigraphiques fortement enrichies en matière organique est susceptible de refléter certains processus tels que la tourbification, la pédogenèse ou des bioturbations.

Dans un deuxième temps, cette analyse apparait nécessaire pour interpréter les concentrations en métaux lourds des sédiments qui entretiennent des relations étroites avec les composés organiques (cf. § 1.2.1.1.). En effet, des concentrations élevées de matière organique peuvent avoir comme conséquence une augmentation « artificielle » des concentrations métalliques que l'on pourrait qualifier de phénoménologique, puisqu'elles sont sans relation directe avec un accroissement des rejets de polluants.

2.3.1.2. Principe et protocole de la mesure

Comme je l'ai énoncé dans le précédent paragraphe, cette analyse se réalise par la combustion de la matière organique à de hautes températures. Pour cette raison, les échantillons sont placés dans des coupelles en porcelaine. Après pesée d'environ 10 grammes de sédiments secs, les coupelles sont placées dans un four à moufle pendant une durée de 16 heures à 375°C (Mitchell, 1932). Cette température permet de détruire la M.O. sans altérer les

sédiments (Ball, 1964). Une fois la calcination achevée, les échantillons sont placés dans un dessiccateur pendant une durée de 30 minutes au minimum, afin de laisser refroidir les échantillons sans qu'ils incorporent l'humidité ambiante de l'air. Une seconde pesée est nécessaire pour déterminer le poids des échantillons après leur calcination. La quantité de M.O. correspond donc à la différence de poids entre ces deux pesées.

2.3.2. L'analyse multi-élémentaire

2.3.2.1. Les apports de l'analyse à l'étude

Traditionnellement, les études géoarchéologiques reposent en grande majorité sur des analyses biostratigraphiques (malacologie, ostracodes, foraminifères, diatomées, palynologie) ou sédimentologiques (texture, granulométrie, exoscopie). Récemment, les analyses géochimiques ont été employées pour mettre en évidence l'existence de paléo-pollutions (cf. § 1.3.3. et 1.3.4.). Je propose dans le cadre de cette thèse de développer l'outil géochimique de manière à bénéficier d'un nouvel indicateur, capable de tracer l'évolution paléo-environnementale de la colonne d'eau d'un bassin portuaire antique en contexte archéologique. Le recours aux analyses classiques (granulométrie et ostracodes) est principalement motivé par la nécessité de valider scientifiquement les interprétations issues des analyses élémentaires.

Notre objectif est donc d'appliquer l'analyse multi-élémentaire aux systèmes sédimentaires, et plus spécifiquement aux dépôts silico-clastiques, en vue de préciser les principaux réservoirs et les processus impliqués dans la formation de ces dépôts (figure 2.9). En effet, la composition et le poids relatif de ces différents réservoirs reflètent les conditions environnementales au moment du dépôt. Ils sont au nombre de trois (figure 2.9, Sageman et Lyons, 2003) :

- **Les flux terrigènes** sont contrôlés par le climat, la tectonique et les activités humaines à travers leur action érosive ; leur produit est acheminé par le réseau hydrographique depuis les sources de production dans le bassin versant jusqu'au milieu marin. Les principaux composants élémentaires du flux particulaire transporté par les sources fluviatiles sont dans l'ordre décroissant : Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, Na, Ti, P, Mn et Ba ;

- **Les flux biogéniques** reflètent la production photosynthétique de matière organique et de matériel squelettique, composés pour ce dernier de calcite ($CaCO_3$) et de silicium (SiO_2). Cette seconde entrée majeure dans le système sédimentaire dépend de la concentration et de l'approvisionnement en nutriments des eaux de surface (nitrate, phosphate et micro-nutriments comme Fe). Ils sont issus de l'érosion chimique et de l'activité biogénique terrestre ou des processus biologiques produits dans la colonne d'eau ;

- **Les flux authigéniques** expriment les conditions post-dépositionnelles des sédiments, c'est-à-dire l'environnement dans lequel ils ont évolué. Ce flux est contrôlé par les processus de précipitation et de dissolution des minéraux en milieu aqueux, eux-mêmes dépendant principalement du potentiel redox (cf. § 1.2.2.2.). L'état redox du milieu peut être tracé par un enrichissement en Fe, Mn, V, Cr, Mo et U.

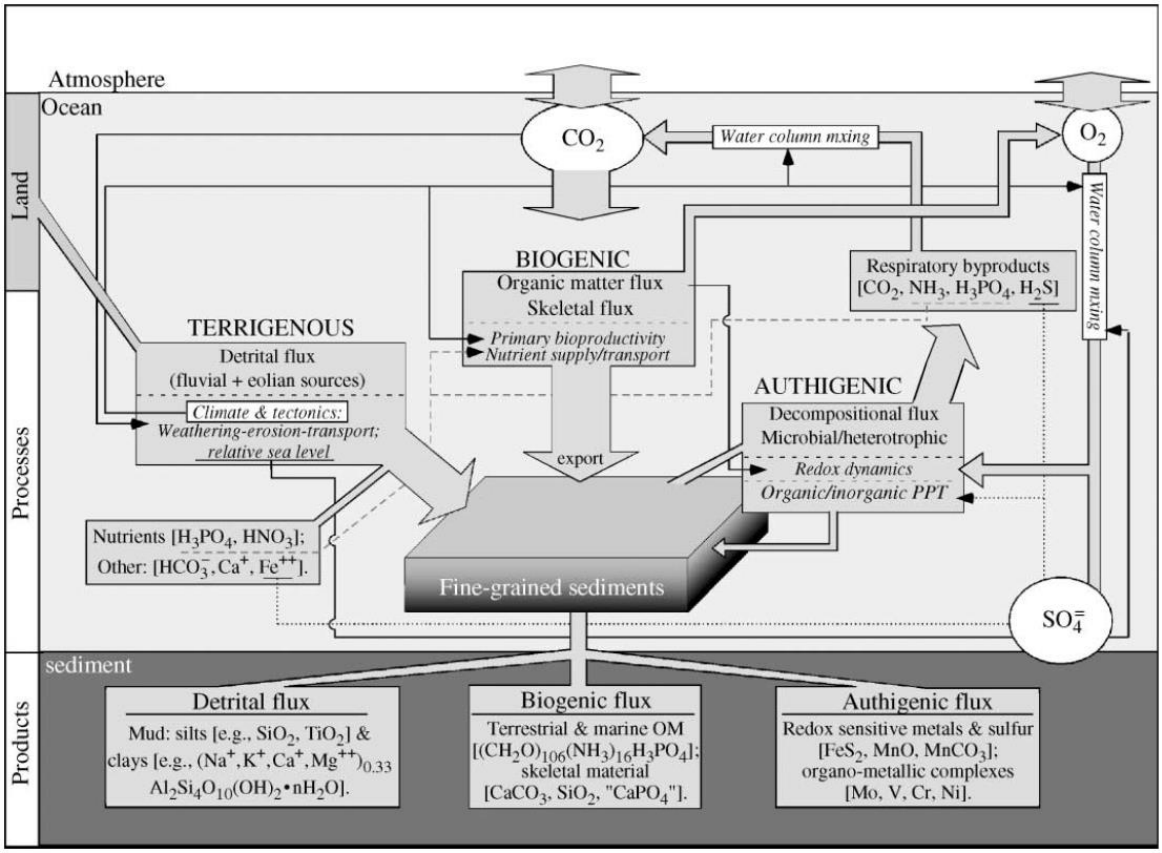


Figure 2.9 : Modèle conceptuel sur l'origine des particules sédimentaires, relative à ses trois principales sources (boîtes labellisées par des caractères gras) et leurs facteurs de contrôle (caractères en italiques) (d'après Sageman et Lyons, 2003).

Précisons que les analyses élémentaires ont également été menées pour évaluer le signal quantitatif des paléo-pollutions urbaines. En effet, l'évaluation des concentrations de métaux lourds permettra de définir des « cocktails de polluants » (cf. § 1.3.4.2.).

2.3.2.2. Du prélèvement à la préparation des échantillons

Dans la mesure du possible, selon l'état de conservation des archives sédimentaires, les analyses géochimiques ont été réalisées sur des échantillons prélevés à l'aide de couteaux en céramique, afin de limiter les risques de contamination croisée lors de cette étape. L'échantillonnage a été effectué sur une épaisseur sédimentaire de 3 cm selon un pas d'échantillonnage de 5 cm.

Une fois séchés à l'étuve à environ 75°C, les échantillons ont été tamisés manuellement à travers des feuilles de tamisage en nylon d'un diamètre de 250 µm. Ce matériau évite toute forme de contamination des sédiments lors de cette étape. Pour faciliter le tamisage, les échantillons ont été préalablement broyés avec un mortier en agate. Le broyage des sédiments facilite aussi l'attaque chimique des échantillons en augmentant leur surface de contact avec la solution acide.

Á chacune de ces étapes préliminaires, l'ensemble du matériel (couteaux, tamis, mortier) est nettoyé à l'éthanol entre chaque échantillon, de manière à réduire les risques de contamination croisée.

2.3.2.3. Protocole de dissolution des sédiments

Avant d'effectuer l'attaque chimique proprement dite, une aliquote de 100 mg de sédiments est pesée pour chaque échantillon dans des béchers Savillex de 7 mL. Les sédiments sont dissous dans ces béchers par un mélange d'acides concentrés sous une hotte aspirante de la salle blanche (salle de préparation de chimie ultra-propre) du laboratoire de Géologie de Lyon à l'ENS Lyon. Cette solution acide se compose d'un mélange de 6 mL d'HF (acide fluorhydrique), HNO_3 (acide nitrique) et $HClO_4$ (acide perchlorique), selon les proportions respectives de 3:1:0,5. L'acide fluorhydrique est le seul à pouvoir détruire la structure cristalline du silicium, principale composé des sédiments, par rupture des liaisons entre la silice et l'oxygène, tandis que les acides nitrique et perchlorique renforcent cette attaque et dissolvent les autres phases minérales (carbonates, phosphates, phases organiques).

Afin d'accroître la réaction, les béchers sont fermés et placés sur des plaques chauffantes à 120-130°C pendant une durée de 48 heures.

Puis, les échantillons sont évaporés à sec et repris dans un volume d'HCl distillé (HCl*, * acide distillé une fois) de normalité 6 $mol.L^{-1}$ (6N) pendant environ une ½ journée sur des plaques chauffantes à 120-130°C, afin de convertir les perchlorates et les fluorures restants en chlorures. Á ce moment, les solutions sont limpides dans les béchers, en raison de leur parfaite dissolution.

Une fois la solution HCl 6N évaporée, les béchers sont repris dans un volume de 2 mL d'HNO_3 concentré et à nouveau placés sur les plaques chauffantes pendant une ½ journée. Au terme de cette dernière dissolution, les échantillons en solution sont dilués dans 50 mL d'eau déionisée (~ 18 MΩ.cm) dans des tubes polypropylènes à fond conique de 50 mL.

2.3.2.4. Mesure des concentrations élémentaires par ICP-MS et ICP-AES

Afin de mesurer les concentrations élémentaires, nous avons eu recours à la spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) sur l'Agilent 7500cx (figure 2.10A) et d'émission optique (ICP-AES) sur l'ICAP 6000 (figure 2.10B) du parc analytique de l'ENS Lyon. Alors que le premier a été utilisé pour mesurer les concentrations des éléments traces, le second a été employé pour déterminer les concentrations des éléments majeurs. Ce choix a été effectué en raison de leur différence de sensibilité.

Avant de réaliser les mesures *stricto sensu*, il est nécessaire de faire une dernière dilution en fonction de l'instrumentation. En effet, dans le cas de l'ICP-AES, nous avons prélevé ~ 2% de la masse initiale (1 mL depuis les tubes de 50 mL) que nous avons dilué ensuite dans HNO_3 2% (8 mL). Un standard interne de scandium concentré à 10 ppm est ajouté (1 mL) dans cette nouvelle solution qui est située désormais dans un tube de 10 mL. De façon à obtenir des concentrations absolues, nous avons élaboré une gamme étalon s'échelonnant entre 0 et 50 $mg.L^{-1}$, à partir de solutions standard Alfa Aesar et Plasma Cal.

Pour les mesures sur l'ICP-MS, nous avons prélevé ~ 1% de la masse initiale (0,5 mL prélevés dans les tubes de 50 mL) que nous avons dilué ensuite dans HNO_3 2% (9,5 mL), contenant un standard interne d'Indium concentré à 2 ppb. De la même manière que l'ICP-

AES, nous avons conçu une gamme étalon comprise entre 0 et 100 µg.L^{-1} sur la base de solutions standard.

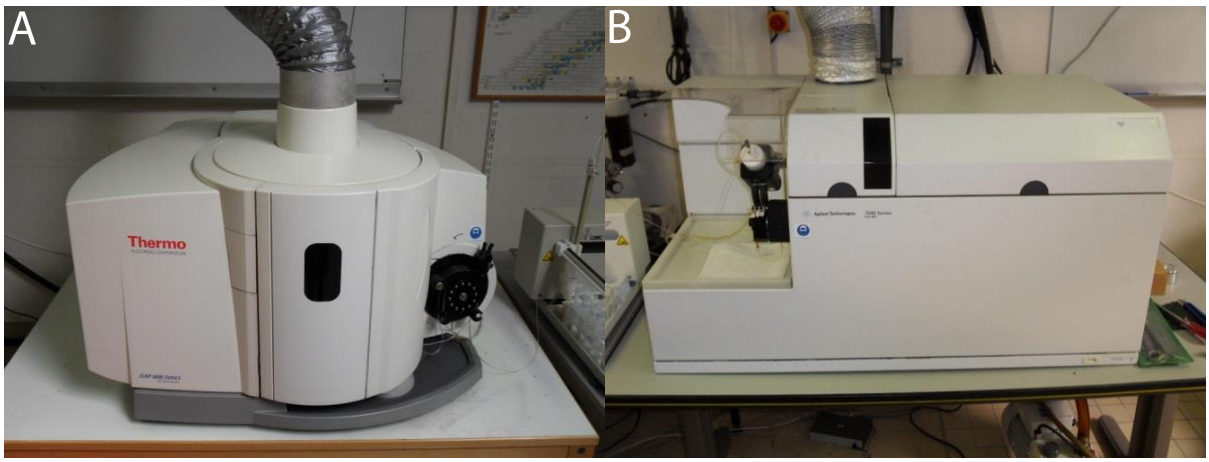


Figure 2.10 : Spectromètres (A) de masse à source plasma (ICP-MS), modèle Agilent 7500cx, et (B) d'émission optique (ICP-AES), modèle ICAP 6000, du parc analytique de l'ENS Lyon.

2.3.2.5. Les traitements statistiques utilisés pour l'interprétation des données

Afin de réduire la dimensionnalité (nombre de dimensions de l'espace) des éléments chimiques étudiés et identifier des groupes d'échantillons dotés de propriétés géochimiques similaires, tout en préservant la structure de covariance, nous avons traité les données par l'Analyse en Composante Principale (ACP), l'Analyse Factorielle (AF) et la Classification Ascendante Hiérarchique (CAH). Ces traitements statistiques multivariés des données géochimiques, couplés à ceux des ostracodes, sont un moyen efficace pour observer l'évolution des paléo-environnements au cours du temps. Ces techniques reposent sur le principe que les données examinées sont distribuées dans un espace comprenant autant de dimensions que d'éléments étudiés.

Dans le cas de **l'ACP**, les données sont dans un premier temps « réduites » en supprimant leur valeur moyenne et en les divisant par l'écart-type de chaque variable (élément chimique analysé). Les valeurs propres de la matrice de corrélations ainsi obtenue sont extraites et classées dans un ordre décroissant, de manière à définir la proportion de la variance totale attribuée à chacune de ces composantes (facteurs). Les données sont ensuite projetées dans un sous-espace formé par les vecteurs propres correspondants. Elles sont généralement présentées dans un graphique bi- ou tri-dimensionnel. Cette méthode permet donc de s'affranchir des corrélations entre les variables par leur transformation en de

nouvelles variables, moins nombreuses et moins redondantes, nommées « composantes principales ».

L'approche étroitement liée de **l'AF** suppose que la variance totale de l'échantillon peut être représentée par un petit nombre de composants (facteurs) qui fait pivoter les données « réduites » dans un espace à dimensions restreintes, afin d'optimiser la représentation. Dans ce traitement statistique, les « scores » sont les valeurs des variables transformées (facteurs) d'un échantillon particulier et les « loadings » sont les coordonnées factorielles, c'est à dire les coordonnées des variables (éléments chimiques analysés) dans l'espace des facteurs.

Enfin, la **CAH** contribue à constituer des groupes d'échantillons homogènes adoptant des comportements géochimiques similaires, sur la base des distances statistiques (mesure de la dissimilarité) entre les échantillons. Autrement dit, l'objectif de cette méthode est de regrouper les échantillons dans un nombre de classes plus ou moins grand selon l'ordre hiérarchique souhaité.

Le lecteur intéressé par ces traitements statistiques et leurs démonstrations mathématiques trouvera des informations détaillées dans l'ouvrage de R. A. Johnson et D. W. Wichern (2007).

Ces traitements statistiques ont été réalisés à partir du logiciel d'analyse de données et de statistiques Xlstat et le logiciel MatLab. Les codes de programmation utilisés dans MatLab (annexe 10) ont été écrits par Francis Albarède.

2.3.3. L'analyse des isotopes du plomb

2.3.3.1. Protocole d'analyse

- <u>Préparation et purification chimique des échantillons</u>

L'étape préparatoire à l'analyse de la composition isotopique du plomb contenu dans les sédiments est semblable à celle présentée au § 2.3.2.2. Une fois les échantillons réduits en poudre, les protocoles divergent puisqu'il s'agit ici d'une purification chimique consistant à isoler le plomb de la matrice dans laquelle il est contenu. Pour ce faire, une aliquote de 500 mg de sédiments est pesée pour chaque échantillon dans des béchers Savillex de 15 mL. Deux béchers par échantillon sont nécessaires car nous mesurons la composition isotopique du plomb dit « anthropogénique » (béchers L du tableau 2.1), issu d'une pollution et adsorbé sur les phases porteuses, et du plomb dit « naturel, crustal ou résiduel » (béchers R du tableau

2.1), mis en place lors de la formation des roches et contenu dans le réseau cristallin des minéraux.

Étape	Acide/solvant	Code bécher
1er lessivage	**Ajout 3 ml $CHCl_3$ conc.**	Bécher R
	Plaque chauffante 120-130°C pendant 30'	Bécher R
	Bain à ultrasons pendant 15'	Bécher R
	Plaque chauffante 120-130°C pendant 30'	Bécher R
Rinçage	Prélèvement surnageant	Bécher L
	1er rinçage à l'H_2O*	Bécher R
	Prélèvement surnageant	Bécher L
	2e rinçage à l'H_2O*	Bécher R
	Prélèvement surnageant	Bécher L
	3e rinçage à l'H_2O*	Bécher R
	Prélèvement surnageant	Bécher L
2e lessivage	**Ajout 3 ml HBr 1N**	Bécher R
	Plaque chauffante 120-130°C pendant 30'	Bécher R
	Bain à ultrasons pendant 15'	Bécher R
	Plaque chauffante 120-130°C pendant 30'	Bécher R
Rinçage	Prélèvement surnageant	Bécher L
	1er rinçage à l'H_2O*	Bécher R
	Prélèvement surnageant	Bécher L
	2e rinçage à l'H_2O*	Bécher R
	Prélèvement surnageant	Bécher L
	3e rinçage à l'H_2O*	Bécher R
	Prélèvement surnageant	Bécher L
3e lessivage	**Ajout 4 ml HCl* 6N**	Bécher R
	Plaque chauffante 120-130°C pendant 30'	Bécher R
	Bain à ultrasons pendant 15'	Bécher R
	Plaque chauffante 120-130°C pendant 30'	Bécher R
Rinçage	Prélèvement surnageant	Poubelle
	1er rinçage à l'H_2O*	Bécher R
	Prélèvement surnageant	Poubelle
	2e rinçage à l'H_2O*	Bécher R
	Prélèvement surnageant	Poubelle
	3e rinçage à l'H_2O*	Bécher R
	Prélèvement surnageant	Poubelle

Tableau 2.1 : Protocole de lessivage du plomb anthropogénique

Dans un premier temps, chaque échantillon fait l'objet d'un double lessivage (leaching) au chloroforme concentré ($CHCl_3$) et à l'acide bromhydrique (HBr 1N) afin d'isoler le plomb anthropogénique adsorbé sur les particules sédimentaires (tableau 2.2). Á chaque lessivage, les échantillons sont placés deux fois sur des plaques chauffantes à une température de 120-130°C pendant une durée de 30 minutes, à la suite de laquelle ils sont introduits dans un bain à ultrasons durant 15 minutes. Cette opération permet d'accroître l'efficacité de l'acide et du solvant utilisés lors du lessivage. Une fois le surnageant prélevé, il est conservé dans un second bécher Savillex de 15 mL qui est nommé L, à l'intérieur duquel se trouve donc le produit du lessivage.

Puis, à cette étape du lessivage succède celle du rinçage, qui consiste à s'assurer de la suppression totale du plomb anthropogénique adsorbé, par l'ajout à trois reprises d'un petit volume d'eau désionisé (tableau 2.1). Le produit des rinçages est également conservé dans les béchers L.

Une fois que les deux premières phases de lessivage sont achevées, les deux catégories de béchers font l'objet d'un traitement spécifique avant la purification du plomb. Le contenu liquide des béchers L est évaporé, puis il est repris dans un volume d'environ 7 mL d'HCl* 6N pendant une durée d'environ ½ journée sur des plaques chauffantes à 120-130°C. Cette étape facilite la reprise de la solution à l'HBr 1N lors de la purification du plomb.

Les échantillons situés dans les béchers R sont lessivés une troisième fois à l'acide chlorhydrique (HCl* 6N) (tableau 2.1) afin qu'ils soient totalement dépourvus de plomb exogène. Puis, ils sont placés deux fois sur des plaques chauffantes à une température de 120-130°C pendant une durée de 30 minutes, à la suite de laquelle ils sont introduits dans un bain à ultrasons durant 15 minutes. Le produit des trois rinçages, qui succèdent à ce dernier lessivage, est placé dans un bécher « poubelle ». Une fois les béchers R évaporés, ils sont dissous par l'attaque chimique décrite au § 2.3.2.3., afin de mettre en solution le plomb crustal. Ce traitement permet donc de mesurer, après purification, la composition isotopique du plomb naturellement présent dans les sédiments.

Dans un second temps, nous procédons à la purification du plomb, c'est-à-dire à son isolement des autres ions, par chromatographie ionique en phase liquide (CPL). Cette technique issue de la chimie analytique se pratique sur de petites colonnes conçues à partir de pipettes Pasteur en polypropylène (figure 2.11). Ces colonnes ont été fabriquées

manuellement au sein du laboratoire de Géologie de Lyon. Á l'intérieur de ces colonnes, nous avons introduit environ 0,5 mL (environ 25 gouttes) de résine anionique (chargée négativement) AG1-X8 100-200 mesh d'une capacité de 1,2 meq/mL (figure 2.11). Cette résine est donc destinée à capter le cation Pb^{2+}.

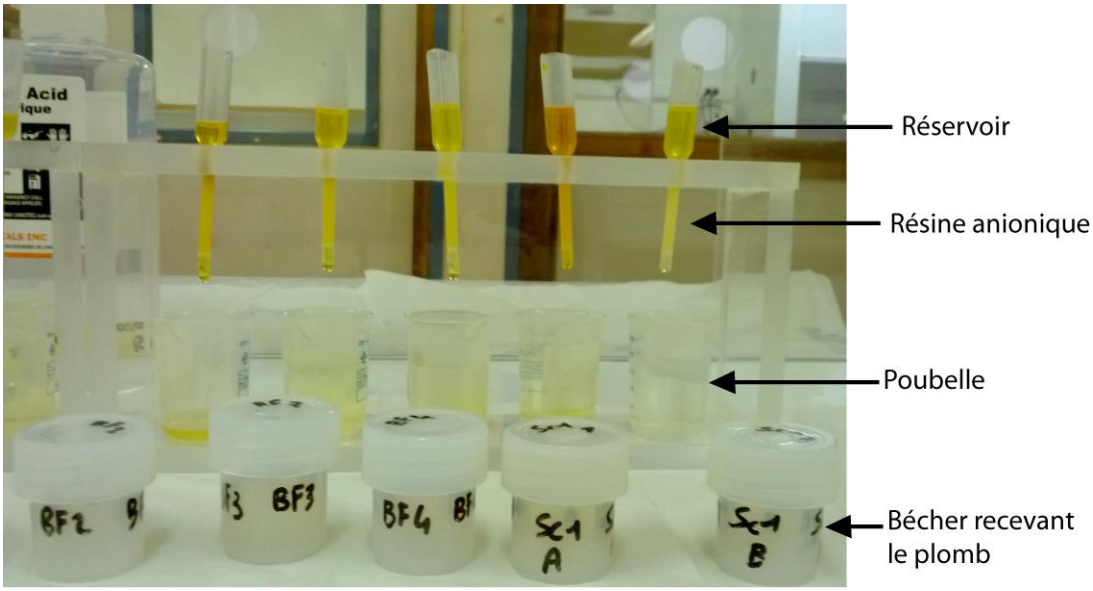


Figure 2.11 : Élution du plomb sur une résine anionique AG1-X8 100-200 mesh.

Une fois les colonnes de Pb montées sur leur socle, nous procédons dans un premier temps à leur nettoyage par l'ajout à trois reprises de 3 mL d'HCl 6N (tableau 2.2). Avant de charger les échantillons dans le réservoir des colonnes, ils sont repris dans 3 mL d'HBr 1N. Afin de ne pas obstruer les pores de la résine, les échantillons en solution sont centrifugés (mini-centrifugeuse Sigma) à ~ 5600 tours/minute pendant environ 10 minutes avant d'être introduits dans les colonnes. Á ce moment, le Pb est fixé sur la phase stationnaire et la matrice est éluée. Le rinçage à l'HBr permet à la fois de récolter les dernières gouttelettes d'échantillon retenues sur les parois du réservoir et d'éluer efficacement la matrice. Enfin, le Pb est élué avec HCl* 6N (tableau 2.2).

Étape	Éluant	Volume (mL)
Nettoyage colonne	HCl 6N	3
Nettoyage colonne	HCl 6N	3
Nettoyage colonne	HCl 6N	3
Conditionnement colonne	HBr 1N	3
Chargement échantillon	HBr 1N	3
Rinçage	HBr 1N	1
Suppression matrice	HBr 1N	3
Collecte Pb	HCl* 6N	1
Collecte Pb	HCl* 6N	3

Tableau 2.2 : Protocole de purification chimique du plomb.

Les 4 mL d'HCl contenant le plomb sont ensuite évaporés sur les plaques chauffantes.

- Mesure des isotopes du plomb par MC-ICP-MS

La composition isotopique du plomb des échantillons a été mesurée dans le parc analytique de l'ENS Lyon à l'aide d'un spectromètre de masse multi-collecteur à plasma inductif couplé (MC-ICP-MS) (modèle Nu Plasma 500HR). Le principe de cet instrument est d'évaluer l'abondance d'ions en mesurant simultanément plusieurs masses en fonction de leur rapport masse/charge. Cette technique fait donc appel à un système de séparation et de détection des ions.

Dans un premier temps, l'échantillon mis en solution (HNO_3 0,05N + Tl 5 ppb) est introduit dans la machine par un gaz d'argon (Ar) porteur vers un nébuliseur (figure 2.12). Celui-ci va transformer la solution liquide en aérosol prenant la forme de fines gouttelettes au niveau de la chambre de nébulisation. Afin de limiter la proportion de solvant (acide dilué) transmise au plasma et donc d'accroître l'ionisation du plomb, le nébuliseur et la chambre de nébulisation sont couplés à un système de désolvatation (DSN-100, Nu Instruments).

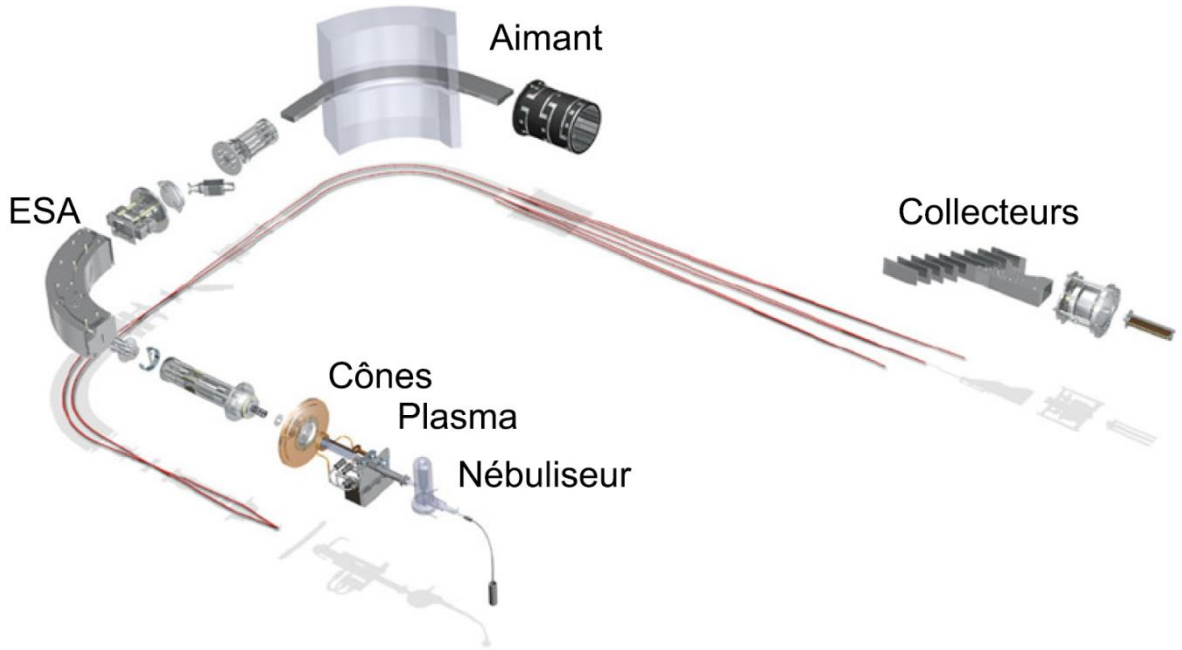


Figure 2.12 : Schéma des différents éléments composant un MC-ICP-MS. Le faisceau d'ions est représenté en rouge (d'après Thermo, modifié par Bouchet, 2014).

L'aérosol ainsi formé traverse ensuite un plasma d'argon chauffé à très hautes températures (entre 8000-10000°C) afin d'ioniser les éléments contenus dans la solution initiale (figure 2.12). Les ions sont ensuite introduits dans l'appareil à travers deux cônes de nickel (le « sampler cone » et le « skimmer cone ») servant d'interface entre le plasma et

l'analyseur. Par ailleurs, ces cônes servent également à concentrer et accélérer le faisceau d'ions en raison de la tension élevée (~ - 4000V) qui s'exerce sur eux (figure 2.12). Cette action est amplifiée par un jeu de lentilles acheminant le faisceau vers le secteur électrostatique (ESA) qui effectue un classement des ions en fonction de leur énergie cinétique. Le faisceau d'ions triés traverse ensuite un aimant générant un champ magnétique dispersant le faisceau en fonction du rapport masse/charge des particules (figure 2.12). Á sa sortie, le faisceau est à nouveau concentré par un second jeu de lentilles l'orientant vers les collecteurs, où règnent un vide poussé jusqu'à 10^{-8} mbars. Ces derniers sont constitués de cages de Faraday qui mesurent un courant électrique généré par le bombardement des isotopes de l'élément étudié et de ceux utilisés pour les corrections. Chacune des quatre masses du Pb, 204-206-207-208, est donc mesurée dans un collecteur spécifique (figure 2.12).

Cet instrument mesure donc des isobares, c'est-à-dire des nucléides (catégorie d'atomes possédant un certain nombre de protons et de neutrons) affichant une masse identique (somme du nombre de protons et de neutrons), mais un numéro atomique (nombre de protons) différent. Autrement dit, au sein d'un même collecteur se mesure la somme de plusieurs isotopes (atomes ayant le même nombre de protons mais un nombre de masse différent) distincts possédant une masse égale. Ce phénomène d'interférence isobarique constitue clairement un frein à l'analyse puisqu'en géochimie isotopique, seuls les isotopes d'un même élément sont étudiés. Des corrections doivent donc être apportées sur les mesures brutes des compositions isotopiques du plomb. Les interférences isobariques sont corrigées en supprimant la contribution des isotopes des éléments susceptibles de nuire au signal isotopique du plomb recherché.

- <u>Correction des interférences</u>

Dans le cas du Pb, nous mesurons également la masse 202 afin de corriger l'interférence du mercure (Hg) sur la masse 204. De la même manière, l'analyse des masses 203 et 205 du thallium (Tl) permet de s'affranchir du fractionnement induit par la machine (White *et al.*, 2000).

Ce fractionnement de masse instrumental provoqué par le spectromètre s'opère lors du passage de l'échantillon dans le plasma en brisant les liaisons chimiques. La correction du fractionnement se réalise grâce à l'ajout d'un étalon dans l'échantillon en solution. Nous utilisons le Tl car il présente deux conditions indispensables à la correction : une composition isotopique connue et des masses (203 et 205) proches de celles du Pb.

Avant chaque session analytique, les échantillons sont repris dans une solution de Tl JMC concentrée à 5 ppb, dont nous connaissons précisément la composition isotopique. Le principe est de comparer la valeur mesurée du rapport ^{205}Tl/^{203}Tl avec sa valeur théorique connue de 2,388 (Eq. 2.1.) :

$$F = \frac{ln\left(\frac{\left(\frac{^{205}\mathrm{Tl}}{^{203}\mathrm{Tl}}\right)_{vrai}}{\left(\frac{^{205}\mathrm{Tl}}{^{203}\mathrm{Tl}}\right)_{mesuré}}\right)}{ln\left(\frac{M^{205}\mathrm{Tl}}{M^{203}\mathrm{Tl}}\right)} \qquad (2.1.)$$

Á partir de l'équation 2.1., nous connaissons désormais le coefficient de fractionnement de masse *F* du spectromètre. Pour chaque échantillon, un coefficient *F* est donc calculé. Afin de corriger les compositions isotopiques du Pb, nous appliquons ce coefficient de fractionnement aux rapports isotopiques du Pb mesurés selon l'équation 2.2. :

$$\left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_{corrigé\ de\ F} = \left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_{mesuré} \times \left(\frac{M^{206}\mathrm{Pb}}{M^{204}\mathrm{Pb}}\right)^{F} \qquad (2.2.)$$

Dans un second temps, nous devons également corriger la dérive de la machine au cours du temps. En effet, la sensibilité de la machine aux variations des conditions ambiantes au cours de la journée (principalement la température) suffit à provoquer un nouveau biais sur les rapports isotopiques mesurés. Pour remédier à cette contrainte, nous mesurons tous les deux échantillons un standard NIST981 dont on connait la composition isotopique (NIST981 « vrai ») (Eisele *et al.*, 2003). Les rapports isotopiques du Pb de chaque échantillon sont ainsi corrigés en prenant en compte les poids statistiques des deux standards (Eq. 2.3.) :

$$\left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_{corrigé} = \left(\frac{\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_{NIST981\ vrai}}{\frac{1}{2}\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_{Standard\ 1} + \frac{1}{2}\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_{Standard\ 2}}\right) \times \left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_{corrigé\ de\ F}$$

(2.3.)

Dans l'exemple présenté à l'équation 2.3., le poids statistique des deux standards est identique ($^1/_2$). Autrement dit, selon la position de l'échantillon par rapport à celles des deux standards, le poids de ces derniers sera de 1 ou de $^1/_2$.

Une fois que nous avons réalisé ces corrections relatives au fractionnement de masse et aux interférences isobariques, nous obtenons les rapports isotopiques du Pb suivants : $^{208}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{206}Pb$ et $^{208}/Pb^{206}Pb$.

2.3.3.2. Développement de nouveaux outils d'analyse des données isotopiques du plomb

2.3.3.2.1. *Élaboration d'une base de données des isotopes du plomb du bassin méditerranéen*

Outre la géologie (cf. § 1.3.1.), les propriétés isotopiques du plomb furent très tôt mises à contribution dans le domaine de l'archéologie pour tracer les sources géologiques des métaux utilisés dans la fabrication des objets (cf. § 1.1.1.3). Les principales problématiques soulevées par la méthode relèvent du commerce des métaux, des relations commerciales et de la mobilité des objets (Stos-gale et Gale, 2009). De nombreux travaux portant sur la provenance d'objets archéologiques émergèrent à partir des années 1970 à la suite d'une collaboration entre W. Gentner, G. A. Wagner et O. Müller de l'Institut Max-Planck à Heidelberg et N. Gale de l'Université d'Oxford (Stos-gale et Gale, 2009). Dès lors, les premiers référentiels furent alimentés pour identifier la provenance du métal en effectuant une comparaison de la signature isotopique du plomb de l'objet étudié avec celle des districts miniers suspectés. Progressivement, au fil des décennies, des bases de données de plus en plus fournies se constituèrent, notamment par les travaux de l'équipe du laboratoire Isotrace d'Oxford (base de données OXALID).

J'ai donc entrepris de construire une base de données des isotopes du Pb des principaux gisements miniers exploités durant l'Antiquité en Méditerranée. Pour ce faire, j'ai exploité de nombreuses sources d'informations compilant généralement des données acquises dans le cadre de travaux de géologie ou d'archéométrie :

- la base de données OXALID (Oxford Archaeological Lead Isotope Database) disponible à l'adresse suivante : http://oxalid.arch.ox.ac.uk/default.html. Elle met à

disposition des données isotopiques du Pb obtenues sur des minerais de cuivre et de plomb, et des scories (Stos-gale et Gale, 2009). Les données sont issues des analyses réalisées dans le laboratoire Isotrace de l'Université d'Oxford entre 1978 et 2001 ;

- la base de données LIA disponible à l'adresse suivante : http://brettscaife.net/lead/. Elle met à disposition des données isotopiques du Pb de minerais méditerranéens issues d'articles publiés entre 1967 et 1997 ;

- la base de données géochimiques GEOROC (Geochemistry of Rocks of the Oceans and Continents) disponible à l'adresse suivante : http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/Entry.html. Elle met à disposition entre autres des données isotopiques du Pb de minerais méditerranéens issues de la littérature. Cette base de données est maintenue par l'Institut Max Planck de chimie à Mayence en Allemagne ;

- les données issues de la littérature scientifique qui ne sont pas référencées dans les bases de données mentionnées ci-dessus.

Au total, la base de données construite regroupe un peu plus de 6000 échantillons, issus de 148 références bibliographiques, couvrant l'Europe et les régions avoisinantes de Méditerranée.

Comme pour toute autre méthode, l'analyse des isotopes du Pb dans les études de provenance se heurte à quelques limites :

- **l'absence de référentiels pour certaines régions de Méditerranée**. Les bases de données couvrirent en premier lieu les gisements inventoriés, c'est-à-dire ceux qui ont été fouillés ou mentionnés dans les textes. Autrement dit, certaines zones de Méditerranée ou d'Europe continentale demeurent encore mal renseignées par les isotopes du Pb. On peut citer par exemple le nord-ouest de la péninsule ibérique. En général, ces zones dépourvues de données ne sont pas celles qui ont connu une exploitation majeure durant l'Antiquité. D'après C. Domergue (communication personnelle), seules les provinces dont les réserves étaient suffisantes pour justifier une production et une diffusion doivent être prises en considération.

Si nous considérons ce principe, il n'est pas nécessaire de tenir compte des districts miniers secondaires, dont le rayonnement n'excéda probablement pas l'échelle locale ou régionale ;

- **la réutilisation du plomb par la refonte régulière d'objets et la question des mélanges**. Ce biais pose le problème des sources d'approvisionnement multiples en minerai de plomb, notamment pour les objets/matériaux de faible valeur, tels que les canalisations par exemple. Il est clair que l'origine géologique des excès de Pb détectés dans les dépôts portuaires reflètera un mélange de plusieurs sources. Si le plomb n'est pas issu d'une refonte de matériaux, il peut être lié à la mise en jeu de plusieurs sources simultanément. Graphiquement, l'association de minerais de plomb d'origines diverses se traduit par des droites de mélange où le poids relatif de chacune des sources peut être discuté. Nous partons du postulat que les séquences sédimentaires analysées ont probablement dû enregistrer le signal isotopique du plomb des principaux gisements exploités, c'est-à-dire ceux dont les disponibilités furent suffisantes pour autoriser une exploitation et une distribution de grande ampleur. Ainsi nous pouvons supposer que le niveau de mélange entre différentes sources de plomb est proportionnel à la contribution de chacune de ces provinces selon la période considérée. Par ailleurs, dans la mesure où nous souhaitons identifier de grands ensembles géographiques, à l'échelle macro-régionale, plutôt que des sources ponctuelles telles que des districts miniers, cette limite ne semble pas exclure définitivement l'usage de cette méthode dans notre étude ;

- **les recoupements de certaines signatures isotopiques du plomb**. Comme nous l'avons évoqué plus haut, les isotopes du Pb fournissent théoriquement une empreinte géochimique spécifique à chacune des minéralisations étudiées. Cependant, dans de nombreux cas il existe des minéralisations possédant des signatures isotopiques du Pb similaires, induites par une même histoire géologique, qui provoquent graphiquement des chevauchements entre certaines régions et rendent donc difficile l'attribution à une source précise (figure 1.18). Cette limite fait aussi appel au problème de l'exhaustivité des bases de données des isotopes du Pb, car plus ces dernières sont complètes, plus les chevauchements sont importants et inversement. La suppression volontaire de certaines sources de la base de données à partir de critères prédéfinis, tels que les périodes d'activité des gisements miniers par exemple, peut être une solution discutable pour limiter ces recoupements. Á ce sujet, un second point peut être discuté : la forme elliptique quasi systématique que prennent ces

signatures dans les graphiques. Aucune norme n'est établie dans la construction graphique des empreintes isotopiques du Pb des minéralisations. Des constrictions importantes des champs isotopiques peuvent être opérées (et souvent observées). Elles sont généralement fondées sur la densité d'échantillons d'une unité géologique (Stos-gale et Gale, 2009). Autrement dit, une enveloppe fortement contrainte, limitant donc les recoupements, implique une densité de points plus importante, mais l'exclusion d'un plus grand nombre d'échantillons de la base de données. Á l'inverse, pour une même signature isotopique, une densité de points plus faible implique l'intégration d'un nombre plus important d'échantillons et provoque donc des chevauchements plus fréquents et plus prononcés. Le degré de conscription est rarement indiqué, ni même justifié. L'origine de la forme des signatures isotopiques du Pb reste donc obscure dans la majorité des travaux actuels portant sur le traçage des sources d'approvisionnement en métaux à partir de l'analyse des isotopes du Pb.

2.3.3.2.2. *Spatialisation des paramètres géologiques indépendants T_m-μ-κ*

De manière à se rapprocher le plus fidèlement possible des caractéristiques géochimiques et géologiques des minéralisations exploitées durant l'Antiquité, nous avons calculé les paramètres géologiques indépendants T_m (âge modèle), μ ($^{238}U/^{204}Pb$) et κ ($^{232}Th/^{238}U$) à partir des rapports bruts $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, et $^{208}Pb/^{204}Pb$ de la base de données. Les algorithmes utilisés pour effectuer cette conversion sont décrits par F. Albarède *et al.* (2012). Dans le cadre de cette thèse, ils ont été implémentés dans un programme de calcul Mathlab (annexe 11) du fait de l'importance des données à traiter.

Puis, en raison des limites d'interprétation des rapports isotopiques du Pb, qui sont inhérentes à leur représentation binaire dans un graphique, nous avons développé une nouvelle méthode d'interprétation des données. Celle-ci repose en premier lieu sur une cartographie des trois paramètres T_m, μ et κ. La conception de ces cartes a nécessité d'attribuer des coordonnées géographiques (en degrés décimaux) à l'ensemble des échantillons de la base de données. Un travail long et fastidieux a donc été mené sur Google Earth pour rechercher les coordonnées géographiques de chaque échantillon. Une fois les données géographiques acquises, nous avons cartographié la base de données à partir d'un nouveau code Mathlab (annexe 12) qui consiste à interpoler les données dans une grille de 0,5° par 0,5° (soit 55,66 km²). Au final, sept cartes ont été générées simultanément : une carte

pour chaque paramètre géologique (x3), qui est complété par une carte des valeurs de son écart-type à 1 σ (x3), et une carte de densité des échantillons.

Contrairement à l'approche classique, où les données sont représentées dans des graphiques binaires opposant des rapports isotopiques du Pb, cette méthode prend en compte la totalité de la base de données, sans conscriptions possibles des unités géologiques. Une plus grande transparence est ainsi obtenue dans la manipulation des données.

2.3.3.2.3. *Cartographie des paramètres géologiques indépendants T_m-μ-κ*

- La carte de densité des échantillons composant la base de données

Avant de présenter les trois cartes relatives aux paramètres géologiques indépendants, je commenterai rapidement la carte de densité des échantillons composant la base de données (figure 2.13). Sur cette carte, chaque pixel (0,5° de côté) est coloré en fonction du nombre d'échantillons qu'il contient. Certaines régions sont davantage étudiées que d'autres car ce nombre varie de 1 à plus de 20. Globalement, nous observons une bonne adéquation entre les régions de densité élevée (> à 15 échantillons) et les principaux districts miniers plombo-argentifères du bassin méditerranéen (figure 1.6). Cette relation s'explique par le fait que les premières recherches archéométriques se sont orientées vers les plus grands gisements métallifères exploités durant l'Antiquité. Autrement dit, les couleurs les plus chaudes de la carte ci-dessous renvoient au sud de la Péninsule ibérique et de la Sardaigne, à la région Rhin-Germanie, au Massif Central, à la Grande-Bretagne, à la mer Égée, au Laurion et aux Balkans. Une seule province minière d'envergure fait défaut dans notre banque de données : l'Illyrie. Cette région bordant la mer adriatique est géochimiquement mal renseignée par les isotopes du plomb en raison notamment de l'insuffisance des travaux d'archéométrie, mais aussi d'archéologie minière et d'archéo-métallurgie (C. Domergue, communication personnelle).

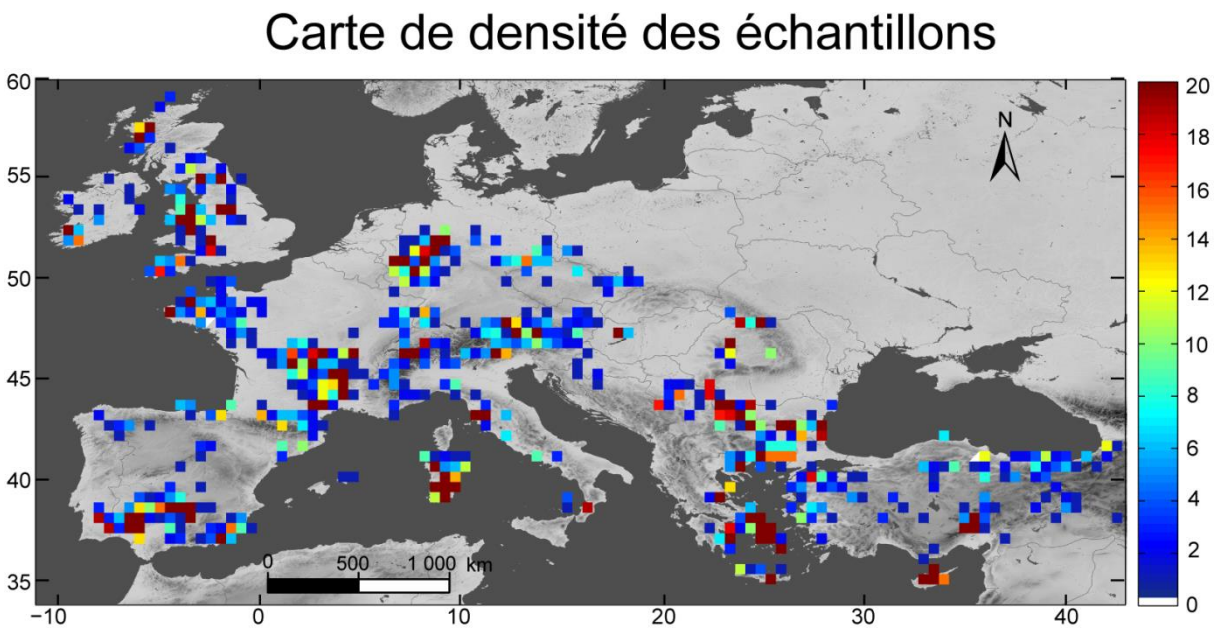


Figure 2.13 : Carte de densité des échantillons composant la base de données des isotopes du plomb. Chaque pixel mesure une superficie de 0.5°*0.5°. L'échelle sur la carte correspond au nombre d'échantillons. La répartition des échantillons n'est pas homogène puisque certaines régions concentrent la majorité de la base de données (voir texte).

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le manque de données pour les districts miniers secondaires ne constitue pas en soi une limite trop contraignante, car seules les régions dont les réserves étaient suffisantes pour justifier une production et une diffusion peuvent être privilégiées.

- La carte des âges modèles du plomb (T_{mod})

La carte des âges modèles du plomb (figure 2.14A) est complétée par celle de ses écarts-types à 1 sigma (figure 2.14B) et un histogramme de fréquences des âges (figure 2.14C). Une rapide comparaison entre les cartes des âges modèles du plomb et de la géologie du bassin méditerranéen (annexe 13) montre une concordance spectaculaire.

La géologie du bassin méditerranéen (annexe 13) est résumée brièvement dans le triple système montagneux défini par A. Holmes (1931) dans son examen de la géologie tectonique de la Méditerranée. Une première zone centrale s'étend de la Sierra Nevada aux Alpes et au-delà jusqu'aux Dinarides et au Taurus. Celle-ci laisse progressivement la place à une ligne septentrionale formée par les Carpates et les Balkans à partir d'une zone intermédiaire comprenant la Pannonie et la Thrace. Enfin, une bande méridionale s'allonge de l'Atlas tellien jusqu'à la Dalmatie et l'arc hellénique en passant par Alpes du Sud.

Les marges septentrionales de ce système montagneux méditerranéen se composent du vieux socle hercynien (> 250 Ma) (annexe 13) couvrant en partie l'Europe occidentale (Desaulty *et al.*, 2011) depuis la Meseta ibérique jusqu'au massif de la Bohême en passant par le Massif Central, les Vosges, la Forêt Noire ou encore le Pays de Galles, l'Irlande et la région centrale de l'Angleterre. La Méditerranée occidentale est également marquée par les terrains de l'orogenèse alpine (< 90 Ma) (annexe 13), particulièrement bien développés au niveau des cordillères bétiques, de la chaîne basco-cantabrique et des Alpes. Toutefois, les chaînes alpines caractérisent essentiellement la Méditerranée orientale (Desaulty *et al.*, 2011), notamment avec le domaine égéen (annexe 13). Celles-ci résultent de la convergence toujours active des plaques eurasienne et africaine à l'origine de nombreux séismes et tremblements de terre dans cette région (Robertson et Mountrakis, 2006). Par conséquent, la Méditerranée orientale est considérée comme un terrain d'étude privilégié des processus tectoniques (Robertson et Mountrakis, 2006).

Les âges modèles du plomb calculés à partir de la base de données reflètent distinctement cette opposition entre la Méditerranée occidentale et orientale (figure 2.14A, C). Á l'Ouest, les âges modèles du plomb majoritairement exposés à une signature hercynienne (250-400 Ma) expriment les stratigraphies du Paléozoïque tardif et du Trias inférieur de cette région (figure 2.14A et annexe 13). Á l'opposé, la Méditerranée orientale dominée par des stratigraphies postérieures au Trias moyen s'inscrit dans l'orogenèse alpine avec des âges modèles globalement < 150 Ma (figure 2.14A, C et annexe 13). Toutefois, les rares intrusions hercyniennes signalées par A. H. Robertson et D. Mountrakis (2006) en Bulgarie, en Turquie et au Sud de l'Egée se distinguent clairement par le modèle d'âge T_m compris entre 300-350 Ma à la frontière serbo-bulgare, au Péloponnèse et dans la région égéenne de la Turquie (figure 2.14A). De la même manière, les quelques chaînes alpines signalées précédemment en Méditerranée occidentale s'individualisent par leurs âges modèles récents. C'est par exemple le cas de la ceinture bétique et de la Toscane, où les terrains postérieurs au Miocène manifestent des âges modèles < 70 Ma (figure 2.14A).

D'après la base de données, l'âge modèle moyen du socle géologique méditerranéen est de 243 Ma. Autrement dit, cette période correspond globalement à la transition entre les cycles tectoniques alpin et hercynien (~ 220 Ma, figure 2.14C).

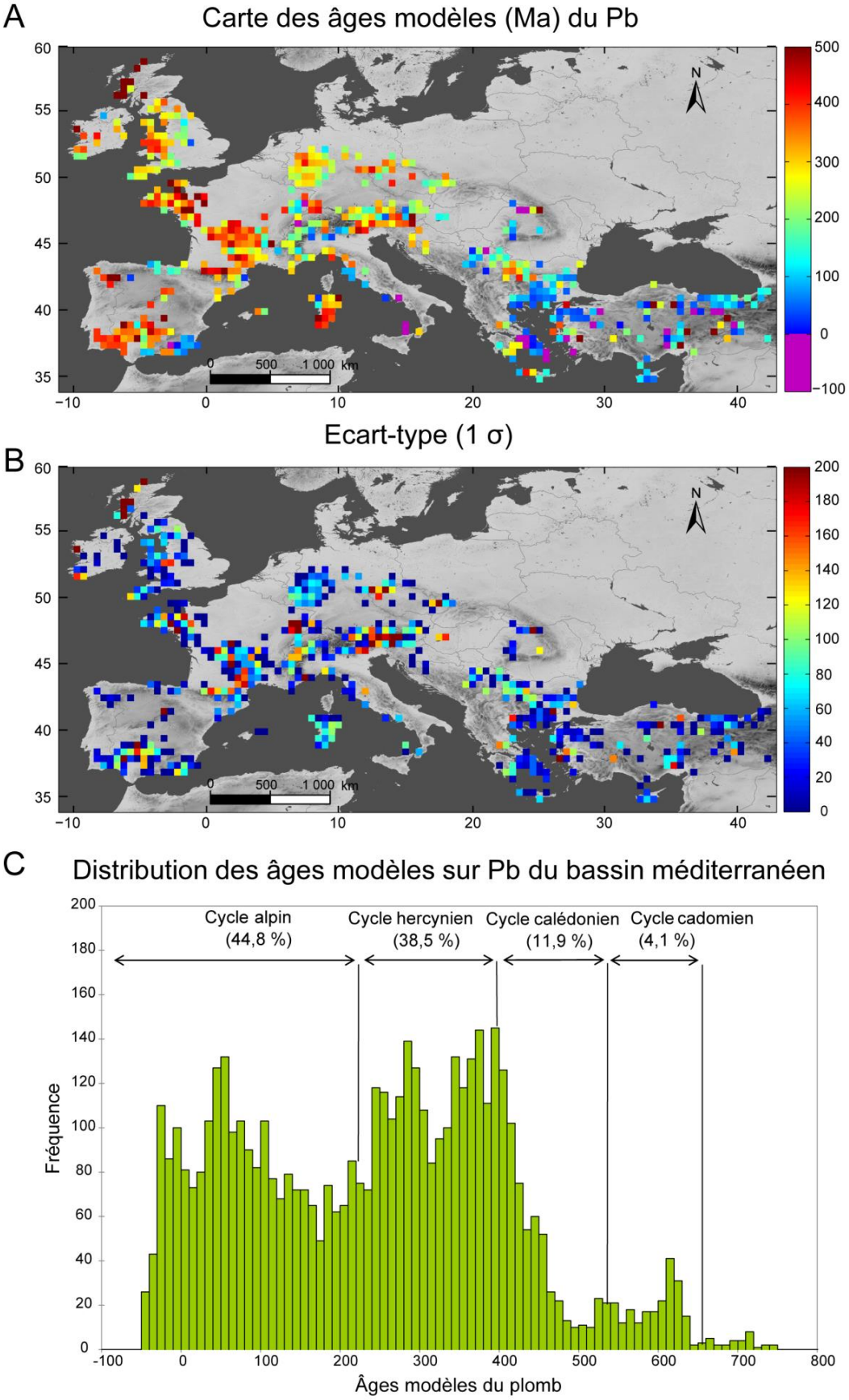


Figure 2.14 : (A) Carte des âges modèles du Pb (Ma), complétée par (B) celle de ses écarts-types en Ma (1σ) et (C) l'histogramme de fréquences de ces âges modèles.

Ces deux périodes géologiques ont affecté de manière relativement homogène la croûte continentale méditerranéenne, car la proportion d'âges modèles du Pb > 240 Ma dans la base de données est de 54 %, alors que le poids des âges modèles < 240 Ma est de 46 %. Cette tendance se traduit graphiquement par l'occurrence de deux modes principaux au niveau des périodes alpine (44,8 %) et hercynienne (38,5 %) dans l'histogramme de fréquence des âges modèles du Pb (figure 2.14C). Les cycles calédonien (11,9 %) et cadomien (4,1 %) ont affecté à la fois le Massif armoricain, l'Écosse et l'Irlande par des segments tectoniques compris entre le Pré-cambrien supérieur (~ 800 Ma) et le Dévonien inférieur (~ 360 Ma) (annexe 13 et figure 2.14A).

Une rapide inspection des valeurs des écarts-types (figure 2.14B) indique que les âges modèles sont cohérents puisqu'ils varient globalement entre 0 à 40 Ma (bleu foncé). F. Albarède *et al.* (2012) rappellent qu'une telle précision (de quelques dizaines de Ma pour les échantillons de moins de 1 Ga) est amplement suffisante à des fins archéométriques. La robustesse du modèle d'évolution du Pb employé (Albarède *et al.*, 2012), et par conséquent des âges modèles calculés, peut également être évaluée par la différence entre les âges géologiques et les âges modèles à partir des modèles de J.S. Stacey et J.D. Kramers (1984) et de F. Albarède *et al.* (2012). Cette comparaison a été réalisée récemment par R.A. Bouchet *et al.* (2014) (annexe 14) qui montrent un écart-type du modèle d'âge utilisé de 100 Ma (ΔT) pour les échantillons inférieurs à 3 Ga. Si nous considérons uniquement l'écart-type calculé par R.A. Bouchet *et al.* (2014) pour la période comprise entre 0 et 0,5 Ga (relatifs à notre base de données), les marges d'erreur chutent à ~ 60 Ma (ΔT, annexe 14). Celles-ci apparaissent donc négligeables pour notre étude, dans la mesure où le bassin méditerranéen est marqué par des segments tectoniques d'âges géologiques relativement contrastés. Par ailleurs, cette incertitude est propre à la calibration de quelques échantillons analysés il y a plusieurs décennies (sans ICP-MS), dont les âges géologiques sont par conséquent contraints à une marge d'erreur élevée. Autrement dit, même si l'erreur sur la calibration peut être élevée, l'erreur sur l'estimation des âges à partir du modèle est beaucoup plus faible.

- <u>Les cartes des paramètres des sources géologiques (U/Pb et Th/U)</u>

Traditionnellement, les indices μ (U/Pb, figure 2.15) et κ (Th/U, figure 2.16) sont considérés comme les paramètres des sources géologiques des minerais en raison du comportement physico-chimique différent des isotopes radioactifs ^{238}U et ^{232}Th selon les réservoirs considérés (la croûte continentale supérieure, la croûte continentale inférieure, le

manteau supérieur et le manteau inférieur). En effet, la distribution verticale des éléments du système U-Th-Pb est distincte en fonction de son appartenance à la croûte supérieure ou inférieure. Comme nous l'avons évoqué au § 1.3.1., le fluide minéralisateur traverse la croûte supérieure avec comme principale conséquence d'y élever les valeurs de μ, contrairement à la croûte inférieure. Cette dernière se retrouve fortement appauvrie en U et Th (Heier, 1979 ; Lambert et Heier, 1967). Alors que l'on pourrait s'attendre à une évolution similaire de κ, celui-ci affiche des valeurs à la fois moins élevées dans la croûte supérieure (~ 3,8) et plus élevées dans la croûte inférieure (~ 6) (Rudnick, 1995; Rudnick et Gao, 2003). Autrement dit, le comportement de U par rapport au Th est également différent dans les deux compartiments de la croûte terrestre.

Concrètement, le comportement de ces deux paramètres géologiques au sein de la croûte peut être illustré à travers les valeurs à la fois élevées de κ et faibles de μ au nord-ouest de l'Écosse (figures 2.15 et 2.16). Ce contraste entre les rapports U/Pb et Th/U a été documenté sur des granulites du nord-ouest de l'Écosse par les travaux de S. Moorbath *et al.* (1969) et M.J. Whitehouse (1989). Cette catégorie de roche est particulièrement intéressante dans la mesure où ses échantillons caractérisent la croûte continentale profonde, caractéristique de la croûte inférieure. Nous pouvons donc suspecter une influence relativement importante de la croûte inférieure dans cette région pour expliquer à la fois les rapports U/Pb très faibles et Th/U très élevés. Cette interprétation est d'autant plus valable que l'Écosse est particulièrement réputée chez les géologues pour l'importance de ses affleurements de croute inférieure (Hervé Bertrand, communication personnelle).

Les figures 2.15C et 2.16C, nous renseignent aussi sur la situation du bassin méditerranéen vis-à-vis des valeurs moyennes de μ et κ de la croûte à l'échelle du globe. Dans le cas du rapport U/Pb, la très grande majorité des données (83 %) sont supérieures au μ constant de 9,66 (Albarède et Juteau, 1984). Si l'on suit l'interprétation de ce paramètre proposée au paragraphe précédent, cette observation pourrait s'expliquer par l'occurrence d'une croûte supérieure relativement bien développée dans le bassin méditerranéen. Cette explication peut être confrontée au comportement du paramètre kappa qui, selon toute vraisemblance, devrait manifester une proportion importante de données proches de la valeur repère de la croûte supérieure à ~ 3,8 (Rudnick, 1995; Rudnick et Gao, 2003). La distribution des valeurs de kappa est à ~ 97 % comprise entre 3,8 et 4,1. Une telle proportion de données proches de la valeur repère de la croûte supérieure soutient l'idée qu'elle est relativement bien développée en Méditerranée.

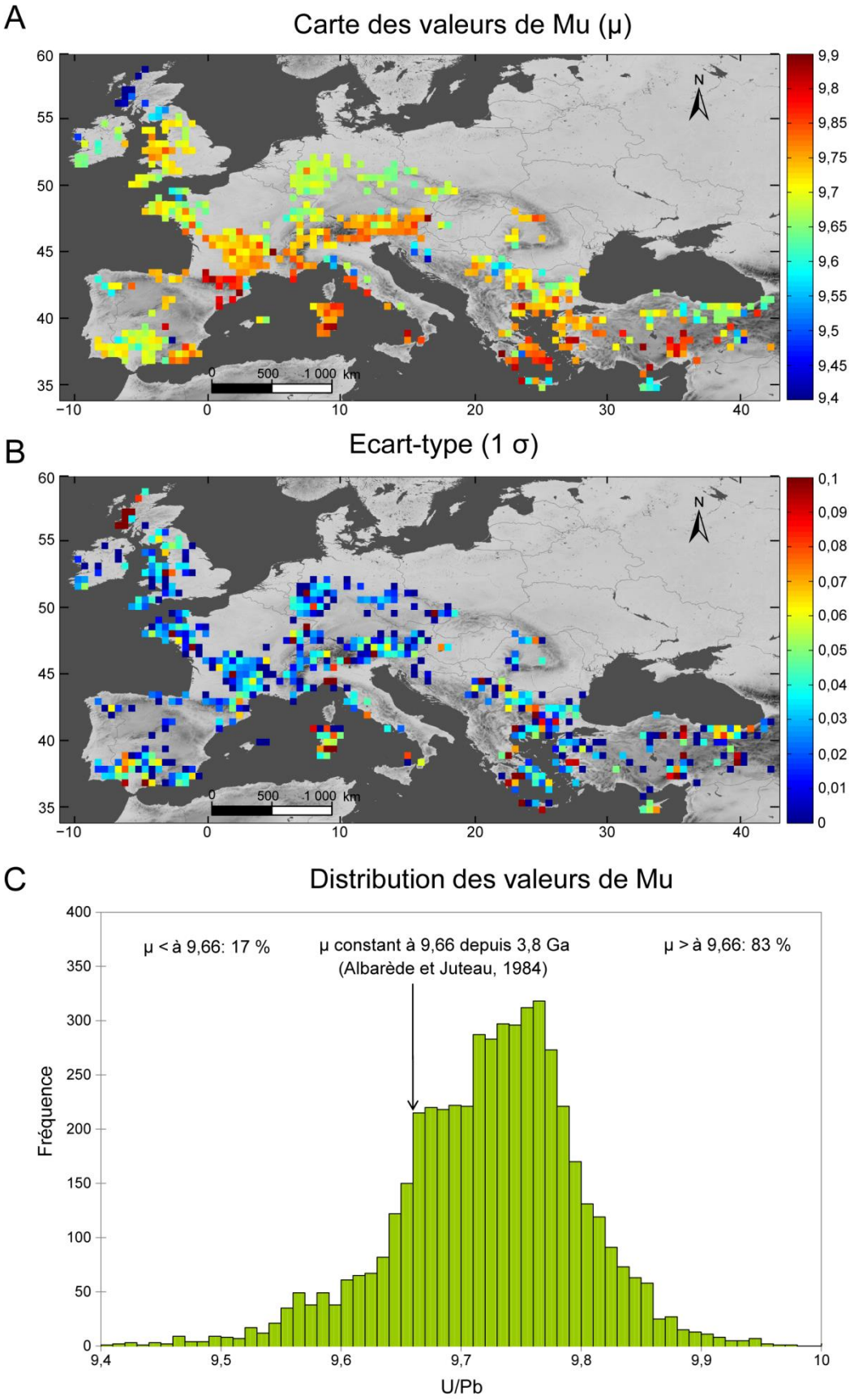


Figure 2.15 : (A) Carte des valeurs du paramètre μ (U/Pb), complétée par (B) celle de ses écarts-types (1σ) et (C) l'histogramme de fréquence de ces valeurs.

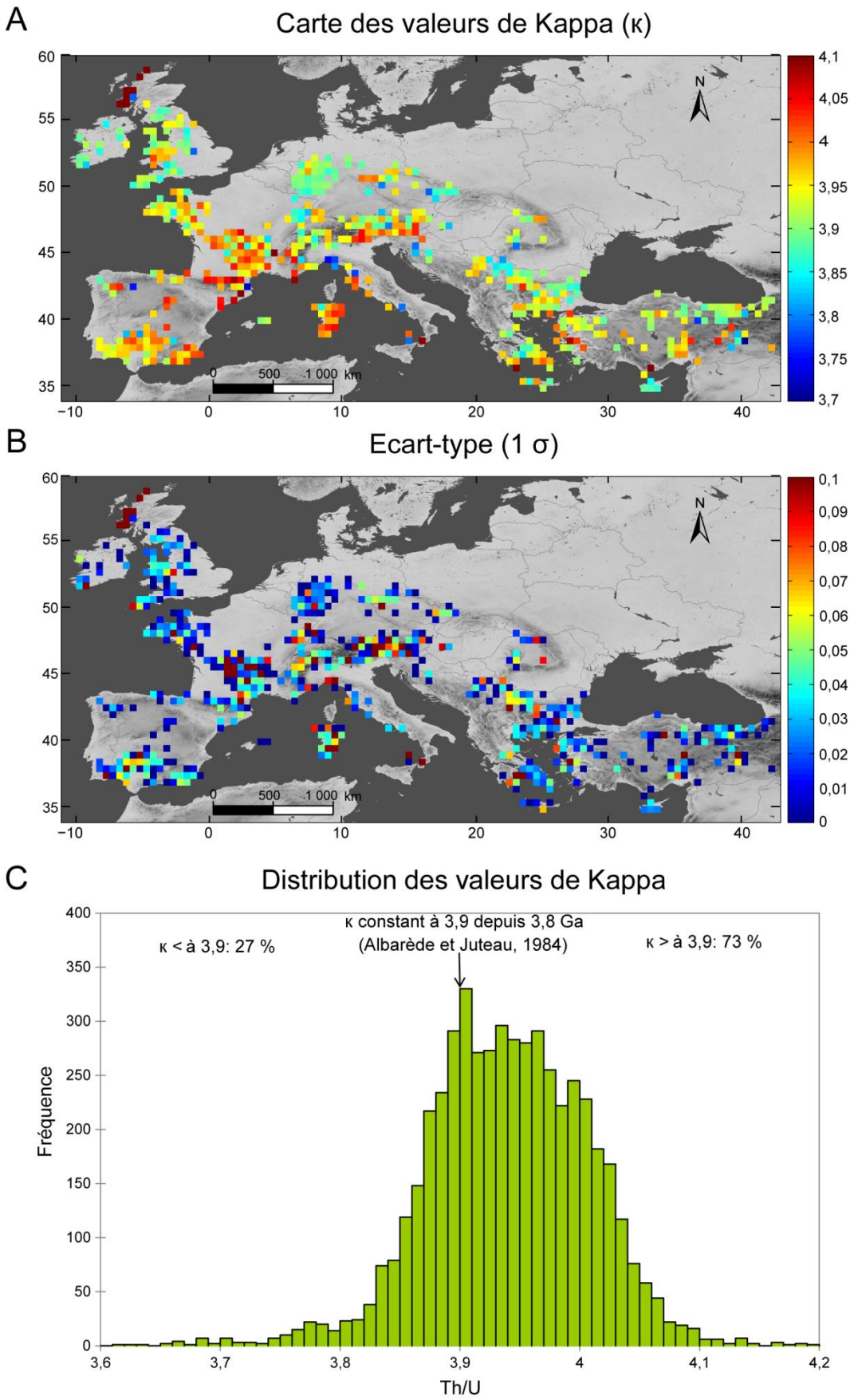


Figure 2.16 : (A) Carte des valeurs du paramètre κ (Th/U), complétée par (B) celle de ses écarts-types (1σ) et (C) l'histogramme de fréquence de ces valeurs.

Enfin, ce constat se vérifie une nouvelle fois à travers les lignes d'évolution du plomb calculées à partir du modèle d'évolution terrestre de J.D. Kramers et I.N. Tolstikhin (1997) pour les différents réservoirs (figure 1.16). En effet, l'annexe 15 signale sur le graphique $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs $^{207}Pb/^{204}Pb$ que notre base de données se positionne parfaitement sur la courbe de croissance de la jeune croûte supérieure.

D'autre part, la distribution spatiale de ces deux paramètres semble décrire un fort régionalisme évoluant de manière plus ou moins analogue, à l'exception de l'Écosse, pour les raisons que nous avons développées plus haut. Globalement, les valeurs des paramètres μ et κ discriminent deux ensembles géographiques :

- Les terrains situés au sud de la latitude 47° N présentent un μ et κ élevés compris dans la gamme de couleurs cyan à jaune ;

- Les terrains situés au nord de la latitude 47° N présentent un μ et κ faibles compris dans la gamme de couleurs jaune à rouge foncé ;

Les travaux récents de R.A. Bouchet *et al.* (2014) associant géochimie et géophysique suggèrent qu'un haut rapport Th/U reflète l'exhumation de roches profondes ou la circulation d'un flux de matière crustale en profondeur. Dans le cas du sud-ouest de l'Europe (figure 2.16B), les fortes valeurs du rapport Th/U peuvent donc être aussi interprétées comme une influence de la croûte inférieure en réponse à la perte de segments de croûte superficiels par érosion ou dénudation tectonique.

Dans le cas du rapport U/Pb, la répartition spatiale des valeurs de μ semble suivre une toute autre logique : celle de la limite entre la croûte terrestre et le manteau supérieur appelée discontinuité de Mohorovičić ou la Moho. Elle correspond à la limite inférieure de la croûte continentale et par conséquent elle permet d'évaluer l'épaisseur de cette dernière. Une rapide comparaison entre les valeurs de μ (figure 2.15A) et celles de la Moho sur le continent européen (annexe 16, Nocquet, 2002) suggère un fort parallélisme entre ces deux variables géologiques. Les chaînes de montagnes qui présentent les valeurs de μ les plus élevées (par exemple les cordillères bétiques, les Pyrénées, les Alpes, les chaînes Helléniques et le Taurus) sont celles qui affichent des épaisseurs crustales importantes (annexe 16). Á l'inverse, les zones d'amincissement crustal, telles que le rift ouest-européen (du couloir rhodanien jusqu'à la Bohême, annexe 16), sont marquées par un faible μ, compris entre 9,6 et 9,7. Le rapport U/Pb s'avère donc exprimer l'activité tectonique des plaques eurasienne et africaine en reproduisant les zones de convergence et de divergence qu'elles ont mises en place.

2.3.3.2.4. *Recherche des sources de minerais de plomb par les requêtes dans la base de données*

Afin d'émettre des suppositions sur la provenance des minerais de plomb, une dernière étape consiste à comparer le signal mesuré dans les sédiments à la base de données. Au lieu de procéder à une comparaison graphique (classique) reposant sur des empreintes isotopiques de provinces minières prédéfinies, nous consultons l'ensemble de la base de données sous la forme de requêtes mathématiques. Ces dernières interrogent la base de données et sélectionnent des localités pour produire une carte (pixels colorés) présentant des compositions isotopiques du Pb relativement proches de celles que l'on recherche. Les différentes couleurs des pixels détectées font références aux intervalles de confiance avancés en fonction du degré de similitude des compositions isotopiques du Pb des régions identifiées. Un dernier code Matlab a donc été rédigé pour effectuer ces requêtes (annexe 17). Concrètement, la requête permet de rechercher les pixels dans la base de données pour lesquels le poids de la différence de composition isotopique du Pb par rapport à celle des pollutions examinées est minimal. Le code couleur employé correspond aux marges d'incertitudes (ou poids de l'erreur) de 2 (rouge), 4 (jaune), 6 (vert), 8 (cyan) et 10 (bleu) sigmas, où le poids d'un sigma est égale à 0,15 ‰ de la valeur du rapport isotopique recherché.

Une fois les sources potentielles identifiées et cartographiées par le programme, nous les confrontons dans un second temps à leurs périodes d'exploitation (annexe 1) (Domergue, 2008), qui sont renseignées par l'archéologie minière, ainsi qu'aux anciennes routes commerciales identifiées par l'archéologie maritime grâce aux découvertes d'épaves chargées de lingots (Brown, 2011 ; Robinson et Wilson, 2011 ; Domergue *et al.*, 2012). En effet, parmi les sources métallifères potentielles, seulement quelques-unes d'entre elles seront compatibles avec ces facteurs historiques (C. Domergue, communication personnelle).

2.4. Les méthodes de datation au radiocarbone

Cette méthode est très largement employée en archéologie et en géosciences car elle fournit une chronologie absolue, contrairement à la chronologie relative fondée sur les relations d'antéro-postérioté des unités stratigraphiques. Cette dernière fut employée jusqu'aux années 1950, date à laquelle la technique de datation au radiocarbone fut mise au

point par les travaux de W.F. Libby, prix Nobel de Chimie en 1960. Cette découverte s'accompagna d' « une révolution du carbone 14 » (^{14}C) car en l'espace d'une dizaine d'années la production de quelques centaines de dates suffit à structurer le cadre chronologique des principales cultures et phases climatiques (pour une synthèse à ce sujet, voir Evin et Oberlin, 1998).

2.4.1. Origine du ^{14}C

L'isotope ^{14}C se forme dans la haute atmosphère par le bombardement des rayons cosmiques galactiques, principalement composés de protons et de particules α, sur l'azote 14 et l'oxygène. Sa présence à l'échelle atmosphérique explique qu'on le retrouve dans tous les organismes vivants sur terre qui le fixent par photosynthèse, respiration, nutrition et échanges isotopiques. Ainsi, les matières carbonées ont une quantité de ^{14}C en permanence proportionnelle à celle présente dans l'atmosphère, elles sont en équilibre isotopique jusqu'à leur mort.

2.4.2. Principe de la méthode

Dès la mort des matières vivantes, le carbone 14 disparaît progressivement des organismes et se mêle très rapidement aux isotopes stables du carbone, dont le plus répandu est le ^{12}C. Cette méthode repose donc sur la diminution progressive de la teneur en radiocarbone dans les matières carbonées fossiles selon une constante de désintégration (décroissance radioactive) λ_{14C} de $1{,}210^{-4}$ an^{-1}, soit une demi-vie de 5730 ± 40 ans. Cette relation entre l'abondance en ^{14}C des artéfacts carbonatés fossiles et le temps écoulé depuis leur mort peut s'exprimer par l'équation 2.4. (Albarède, 2001) :

$$\left(\frac{^{14}\mathrm{C}}{^{12}\mathrm{C}}\right)_t = \left(\frac{^{14}\mathrm{C}}{^{12}\mathrm{C}}\right)_0 e^{\lambda_{14C}t} \qquad (2.4.)$$

Si nous connaissons l'abondance de ces deux isotopes du carbone dans l'atmosphère actuel, $(^{14}C/^{12}C)_0$, et qu'il est constant, nous pouvons en déduire l'âge de la mort (*t*) d'un matériel carboné fossile par la mesure de son rapport $^{14}C/^{12}C$.

Les dates obtenues sont exprimées par l'unité B.P. (Before Present) qui indique une année 0 de référence, établie à l'an 1950 (convention de 1972), afin d'étalonner toutes les dates de la même manière et ainsi de les rendre comparables.

2.4.3. Principe de la calibration des âges B.P.

Comme nous l'avons indiqué au § 2.4.1.1., les matières vivantes sont en équilibre isotopique avec l'atmosphère au moment de leur vie. Par conséquent, à leur mort les organismes carbonatés fossiles ne présentent pas tous la même quantité de ^{14}C puisque celle-ci a fluctué dans l'atmosphère au cours des derniers millénaires. En effet, les fluctuations de l'activité solaire au cours des temps géologiques ont contrôlé la production de ^{14}C atmosphérique via l'intensité du vent solaire qui limite l'action des rayons cosmiques et donc en bout de chaîne la production du ^{14}C. La quantité de ^{14}C produite dans l'atmosphère constitue donc un premier facteur à prendre en considération lors de la calibration des âges. Celle-ci est aussi tributaire de l'intensité du champ magnétique terrestre et de la répartition du carbone au sein des différents réservoirs (océan, biosphère et atmosphère). Ces variations spatio-temporelles des concentrations en ^{14}C provoquent une dérive des âges mesurés qui est d'autant plus grande que l'on remonte le temps : l'écart est d'environ 3000 ans vers 20 000 BP (Evin et Oberlin, 1998).

Dans ces conditions, il apparaît indispensable de calibrer les âges BP bruts selon une courbe de calibration établie par la dendrochronologie pour les périodes remontant jusqu'à environ 11000 BP (fin du Tardiglaciaire) (figure 2.17). La technique consiste à comparer l'écart temporel des dates fournies par la dendrochronologie (pins de Californie, chênes allemands) et celles du ^{14}C sur les mêmes échantillons à différentes périodes de l'Holocène. Au-delà de cette limite, la calibration nécessite l'usage d'autres techniques comme la datation de coraux par le rapport U/Th.

Il faut également rappeler que les mécanismes d'assimilation du CO^2 sont différents selon les plantes et les animaux d'une part, et le temps de diffusion du carbone dans les milieux d'autre part. Préciser la nature des organismes (marins ou terrestres) par la mesure du $\delta^{13}C$ ($^{13}C/^{12}C$) nous renseigne sur les caractéristiques du milieu (marin ou continental) et donc sur le temps de diffusion du CO^2. En effet, les carbonates marins ont des valeurs de $\delta^{13}C$ proches de 0 ‰, alors que celles de la biomasse continentale sont comprises entre -30 et -10

‰ (Albarède, 2001). Ce contraste entre les environnements marins et terrestres est communément appelé l' « effet réservoir ». Ce phénomène est provoqué par la très lente diffusion du carbone dans le milieu marin à l'origine d'un vieillissement des dates (~ 400 ans), dont l'importance dépend des courants marins. J.-P. Goiran *et al.* (2011b) et F. Salomon (2013) ont montré que la variabilité induite par cet effet réservoir à *Portus* est de 340 à 540 ans sur les posidonies, et de 620 à 1575 ans sur les coquilles marines. La marge d'erreur d'environ 1000 ans de l'effet réservoir sur les coquilles confirment bien l'inadéquation de ce matériel à dater précisément des dépôts archéologiques (Evin et Oberlin, 1998).

Une fois que les âges BP sont corrigés, ils sont exprimés en fonction du calendrier solaire (années réelles) à partir des unités cal. BC (*before Christus* ou « avant Jésus-Christ ») et cal. AD (*Annum Domini* ou « après Jésus-Christ »). Cet âge calibré s'accompagne systématiquement d'un intervalle de confiance ou d'imprécision, noté par le signé ±. Cette marge d'erreur est définie par le calcul de l'écart-type de l'âge (écart à la moyenne ou sigma). Par convention internationale, les datations doivent être exprimées selon une probabilité de confiance de 95,4 %, soit de 2 sigmas (2 σ) (Evin et Oberlin, 1998).

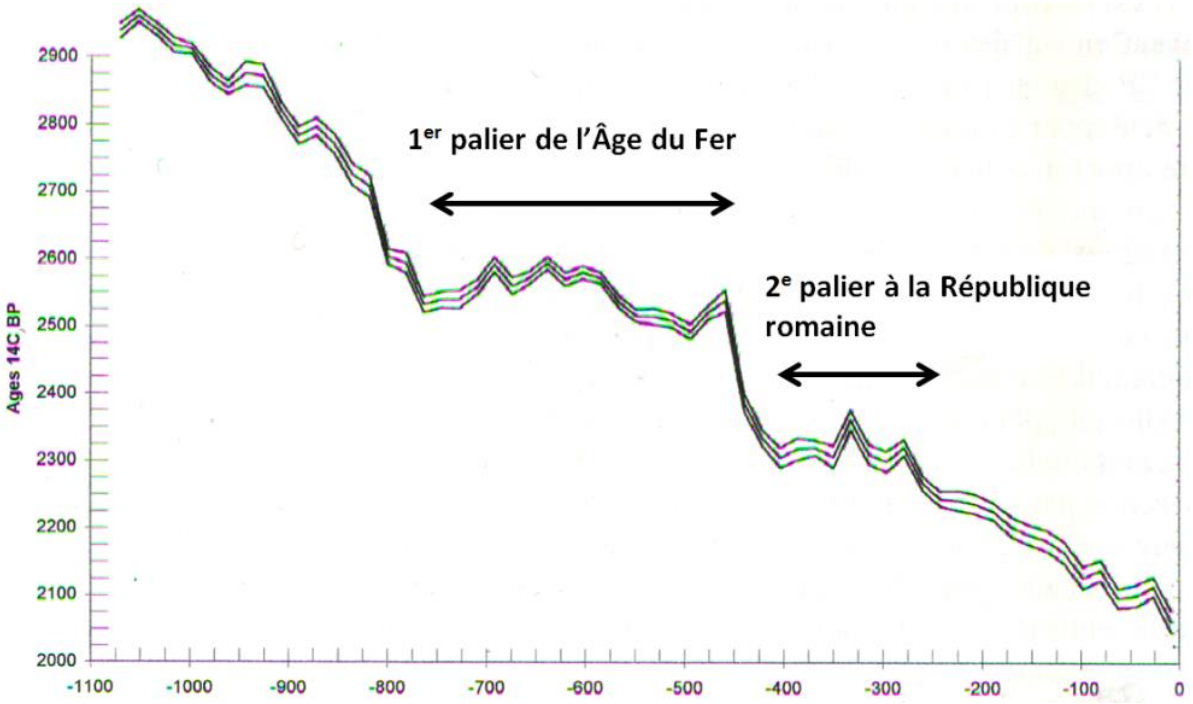


Figure 2.17 : Courbe de calibration dendrochronologique des dates ^{14}C pour l'Âge du Fer (d'après Pearson et Stuiver, 1986, modifié).

Toujours à propos de l'imprécision des datations, il faut rappeler que l'une des principales limites à la méthode est la présence de paliers sur la courbe de calibration (figure

2.17). Ces paliers se manifestent notamment entre 450 et 750 av. J.-C. et entre 250 et 400 av. J.-C. en raison de la teneur constante du ^{14}C atmosphérique durant ces périodes. En conséquence, les dates calibrées ne sont pas précises pour ces périodes.

2.4.4. La mesure du ^{14}C par la spectrométrie de masse avec accélérateur (AMS)

L'émergence de cette technique de datation dans les années 1980 a permis de s'affranchir de la faible radioactivité du carbone 14 en le mesurant par sa masse. En effet, en utilisant un accélérateur de particule dit tandem, il est devenu possible de séparer les atomes de carbone par leur masse (Evin et Oberlin, 1998). L'avantage de cette technique est de dater des échantillons bien plus petits que ceux traités de manière classique (mesure par comptage de la radioactivité). Le second intérêt est sa rapidité de mise en œuvre puisqu'en une heure il est possible de dater un échantillon de quelques milligrammes.

Compte tenu des atouts que présente cette technique nous avons réalisé nos datations par AMS grâce au programme ARTEMIS (Accélérateur pour la Recherche en sciences de la Terre, Environnement, Muséologie, implanté à Saclay) qui est destiné à répondre quantitativement et qualitativement aux besoins à la fois des laboratoires opérant dans le domaine de l'environnement et du climat, et de la communauté archéologique et muséographique. La préparation des échantillons s'effectue au Centre de Datation par le Radiocarbone de l'UMR 5138 « Archéométrie et Archéologie » de l'Université Lyon 1. Puis, les échantillons sont envoyés au laboratoire de mesure de carbone 14 (LMC14) à Saclay, afin de mesurer les teneurs en ^{14}C par l'accélérateur ARTEMIS de l'UMS 2572.

Chapitre 3

Portus, le port impérial de la Rome antique

Ce chapitre de la thèse se compose de trois articles scientifiques qui sont incorporés dans ce manuscrit (Salomon *et al.*, 2012 ; Delile *et al.*, 2014a ; Delile *et al.*, 2014b) sous la forme de sous chapitres. Les articles présentent l'ensemble des analyses sédimentologiques et géochimiques réalisées sur le site du port impérial de la Rome antique. L'ordre d'apparition des articles est organisé en fonction de la nature des analyses, telles qu'elles ont été développées dans le chapitre 2 :

1. **Les analyses sédimentologiques** sont présentées dans Salomon, F., Delile, H., Goiran, J.-P., Bravard, J.-P., Keay, S., 2012. « The Canale di Comunicazione Traverso in *Portus*: the Roman sea harbour under river influence (Tiber delta, Italy) ». *Géomorphologie : relief, processus, environnement*, 1: 75-90 ;

2. **Les analyses de géochimie élémentaire** (éléments traces et majeurs) sont présentées dans Delile, H., Mazzini, I., Blichert-Toft, J., Goiran, J.-P., Arnaud-Godet, F., Salomon, F., Albarède, F., 2014a. « Geochemical investigation of a sediment core from the Trajan basin at *Portus*, the harbor of ancient Rome ». *Quaternary Science Reviews*, 87: 34-45 ;

3. **Les analyses de géochimie isotopique du plomb** sont présentées dans Delile, H., Blichert-Toft, J., Goiran, J.-P., Keay, S., Albarède, F., 2014b. « Lead in ancient Rome's city waters ». *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111 (18): 6594-6599.

Le premier article dédié à la sédimentologie, en particulier aux résultats granulométriques, a été supervisé par Ferréol Salomon, car la définition du fonctionnement et de l'usage des canaux à l'intérieur du système portuaire de *Portus* fut au cœur de ses travaux de thèse de doctorat (Salomon, 2013). Le choix d'introduire un article dans lequel je figure en

second auteur a été motivé par deux aspects : (i) la production par mes soins des données relatives à la carotte TR14 lors de mon stage de recherche en Master 2 et (ii) le développement d'une problématique reprise et approfondie dans le second article. En effet, les deux premiers articles traitent la question des modalités de comblement du bassin portuaire de Trajan, où les influences fluviatile et marine sont examinées. Á travers cette question, il s'agit à la fois de mieux comprendre le rôle joué par le *Canale Traverso* dans l'ensablement du port et d'apprécier les conséquences qu'ont pu avoir les conditions d'entretien du canal sur les rythmes de sédimentation et sa connectivité avec les bassins portuaires.

Le second article aborde plus finement la reconstitution paléo-environnementale des dépôts portuaires, notamment par une approche méthodologique. Celle-ci repose sur des traitements statistiques (ACP, AF et CAH) opérés sur les données des éléments traces et majeurs et les résultats des compositions d'ostracodes. Ces dernières ont permis de valider les signatures paléo-environnementales déduites des analyses multi-élémentaires. Par ailleurs, parmi les quatre variables environnementales contrôlant la composition sédimentaire des dépôts portuaires, le facteur anthropique est clairement mis en évidence par l'enregistrement de métaux lourds en excès dans la colonne d'eau portuaire.

Cette question relative aux paléo-pollutions est très largement développée dans le troisième article, où l'utilisation des isotopes du plomb montre comment ils constituent de redoutables traceurs des pollutions anciennes. Outre le fait de mettre en exergue l'évolution des contaminations durant la période romaine tardive, les résultats des isotopes du plomb sur les sédiments et les échantillons de fistules (annexe 18) offrent la possibilité de toucher un problème pluri-décennal : les habitants de la Rome antique furent-ils affectés par le plomb contenu dans la tuyauterie du réseau de distribution de l'eau ? Enfin, la comparaison des compositions isotopiques des carottes TR14 (signal des pollutions dites locales, depuis le port) et CN1 (signal des pollutions dites régionales, depuis la ville de Rome) manifestent des discontinuités analogues qui semblent être reliées aux principaux évènements historiques ayant affecté la fin de l'histoire romaine.

3.1. The Canale di Comunicazione *Traverso* in *Portus*: the Roman sea harbour under river influence (Tiber delta, Italy)

Géomorphologie : relief, processus, environnement, 2012, n° 1, p. 75-90

The *Canale di Comunicazione Traverso* in Portus: the Roman sea harbour under river influence (Tiber delta, Italy)

Etude du Canale di Comunicazione Traverso *à Portus : le port maritime antique de Rome sous influence fluviale (delta du Tibre, Italie)*

Ferréol Salomon*, Hugo Delile*, Jean-Philippe Goiran**, Jean-Paul Bravard*, Simon Keay***

Abstract

Portus was Rome's maritime port during the Roman Empire. In AD 42, the harbour location was selected about 3 km north of Ostia, along the Tyrrhenian coast, on the margin of the Tiber River. *Portus* and its maritime façade are well known, however the fluvial aspects of *Portus* are poorly documented. How did Roman engineers preserve a continuous waterway from the basins of *Portus* to the Tiber River without accelerating siltation inside the harbour? Were their choices efficient? The present *Canale di Comunicazione Traverso* is the only canal attested to link the Tiber River and the harbour basins. The objective of this work is to analyse the *Canale Traverso* sediments infill in order to establish the role of this canal in relation to the infill deposits of the harbour basins and to define the functions of the canal. This study is based primarily on a reinterpretation of the available archaeological data, as well as mainly on sedimentological analysis and the interpretation of the Passega diagram. A Passega diagram is presented for understanding the deposit processes for the harbour environments at the entrance to the Trajanic basin (TR-XIV). This diagram is compared to the Passega diagram of the *Canale Traverso* (CT-1) which is characterised by a stronger influence of the Tiber River. This study concludes that the *Canale Traverso* was a canal that was well protected from the influence of the Tiber River, with the exception of occasional flooding. Also, this paper presents the patterns of sedimentation at *Portus* and allows us to define the use of the canal and the maintenance procedures.

Key words: geoarchaeology, Roman harbour, Roman canals, late Holocene, Tiber delta, Rome, Italy.

Résumé

Portus *était le port maritime de Rome à l'époque impériale. En 42 apr. J.-C., le site d'implantation de ce port fut choisi à environ 3 km au nord d'Ostie, le long du littoral Tyrrhénien, mais en marge du Tibre. Si aujourd'hui on connaît bien* Portus *et sa façade maritime, on connaît moins bien* Portus *et son aspect fluvial. Selon nos connaissances actuelles, le* Canale di Comunicazione Traverso *est le seul canal attesté permettant la liaison entre le fleuve et les bassins portuaires. Comment les ingénieurs antiques ont-ils concilié l'existence d'une voie de navigation continue entre le système portuaire et le Tibre et la protection des bassins vis-à-vis des apports sédimentaires fluviaux ? Ces aménagements furent-ils efficaces ? Les objectifs de ce travail sont l'analyse précise des modalités de colmatage du* Canale Traverso *de manière à établir son rôle dans la sédimentation des bassins de* Portus *et la définition du fonctionnement et de l'usage de ce canal. Cette étude se base sur une relecture des données archéologiques et principalement sur des analyses granulométriques, et sur l'interprétation du diagramme de Passega. Une image assez complète des processus de dépôt en milieu portuaire est donnée à l'entrée du bassin de Trajan (TR-XIV). Ce diagramme de Passega est comparé à celui du* Canale Traverso *(CT-1) soumis davantage à l'influence du Tibre. Les résultats obtenus postulent en faveur d'un canal plutôt bien protégé de l'influence fluviale avec l'incursion épisodique des crues du Tibre. Cet article est également l'occasion d'étudier les rythmes de la sédimentation à* Portus *afin de définir l'usage de ce canal et les modalités de son entretien.*

Mots clés : géoarchéologie, port romain, canaux romains, Holocène récent, delta du Tibre, Rome, Italie.

Version française abrégée

Le cœur de cette étude est un transect de carottages réalisés entre le Canale di Comunicazione Traverso *et le chenal d'accès au bassin de Trajan dans le* Portus *de Rome (CT-1 et TR-XIV ; fig. 1 et fig. 2). Diverses analyses ont été réalisées sur les carottes (fig. 5 et fig. 6) : granulométrie, taux de matière organique, susceptibilité magnétique (fig. 4), densité apparente, interprétation du diagramme CM de Passega (1957 ; fig. 7). Ce travail concerne en particulier les données*

* Université Lumière (Lyon 2) - CNRS-UMR 5600 - 5, avenue Pierre Mendès-France - 69676 Bron Cedex - France (ferreol.salomon@univ-lyon2.fr; hdelile@gmail.com; jean-paul.bravard@univ-lyon2.fr).
** CNRS-UMR 5133 - Maison de l'Orient et de la Méditerranée - 7, rue Raulin - 69007 Lyon - France (jean-philippe.goiran@mom.fr).
*** University of Southampton - School of Humanities, Archaeology - Avenue Campus - Southampton, SO 17 1 BF - Great Britain (sjkl@soton.ac.uk).

granulométriques et les questions de dynamique sédimentaire en milieu fluvio-marin portuaire. Dans ce secteur de Portus*, trois publications récentes (Goiran* et al.*, 2010 ; Sadori* et al.*, 2010 ; Mazzini* et al.*, 2011) développent l'aspect plus proprement paléoenvironemental avec des analyses macro- et microfaunistiques et la détermination des pollens présents. Une synthèse de ces résultats, plus spécifiquement orientée sur l'ostracofaune (fig. 3), confirme une très nette différence entre le bassin du port de Claude, où dominent les eaux salées, et le chenal d'accès au bassin de Trajan marqué par la rencontre des eaux salées et douces. Mais avant tout, pourquoi tant d'études récentes ont-elles concerné ce petit canal ? Le* Canale Traverso *est le seul lien entre le complexe portuaire de* Portus *et le système fluvial du Tibre. L'enjeu pour les ingénieurs romains était donc de 1) réaliser une voie navigable continue entre les bassins portuaires et le Tibre tout en 2) évitant l'envasement accéléré de ces bassins par les apports fluviaux (Reddé, 1986). Le* Canale Traverso *aurait été pensé pour satisfaire ces deux objectifs (Le Gall, 1953). Le présent travail se situe ainsi à l'interface des études de géoarchéologie fluviale et portuaire.*

Le Canale Traverso *a probablement été creusé dès le Ier s. apr. J.-C. (Keay* et al.*, 2005). Le plan dressé par les archéologues (Lugli et Filibeck, 1935 ; Keay* et al.*, 2005) révèle son implantation assez particulière (fig. 2) puisqu'il est en connexion secondaire avec le Tibre : le* Canale Traverso *(sud-nord) s'embranche en effet sur le canal de Fiumicino (est-ouest) à 1500 m du Tibre actuel. Ce tronçon amont du Fiumicino correspond à la probable* Fossa Traiana *antique qui se jetait dans la mer au sud de* Portus *(fig. 1). Cette position particulière s'accompagne aussi d'une réduction graduelle de la largeur des canaux successifs (*Fossa Traiana, Canale Traverso*). Le Tibre, aujourd'hui large de 100-120 m dans le delta était d'une largeur comparable dans l'Antiquité (Le Gall, 1953 ; Bertacchi, 1960). Grâce à la découverte des berges antiques de la* Fossa Traiana *sur plusieurs tronçons mis au jour au XXe s., la largeur de ce canal antique est estimée à environ 50 m (Testaguzza, 1970). Enfin, cette largeur se réduit encore pour atteindre 25 m dans le* Canale Traverso. *Chaque embranchement de canal s'accompagne ainsi d'une diminution de moitié de la largeur, réduisant ainsi l'écoulement des eaux fluviales vers les bassins portuaires. Ces données géométriques sont très intéressantes puisqu'elles témoignent sans équivoque de la conscience du problème de l'articulation entre le système portuaire et le système fluvial par les architectes et ingénieurs romains responsables de la construction de* Portus. *Mais cette configuration fut-elle efficace ?*

La carotte CT-1 (fig. 5 et fig. 7), réalisée dans le Canale Traverso*, indique une profondeur de 5,5 m sous le niveau marin antique (calage en référence à J.-P. Goiran* et al.*, 2009). La lame d'eau antique du chenal d'accès au bassin de Trajan se fait plus profonde en direction du bassin de Claude (8 m dans la carotte TR-XI ; Goiran* et al.*, 2010). Dès l'origine, le* Canale Traverso *semble ainsi ne pas avoir été conçu pour recevoir les plus gros navires antiques (Pomey et Tchernia, 1978 ; Boetto, 2010 ; fig. 8). Dans un premier temps, le canal se remblaie très rapidement (2,6 cm/a ; fig. 8). L'enregistrement sédimentaire entre -5,5 et -2,3 m sous le niveau marin antique est composé principalement de vases déposées par suspension uniforme mélangée à des sables déposés par suspension graduée (unités B et C, fig. 5 et fig. 7). Le* Canale Traverso *en fonctionnement offre ainsi un environnement de dépôt calme soumis aux influences marines et fluviales, proche des conditions existant à l'entrée du bassin de Trajan (fig. 6 et fig. 7). L'étude comparée des diagrammes CM des carottes CT-1 et TR-XIV (chenal d'accès au bassin de Trajan ; fig. 7) montre une taille moyenne du* D_{99} *des processus du type 4 (fig. 7), plus élevée dans le* Canale Traverso. *Ce gradient granulométrique atteste ainsi l'apport de sédiments roulés dans le* Canale Traverso *en provenance non pas du port de Claude (sableux), mais du fleuve. La texture restant très fine, ces apports grossiers sont très probablement le résultat d'événements hydrologiques ponctuels comme les crues. Dans le dépôt supérieur du Canale Traverso (de -2,3 m au 0 du niveau marin antique ; CT-1 ; fig. 5 et fig. 8), la présence plus nette de sédiments fluviaux est marquée par une fraction sableuse plus importante. Les conditions de dépôt se produisent plutôt par un mélange de roulement et de suspension graduée et uniforme. Bien que plus grossier, ce remblaiement est en revanche beaucoup plus lent que dans l'unité sous-jacente : 0,45 cm/a (fig. 8). La datation radiocarbone réalisée à environ 1 m sous le niveau marin antique donne la date la plus récente obtenue dans ce secteur de* Portus *et correspond à la fin d'utilisation du* Canale Traverso *: 1415±15 BP, soit 600-660 après J.-C. Ce taux de remblaiement très lent pourrait être expliqué par un (ou plusieurs ?) curage (s) réalisé (s) vers -2,3 m sous le niveau marin antique. Avec une telle lame d'eau, les petits navires de 70 t du type de ceux retrouvés au nord de* Portus *(Boetto, 2006, 2010) pouvaient emprunter le* Canale di Comunicazione Traverso *au plus tard jusqu'au VIe-VIIe s. apr. J.-C.*

Introduction

Portus was the seaport of Rome during the Roman Imperial period. The construction of the harbour began in AD 42 under the reign of the Emperor Claudius. The harbour was located about 3 km north of Ostia, along the Tyrrhenian Coast, but on the margin of the Tiber. A few hundred metres east of *Portus*, the natural Tiber channel curved to the south near Ostia, where it flowed into the sea (fig. 1). At the beginning of the 2nd c. AD, Emperor Trajan complemented the Claudian harbour with a second basin (Juvenal, *Saturae*, XII, 75-78). To date, many sedimentological and palaeoenvironmental studies have been conducted at *Portus*, its basins and its maritime entrances (Arnoldus-Huyzendveld, 2005; Giraudi *et al.*, 2007; Goiran *et al.*, 2007, 2008; Bellotti *et al.*, 2009; Giraudi *et al.*, 2009; Goiran *et al.*, 2010), but much less is known about the fluvial features at *Portus* (Salomon *et al.*, 2010). Inscriptions made during the reigns of Claudius (*CIL* XIV 85 = *ILS* 207) and Trajan (*CIL XIV 88* = *CIL* VI 964 = *ILS* 5797a) were found at *Portus*. They record the digging of canals linking the Tiber River to the sea. Today, a unique canal, the Fiumicino, is visible and still in use on the southern outskirts of *Portus* which was proba-

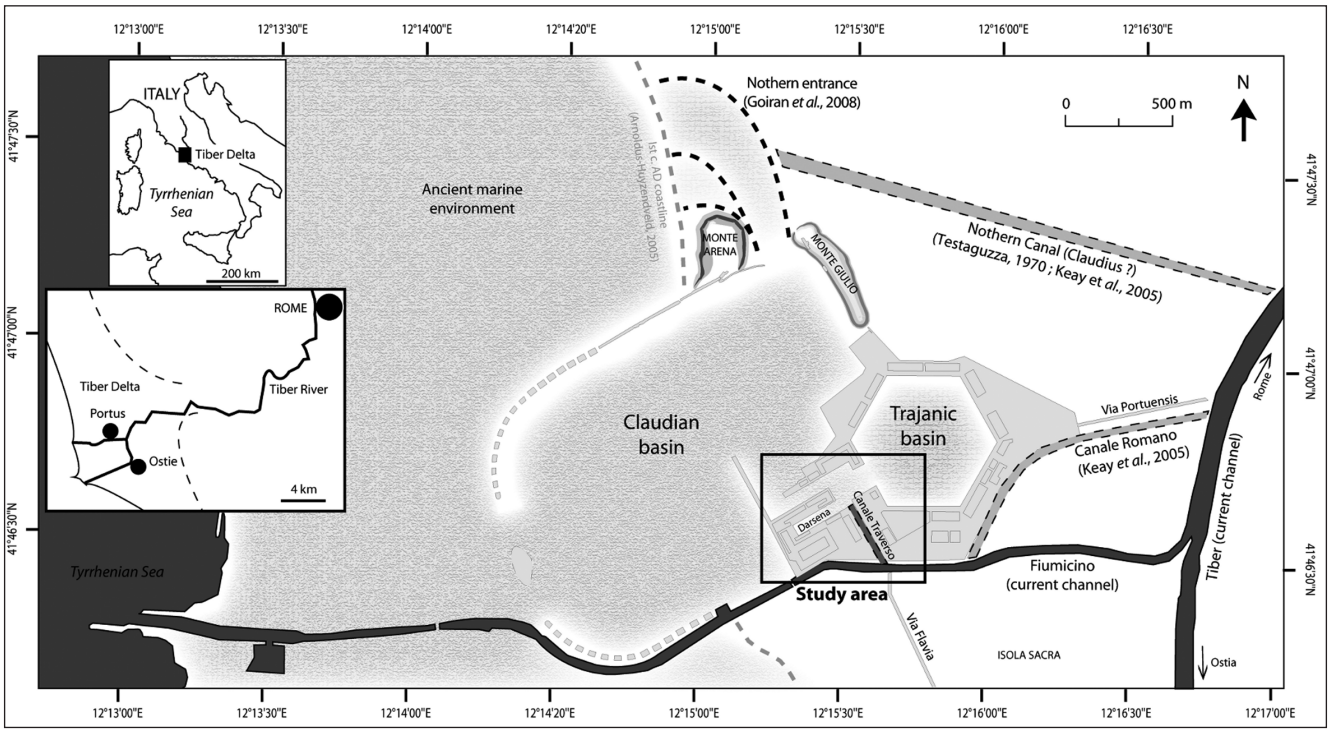


Fig. 1 – **Location map of Portus, the ancient sea harbour of Rome on the margins of the Tiber.**

Fig. 1 – ***Localisation générale de Portus, l'ancien port maritime de Rome en marge du Tibre.***

bly the Roman *Fossa Traiana* (Fea, 1924 a and b). This canal is shown on maps of *Portus* drawn during the Renaissance: for example in a fresco, painted by Ignazio Danti (1582; Galleria delle carte Geografiche of the Vatican Museum). The *Canale di Comunicazione Traverso* was a NNW-SSE channel almost perpendicular to the Fiumicino, which linked this canal to the southern access of the Trajanic basin (fig. 1). It was the only waterway that existed between the sea basins and the fluvial system (Keay *et al*., 2005). M. Reddé (1986) thinks that the rapid silting up of *Portus*' basins was probably due to fluvial sedimentary input. How did Roman engineers preserve a continuous waterway from *Portus*' basins to the Tiber River without accelerating the rate of siltation in the harbour? Or on the other hand, was this canal able to carry sediment away from the basins thanks to the increase in outflow? Sediment cores, allowed the analysis of the characteristics of the *Canale Traverso* in order to (i) establish its role in the sedimentation of *Portus*' basins and (ii) to define the function and the operation of this canal.

Setting

Geology and geography

The Tiber River, 405 km long from the source to the Tyrrhenian Sea, originates in the Apennine Mountains (Mount Fumaiolo, 1268 m) and drains a 17375 km^2 basin. The mean annual discharge at the Ripetta gauging station (Rome, 43 km upstream the mouth) is 225 m^3/s. The maximum historic discharge exceeds 3000 m^3/s and the minimum discharge 60 m^3/s. The mean suspended load was 7.2x10^6 t/a at the Ripetta station (1934-1950), before the impacts of large dams on sediment fluxes occurred (Iadanza and Napolitani, 2006).

The Tiber delta has been studied since the 19th c. (Moro, 1871; Ponzi, 1875; Amenduni, 1884; Bocci, 1892), but knowledge on it has improved in the second half of the 20th c. (Dragone *et al*., 1967). Since the 1980's, deep-coring studies have been completed in order to investigate Holocene stratigraphy (Belluomini *et al*., 1986; Belfiore *et al.,* 1987; Bellotti *et al*., 1989, 1994, 1995; Milli, 1997; Amorosi and Milli, 2001; Bellotti *et al*., 2007). The Tiber delta results from two main influences, a combination of sea and fluvial processes. The rapid sea-level rise from 18000 BP to 7000 BP induced the submersion of the Pleistocene delta. The pace of sea-level rise reduced from 7000 BP to 5000 BP. Consequently, the fluvial sediment input became dominant and the Tiber delta adopted the lobate form, a characteristic of a progradational system (Bellotti *et al*., 2007). The major migrations of the Tiber channel have been divided into three major phases: (i) During the Late Pleistocene, the palaeo-Tiber flowed into the northern part of the delta (Bellotti *et al*., 2007); (ii) The second stream way switched to the middle part of the present delta ca. 7000 BP (Bellotti *et al*., 2007); (iii) During the 9th-8th c. BC, the Tiber mouth moved to the south near Ostia Antica (Giraudi *et al*., 2009; Bellotti *et al*., 2011).

Over the past twenty years, a lot of research has been conducted on the late Holocene period aiming to locate the successive Tiber palaeochannels (Segre, 1986; Arnoldus-Huyzendveld and Paroli, 1995; Arnoldus- Huyzendveld and

Pellegrino, 2000), lagoons (Giraudi, 2002; Di Rita *et al*., 2009; Bellotti *et al*., 2011) and the coastline variations (Giraudi, 2004; Rendell *et al*., 2007; Bicket *et al*., 2009) more precisely. In central Italy, more intense fluvial activity seems to have occurred during Roman Imperial times and reduced during the Late Antiquity and the early Middle Ages (Benvenuti *et al*., 2006; Bicket *et al*., 2009). Some of those past hydrological events have been monitored in Rome and have been mentioned by ancient authors (Le Gall, 1953; Bersani and Bencivenga, 2001).

The archaeological area of *Portus* has been the subject of many geoarchaeological and palaeoenvironmental studies. Studies focused on the environments that existed prior to the building of the harbour and on ancient harbour basins (Goiran and Morhange, 2003; Marriner *et al*., 2010). Pre-harbour aspects have been approached mainly through the study of the migration of the Tiber River in this area of the delta (Segre, 1986, Giraudi *et al*., 2007; Goiran *et al*., 2007; Giraudi *et al*., 2009; Bellotti *et al*., 2011) and through the position of the shoreline during historical times (Arnoldus-Huyzendveld, 2005). The harbour itself was studied through the reconstruction of basins' shape, and through detailed sediment analysis (Arnoldus-Huyzendveld, 2005; Giraudi *et al*., 2007; Goiran *et al*., 2008; Bellotti *et al.,* 2009; Giraudi *et al*., 2009; Goiran *et al*., 2010; Sadori *et al*., 2010). J.-P. Goiran *et al*. (2010) differentiated between sediment deposition in the two basins of *Portus*. The Claudian basin was a poorly protected basin that opened out to the sea; its sediment infill was mostly composed of sands as it was open to the influences of the sea wind and swell. The Trajanic basin was better protected; as a result, its sediment infill was mostly composed of silt and clay (Goiran *et al.,* 2010). In with the continuity of these results, the present work focuses on the origin of sediments in the *Canale Traverso* and Trajan basin.

Archaeology and geoarchaeology

The geoarchaeological work carried out at *Portus* would not have been possible without previous historical and archaeological research (Lugli and Filibeck, 1935; Lanciani, 1868; Testaguzza, 1970; Keay *et al.,* 2005). The available data concerning the geographical units are the following:

- The Fiumicino. In the Late Antiquity, the mouth of the Fiumicino channel was about 2000 m from the Tiber (Procopius, *De Bello Gothico,* 1, 26, 7-13). The western part of the deltaic system has been attributed to the rapid progradation of the coast over the last five centuries (Le Gall, 1953; Giraudi, 2004; Bersani and Moretti, 2008; fig. 1). This canal would have remained navigable until AD 1118 and perhaps even AD 1461 (Coccia, 1993, 2001; Paroli, 2004, 2005). Unfortunately, sedimentary archives have disappeared due to successive operations of dredging. For instance, in AD 1612, the canal was restored to its navigable state when Pope Paul V ordered for it to be dredged (Chiumenti and Bilancia, 1979; Paroli, 2005); also the restoration of the canal banks was implemented in the early 20th c. (Gatti, 1911). In the first monographs on the archaeology of *Portus*, the Fiumicino canal holds a prominent position. In several studies published in the early 19th c., C. Fea (1824 a and b) focused on this channel and identified the Fiumicino canal with the Roman *Fossa Traiana,* an ancient canal of *Portus* cited by Pliny the Younger. For S. Keay *et al*. (2005), the Fiumicino canal dates back to the Claudian period and was later incorporated into the new Trajanic complex.

- The area of the *Canale di Comunicazione Traverso*. The *Canale di Comunicazione Traverso* is a 300 m long and up to 25 m wide channel. This canal is located in an area that was densely occupied after the construction of the harbour from the mid-1st c. AD to the late Middle Ages (Paroli, 2004, 2005). The *Canale Traverso* was probably surrounded by warehouses and storage areas as early as the mid-1st c. AD (Lugli and Filibeck, 1935; Keay *et al.,* 2005). The recent excavation of the *Basilica Portuense* provided extensive data on the evolution of the urban sector. Three chronological phases were identified: (i) the port area which was occupied by administrative and commercial activities, along with warehouses, (ii) at the end of the 3rd and early 4th c. AD, the area became residential, then (iii) between the end of the 4th c. AD and the second half of the 5th c. AD, the basilica was built (Paroli, 2005, p. 258). The archaeological age of the *Canale Traverso* is not currently ascertained by any specific architectural studies. However, based on a study of the visible apparatus (Testaguzza, 1970), the *Darsena-Canale Traverso-Fossa Traiana* complex is thought to have been built at the same time. Thus, the discovery of a brick from Neronian times in one of the Darsena docks dates the *Canale Traverso* back to the 1st c. AD (Keay *et al.,* 2005; Verduchi 2005).

A brief synthesis of palaeoenvironmental analysis

Three recent publications (Goiran *et al*., 2010; Sadori *et al*., 2010; Mazzini *et al*., 2011) develop palaeoenvironmental reconstructions from macrofauna, microfauna (ostracods), and pollen analysis. Ostracod assemblages are related to water salinity (Carbonel, 1980). They are the best indicators to reconstruct marine and fluvial influences on a statistical base. Fig. 3 is a synthesis of J.-P. Goiran *et al*. (2010, in press), and I. Mazzini *et al*. (2011). Results concerning the ostracods groups were simplified into three palaeobiotopes: freshwater, brackish and marine waters. Each circle corresponds to a harbour basin unit defined by respective authors. Fig. 3 clearly indicates the contrast between the Claudian basin, mostly influenced by marine environment (cores CL-7, CL-2 and TR-IV), and the Trajanic channel area, characterised by a brackish palaeobiotope with temporary freshwater influence. Surprisingly enough, the sediment of *Canale Traverso* contains fewer freshwater ostracods (PTS-5) than the Trajanic access channel (TR-XIX, PTS-13) considering the basal layers of the harbour and of the canal during their activity. Could these results allow other freshwater sources to be considered? Indeed, near the TR-XIX core, thermae have been found (Lugli and Filibeck, 1935; fig. 2). The freshwater/brackish signals can

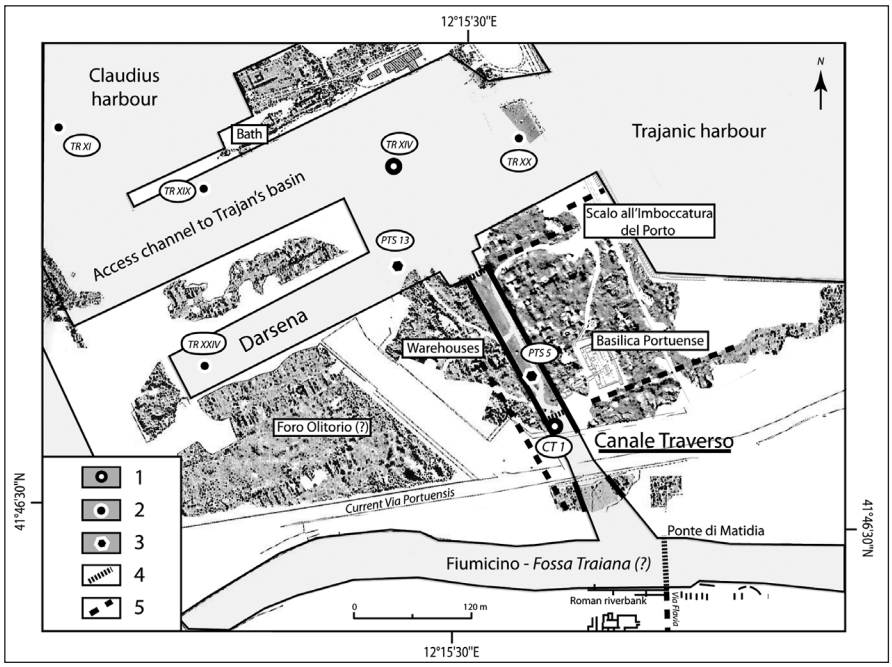


Fig. 2 – **Geomagnetic survey results (Keay *et al.*, 2005) and archaeological data between the Claudius and the Trajan harbour: synthesis of successive cores location near the Canale Traverso.** 1: studied cores in this paper; 2: cores in J.-P. Goiran et al., 2010; 3: cores in C. Giraudi *et al.*, 2009, L. Sadori et al., 2010, I. Mazzini et al., 2011; 4: bridges? (Lanciani, 1866; Keay *et al.*, 2005); 5: streets ? (Keay *et al.*, 2005).

*Fig. 2 – **Résultats des prospections géomagnétiques (Keay et al., 2005) et données archéologiques situées entre les bassins portuaires de Claude et de Trajan : synthèse des carottages réalisés à proximité du Canale Traverso.** 1 : carottages étudiés dans cet article ; 2 : carottages présentés dans J.-P. Goiran et al., 2010 ; 3 : carottages présentés dans C. Giraudi et al., 2009, L. Sadori et al., 2010, I. Mazzini et al., 2011 ; 4 : ponts ? (Lanciani, 1866 ; Keay et al., 2005) ; 5 : routes ? (Keay et al., 2005).*

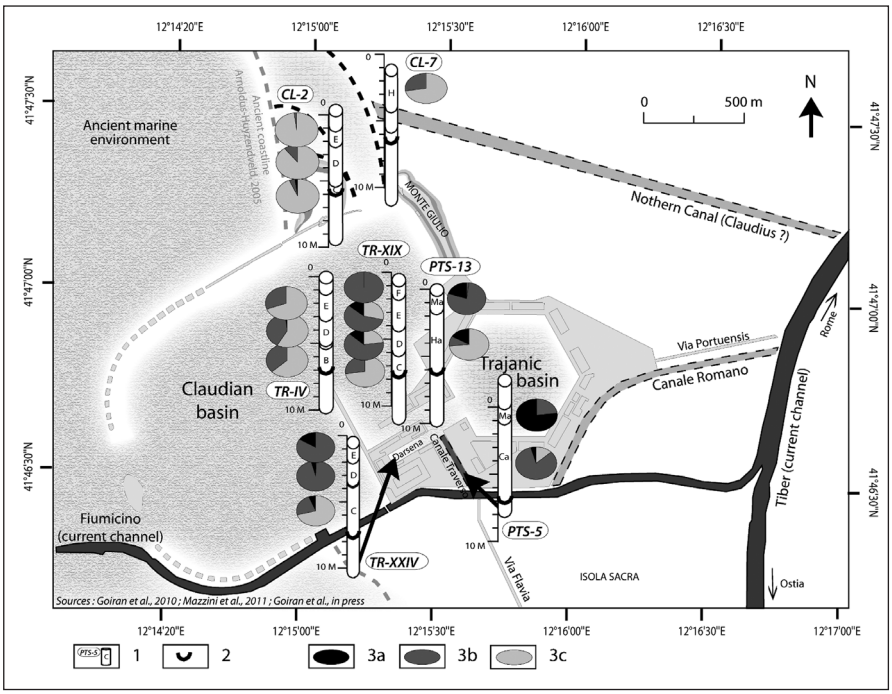


Fig. 3 – **Marine to freshwater palaeoenvironments in the Portus basin obtained by ostracods determination – A synthesis** (Goiran *et al.*, 2010; Mazzini *et al.*, 2011). 1: cores locations with portuary units (Goiran *et al.*, 2009; Mazzini et al., 2011; Goiran *et al.*, in press); all cores are represented according to the 3rd-5th c. sea level (Goiran et al., 2009). Only the portuary units data are shown; 2: harbour bottom; 3: ostracod groups with 3a: freshwater species, 3b: brackish species, and 3c: marine species.

*Fig. 3 – **Synthèse des données paléoenvironnementales obtenues pour les bassins de Portus par détermination de l'ostracofaune** (Goiran et al., 2010 ; Mazzini et al., 2011). 1 : localisation des carottages avec leurs unités portuaires (Goiran et al., 2009; Mazzini et al., 2011; Goiran et al., sous presse) ; tous les carottages sont représentés en référence au niveau marin des IIIè-Vè apr. J.-C. (Goiran et al., 2009) ; 2 : fond des bassins portuaires ; 3 : ostracodes ; 3a : individus d'eau douce ; 3b : individus d'eau saumâtre ; 3c : individus* caractéristiques du milieu marin.

then be due to inland water discharge from an aqueduct (Keay *et al*., 2005; Bedello-Tata and Bukowiecki, 2006) and not only from the Tiber River through the *Canale Traverso*.

Methods

While recent articles have focused on macrofaunal bioindicators (shells), ostracods and pollen (Giraudi *et al*., 2009; Goiran *et al*., 2010; Sadori *et al*., 2010; Mazzini *et al*., 2011), this paper focuses on granulometric data and possible river influence on the canal. Core locations are presented on the fig. 2 with results of the geomagnetic survey obtained by fluxgate radiometer and published in S. Keay *et al*. (2005).

Cores presented were collected using a mechanical rotary core barrel during several field excursions from 2004 to 2009. The objective of coring TR-XIV and CT-1 was to accurately characterise the sedimentary sequences of the access channel to the Trajanic basin and the *Canale Traverso*. Thus, the cores are around 10-m deep and include the complete harbour and canal sedimentation sequence. The cores were analysed in the OMEAA laboratory in Lyon.

Magnetic susceptibility was measured three times every centimetre using a Bartington MS2E1 (Dearing, 1999). The value of susceptibility is recorded in CGS (centimeter, gram,

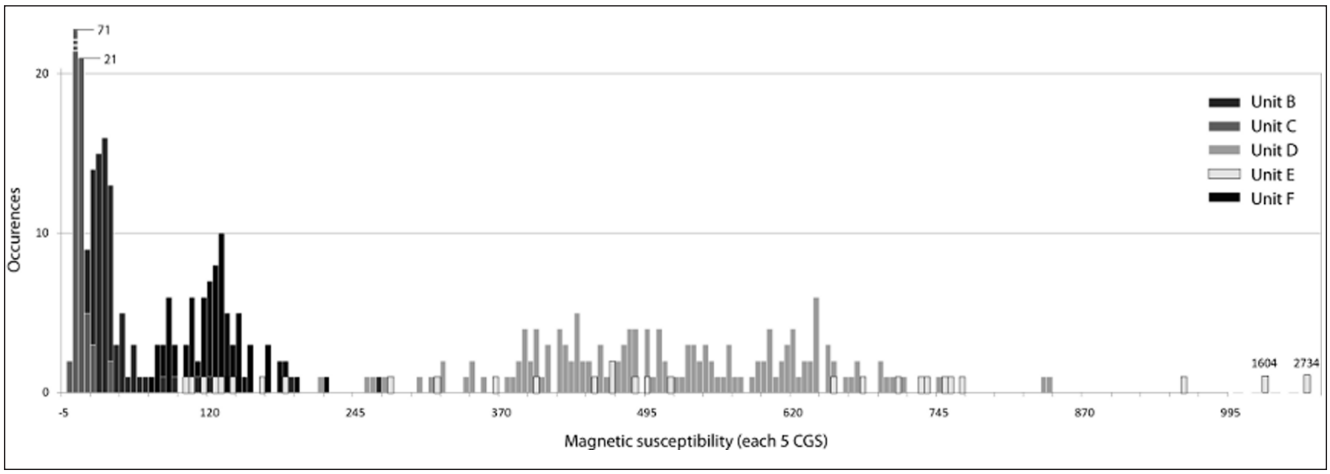


Fig. 4 – **Magnetic susceptibility results for core CT-1 - Relevance of a high-resolution dataset (each centimetre) to determine sedimentary layers.** Bars are grouped by sedimentary units and correspond to the occurrence of MS data (y-axis) included in a range of 5 CGS (x-axis).

*Fig. 4 – **Résultats de susceptibilité magnétique pour le carottage CT-1.** Ce graphique valide la pertinence des données de haute résolution (chaque centimètre) pour définir des unités sédimentaires. Les barres sont identifiées selon les unités sédimentaires et correspondent à l'occurrence des valeurs de SM (en ordonnée) incluses dans un intervalle de 5 CGS (en abscisse).*

second system) unit (corresponding to SI = CGS value * 0.4; Dearing, 1999). This non-destructive method efficiently separates different sedimentary units (Dearing, 1999), as attested in fig. 4 with a histogram depicting the CT-1 core. One colour rectangle corresponds to each unit. The x-axis represents the magnetic susceptibility in each 5 CGS. The occurrences of MS values in this range of 5 CGS are shown on the y-axis (fig. 4). Magnetic susceptibility offers a range of values with fairly consistent distributions for low values, but very large distributions for high values. Corresponding to the magnetic susceptibility, densitometric analysis was undertaken using an X-ray-scanner. Based on this high-resolution analysis, we sampled every 3 cm to 10 cm. Then, depending on sedimentary facies, we analysed a sample every 10 cm to 40 cm.

Then, to get an overview of the texture of each of these samples, we sieved 30 g of the total fraction to distinguish between silt-clay (<63 μm), sand (63 μm-2 mm) and coarse fraction (>2 mm). Finally, on the sediment fraction <1.6 mm, accurate granulometrical analysis was undertaken using a *Malvern Mastersizer 2000*. Trask sorting index and the median grain have been used to describe the grain size distribution (Folk and Ward, 1957; Rivière, 1977). The interpretation of granulometric curves was based on the CM diagram, also called the Passega image (Passega, 1957; Bravard, 1983; Arnaud-Fassetta, 1998; Bravard and Peiry, 1999; Arnaud-Fassetta *et al.,* 2003). This diagram uses the median (D_{50}) and the coarsest percentile (D_{99}) to determine depositional and transport processes.

During this study, we used the biological mean sea level as determined on the quay of *Portus* (Goiran *et al*., 2009). It corresponds to the upper biological limit of barnacles dated at 2115±30 BP, calibrated AD 230-450. This biological, Roman sea level (R.s.l.) stands 0.8 m below the current biological sea level (Goiran *et al*., 2009). The studied cores are related to those current and R.s.l. This article will deal especially with the period from the 1st to the 7th c. AD. During this period, the sea level may have changed a few centimetres above and below the sea level of the 3rd-5th c. AD (Goiran *et al*., 2009). We do not exclude the possibility of limited compaction of the harbour sedimentary sequence, but without consequences for our interpretations.

In order to establish an age-depth model, five radiocarbon dates were obtained on core CT-1. We focused on dating

Samples	Laboratory samples	Sample description	Activity (in %)	Radiocarbon dating (in years BP)	Age calibated (*Reimer* et al., 2004) - 2σ
CT1-A (344)	Lyon-6869	Charcoal	83.84 ± 0.25	1415 ± 30	600 to 660
CT1-C (554)	Lyon-7081	Wood	4.00 ± 0.26	1830 ± 30	90 to 245
CT 1-E (737)	Lyon-6894	Charcoal	78.54 ± 0.23	1940 ± 30	5 to 125
CT 1-G (792)	Lyon-6895	Seed	78.76 ± 0.23	1920 ± 30	25 to 130
CT1-B (1158)	Lyon-6870	Charcoal	60.55 ± 0.21	4030 ± 30	-2620 to -2475

Tab. 1 – **Radiocarbon dating results.**

*Tab. 1 – **Résultats des datations par le radiocarbone.***

wood fragments, charcoal and seeds using the AMS dating technique. Calib 6 software was used for calibrating dates (tab. 1) with the continental curve (Reimer *et al*., 2004). A margin of error of 2 sigma was retained.

Results

The detailed description of cores CT-1 and TR-XIV is presented below:

CT-1: Canale Traverso (fig. 5 and fig. 7)

This sedimentary core focuses on the granulometric description. For more information about microfauna and pollen content of core PTS-5 (fig.2), we refer the reader to L. Sadori *et al*. (2010) and I. Mazzini *et al*. (2011).

- Unit A is composed of yellow sterile layered sands (82%). The silt and clay fraction corresponds to 18% of the total dry sample. The sediment is moderately well sorted with a mean Trask index of 2. The median grain size of this unit is the highest of the whole sedimentary sequence (197 μm), but it rises progressively from the bottom of the core around 100 μm (graded suspension at a depth of 1183 cm, type 1) to 354 μm (medium sand) at the top (dominance of graded suspension and rolling, type 2). A layer at the bottom of the sequence is composed mostly of silts and clays (65%) with a median grain size around 13 μm. This sandy-silt layer has a coarse fraction with plant remains and seeds. A piece of charcoal has been dated to 4030±30 BP (2620-2475 BC). The global magnetic susceptibility value (MS) of this unit is around 156 CGS, ranging between 34 and 378 CGS.

- Units B and C are composed of dark grey mud with shells and *Posidonia,* which is a marker of the marine influence. 95% of unit B is composed of silt and clay, a value reduced to 84% in unit C. The average median grain size for most of sequence B and C ranges between 10 μm and 13 μm. These units are characterised by a poor sorting index (mean of 3.5). The depositional processes point mostly to mixed graded and uniform suspensions (type 3 on the CM diagram; fig. 7). However, in units B-C, sample '741' is a mix of rolled particles and graded/uniform suspension (type 4). The organic content of units B and C is high (10% of the dry weighted sediment). The coarse faction (>2 mm) is composed of shell fragments, clasts (rolled and not rolled), plant remains, charcoal, wood fragments and *Posidonia*. Seeds and charcoal have been radiocarbon dated 1920±30 BP (AD 25-130; Lyon-6895) and 1940±30 BP (AD 5-125; Lyon-6894) respectively, at the bottom of unit B. In the middle of unit C, a fragment of wood has been dated 1838±30 BP (AD 90-245; Lyon-7081). The mean MS is higher in unit B (38 CGS), than in unit C (9 CGS).

- The sedimentary facies of unit D is a grey sandy-silt with shells and artefacts. Compared to unit C, a larger proportion of the dry weight sediment is composed of sand (31%) and coarse fraction larger than 2 mm (19%). The median grain size is very fine sand (67 μm). The sediment of unit D is very poorly sorted (mean of 5.6). Depositional processes are dominated by a mix of rolling and graded suspension (type 4); a mix of graded and uniform suspension (type 3) is represented in the lower part (sample '433', type 3). We can observe a progressive decrease in the percentage of the organic material from 8.5% at the bottom to 5.6% at the top. Fragments of shells, clasts, wood fragments, vegetation remains, a lot of potshards and some *Posidonia* are present at the bottom of unit D. A later date has been obtained from a piece of charcoal: 1415±30 BP (AD 600-660; Lyon-6869). The MS value increases significantly to a mean of 512 CGS, ranging between 192 CGS and 842 CGS.

- Units E and F (-68 cm to 180 cm in reference to the current sea level) are yellow sandy silt to laminated silt. The fine fraction increases from 67% (unit E) to 85% (unit F). The sorting index is low but slightly higher than in the lower units (4 to 3.6). The organic matter content decreases (5.14% to 3.2%). The depositional processes are mixed (types 3 and 4), even if some layers belong to the uniform suspension (type 5). The MS values are around 600 CGS.

TR-XIV: Access channel to the Trajanic basin (fig. 6).

- Unit A is yellow sterile layered sand similar to unit A at the bottom of the CT-1 core. Sand is dominant, deposited as graded suspension (type 1), with a median grain size between 90 μm and 120 μm. The organic content is low (1.3%). The mean magnetic susceptibility value is 46 CGS.

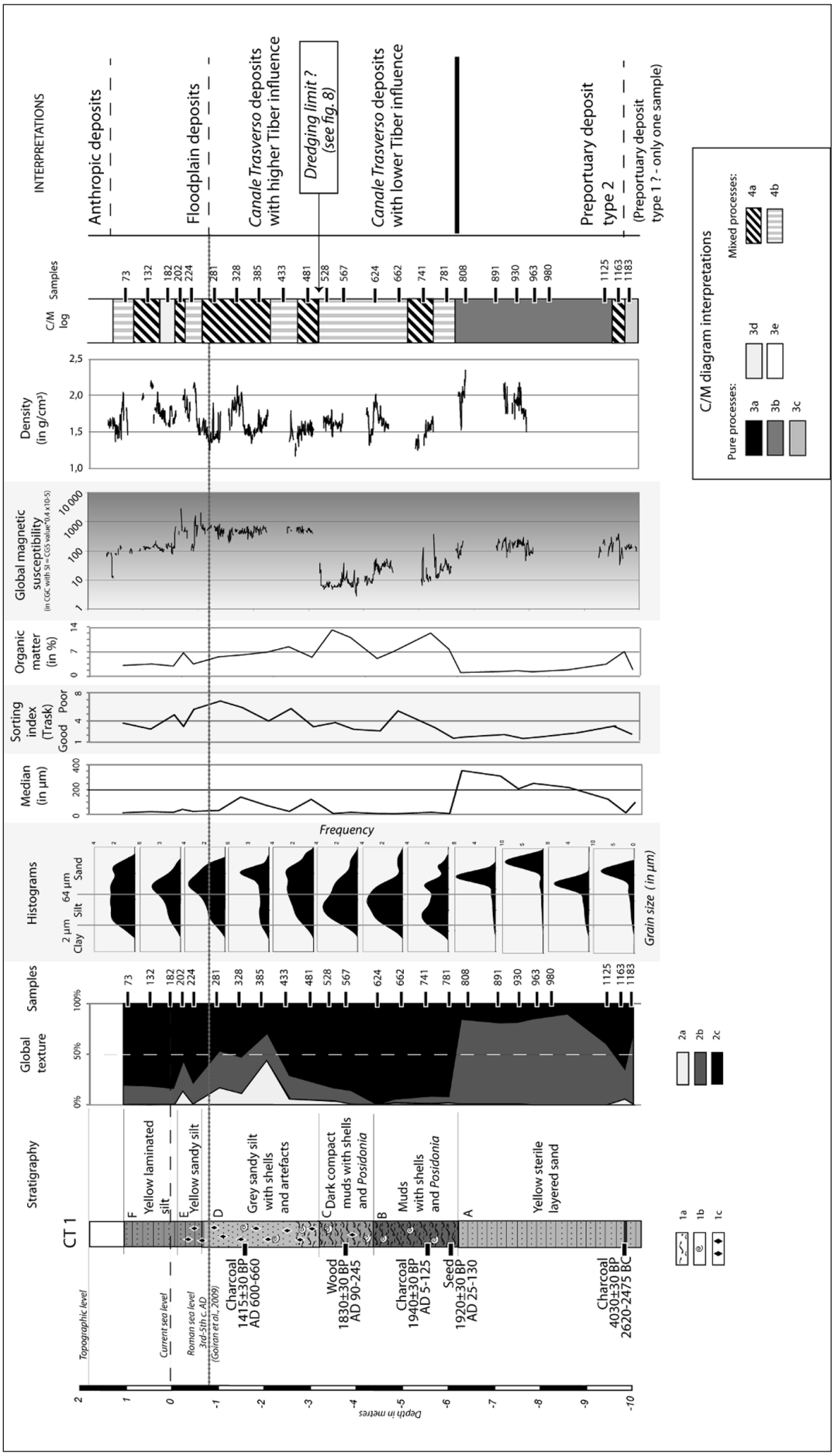
- The sedimentary environment changes abruptly since units B and D are composed of mud and sandy-mud with shells and *Posidonia* with 85% of fine sediments (<63 μm). They are characterised by a negative magnetic susceptibility around -25 CGS. The average median grain size is 13 μm. Compared to unit A, the organic matter content is multiplied by 6 with a maximum of 12%. The environment was relatively quiet with a mix of uniform and graded suspension processes (type 3). Between these two units, a sandy layer (70% of sand in unit C) was deposited by mixed rolling and graded suspension processes (type 4). The magnetic susceptibility increases to 30 CGS, in positive values. Sparse potshards have been collected in unit D.

- Units E and F are quite similar to units B and D, but with a smaller proportion of fine sediments (78%) and a greater proportion of organic matter (up to 22%). Shells and *Posidonia* are more present. The dominant depositional processes are a mix of uniform and graded suspension. The major difference between the sedimentary units are given by the values of magnetic susceptibility. Unit F has similar negative value, around -5 CGS, contrasting with unit E characterised by positive values with a mean of 7 CGS.

- Units G and H are mostly composed of fine sediment (73%) but, between these two layers, the sandy content is similar to the fine fraction. A high frequency of shells has been observed in this intermediate level. In unit G the sandy content was deposited by mixed rolling and graded suspension processes increased. The magnetic susceptibility is positive with a mean value of 7 CGS. The sand content decreases in unit H which displayed a quieter environment with uni-

Fig. 5 – **Canale Traverso, analysis of the core CT-1.** 1a: Posidonia; 1b: shells; 1c: pot shards; 2a: coarse sediments; 2b: sand; 3c: silt and clay; C/M diagram interpretation. 3: pure processes: 3a: rolling; 3b: rolling and graded suspension; 3c: graded suspension; 3d: uniform suspension; 3e: decantation; 4: mixed processes: 4a: mixed rolling/graded suspension + uniform suspension; 4b: mixed graded + uniform suspension.

*Fig. 5 – **Le Canale Traverso, analyse de la carotte CT-1.** 1a : Posidonie ; 1b : coquille ; 1c : céramique ; 2a : fraction grossière ; 2b : sables ; 3c : limons et argiles ; Interprétation du diagramme C/M. 3 : processus purs : 3a: roulement ; 3b : roulement et suspension graduée ; 3c : suspension graduée ; 3d : suspension uniforme ; 3e : décantation ; 4 : processus mixtes : 4a : roulement/suspension graduée + suspension uniforme mixés ; 4b : suspension graduée et uniforme mixées.*



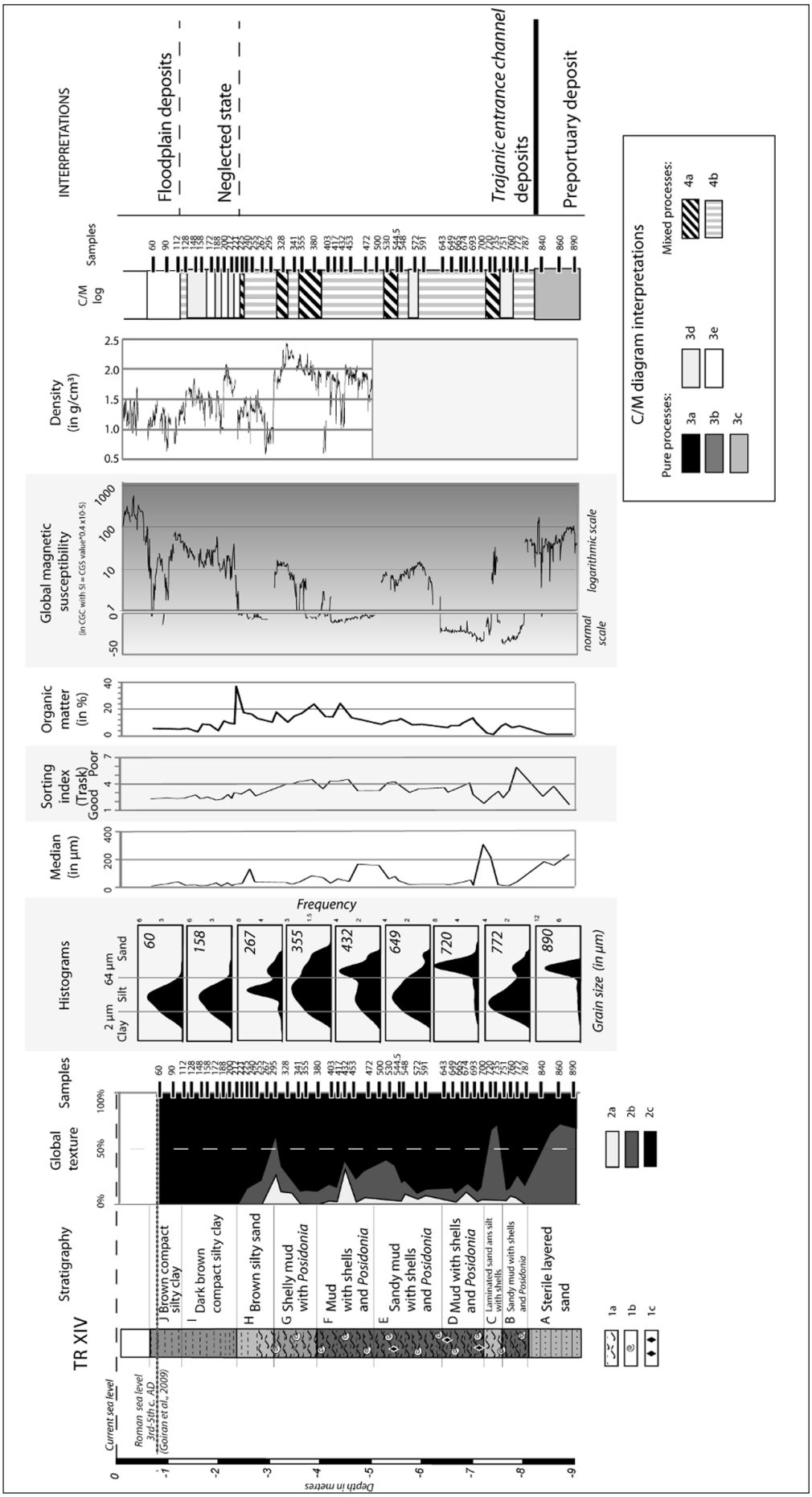


Fig. 6 – **The access channel to the Trajanic harbour, analysis of core TR-XIV.** 1a: Posidonia; 1b: shells; 1c: pot shards; 2a: coarse sediments; 2b: sand; 3c: silt and clay; C/M diagram interpretation. 3: pure processes: 3a: rolling; 3b: rolling and graded suspension; 3c: graded suspension; 3d: uniform suspension; 3e: decantation; 4: mixed processes: 4a: mixed rolling/graded suspension + uniform suspension; 4b: mixed graded + uniform suspension.

*Fig. 6 – **Le chenal d'accès au port de Trajan, analyse de la carotte TR-XIV.** 1a : Posidonie ; 1b : coquille ; 1c : céramique ; 2a : fraction grossière ; 2b : sables ; 3c : limons et argiles ; Interprétation du diagramme C/M. 3 : processus purs : 3a: roulement ; 3b : roulement et suspension graduée ; 3c : suspension graduée ; 3d : suspension uniforme ; 3e : décantation ; 4 : processus mixtes : 4a : roulement/suspension graduée + suspension uniforme mixés ; 4b : suspension graduée et uniforme mixées.*

form and graded suspension mixing processes and with a low magnetic susceptibility (mean of -3 CGS).

- The two upper layers (units I and J) are characterised by layers of silt and clay deposited by alternated uniform suspension and decantation. More than 99% of the total fraction is composed of fine fraction. In unit I, the magnetic susceptibility increases from 10/20 CGS at the bottom to 60 CGS at the top. Finally, those values in unit J are highly variable.

Discussion

The analysis of the two studied cores allows us to determine three sedimentary phases: the pre-harbour environments, the harbour and canal in activity, and the final infill.

Pre-harbour deposits

In the CT-1 and TR-XIV cores, basal units A correspond to pre-harbour deposits characterised by yellow sterile layered sands. In support of this interpretation, a piece of charcoal sampled 10 m below current sea level has been dated 4030±30 BP (2620-2475 BC). The sediment facies is similar to all the *Portus*' basal units (Goiran *et al.,* 2010, in press). On the Passega diagram, sediments plot parallel to the straight line of perfect sorting C (D_{99}) = M (D_{50}). Depositional processes correspond to graded suspension (type 1) and rolling (type 2; fig. 7).

The Canale Traverso geometry and location as evidence of Roman planning

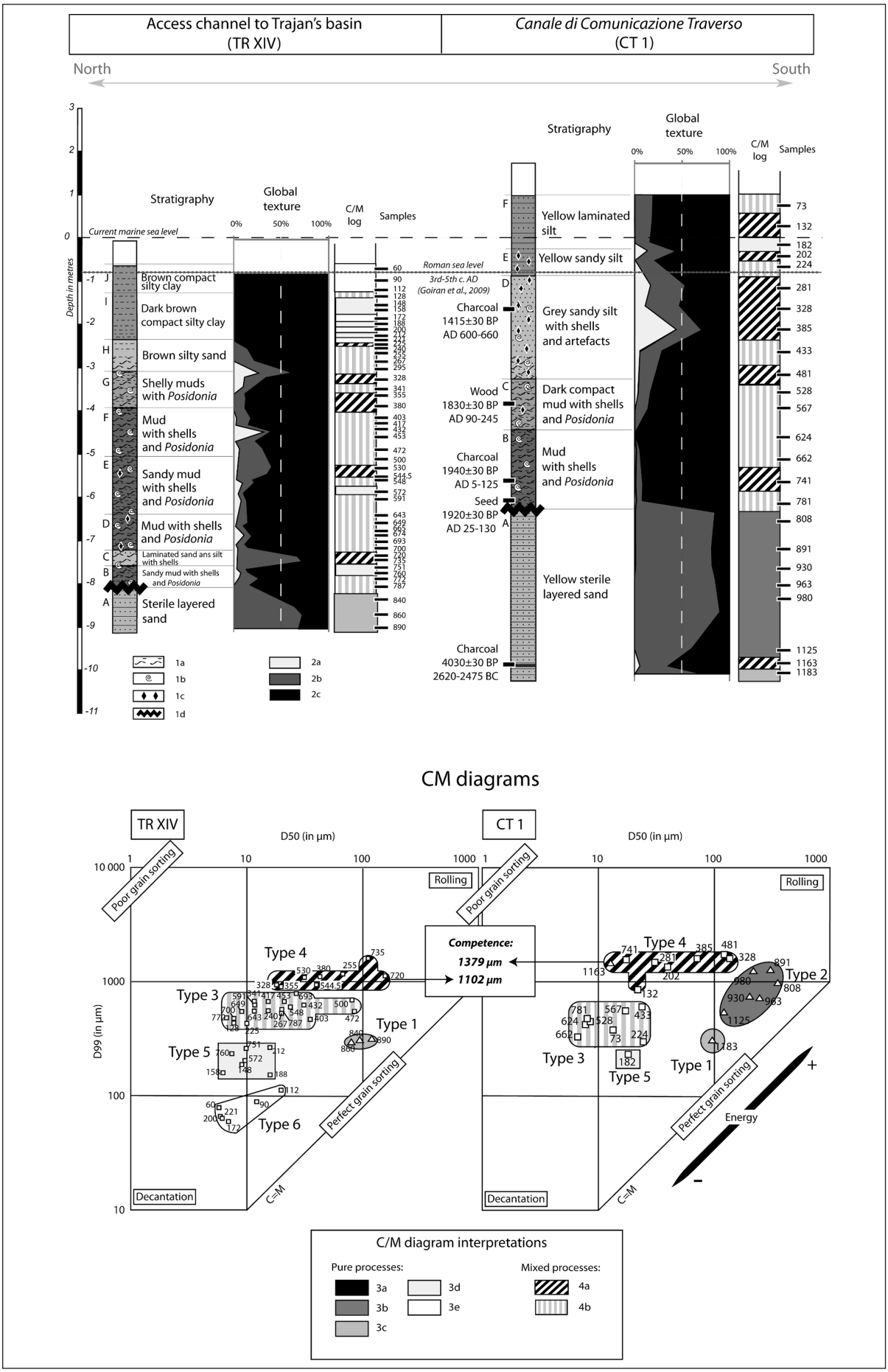
This channel is relatively narrow compared to other channels of the *Portus* complex. After re-analysing the results of a geomagnetic survey (Keay *et al*., 2005; fig. 2), it seems pretty clear that the channel widens towards the *Fossa Traiana*, thus facilitating the movement of ships entering this channel. On the side of the docks, the canal opens into an approximately 40-m wide space, opened to the north. Strong brick walls, over 3-m high (4 m above the Roman sea level) are still visible today. In an upstream-downstream perspective (from the Tiber channel to the *Canale Traverso*), it can be hypothesised that there is a progressive reduction of the hydraulic cross section and of the flow along the derivation canals (fig. 1). The natural Tiber channel was 100 m to 120 m wide in the 1st c. AD, which is confirmed by L. Bertacchi (1960) in the former Tiber channel or Fiume Morto near Ostia. The ancient *Fossa Traiana* was around 50-m wide (Testaguzza, 1970). Finally, the *Canale Traverso* was 25-m wide (see magnetical survey in S. Keay *et al*., 2005). In the successive reaches of the canals (*Fossa Traiana, Canale Traverso*), widths were divided twice into two. We cannot precisely locate the palaeochannel of the Tiber near ancient *Portus*, but in a logical upstream and downstream continuity, the water in the *Canale Traverso* would have flowed perpendicular or in the opposite direction of flow of the palaeo-Tiber. In this deltaic plain, the flow of water in the *Canale Traverso* should be small. This geometric data is interesting because it may demonstrate a clear awareness of the problem arising when planning the position of the port and of the river system by the ancient architects and engineers responsible for the construction of *Portus*. We are now able to see how through a succession of canals and thanks to their optimal orientation, Romans tried to reduce the carrying capacity of the channel entering into the harbour basins, while ensuring the presence of a waterway between the river and the harbour. However, one question remains unanswered: was this configuration effective against sedimentation?

Harbour and canal sedimentation occurred in a common quiet brackish environment

The katolimenic limit corresponds to the bottom of a harbour sedimentary sequence (Goiran *et al*., 2010), between pre-harbour deposit (the yellow sterile layered sand) and the harbour mud, characteristic of a quiet environment protected from the sea's influence. In the TR-XIV core, the first potshards were found in unit D. Thus at this location, the channel access to the Trajanic harbour is 7 (unit B) or 6.5 (unit D) meters deep below the R.s.l. From 7 m to 3.30 m below R.s.l. (unit B to H), the sedimentary sequence of the TR-XIV core is mostly composed of muds with shells and *Posidonia* fibers. The harbour deposits of the TR-XIV core correspond to the other cores described in this area of *Portus* and deposited under high marine influence (cores TR-XIX, TR-XX in Goiran *et al.,* 2010). The environmental conditions under which deposition occurred were relatively quiet, with a mix of graded and uniform suspension processes. Some levels display energetic hydrodynamic condition with sediment originating from a mix of graded and rolling processes. These sandy units occur mostly in units C, E and G. The *Canale Traverso* is only 5.5 m below R.s.l. (CT-1). It is an unusual fluvial canal because it has conditions similar to those of a harbour basin. Indeed, units B and C are composed of mud with shells and *Posidonia*, corresponding to the first phase of deposition. The depositional processes are primarily represented by mixed uniform and graded suspension, similar to those of core TR-XIV. The presence of *Posidonia* validates the hypothesis of the marine influence in the canal, succeeded by a brackish

Fig. 7 – **Cross-sections from the Canale Traverso to the access channel to Trajanic harbour, and CM diagram of the CT-1 and TR-XIV cores.** 1a: Posidonia; 1b: shells; 1c: pot shards; 1d: canal or harbour basin bottom; 2a: coarse sediments; 2b: sand; 3c: silt and clay; C/M diagram interpretation. 3: pure processes: 3a: rolling; 3b: rolling and graded suspension; 3c: graded suspension; 3d: uniform suspension; 3e: decantation; 4: mixed processes: 4a: mixed rolling/graded suspension + uniform suspension; 4b: mixed graded + uniform suspension.

Fig. 7 – ***Transect longitudinal du Canale Traverso au chenal d'accès au basin de Trajan. Présentation des diagrammes CM pour les carottages CT-1 et TR-XIV.*** *1a : Posidonie ; 1b : coquille ; 1c : céramique ; 1d : fond du canal ou du port ; 2a : fraction grossière ; 2b : sables ; 3c : limons et argiles ; Interprétation du diagramme C/M. 3 : processus purs : 3a: roulement ; 3b : roulement et suspension graduée ; 3c : suspension graduée ; 3d : suspension uniforme ; 3e : décantation ; 4 : processus mixtes : 4a : roulement/suspension graduée + suspension uniforme mixés ; 4b : suspension graduée et uniforme mixées.*


Access channel to Trajan's basin
(TR XIV)
Canale di Comunicazione Traverso
(CT 1)
North
South
Stratigraphy
Global texture
C/M log
Samples
Current marine sea level
Depth in metres
Brown compact silty clay
Dark brown compact silty clay
Brown silty sand
Shelly muds with Posidonia
Mud with shells and Posidonia
Sandy mud with shells and Posidonia
Mud with shells and Posidonia
Laminated sand ans silt with shells
Sandy mud with shells and Posidonia
Sterile layered sand
Roman sea level
3rd-5th c. AD
(Goiran et al., 2009)
Yellow laminated silt
Yellow sandy silt
Charcoal
1415±30 BP
AD 600-660
Grey sandy silt with shells and artefacts
Wood
1830±30 BP
AD 90-245
Dark compact mud with shells and Posidonia
Charcoal
1940±30 BP
AD 5-125
Mud with shells and Posidonia
Seed
1920±30 BP
AD 25-130
Yellow sterile layered sand
Charcoal
4030±30 BP
2620-2475 BC
CM diagrams
TR XIV
CT 1
D50 (in µm)
D99 (in µm)
Poor grain sorting
Perfect grain sorting
Rolling
Decantation
C=M
Type 1
Type 2
Type 3
Type 4
Type 5
Type 6
Competence:
1379 µm
1102 µm
Energy
C/M diagram interpretations
Pure processes:
Mixed processes:
3a
3b
3c
3d
3e
4a
4b

environment with a freshwater input (Mazzini *et al*., 2011). Most significantly, the fluvial influence is deduced from the presence of *Alnus* pollen which were found trapped inside the sediments, and probably transported and deposited there by the Tiber (Sadori *et al*, 2010). The bottom of this canal sediment has been dated from the 1st c. to the beginning of the 2nd c. (seed-Lyon-6895/charcoal-Lyon-6894). Unit C is dated from the end of the 1st c. AD to the middle of the 3rd c. AD (wood-Lyon-7081). It is impossible to specifically date the construction of the canal between Claudius and Hadrian reigns. Whatever the answer, the basal unit B and probably unit C correspond to the first canal deposits.

Last sedimentation of Portus waterways

The closely related evolution, as described in the first metre of the canal's sediments infill (CT-1) and the access channel to the Trajanic harbour (TR-XIV), are not characteristic of the upper units. Unit D of the *Canale Traverso* demonstrates an increase in hydrodynamism, shown by a coarser median grain size (10-13 μm to 67 μm). The mixed processes of graded suspension and rolling are dominant. This layer has not been found in the TR-XIV core which displays constant conditions from unit B to unit H, with mixed uniform and graded suspension. In unit D of the CT-1 core, one meter below the former R.s.l., a piece of charcoal has been dated to the 7th c. AD (charcoal-Lyon-6869). Unfortunately, no dating was possible in the access channel above -3 m (R.s.l). However, on the fresco painted by Ignazio Danti in 1582, the southern end of the *Canale Traverso*, close to the Fiumicino canal, is plugged by sediments, and stagnant water is visible in the access channel which is both disconnected from the sea and the fluvial system. The upper units of the CT-1 core can be interpreted as the deposition of this upstream sediment blockage. In the same way, the upper units I and J of the TR-XIV core correspond to swamp and floodplain deposits, showing the alternation of uniform suspension and decantation processes. These deposits correspond to the upper part of the PTS-5 and 13 cores (Mazzini *et al*., 2011; fig. 3), with a high frequency of freshwater ostracods groups.

A canal and a harbour silted up with sediment transported by Tiber River floods?

When operational, the *Canale Traverso* was a quiet environment similar to the environments present at the entrance of the Trajanic harbour. Another fundamental question is whether mixed rolling and graded suspension results from a marine origin (Claudius basin) or from a fluvial origin. In the CM diagram, the mean coarsest grain-size percentile (D_{99}) present in type 4 indicates the maximum transport capacity of particles. This mean D_{99} grain of the CT-1 core is coarser (1379 μm) than the mean D_{99} of the TR-XIV core (1102 μm), with rolled particles. Therefore, it is hypothesised that there is an influence of the Tiber River's flow (floods in particular) in the *Canale Traverso* (fig. 7). In this area, future work will ascertain whether fine sediments originate mainly from the Tiber River through the *Canale Traverso*. A preliminary answer is that the sedimentation rate in the bottom units of the *Canale Traverso* is higher than in the access channel to the Trajanic harbour (fig. 8; Goiran *et al.,* 2010). So far, it is risky to attribute the presence of flood deposits in the *Canale Traverso* to a regional hydroclimatic crisis context. Indeed this canal is a specific sediment trap mainly controlled by anthropic influences. Besides, at a certain period, a canal lock may have been installed between the *Fossa Traiana* and the *Canale Traverso* (Testaguzza, 1970).

Water depth and boat draughts

Fig. 8 synthesises all the published radiocarbon data concerning the access channel to Trajan's basin in relation to the R.s.l. (Goiran *et al.,* 2009, 2010). These dates are confronted by the altitudinal variations of the bottom of the harbour, called 'mesolimenic limit' (Goiran *et al*., 2010), and also to different Roman boat draughts (Boetto, 2010). To compute the sedimentation rate, we used the mean radiocarbon date. First of all, the *Canale Traverso* was not deep when it was excavated (5.5 m), while the access channel to the Trajanic basin was 6.8 m (TR-XX), 7 m (TR-XIV) to 8 m (TR-XI) deep (Goiran *et al.,* 2010; fig. 8). Thus, a slope from the *Canale Traverso* to the Claudian basin may be deduced from these data. Thus, when it excavated, the canal was probably designed to accommodate vessels with a shallow draughts (fig. 8). This result is synonymous with the relatively limited width of the canal (25 m; Boetto, 2006, 2010). Using the radiocarbon dates, the sedimentation rate may be divided into two phases. In the TR-XI core from -8 m to -6 m (R.s.l.), the bottom of the access channel aggraded by approximately 1.1 cm/a. The two first metres of TR-XX (from 6.8 m to 4.3 m below R.s.l.) aggraded faster than TR-XI, at a rate of 1.6 cm/a. Finally, the CT-1 core displays a fast accretion rate (2.6 cm/a) for the bottom 2.3 m. It can be deduced that in the access channel to the Trajanic basin, the closer to the *Canale Traverso*, the faster the accretion of the bottom of the channel. This observation can also apply to the river sediment supply which originated from the Tiber River. The second aggradational phase is more differentiated. The channel bottoms of TR-XI and TR-XX aggraded at a higher rate from 1.6 cm/a (TR-XX -6 m to -3 m R.s.l.) to 4.2 cm/a (TR-XI -4.3 m to -3 m R.s.l.). An inversion of dates occurs in the TR-XI core and could be interpreted as a phase of dredging (Marriner and Morhange, 2006). Unfortunately, there is no date for the last 3 m (R.s.l.) inside the access channel to Trajan's basin. After a first phase of rapid siltation in the canal (2.6 cm/a), the second phase displays a slower rate of sedimentation with coarser sediments (0.45 cm/a). Theoretically, the canal would have filled with sediments becoming finer at the top of the sequence. In reality, sediment is coarser than below, with a reduction in the rate of siltation. The canal may then have been dredged at the base of Unit D (the abrupt change in magnetic susceptibility could

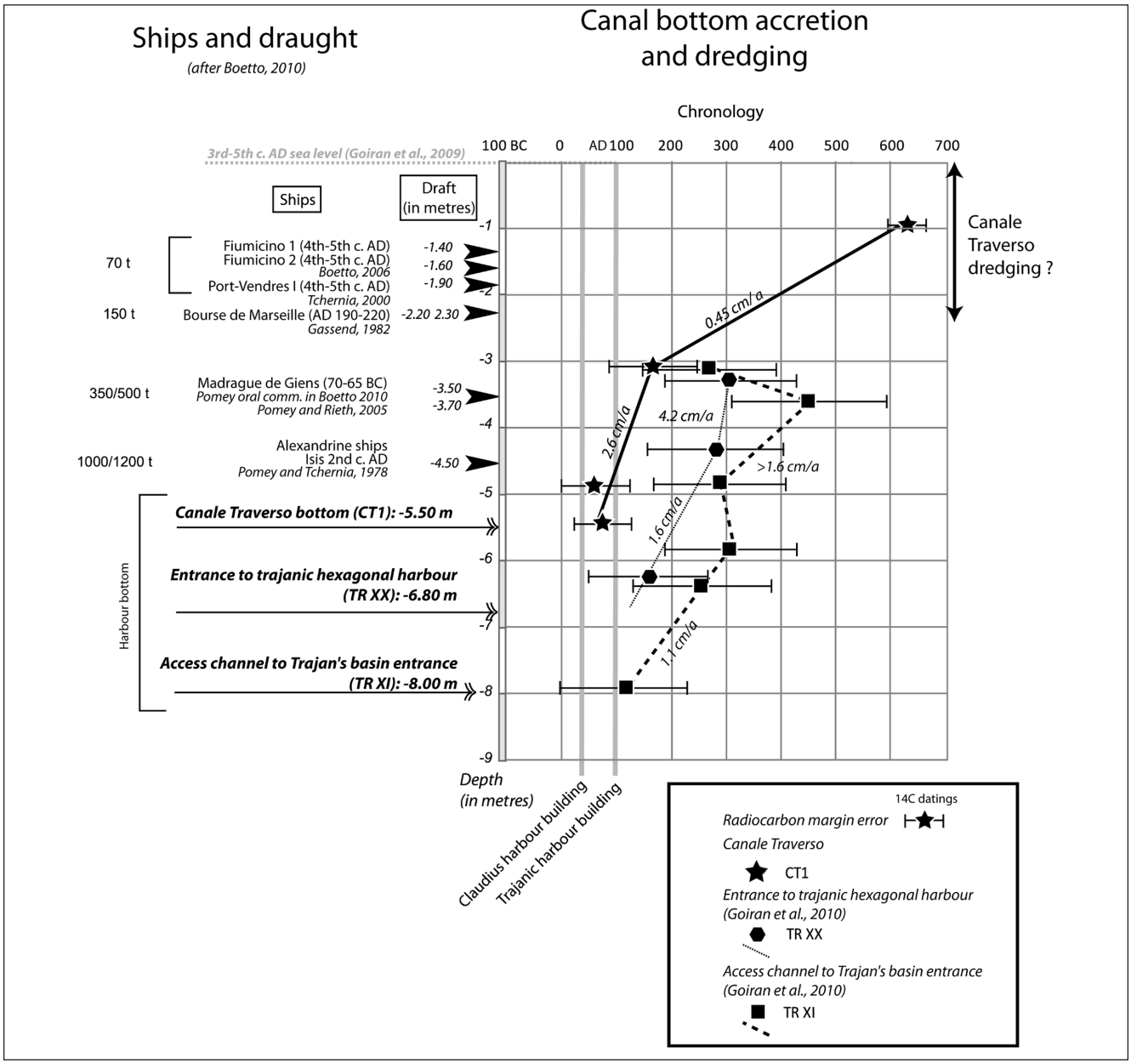


Fig. 8 – **Harbour infill, water depth and ships draught data. Comparisons of these parametres by chronology.**

*Fig. 8 – **Compilations des données disponibles à Portus pour comprendre chronologiquement la relation entre le remblaiement du port, la lame d'eau disponible et le tirant d'eau des bateaux.***

be reconciled with that location). If the depth of the canal is maintained by dredging at about -2.3 m below the Roman sea level, small boats (70 t), like those found in the northern part of Claudius harbour (Boetto, 2006), could have navigated along this canal before the 7th c. AD. At the beginning of the 5th c. AD, Philostrogius (*Ecclesiastical History,* XII, 3 in Le Gall, 1953) described three basins in *Portus*, probably the Claudius and Trajanic basins, along with the *darsena* (Le Gall, 1953). Also Philostrogius specified that the *Fossa Traiana* was the middle of the port. He may have seen the *Canale Traverso*, originating from the *Fossa Traiana,* flowing into the access channel between the Claudius and Trajanic basins on one side and the *darsena* on the other side.

Conclusions

The relationship between ancient harbour basins and the fluvial system of the Tiber delta is a complex and crucial question. This paper takes advantage of the plurality of studies published on *Portus* in the recent years. In a new perspective, the history, harbour and naval archaeology, fluvial and ancient harbour geoarchaeology, were combined with new palaeoenvironmental studies in order to give a renewed description of *Portus* basins. Environmental and depositional conditions are quite similar at the entrance of the Trajanic basin and in the *Canale Traverso*. Granulometrical analyses provided new CM diagrams (Passega) about the

conditions of sediment deposition in the harbour, with a wider range of processes in the access channel to Trajanic harbour (TR-XIV). The *Canale Traverso* is prone to higher energy flows coming from the Tiber (CT-1). This approach allows at better understanding of sediment budgets and functioning in the *Portus* harbour. Obviously, the basins silted up inexorably, despite the initial project of reducing sediment input from the Tiber. The sediment budget depended on preventive actions (*e.g.*, geometry and configuration of the canals sheltered from the Tiber flow direction; or maybe canal lock in the *Canale Traverso* according to Testaguzza, 1970), on adaptive actions (*e.g.*, construction of internal moles; Lugli and Filibeck, 1935; Keay *et al.*, 2005) and curative actions (dredging). Future research may provide a more accurate vision, in particular the modelling of the waterflow in *Portus* and in the canals. Finally, the *Canale Traverso* is the starting point for future research on the canals directly connected to the Tiber, like the *Canale Romano* and the Northern Canal (Keay *et al.*, 2005; Salomon *et al.,* 2010).

Acknowledgements

We are grateful to the Ecole Française de Rome, the British School at Rome, the University of Southampton, and to the CNRS (which granted the Homere project), for their financial and logistic support. In particular, we would like to thank Dr Michel Gras (Head of the Ecole Française) and Dr Yann Rivière (Director of the Classics department). We are very grateful to Lidia Paroli and Angelo Pellegrino of the Soprintendenza per i Beni Spacial Archeologici di Roma. Many thanks to Vincent Gaertner for his assistance in laboratory analysis conducted in the OMEEA laboratory at the University Lumière (Lyon 2). Many thanks to Olivia Saucier, Kieran Stanley and Kristian Strutt for reading the proofs of this article. Thanks also to the four reviewers and their helpful comments on this paper. We are also grateful to the Artemis programme for providing AMS radiocarbon dates. Thanks to Christine Oberlin for fruitful discussions on radiocarbon results. Finally, Daniele D'Ottavio and Marco Gizzi are acknowledged for their coring fieldwork.

References

Amenduni G. (1884) – *Sulle opere di bonificazione della plaga litoranea dell'Agro Romano che comprende le paludi e gli stagni di Ostia, Porto, Maccarese e delle terre vallive di Stracciacappa, Baccano, Pantano e Lago dei Tartari. Relazione del progetto generale*, 15, 7, 36 p.

Amorosi A., Milli S. (2001) – Late Quaternary depositional architecture of Po and Tevere river deltas (Italy) and worldwide comparison with coeval deltaic successions. *Sedimentary Geology* 144, 357-375.

Arnaud-Fassetta G. (1998) – *Dynamiques fluviales holocènes dans le delta du Rhône*. Ph.D thesis, University of Provence (Aix-Marseille 1). Atelier National de Reproduction des Thèses, Villeneuve d'Ascq, 358 p.

Arnaud-Fassetta G., Carre M.-B., Marocco R., Maselli-Scotti F., Pugliese N., Zaccaria C., Bandelli A., Bresson V., Manzoni G., Montenegro M.E., Morhange C., Pipan M., Prizzon A., Siché I., (2003) – The site of Aquileia (northeastern Italy): example of fluvial geoarchaeology in a Mediterranean coastal plain. *In* Arnaud-Fassetta G., Provansal M. (Eds.) *Deltas 2003. Géomorphologie: relief, processus, environnement* 4, 223-241.

Arnoldus-Huyzendveld A. (2005) – The natural environment of the Agro Portuense. *In* Keay S., Millett M., Paroli L., Strutt K. (Eds.) *Portus, an archaeological survey of the port of imperial Rome*. The British School at Rome, Archaeological Monographs of the British School at Rome 15, London, 14-30.

Arnoldus-Huyzendveld A., Paroli L. (1995) – Alcune considerazioni sullo sviluppo storico dell'ansa dell Tevere presso Ostia e sul porto-canale. *Archeologia Laziale* 12, 383-392.

Arnoldus-Huyzendveld A., Pellegrino A. (2000) – Traces of historical landscapes preserved in the coastal area of Rome. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia* 54, 221-222.

Bedello Tata M., Bukowiecki E. (2006) – Le acque e gli acquedotti nel territorio ostiense e portuense. Ritrovamenti e ricerche recenti. *Mélanges de l'Ecole Française de Rome* 118, 463-526.

Belfiore A., Bellotti P., Carboni M.G., Chiari R., Evangelista S., Tortora P., Valeri, P. (1987) – Il delta del Tevere: le facies sedimentarie della conoide sommersa. Un'analisi statistica dei caratteri tessiturali, microfaunistici e mineralogici. *Bolletino della Società Geologica Italiana* 106, 425-445.

Bellotti P., Carboni M.G., Milli S., Tortora P., Valeri P. (1989) – La piana deltizia del Fiume Tevere: analisi di facies ed ipotesi evolutiva dell'ultimo "low stand" glaciale all'attuale. *Giornale di Geologia* 51, 71-91.

Bellotti P., Chiocci F.L., Milli S., Tortora P., Valeri P. (1994) – Sequence stratigraphy and depositional setting of the Tiber delta: integration of high-resolution seismics, well logs, and archeological data. *Journal of Sedimentary Research-Section B-Stratigraphy and Global Studies* 64, 416-432.

Bellotti P., Milli S., Tortora P., Valeri P. (1995) – Physical stratigraphy and sedimentology of the Late Pleistocene-Holocene Tiber Delta depositional sequence. *Sedimentology* 42, 617-634.

Bellotti P., Calderoni G., Carboni M.G., Di Bella L., Tortora P., Veleri P., Zernitskaya V. (2007) – Late Quaternary landscape evolution of the Tiber River delta plain (Central Italy): new evidence from pollen data, biostratigraphy and ^{14}C dating. *Zeitschrift für Geomorphologie* 5, 505-534.

Bellotti P., Mattei M., Tortora P., Valeri P. (2009) – Geoarchaeological investigations in the area of the imperial harbours of Rome. *Méditerranée*, 112, 51-58.

Bellotti P., Calderoni G., Di Rita F., D'Orefice M., D'Amico C., Esu D., Magri D., Preite Martinez M., Tortora P., Valeri P. (2011) – The Tiber River Delta Plain (Central Italy): Coastal evolution and implications for the Ancient Ostia roman settlement. *Holocene* in press.

Belluomini G., Iuzzolini P., Manfra L., Mortari R., Zalaffi M. (1986) – Evoluzione recente del delta del Tevere. *Geologica Romana* 25, 213-234.

Benvenuti M., Mariotti-Lippi M., Pallecchi P., Sagri M. (2006) – Late-Holocene catastrophic floods in the terminal Arno River (Pisa, Central Italy) from the story of a Roman riverine harbour. *The Holocene* 16, 863-876.

Bersani P., Benvivenga M. (2001) – *Le piene del Tevere a Roma dal V secolo a.C. all'ano 2000*. Servizio idrografico e mareografico nazionale, Dipartimento per i Servizi Tecnici Nazionali, Roma, 100 p.

Bersani P., Moretti D. (2008) – Evoluzione storica della linea di costa in prossimità della foce del Tevere. *L'Acqua* 5, 77-88.

Bertacchi L. (1960) – Elementi per una revisione della topografia ostiense. *Atti della Accademia nazionale dei Lincei* 8, 8-32.

Bicket A.R., Rendell H.M., Claridge A., Rose P., Andrews J., Brown F.S.J. (2009) – A multiscale geoarchaeological approach from the Laurentine shore (Castelporziano, Lazio, Italy). *In* Ghilardi M., Fouache E., Chiverrell R. (Eds.) *Geoarchaeology: Human-environment Connectivity*. *Géomorphologie: relief, processus, environnement* 4, 257-270.

Bocci D. (1892) – *Il delta tiberino*. Tipografia del Genio civile, Roma, 33 p.

Boetto G. (2006) – *Les navires de Fiumicino (Italie) : architecture, matériaux, types et fonctions*. *Contribution à l'étude du système portuaire de Rome à l'époque impériale*. Ph.D thesis, University of Provence (Aix-Marseille 1), 267 p.

Boetto G. (2010) – Le port vu de la mer: l'apport de l'archéologie navale à l'étude des ports antiques. *Bolletino di Archeologia On line*, special issue: XVII International Congress of Classical Archaeology, Roma 22-26 September 2008.

Bravard J.-P. (1983) – Les sédiments fins des plaines d'inondation dans la vallée du Haut-Rhône. *Revue de géographie alpine*, 71, 363-379.

Bravard J.-P., Peiry J.-L. (1999) – The CM image as a tool for the classification of alluvial units and floodplains along the river continuum. *In* Marriott S., Alenxander J., Hey R. (Eds.) *Floodplains: Interdisciplinary Approaches*. Geological Society, London, 259-268.

Carbonel P. (1980) – *Les ostracodes et leur intérêt dans la définition des écosystèmes estuariens et de plateforme continentale*. *Essais d'application à des domaines anciens*. Mémoires de l'Institut de géologie du Bassin d'Aquitaine, 11, Bordeaux, 350 p.

Chiumenti L., Bilancia F. (1979) – *La campagna romana antica, medioevale e moderna*. *Edizione redatta sulla base degli appunti lasciati da Giuseppe e Francesco Tomassetti VI. Vie Nomentana e Salaria, Portuense, Tiburtina (Arte e archeologia*. *Studi e documenti 16-17)*. L.S. Olschki Editore, Florence, 616 p.

Coccia S. (1993) – Il "Portus Romae" fra tarda antichità ed altomedioevo. *In Storia economica di Roma nell'Altomedioevo alla luce dei recenti scavi archeologici*. *Firenze: Atti del Seminario di Roma*. Atti del Seminario (Roma 2-3 aprile 1992). Florence, All'Insegna del Giglio, 183-188.

Coccia S. (2001) – Il recinto fortificato dell'episcopio di Porto come epilogo di una crisi urbana. *In* Cancellieri S. (Ed.) *L'Episcopio di Porto presso Fiumicino*. *Metodo e prassi nel restauro architettonico*. Ministero per i Beni e le Attività Culturali - Soprintenza per i Beni Architettonici e il Paesaggio, Rome, 15-35.

Dearing J. (1999) – Environmental magnetic susceptibility. *Using the Bartington MS2 System* 32, 54 p.

Di Rita F., Celant A., Magri D. (2009) – Holocene environmental instability in the wetland north of the Tiber delta (Rome, Italy): sea-lake-man interactions. *Journal of Paleolimnology* 44, 51-67.

Dragone F., Maino A., Malatesta A., Segre A. (1967) – Note illustrative del Foglio 149 Cerveteri della Carta Geologica d'Italia. *Servizio Geologico d'Italia* 4, 1-93.

Fea C. (1824a) – *Alcune osservazioni sopra gli antichi porti di Ostia ora Fiumicino*. L. Contedini, Rome.

Fea C. (1824b) – *La Fossa Traiana confermata al Sig. Cav. Ludovico Linotte*. L. Contedini, Rome.

Folk R.L., Ward W.C. (1957) – Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* 27, 3-26.

Gassend J. (1982) – *Le navire antique du Lacydon, Marseille*. Musée d'Histoire de Marseille, Marseille, 149 p.

Gatti E. (1911) – Fiumicino. Avanzi di antiche fabbriche scoperte nell'Isola Sacra, presso S. Ippolito. *Notizie degli Scavi di Antichità*, 410-416.

Giraudi C. (2002) – Evoluzione ambientale tardo-olocenica nell'area comprente il sto eneolitico di Maccarese (Fiumicino). *In* Mafredini A. (Ed.) *Le dune, il lago, il mare*. *Una communità di villaggio dell'Età del Rame a Maccarese*. Istituto italiano di preistoria e protostoria, Firenze, 25-35.

Giraudi C. (2004) – Evoluzione tardo-olocenica del delta del Tevere. *Il Quaternario-Italian Journal of Quaternary Sciences* 17, 477-482.

Giraudi C., Tata C., Paroli L. (2007) – Carotaggi e studi geologici a Portus: il delta del Tevere dai tempi di Ostia Tiberina alla costruzione dei porti di Claudio e Traiano. *The Journal of Fasti Online*.

Giraudi C., Tata C., Paroli L. (2009) – Late Holocene evolution of Tiber river delta and geoarchaeology of Claudius and Trajan Harbor, Rome. *Geoarchaeology* 24, 371-382.

Goiran J.-P., Morhange C. (2003) – Géoarchéologie des ports antiques de Méditerranée : problématiques et études de cas. *Topoï* 11, 645-667.

Goiran J.-P., Ognard C., Tronchère H., Canterot X., Cluze J.A. (2007) – Recent geo-archeological findings of Portus, the ancient Harbour of Rome. *In* Cinque A. (Ed.) *Abstracts of International Congress on: People/environment relationships from Mesolithic to Middle Ages: recent Geo-Archaeological findings in Southern Italy*. Salerno, 4-7 September 2007. Abstract volume, 30-31.

Goiran J.-P., Tronchère H., Carbonel P., Salomon F., Djerbi H., Ognard C., Lucas G., Colalelli U. (2008) – Portus, la question de la localisation des ouvertures du port de Claude : approche géomorphologique. *Mélanges de l'Ecole Française de Rome*, 121, 217-228.

Goiran J.-P., Tronchère H., Collalelli U., Salomon F., Djerbi H. (2009) – Découverte d'un niveau marin biologique sur les quais de Portus: le port antique de Rome. *Méditerranée*, 112, 59-67.

Goiran J.-P, Tronchère H., Salomon F., Carbonel P., Djerbi H., Ognard C. (2010) – Palaeoenvironmental reconstruction of the ancient harbors of Rome: Claudius and Trajan's marine harbors on the Tiber delta. *Quaternary International* 216, 3-13.

Goiran J.-P, Salomon F., Tronchère H., Djerbi H., Carbonel P., Ognard C., Oberlin C. (in press) – Géoarchéologie des ports de Claude et de Trajan, Portus, delta du Tibre. *Mélanges de l'Ecole Française de Rome*, 123, 155-234.

Iadanza C., Napolitani F. (2006) – Sediment transport time series in the Tiber River. *Physics and Chemistry of the Earth* 31, 1212-1227.

Juvenal – *Satires/Saturae*. Tome 2, Livres IX-XXVIII. French translation by P. de Labriolle et F. Villeneuve, Les Belles Lettres, Paris, 42, 1979.

Keay S., Millett M., Paroli L. (2005) – *Portus: An archaeological survey of the Portus of Imperial Rome*. British School at Rome, Archaeological Monographs of the British School at Rome 15, London, 360 p.

Lanciani R. (1868) – Ricerche topografiche sulla città di Porto. Annali dell'Instituto di Corrispondenza. *Archeologica* 40, 144-195.

Le Gall J. (1953) – *Le Tibre, fleuve de Rome dans l'antiquité*. Presses universitaires de France, Paris, 368 p.

Lugli G., Filibeck G. (1935) – *Il porto di Roma imperiale e l'agro portuense*. Officine dell'Istituto Italiano d'Arti Grafiche.

Marriner N., Morhange C. (2006) – Geoarchaeological evidence for dredging in Tyre's ancient harbour, Levant. *Quaternary Research* 65, 164-171.

Marriner N., Morhange C., Goiran J.-P. (2010) – Coastal and ancient harbor geoarchaeology. *Geology Today* 26, 21-27.

Mazzini I., Faranda C., Giardini M., Giraudi C., Sadori L. (2011) – Late Holocene palaeoenvironmental evolution of the Roman harbour of Portus, Italy. *Journal of Paleolimnogy* 46, 243-256.

Milli S. (1997) – Depositional setting and high-frequency sequence stratigraphy of the Middle-Upper Pleistocene to Holocene deposits of the Roman Basin. *Geologica romana* 33, 99-136.

Moro G. (1871) – *Lo stagno di Ostia*. Monografia geologica ed idraulica, Firenze, 43 p.

Paroli L. (2004) – Il porto di Roma nella tarda antichità. *In* Gallina Zevi A., Turchetti R. (Eds.) *Le strutture dei porti de degli approdi antichi (ANSER II)*. Rubbettino Editore, Soveria Mannelli, 247-266.

Paroli L. (2005) – The Basilica Portuense. *In* Keay S., Millet M., Paroli L., Strutt K. (Eds) *Portus. An Archaeological Survey of th Port of Imperial Rome*. BSR Archaeological Monographs 15, London, 258-268.

Passega R. (1957) – Texture as characteristic of clastic deposition. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists* 4, 1952-1984.

Pomey P., Tchernia A. (1978) – Le tonnage maximum des navires de commerce romains. *Archeonautica*, 2, 233-251.

Pomey P., Rieth, E. (2005) – *L'archéologie navale*. Editions Errance, Paris, 224 p.

Ponzi G. (1875) – Il delta del Tevere: storia naturale del Tevere. *Bollettino della Società Geografica Italiana* 12, 1-22.

Procopius – *De Bello Gothico*. Edited by Dewing H.B. 7 volumes. Loeb Classical Library, 1914-1940. Greek text and English translation.

Reddé M. (1986) – *Mare Nostrum : les infrastructures, le dispositif et l'histoire de la marine militaire sous l'Empire Romain*. BEFAR, 260, Ecole Française de Rome, 736 p.

Reimer P.J., Baillie M.G.L., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Bertrand C., Blackwell P.G., Buck C.E., Burr G., Cutler K.G., Damon P.E., Edwards R.L., Fairbanks R.G., Friedrich M., Guilderson T.P., Hogg A.G., Hughen K.A., Kromer B., McCormac F.G., Manning S., Bronk Ramsey C., Reimer R.W., Remmele S., Southon J.R., Stuiver M., Talamo S., Taylor F.W., van der Plicht J., Weyhenmeyer C.E. (2004) – IntCal04 Terrestrial Radiocarbon Age Calibrations, 0-26 cal kyr BP. *Radiocarbon* 46, 1029-1058.

Rendell H.M., Claridge A.J., Clarke, M.L. (2007) – Late Holocene Mediterranean coastal change along the Tiber delta and Roman occupation of the Laurentine shore, central Italy. *Quaternary Geochronology* 2, 83-88.

Rivière A. (1977) – *Méthodes granulométriques, techniques et interprétations*. Masson, Paris, 170 p.

Roman R. (1997) – *Etude architecturale comparative de sept navires de commerce gréco-romains et byzantins*. PhD thesis, University of Provence (Aix-Marseille 1), 259 p.

Sadori L., Giardini M., Giraudi C., Mazzini I. (2010) – The plant landscape of the imperial harbour of Rome. *Journal of Archaeological Science* 37, 3294-3305.

Salomon F., Goiran J.-P., Bravard J.-P., Millett M., Strutt K., Kay S., Earl G., Paroli L., Keay S. (2010) – Delta du Tibre - Campagne de carottage 2009 - Géoarchéologie des canaux de Portus : l'exemple du Canale Romano. *Mélanges de l'Ecole Française de Rome*, 122, 263-267.

Segre A.G. (1986) - Considerazioni sul Tevere e sull'Aniene nel Quaternario. *In* Il Tevere e le altre vie d'acqua del Lazio antico. *Archeologia Laziale* 7, 9-17.

Testaguzza O. (1970) – Portus: illustrazione dei Porti di Claudio e Traiano. Julia Editrice, Rome, 249 p.

Verduchi P. (2005) – Some thoughts on the infrastructure of the port of Rome. *In* Keay S., Millet M., Paroli L., Strutt K. (Eds.) *Portus. An Archaeological Survey of th Port of Imperial Rome*. The British School at Rome, Archaeological Monographs of the British School at Rome 15, London, 248-257.

Article soumis le 20 janvier 2011, accepté le 7 octobre 2011.

3.2. Geochemical investigation of a sediment core from the Trajan basin at Portus, the harbor of ancient Rome

Highlights

- New data shed light on the connection between the Trajan basin and the Tiber river.
- Three control factors are identified: salinity, oxygenation, and anthropogenic activity.
- A fluvial origin is suggested for clay and silt and higher salinity exposure for sand.
- Isolation of the Trajan harbor may have been triggered by an alluvial plug.
- Geochemistry adequately restore paleoenvironmental conditions in ancient harbors**.**

Quaternary Science Reviews 87 (2014) 34–45

Contents lists available at ScienceDirect

Quaternary Science Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/quascirev

Geochemical investigation of a sediment core from the Trajan basin at *Portus*, the harbor of ancient Rome

H. Delile [a,c,*], I. Mazzini [b], J. Blichert-Toft [c,d], J.P. Goiran [e], F. Arnaud-Godet [c], F. Salomon [a,f], F. Albarède [c,d]

[a] Université Lumière Lyon 2, CNRS UMR 5600, 69676 Bron, France
[b] Dipartimento di Scienze, Università di Roma 3, Viale Marconi 466, 00146 Rome, Italy
[c] Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université Claude Bernard-Lyon I, CNRS UMR 5276, 69007 Lyon, France
[d] Department of Earth Science, Rice University, Houston, TX 77005, USA
[e] Maison de l'Orient et de la Méditerranée, CNRS UMR 5133, 69365 Lyon Cedex 7, France
[f] University of Southampton, School of Humanities, Archaeology, Avenue Campus, Southampton SO 17 1 BF, Great Britain, UK

ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 December 2013
Accepted 2 January 2014
Available online

Keywords:
Geoarcheology
Geochemistry
Ostracods
Sedimentology
Tiber delta
Roman harbor
Late Holocene

ABSTRACT

From the 1st century AD and for the duration of the Roman Empire, the *Portus* complex was the main harbor of Rome. Its location on the Tiber delta next to the Tyrrhenian Sea produced rapid environmental changes that, together with historical vicissitudes, largely determined the fate of the harbor. We have assembled data on the mineralogy, sedimentology, geochemistry, and ostracod populations of a sediment core drilled in the access channel of the hexagonal basin of Trajan, with the expectation that such a combined data set will shed new light on how the connections of the inland Trajan basin with the Tiber river, the earlier Claudius harbor on the nearby shoreline, and the sea evolved through the centuries. The data define four distinct periods which geochemistry characterizes by different conditions of salinity and oxygenation. These in turn can be related to historical periods and events by means of ^{14}C data. The early Imperial Period was dominated by input of well-oxygenated freshwater from the Tiber. During the Late Empire, harbor water became relatively more influenced by seawater and increasingly oxygen deficient, which attests to a decommissioning of the *Canale Trasverso* connecting the harbor to the Tiber. The strong anthropogenic signal, which is visible very clearly in geochemical parameters, attests to the human occupation of the harbor area up to the Early Middle Ages, when human activity was brought to an abrupt end. The simultaneous use in this study of multiple complementary tracers has allowed for the sedimentary sources of the different classes of particles in the harbor basin to be identified and assigned to either the freshwater supply from the *Canale Trasverso* or the seawater of the Claudius harbor.
© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Portus was a maritime harbor established on the right bank of the Tiber by emperors Claudius (41–54 AD) and Trajan (98–117 AD) to reinforce the supply of commodities to Rome that could not adequately be handled by Ostia. Food shortages had recently stricken Rome (Suétone, 1993), the population of which reached a million inhabitants in the Imperial Period. In addition, after a succession of major floods of the Tiber dating from the 2nd c. BC to the first quarter of the 1st c. AD, definitive silting-in impaired the river harbor of Ostia (Goiran et al., 2014). The Claudius harbor was a system of peers and jetties constructed on the shoreline but which quickly turned out to be inadequate to protect ships efficiently against storms. This prompted the digging by Trajan of an additional inland hexagonal basin surrounded by storehouses and official buildings. Silting of the Tiber delta was probably also the main reason why the emperor Claudius had an artificial channel constructed, called the *Fossa Traiana*, the present-day Fiumicino channel, linking the harbor to the Tiber, in order to reduce the vulnerability of the Roman capital to the risk of flooding (Mazzini et al., 2011). A few years later, the creation of the *Canale Trasverso* enabled connection of the *Fossa Traiana* with the access channel of the Trajan basin and thus constituted the only waterway between the harbor basins and the river (Keay et al., 2005).

The pattern of waterways and the fluvial regime of *Portus,* and, with these, some critical aspects of harbor traffic, remain poorly understood (Salomon et al., 2010, in press; Pepe et al., 2013; submitted). The motivation of the present work is to combine evidence

* Corresponding author. Université Lumière Lyon 2, CNRS UMR 5600, Avenue Pierre Mendès-France, 69676 Bron, Cedex 00, France. Tel.: +33 (0)6 82 73 66 53.
E-mail address: hdelile@gmail.com (H. Delile).

0277-3791/$ – see front matter © 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.01.002

from sedimentology, ostracology, and geochemistry to address these issues. We also focus on how the waterways evolved historically in the context of an advancing shoreline and constant remodeling of the coastal environment (Giraudi, 2011). In the harbor surroundings, sediments combine the record of human impact and natural processes (Goiran and Morhange, 2003; Marriner et al., 2010). The recent reconstruction of the paleoenvironmental evolution of the harbor complex of Rome has attracted much attention (Arnoldus-Huyzendveld, 2005; Giraudi et al., 2007; Goiran et al., 2007, 2008; Bellotti et al., 2009; Giraudi et al., 2009; Goiran et al., 2010; Mazzini et *al.*, 2011) and has, in particular, contributed to the understanding of the role of such harbors as maritime gateways.

In the present work, we focus on the interaction between fluvial and marine influences in the deposits of the harbor basin of Trajan. Questions such as the sedimentary contribution from the Claudius harbor, the role it played in the sealing off of the Trajan basin, and the possibility that sandy sediments were injected into the latter during floods of the Tiber *Canale Trasverso* (Fig. 1) (Salomon et al., 2012) will be addressed.

While geoarcheological investigative methods in harbor environments principally rest on micropaleontology (molluscs, ostracods, foraminifera, diatoms, pollen) and sedimentology (texture, granulometry, exoscopy) (Goiran and Morhange, 2003; Marriner and Morhange, 2007; Cubizolle, 2009), geochemistry has emerged only recently as an additional source of information useful to the identification of anthropogenic components (pollution) (Goiran, 2001; Le Roux et al., 2003; Le Roux et al., 2005; Véron et al., 2006; Delile et al., 2012; Elmaleh et al., 2012). A ca 9 m deep sediment core, hereafter referred to as TR14, was drilled in the access channel of the Trajan basin at the zone of convergence between the fluvial influences coming from the *Canale Trasverso* and seawater coming from the Claudius harbor, which is open to the sea (Fig. 1). We sampled the core in detail and analyzed it for grain-size distributions (42 samples), ostracod populations (36 samples), and major and trace element concentrations (42 samples). We also analyzed 10 samples for ^{14}C ages. In order to strengthen the age model in the upper part of TR14, we further drew on ages obtained on the nearby core CT1 by Salomon et al. (2012) and analyzed the major and trace element concentrations in and around a remarkable carbonate-rich level. Based on these results, we make inferences about the hydrological and sedimentary processes in this sector of the Trajan basin and discuss the origin of fine and coarse particles in the Trajan harbor as a whole.

2. Study area

The Tiber delta is the outlet for the discharge of a 405 km long river that drains the waters of a basin sloping NW–SE with a surface area of 17,375 km^2. The basement of the Tiber watershed comprises young sediments of the Apennines and modern volcanic deposits in Latium. The annual sedimentary contributions to the Tyrrhenian Sea, estimated at 7.2 million tons per year (Iadanza and Napolitani, 2006), have resulted in the construction, since the last glaciation, of a delta dominated by swells. The Tiber delta can be divided into two zones: (i) the inner zone, in the east, relating to the ancient lagoons of Maccarese in the north and Ostia in the south (Bellotti et al., 2007), and (ii) the outer zone, in the west, where the landscape is composed of accreting bars of dunes. For information about the maritime context (wind rose, swell rose, long drift current, bathymetry, storminess, waves heights...) the reader is referred to Noli et al. (1996). The present Tiber delta is the result of a

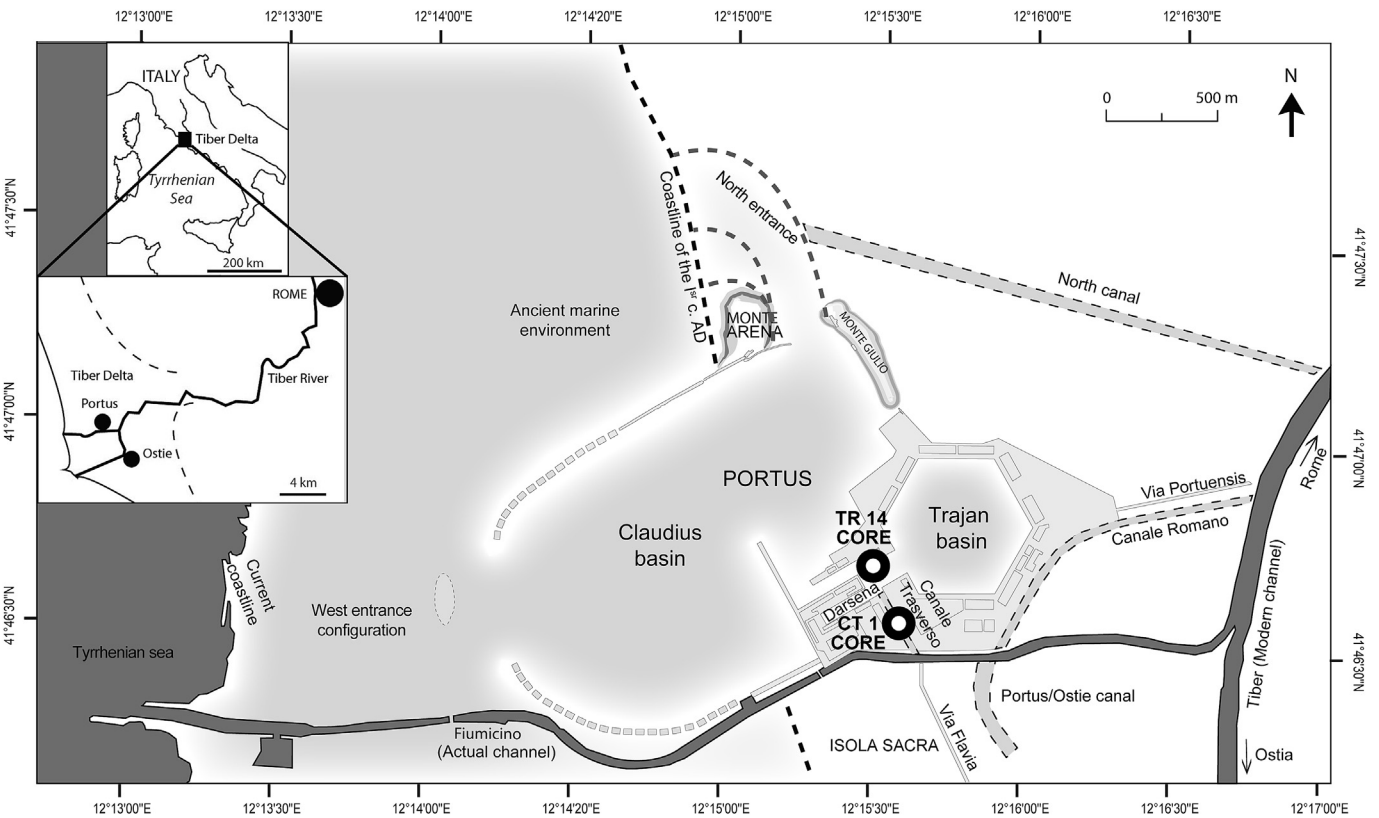


Fig. 1. Map of the Portus area with the Claudius and Trajan harbors and connecting waterways showing the location of core TR14 analyzed in this work and of core CT1 analyzed by Salomon et al. (2012). For a detailed description of the various infrastructures and buildings, and a discussion of their ages, the reader is referred to Keay et al. (2005) and Keay and Paroli (2011).

Table 1
^{14}C dating of the cores TR14 and CT1. Ages were calibrated according to the IntCal09 and Marine09 (marked by an asterix) radiocarbon calibration curves (Reimer et al., 2009).

Core	Depth (cm)	Laboratory code	Code	Material	$\delta^{13}C$	^{14}C age (BP)	Calendar age (BC–AD) (2σ)
TR 14	341–344	Lyon-7474	d8b	Vegetal matter*	−13.26	2160 ± 30	97–284 AD
TR 14	341–344	Lyon-8067	d8a	*Posidonia**	−13.85	2165 ± 25	104–266 AD
TR 14	403–406	Lyon-8068	d7	*Posidonia**	−13.35	2145 ± 25	130–305 AD
TR 14	432–435	Lyon-8069	d6	*Posidonia**	−13.86	2035 ± 25	265–426 AD
TR 14	549–549.5	Lyon-7470	d5	Vegetal matter*	−13.41	2140 ± 30	131–327AD
TR 14	696–699	UCIAMS-114467	d4	Wood	−24.7	1790 ± 20	137–323 AD
TR 14	700–707	Lyon8777	d3	Wood	ND	1765 ± 30	209–380 AD
TR 14	772–765	Lyon-8876	d2b	Wood	−25.43	1710 ± 35	248–409 AD
TR 14	772–765	Lyon-8877	d2a	Charbon	−26.31	2080 ± 25	176–40 BC
TR 14	792–787	Lyon-8776	d1	*Posidonia**	ND	2250 ± 30	12 BC–171 AD
CT 1	344–345	Lyon-6869	ND	Charcoal	ND	1415 ± 30	598–659 AD
CT 1	554	Lyon-7081	ND	Wood	ND	1830 ± 30	91–246 AD
CT 1	737	Lyon-6894	ND	Charcoal	ND	1940 ± 30	3–126 AD
CT 1	792	Lyon-6895	ND	Seed	ND	1920 ± 30	24–130 AD
CT 1	1158–1160	Lyon-6870	ND	Charcoal	ND	4030 ± 30	2619–2473 BC

process that is both marine and fluvial. From 18,000 to 7000 BP the rapid rise in sea level at the end of the last glaciation caused the inundation of the ice age delta. The following decrease in rate of sea level rise between 7000 and 5000 BP favored a dominant contribution of fluvial sediments, and allowed the Tiber delta to prograde (Bellotti et al., 2007).

A recent synthesis of the latest paleo-environmental studies, based on ostracod assemblages occurring in the sediments of *Portus* (Goiran et al., 2010; Mazzini et al., 2011; Pepe et al., 2013), can be found in Salomon et al. (2012). The two harbor basins of Claudius and Trajan (Fig. 1) are very different: whereas the environment of the Claudius harbor is clearly marine, that of the Trajan basin is brackish with temporary incursions of freshwater. As attested to by sediment grain size, the water energy regime is also very different in each harbor: in the Claudius basin, sediments are dominated by sands, whereas harbor muds are prevalent in the access channel to the Trajan basin. The differences in the sedimentology of the two basins are accounted for by their respective configurations at the time they were constructed. The passes of the Claudius harbor allowed entry of seawater through tractive coastal currents, whereas the closed Trajan basin had only limited marine input and hence was dominated by freshwater introduced mainly during Tiber floods (Mazzini et al., 2011; Salomon et al., 2012).

In 62 AD Tacitus (*Annales*, XV, 18) reports the loss of 200 ships in the Claudius harbor during a storm, prompting the construction of the inland Trajan basin. Although the coastal position still leaves the basin vulnerable to tsunamis, with one such event well recognized in 248 AD (Caputto and Faita, 1982), the lack of coarse gravels and sediment sorting, and the good preservation of ostracods (Goiran, 2012) are strong evidence against violent flow conditions. In contrast, the historical record is replete with accounts of the Tiber overflowing its banks (Aldrete, 2007), such as during the major flood of 856, which was strong enough to overrun the harbor infrastructures.

3. Materials and methods

In this work, we combine the TR14 core geochemical record with grain-size distributions and ostracod data to reconstruct the changing environment of the access channel to the Trajan basin.

3.1. Granulometric analyses

The grain-size distributions of the samples from TR14 were determined by sieving 30 g of sediments using two sieves with meshes of 0.063 mm and 2 mm separating clay from silt and sand. The fraction <1.6 mm was analyzed by laser granulometry. For each sample, 5 g of sediment were weighed and treated several times with H_2O_2 to remove organic material. The samples were rinsed with water to eliminate chlorine, which promotes colloidal destabilization, and the suspended particles were deflocculated with 40 ml of 0.1 N KCl and again with 40 ml of 0.02 N KCl. Finally, sediment dispersion was completed in 40 ml of 0.055 N $NaPO_3$. Once the samples had been agitated for four hours, they were measured by a Malvern Mastersizer 2000 laser granulometer.

3.2. Radiocarbon dating

Carbon-14 ages for TR14 were obtained on the linear accelerator of Saclay on fragments of wood, charcoal, plant matter, and *Posidonia* and are shown in Table 1 and Figs. 2 and 3. The $\delta^{13}C$ data were provided by the Laboratoire de Mesure du ^{14}C at Saclay and the Laboratoire de Géologie de Lyon (C. Lécuyer and F. Martineau). Errors on raw radiocarbon ages BP are reported at the 95 percent confidence level (two sigmas). The measured ^{14}C (BP) ages were converted into BC – AD dates using the continental and marine curves of Reimer et al. (2009) using the Clam software (Blaauw, 2010).

3.3. Major and trace element analyses

Sample dissolution and other manipulation were carried out in a class 1000 laboratory under laminar flow hoods. Aliquots of 100 mg sediment samples from TR14 were dissolved in a 3:1:0.5 mixture of concentrated HF, HNO_3, and $HClO_4$ in Savillex beakers left on a hotplate at 120–130 °C for 48 h, then evaporated to dryness. Perchlorates and any remaining fluorides were converted to chlorides by drying down with 6 N HCl. The samples in solution in 6 N HCl were all clear, attesting to their complete breakdown. Finally, the samples were redissolved in 2 ml concentrated HNO_3, from which ~10 percent aliquots were further diluted in 2% HNO_3 and internal standards (10 ppm Sc for ICP-AES and 2 ppb In for Q-ICP-MS) added. Major elements were analyzed by ICP-AES (ICAP 6000) and trace elements by ICP-MS (Agilent 7500 CX). The upper limit of blank contribution is negligible for major elements and <2 percent of the sample content for trace elements.

In order to reduce the dimensionality of the major and trace element analyses while keeping the essence of the covariance structure and to identify groups of samples with similar geochemical properties, we processed the data through Principal Component Analysis (PCA), Factor Analysis, and Hierarchical Cluster Analysis. The general principles of these techniques (e.g., Johnson and Wichern, 2007) are reviewed in the Appendix.

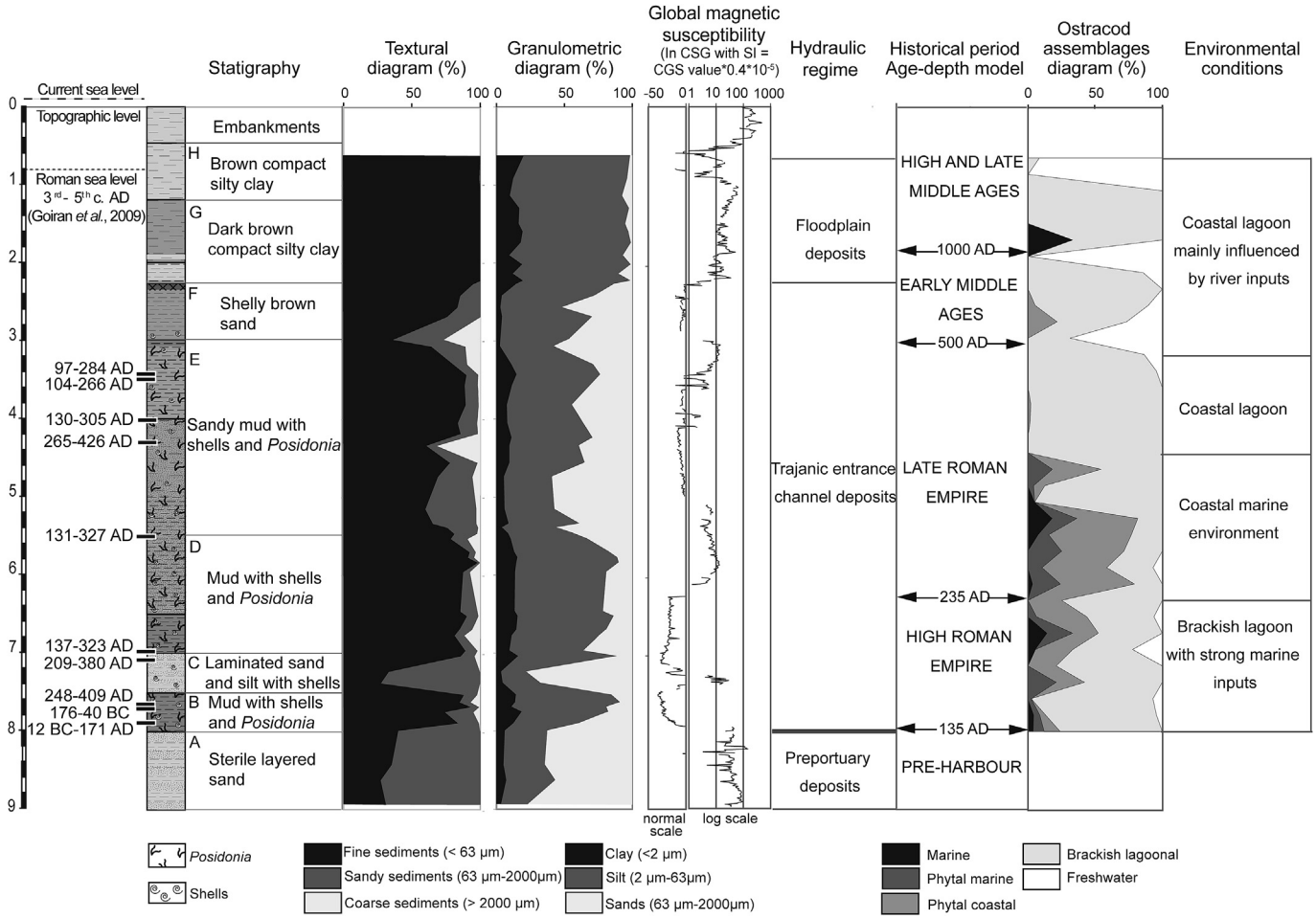


Fig. 2. Stratigraphic log of core TR14 showing the ^{14}C ages, the grain-size distributions with their implications for the hydraulic regime of the harbor, and the distributions of ostracods with inferred environmental conditions.

3.4. Ostracod analyses

Ostracod assemblages were described for 36 samples from TR14. The sediments were first disaggregated in 5% H_2O_2, washed on a 63 µm mesh, then dried. When possible, at least 50 ostracod valves/sample were handpicked under the stereomicroscope and identified. Each species frequency was normalized to 1 g of dried sieved sample and the relative percentage of each taxon was determined. The four main ecological groups typical of marginal marine environments (marine coastal, marine lagoonal, brackish lagoonal, and freshwater) were distinguished using the ecological tolerances of the dominant autochthonous species (Mazzini et al., 2011).

4. Results

4.1. Grain size analysis

Eight sedimentary units labeled A to H were defined for TR14 as a function of grain size (Fig. 2, Table 1 in Supplementary Materials). Unit A (900 cm–798 cm) corresponds to very fine, sterile, yellow sands. The average grain size lies between 80 and 120 µm. An abrupt contrast is noticed with units B (797 cm–750 cm) and D (699 cm–550 cm), which are composed of greyish mud containing *Posidonia* and shell debris. 80% of the particles are fine (<64 µm) and the average grain size is 12 µm. Units B and D are themselves separated by the sandy unit C (749 cm–700 cm), less rich in shell debris and in which the average grain size is ~100 µm. Units E (549 cm–307 cm) and F (306 cm–230 cm) are similar to the preceding units, except that they are more sandy, as the proportion of fine particles is 60% and the average size of the particles is 40 µm. The upper part of the core (units G and H) is characterized by layers of silts and clays for which the average grain size is 10 µm.

The harbor deposits (units B to F) show a massive sedimentary structure typical of a slow and continuous sedimentation. The grain size data have been interpreted by Salomon et al. (2012) as reflecting an overall calm environment, dominated by uniform suspension deposits. Rare flood events show up as graded deposits with occasional indications of rolling conditions.

4.2. Radiocarbon ages

Some of the ages have been established on *Posidonia* remains with normal $\delta^{13}C$ values (Cooper and DeNiro, 1989; Vizzini et al., 2003). We assumed that the remains of these seaweeds floated from the sea into the harbor and hence derived their ^{14}C from the Mediterranean of the Claudius harbor, which was open to the sea (Keay et al., 2005). The other samples, notably d2a, d2b, d3, and d4, are derived from terrestrial plants. The reservoir-corrected ^{14}C age (12 BC–171 AD) measured for the lowest *Posidonia* d1 (792–787 cm) at the base of layer B in the TR14 core is consistent with the historically recorded period of harbor excavation during the Trajan reign (98–117 AD) (Juvenal, *Saturae*, XII, 75–78; Lugli and Filibeck,

1935; Keay et al., 2005) (Fig. 2). The two samples d2a and d2b were extracted from the same layer and nevertheless give two very different ages, both the youngest and the oldest over the range d1-d4, which is a strong indication that this layer reflects dredging. The radiocarbon ages (BP) of d3 and d4 are indistinguishable at the 95% confidence level. The confidence interval on their mean (1782 ± 17 BP) corresponds to a time span of 209–329 AD (91% confidence level). The age of sample d2b is the most recent (248–409 AD at the 95% confidence level) and therefore assigns a maximum age to the time of dredging.

A second dredging phase is attested to by the age of samples d5-d8b. The three *Posidonia* samples d5, d7, and d8a, and the nondescript but marine organic material give indistinguishable radiocarbon ages (2152 ± 12 BP) corresponding to the interval 138–264 AD, which is likely to be the mean age of sedimentation of the original muds. Sample d6, is, however, significantly younger (265–426 AD) and assigns a maximum age to the second phase of dredging. Similar dredging phases have been recognized through age inversions in other Mediterranean harbors (Morhange and Marriner, 2009) and in particular in *Portus* (Goiran et al., 2010; Sadori et al., 2010; Keay and Paroli, 2011; Mazzini et al., 2011; Pepe et al., 2013). Whether the two phases belong to the same period cannot be resolved owing to the uncertainties on the ages of the two dredging phases.

To a large extent, radiocarbon does not seem capable of establishing a precise chronology within the early sediments of the harbor. Some age constraints can nevertheless be inferred from a comparison of the radiocarbon ages of similar material, namely that of *Posidonia* remains. The difference between the BP radiocarbon ages of sample d1 taken at the very base of the harbor section and those of d5, d7, and d8a is rather well constrained to ~100 ± 35 years. Notwithstanding the uncertainties on dates introduced by dendrochronology (e.g., Stuiver and Becker, 1986), such a narrow interval of radiocarbon ages should remain associated with a rather short time interval: it is likely that the sediments between 792 and 344 cm were deposited during the 2nd, the 3rd, and possibly up until the early 4th century AD. It is near the end of this period that the dredging operations must have taken place.

The top of the core could also benefit from age constraints stronger than those provided by the ^{14}C dates. The correlation of core TR14 with core CT1 taken in the *Canale Trasverso* (Salomon et al., 2012) provides such a constraint and considerably strengthens the age-depth model, as CT1 also underwent ^{14}C dating. Again, the age of the seed at the base of CT1's layer B is consistent (25 AD–130 AD) with the beginning of harbor occupation. The remarkable high-Ca, high-Sr layer observed as unit F in TR14 is also observed as unit D (240–500 cm) in CT1, although with a smaller Ca and Sr excess. An age of 600–660 AD found at 344 cm within unit D of CT1 by Salomon et al. (2012) is consistent with the age-depth model adopted in the present work for TR14. The thickness of sediment accumulated in the harbor between the onset of its occupation and the top of the high-Ca, high-Sr units (Fig. 3) is similar for the two cores. A roughly uniform sedimentation rate is precisely what is expected from cores drilled in the same basin and distant from each other by no more than a few hundred meters.

The TR14 core was accordingly subdivided into four historical periods: the Early (135 AD–235 AD) and Late (235 AD–500 AD)

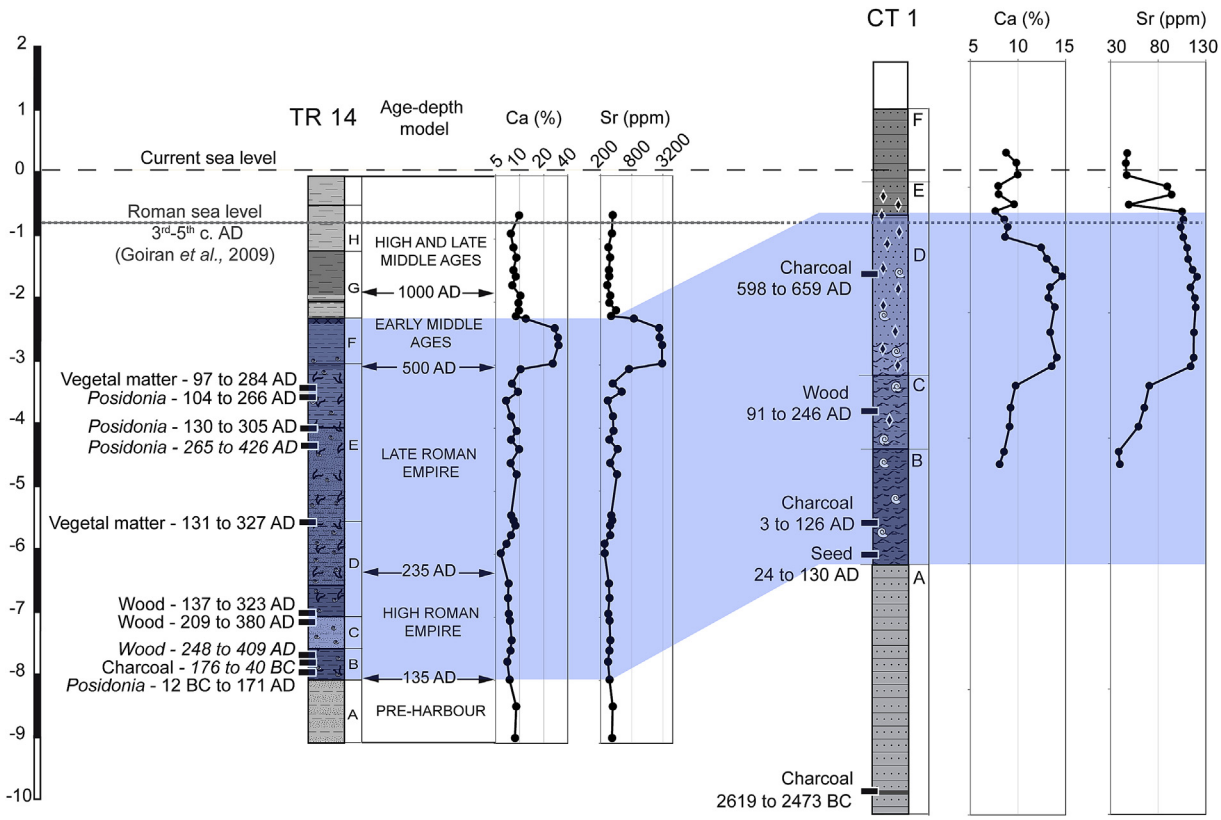


Fig. 3. Geochemical correlation between the TR14 and CT1 cores. The common Ca–Sr peak (blue shading) during the medieval period confirms the chronostratigraphical model of the TR14 core. Unit labeling of TR14 is from the present work; labeling of CT1 is from Salomon et al. (2012). The blue shading highlights the sediments deposited between the initial occupation of the core and the top of the high-Ca, high-Sr units F (TR14) and D (CT1). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

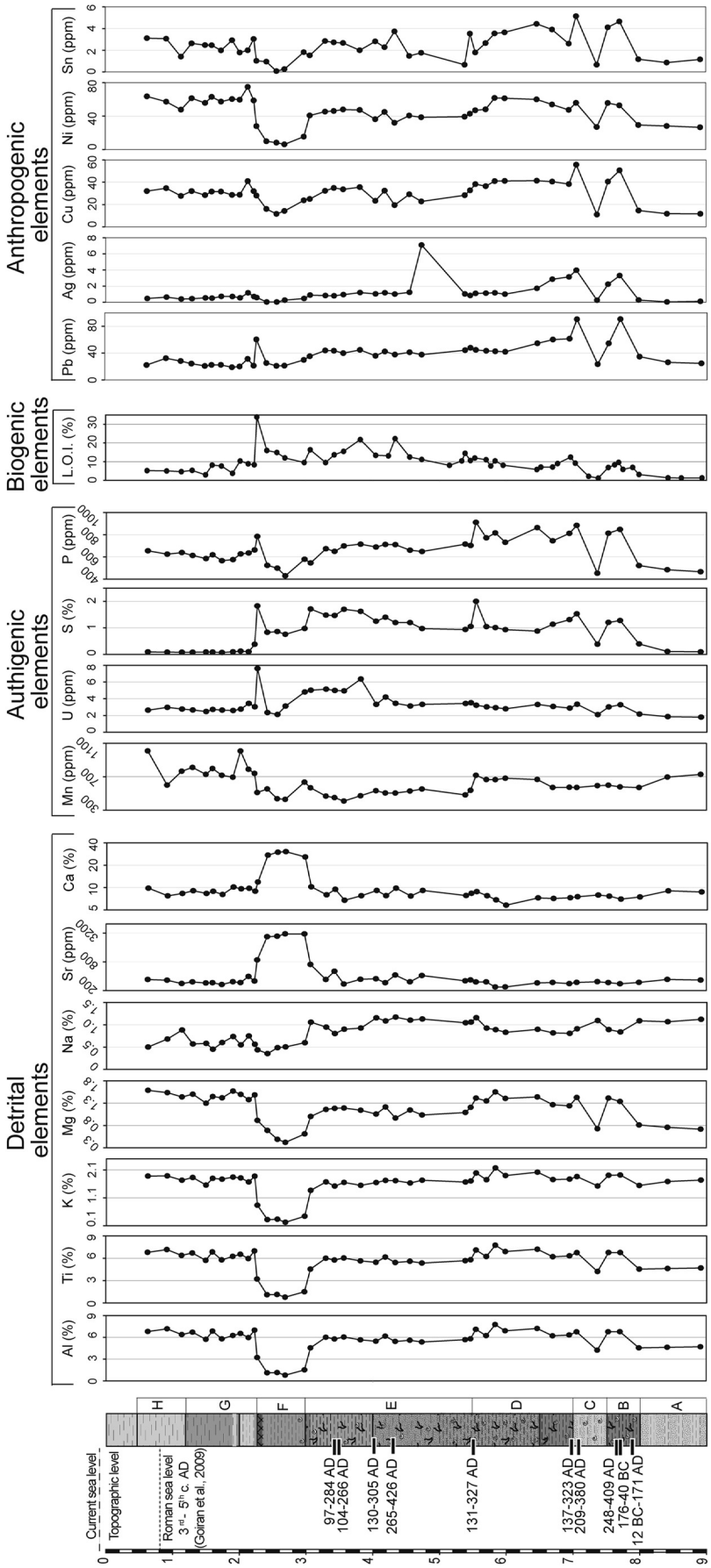


Fig. 4. Geochemical logs of elemental concentrations of core TR14 organized by nature of the flux.

Roman Empire and the Early (500 AD–1000 AD) and High and Late (1000 AD–1500 AD) Middle Ages. The central part of the sedimentary record (800–300 cm) of TR14 corresponds to sediments deposited during the Empire.

4.3. Ostracods and geochemistry

The ostracod assemblages attest to several phases of environmental conditions (Fig. 2, Table 2 in Supplementary Materials) that can be identified through the autoecological analysis of the 25 recognized taxa and their classification into four ecological groups (Mazzini et al., 2011). From the bottom to a depth of 643 cm, ostracods point to brackish lagoon conditions influenced by strong marine inputs, as shown by the alternate dominance of *Cyprideis torosa* and *Pontocythere turbida*, a typical phytal ostracod often found together with the aquatic plant *Posidonia oceanica*. From 600 to 454 cm, the coastal marine character of the environment becomes more entrenched. This likely reflects the establishment of the harbor activities and their maintenance. The stability of the environment remains evident in the subsequent group, from 435 to 305 cm, characterized by the dominance of *C. torosa* and the lack of freshwater influence. From 300 cm upward, although brackish influence is still noticeable, typical freshwater ostracod assemblages (*Candona* sp. and *Pseudocandona marchica*) attest to freshwater conditions, typically those of a freshwater marsh.

Fig. 4 and Table 3 (Supplementary Materials) present selected major and trace element concentrations to which we have added the Loss on Ignition (L.O.I.) that gives a crude measure of the organic content of the sediment. Strong correlations are observed among some elements, notably the limestone group Sr and Ca (correlation coefficient $r = +0.99$), the detrital group Al, Ti, K, Mg, Ni, Zn, Cr, Co, and La ($r > 0.9$), and elements indicative of poor ventilation such as U and L.O.I. ($r = +0.75$). In order to simplify the description of the results, we first ran a Principal Component Analysis (e.g., Johnson and Wichern, 2007) (Fig. 5) which extracted different groups of elements: (1) Ca and Sr, (2) Na, (3) Mn, (4) S, U, and L.O.I., (5) Pb, Ag, Cu, and As, and (6) the rest of the elements. Calcium and Sr are negatively correlated with the detrital elements. Manganese is negatively correlated with S, U, and L.O.I., which makes this direction a consistent indicator of oxygen availability.

Units A, at the base of TR14, and units G and H, at the top of TR14, define a high-Mn group. Units F, G, and H are markedly poor in Na relative to the underlying units, which is consistent with observations on ostracods in the same units pointing to a freshwater environment. Unit F is a well-defined Ca,Sr-rich group with abundant carbonates and a correlative depletion of all other elements. It can be correlated with the D unit of the CT1 core (Salomon et al., 2012), which is also particularly rich in Ca and Sr (Fig. 3, Table 4 in Supplementary Materials). Units F, G, and H are clearly distinct from the harbor muds of units B an E, which correspond to the period of harbor occupation. Running the factor analysis with ostracod data added to the geochemical data shows a strong correlation between the Ca,Sr-rich unit F and the 'brackish lagunar' and 'freshwater' species, whereas the 'marine', 'phytal marine' and 'phytal coastal' groups are strongly correlated with the Na component.

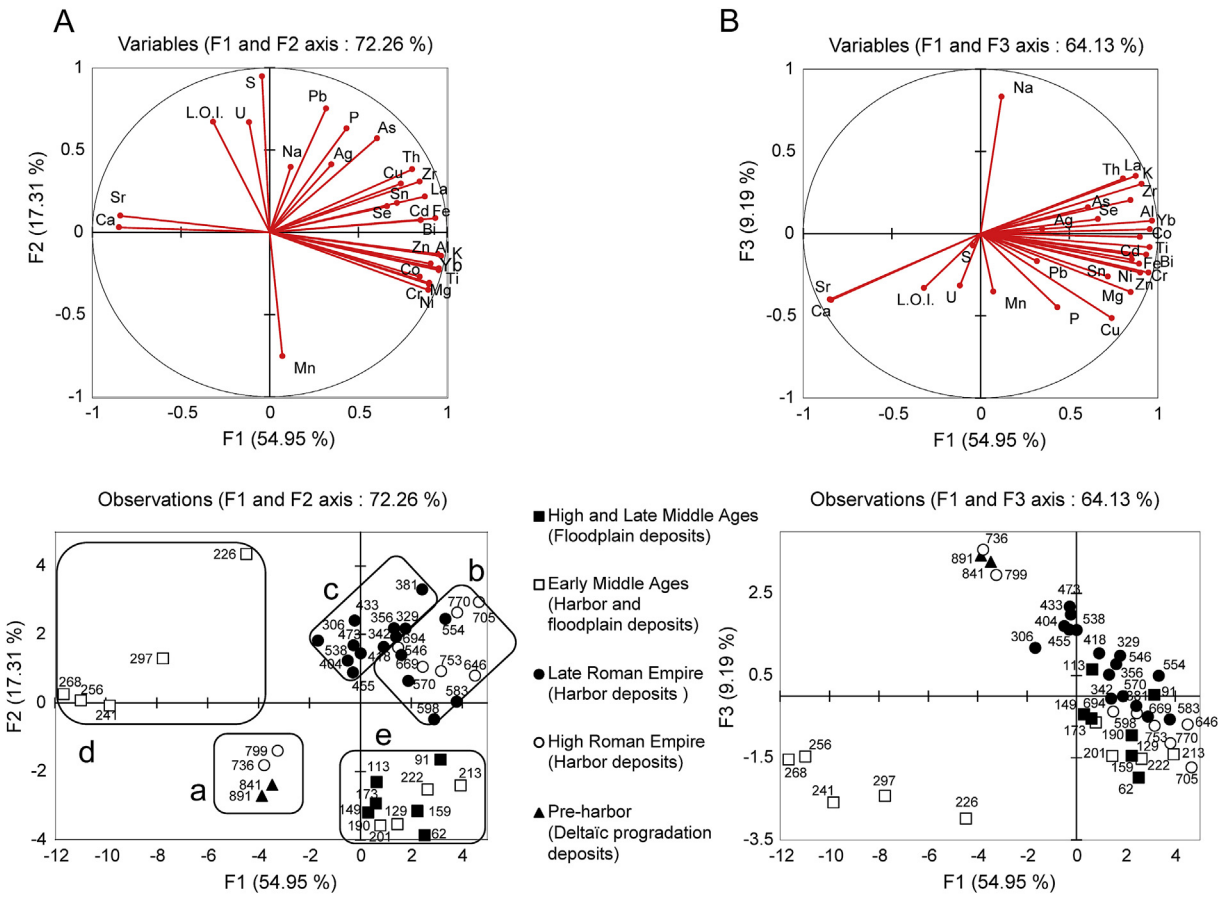


Fig. 5. Principal Component Analysis of elemental concentrations in the TR14 core. Groups of elements and sedimentary episodes can be clearly related to stratigraphy.

5. Discussion

Hierarchical Ascendant Classification (cluster analysis) helps break down the geochemical data (e.g., Johnson and Wichern, 2007) into five groups (**a, b, c, d, e**) (Fig. 5). Group **a** at the base of TR14 (891–736 cm) can be identified with the marine, pre-harbor Mn-rich unit A. At the top, group **e** (222–62 cm) can be identified with the flood plain deposits of units G and H. Group **d** (226–297 cm) corresponds to the carbonate-rich unit F. Abundant Ca causes a visible dilution of the other elements, notably those of detrital character. Groups **b** (770–546) and **c** (538–306 cm) correspond to the harbor activity. There is only minor depth overlap between the groups and only one outlier (226). Principal Component Analysis restricted to major elements brings the two outliers back into their natural groups. Alternatively, these samples may correspond to isolated floods or dredging events.

Factor analysis helps understand how the various groups discussed so far differ (Albarède, 1996). We found only four significant factors (Fig. 6A):

(1) A dominant factor F1 opposing the detrital elements to Ca and Sr (carbonates).
(2) A factor F2 opposing Mn to the group of elements immobile under dysoxic conditions in the sediments (L.O.I., U, S). This factor is a measure of oxic diagenesis in sediments (Calvert and Price, 1977) and therefore also accounts for the preservation of organic material.
(3) A factor F3 opposing Na to the rest of the elements, but in particular Ca, Sr, and Mn. This factor reflects either the salinity of the harbor itself or the invasion of the sediments by the salt wedge.
(4) A factor F4, which opposes Pb and Ag, two metals commonly extracted from the same ores, the bronze metals Cu and Sn, and P and Mn. This factor represents a clear anthropogenic signal. The negative correlation of this signal with Mn reflects that these metals remain insoluble under reducing conditions.

Principal Component Analysis was also carried out for the geochemical and ostracod data of the harbor units **b** and **c** (Fig. 7). A plot of the first two factors now splits group **c** into sub-groups $\mathbf{c_A}$ and $\mathbf{c_B}$, thereby suggesting the existence of three harbor groups:

(i) The 'first harbor' sequence **b** (770–556 cm), dominated by a strong detrital component rich in Al and Ti, but also Mn, reflects the importance of flood events.
(ii) The 'second harbor' sequence $\mathbf{c_A}$ (546–404 cm), dominated by Na and ostracods of marine affinity, shows the dominance of seawater.
(iii) The 'third harbor' sequence $\mathbf{c_B}$ (418–306 cm), dominated by elements indicative of oxygen deficiency (S, U, L.O.I.) and ostracods of brackish-lagunar affinity, indicates isolation of the harbor.

Freshwater ostracods thrive in the high-Ca,Sr group **d**, whereas marine and costal species peak at the transition between the first (**b**) and the second ($\mathbf{c_A}$) harbor series, which is consistent with the high Na content of the latter.

5.1. The changing sedimentary environment of the harbor

Group **a** in Fig. 5 comprises the pre-harbor units B and C and attests to the progradation of the Tiber delta. The rather coarse grain size indicates a high-energy environment. The geochemistry of this group is characterized by high salinity (high Na, F3 in Fig. 5B) and oxic conditions (large F2, high Mn, low TOC, S, P, and U in

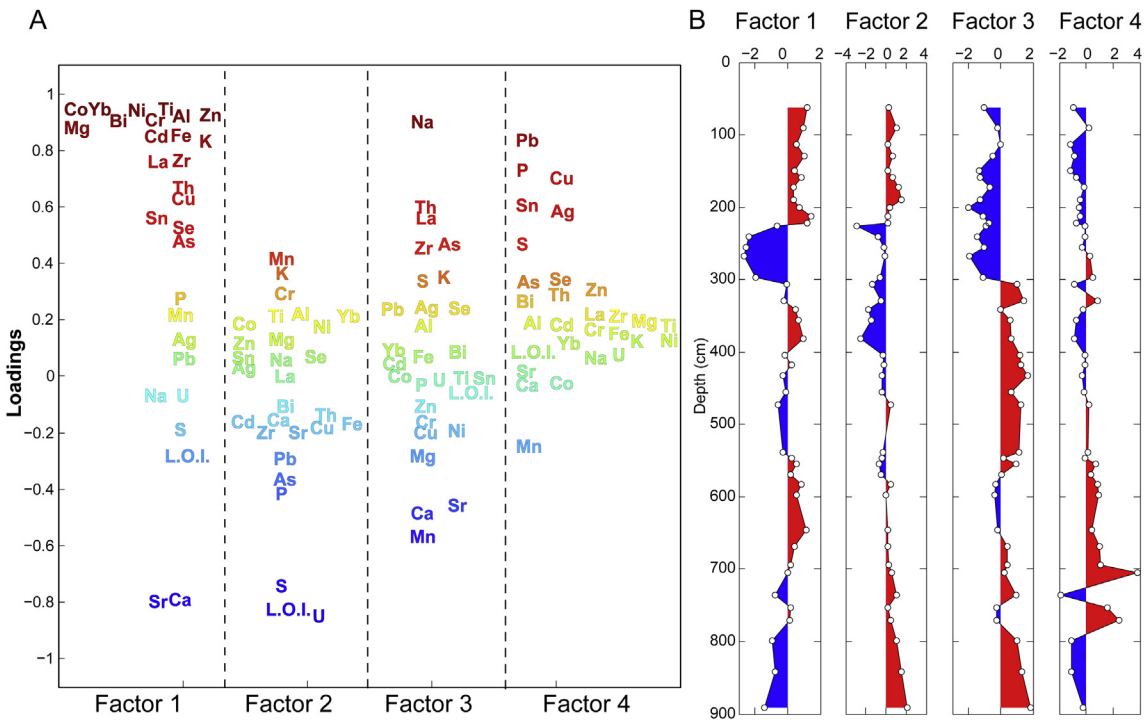


Fig. 6. (A) Factor analysis of elemental concentrations in the TR14 core for 4 factors and varimax rotation. Four groups of elements correspond to different sedimentary factors: (1) silicate detrital fraction (+) vs carbonate fraction (−), (2) oxic (+) vs dysoxic conditions (−), (3) seawater influence, and (4) anthropogenic contribution (+) vs oxic remobilization of metals (−). (B) Log of the four factors showing the succession of different regimes: the pre-portuary estuarine period (900–800 cm), the busy early imperial harbor supplied with oxygenated freshwater (770–550 cm) grading into the late imperial harbor (550–300 cm) in which water became more saline and less oxygenated, a well-defined episode (230–300 cm) dominated by salty water and carbonates, and, after the abandonment of the harbor at 230 cm, a flood-plain regime.

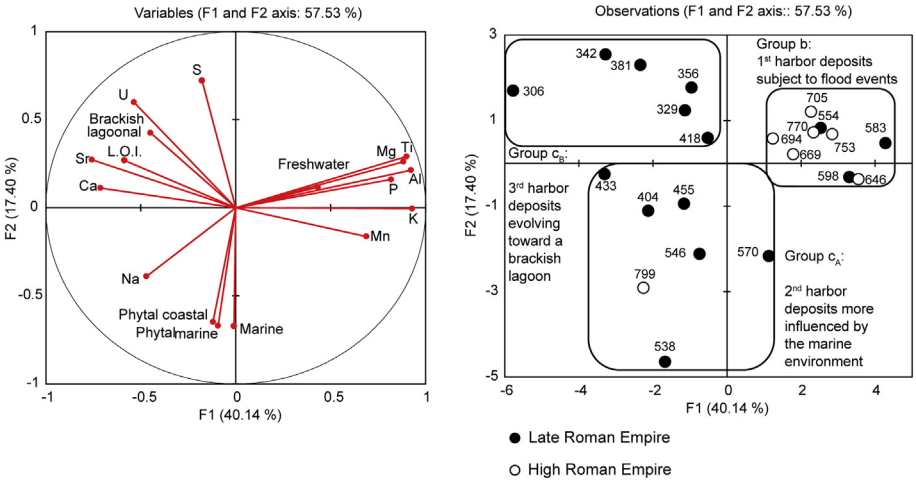


Fig. 7. Principal Component Analysis of elemental concentrations and autoecological groups in the harbor deposits. The left panel corresponds to the correlation graphics of elements and autoecological groups. The freshwater group is clearly associated with the silicate detrital fraction, whereas phytal marine, phytal coastal and marine groups are associated with seawater influence (Na). The brackish lagoonal group is associated with both dysoxic conditions and carbonate fractions. The right panel shows PCA evidence for three clearly distinct periods of harbor activity at 770–554 cm (**b**), 570–404 cm ($\mathbf{c}_A$), and 418–306 m ($\mathbf{c}_B$).

Fig. 5A). These mineralogical and geochemical characteristics are consistent with a turbulent, well-ventilated submerged environment compatible with a delta front in which the fluvial sands are remobilized by the marine swell. As the terrigeneous elements (factor F1) are not prevalent, the oxygenation of the water column likely results from the swell rather than the fluvial inputs of freshwater.

The harbor mud deposits of groups **b**, **c**, and **d** (Fig. 5) show consistent trends with upward decreasing F2 and therefore decreasing oxygenation. A parallel evolution is that of declining anthropogenic input indicated by the decreasing factor F4. These trends are nicely illustrated by increasing TOC and U and concomitant decreases in P and Ag. These parameters reflect either the progressive confinement of the harbor and the build-up of a stagnant pool of water resulting from the construction of more and more facilities, such as storehouses and official buildings or, more likely, progradation of the delta and the accompanying advance of the shoreline (Giraudi, 2011). Similar geochemical characteristics indicative of anoxic conditions have been observed in the harbor deposits of the antique harbor of Tyre, Lebanon (Elmaleh et al., 2012).

Increasingly reducing conditions can also be accounted for by eutrophication, i.e., the proliferation of photosynthetic organisms and accumulation of organic debris. First, oxygen-deficient conditions in the water column increase the rate of phosphorus recycling, which make up part of the nutrients necessary for the production of organic matter (Ingall and Jahnke, 1997). Second, this feedback combines with the effect of bioturbation, which decreases the carbon content of sediments and promotes phosphate deposition (Ingall et al., 1993). Decreasing oxygen availability is clearly demonstrated by the upward trend of decreasing P/C at least up to ~230 m (Fig. 1, Supplementary Materials). Poorly ventilated conditions in sediments also account for the high concentrations of S and U in the harbor deposits. Sulfur, which is largely in the form of iron sulfide, is produced by the bacterial reduction of marine sulfate, while the soluble hexavalent uranium oxide is reduced to insoluble UO_2.

Groups **b**, $\mathbf{c}_A$, $\mathbf{c}_B$, and **d** (Figs. 5 and 7) represent different stages in the evolution of the detrital/carbonate factor F1. The second harbor group ($\mathbf{c}_A$) and, to an even greater extent, group **d** show reduced supply of terrigeneous particles contrasting with groups **b** and $\mathbf{c}_B$. Group **b** attests to an abundant supply of freshwater. With the exception of the sandy layer corresponding to unit C, the sedimentary load is dominated by fine-grained terrigeneous particles. The positive values of F2 in this group, which corresponds to the earliest harbor deposits (Fig. 6B), is the most oxygenated layer of the harbor sequence and therefore attests to a fast turnover of the harbor water. Together, these observations constitute clear evidence that the *Canale Trasverso* was actively used during the High Roman Empire. In addition, the high value of F4 indicates a local source of contamination originating in metallurgical activities at *Portus* or upstream along the Tiber. A sandy episode corresponding to unit C may correspond to a major flood event.

Group $\mathbf{c}_A$ sees the growing influence of a marine component in the Trajan harbor, both in sediment geochemistry and ostracod populations, and of the anoxic character of the environment. The decreased renewal rate of water in the basin may indicate a silting up of the *Canale Trasverso* with most of the water exchange taking place through the Claudius harbor.

During the deposition of group $\mathbf{c}_B$, salinity remained rather high (factor F3), but the harbor waters became increasingly stagnant (low values of F2). It is clear that from that point on the *Canale Trasverso* was essentially decommissioned.

The transition to group **d** is characterized by a sudden drop of Na (factor F3) and the strong development of carbonate sedimentation (low values of F1). Likewise, ostracods show clear freshwater and brackish lagunar conditions. Anoxia reaches its climax. At this stage, the recharge of the Trajan basin depends on low-energy creeks or on communication with local oligohaline marshes. Water is essentially clear of the detrital particles carried by the Tiber. The intense biological activity (eutrophication), probably enhanced by the lack of suspended particles, prominently depletes phosphorus. The harbor therefore seems to be cut off from the sea. At that point, the basin of Trajan was probably supplied by excess of rainwater over evaporation, by sewage discharged after water conveyed by the *Portuensis* aqueduct had been used, and possibly by the water table.

The abrupt transition to group **e** is a clear signal that the harbor in *Portus* is no longer a site of human activity. The depositional environment is that of freshwater (small values of F3), oxygenated conditions prevail (high values of F2), and detrital particles are abundant (high values of F1). Ostracods likewise reveal an

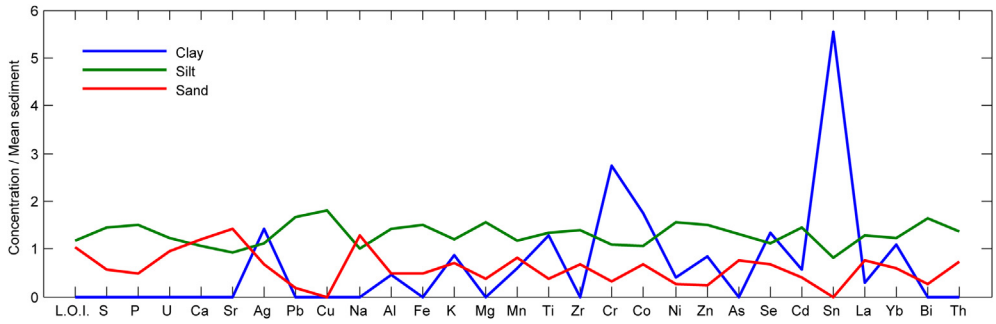


Fig. 8. Breakdown of bulk sediment concentrations into three components, clay, silt, and sand (Eq. (1)). Sediment concentrations are to a large extent accounted for by the silt fraction. Clays carry a strong anthropogenic signal (Ag, Cr, Zn, Sn). The apparent lack of a sand contribution reflects that it is dominated by quartz and feldspar and coarse organic debris.

environment dominated by freshwater and brackish lagoons. The low P contents are consistent with weak biological productivity. These characteristics indicate that the abandoned harbor has finally been overrun by the flood plain.

5.2. From geochemistry to mineral carriers

In order to assign the different elements to their potential mineral carriers (Albarède, 1996), we broke down the major and trace element composition of each sample of the harbor groups into a mixture of grain-size fractions, clay silt, and sand. We used Matlab software to solve by non-negative weighted least-square the following system of equations relating the concentration C_k^i of the i-th element ($i = 1 \ldots n$) in the k-th sediment ($k = 1 \ldots s$) to the concentration c_j^i of the i-th element in the j-th mineral component (j = clay, silt, sand) via the modal proportion X_k^j of this component measured in the k-th sample:

$$C_k^i = X_k^{\text{clay}} c_{\text{clay}}^i X_k^{\text{silt}} c_{\text{silt}}^i + X_k^{\text{sand}} c_{\text{sand}}^i \quad (1)$$

This equation simply expresses that each sample represents an aggregate of its clay, silt, and sand fractions, and that the concentration of a chemical element in the sediment is the sum of the concentration of the chemical element in each mineral component weighted by the abundance of the component in the sample. We assumed that the compositions of the mineral components have not evolved over time. The compositions of the mineral fractions c_j^i are plotted in Fig. 8 after normalization to the average sediment composition. The rather flat pattern of the silt fraction indicates that it carries most of the geochemical signal of the rock, which is another way to emphasize the prevalence of the detrital elements. With due notice that quartz represents a dilution factor, the sand fraction accounts for Sr and Ca, and therefore must contain carbonates, and Na attests to the contribution of coarse material to porosity. The fine-grained clay fraction shows the prevalence of probable metallic pollution (Sn, Zn, Ag) but also of heavy minerals (Ti, Cr, Yb).

Sands are, as expected, negatively correlated with both clays and silts ($r \sim -1.0$) (Table 2). Clay and silt fractions are strongly correlated ($r = +0.91$) and therefore should not be considered independent variables. The positive correlations between Mg ($r = +0.89$), Al ($r = +0.86$), Ti ($r = +0.87$), and Yb ($r = +0.86$) on the one hand, and the silt fractions (Table 2) on the other hand, reflect that these elements are not represented in the sand fraction. This indicates that the easily weathered Na,Ca-feldspar is not a significant component of sands. As expected from the discussion above, Sn is correlated with the clay and silt fractions (Fig. 8), which may attest to either the presence of minute grains of natural cassiterite (SnO_2) or an anthropogenic origin. Sodium only correlates with the sand fraction (Table 2) and since this element has no nominal mineral carrier this is a strong indication that Na is introduced by percolation of salty water into porous coarse sedimentary layers either because overlying water is of marine or brackish origin or because of infiltration of the littoral salt wedge. Calcium and Sr do not correlate significantly with mineral fractions. Because carbonate/quartz ratios vary up the sediment core, this observation does not conflict with the previous observation that sands contain a carbonate fraction.

5.3. Historical implications

The fluvial harbor at the mouth of Ostia, after its general silting-up, was abandoned in the late 1st c. BC and the early 1st c. AD (Goiran et al., 2014). Goiran et al. (2014) proposed that the infilling is explained by a succession of major flood episodes at the beginning of the Imperial Period. These observations corroborate the

Table 2
Correlation table of elements and granulometric size classes (sand, silt, and clay). The most significant correlations are given, i.e., $r < 0.6$ or $r > 0.6$.

Positive r			Negative r		
Silt	Clay	0.91	Na	Silt	−0.62
Mg	Silt	0.89	Na	Clay	−0.65
Ti	Silt	0.87	K	Sand	−0.68
Zn	Silt	0.87	Co	Sand	−0.7
Al	Silt	0.86	Bi	Sand	−0.71
Yb	Silt	0.86	P	Sand	−0.76
Cu	Silt	0.85	Sn	Sand	−0.8
Ni	Silt	0.85	Cr	Sand	−0.83
Cr	Silt	0.82	Cu	Sand	−0.84
Ti	Clay	0.82	Ni	Sand	−0.84
Cr	Clay	0.81	Al	Sand	−0.85
Zn	Clay	0.81	Yb	Sand	−0.86
Yb	Clay	0.8	Ti	Sand	−0.87
Sn	Silt	0.79	Mg	Sand	−0.88
Al	Clay	0.78	Zn	Sand	−0.88
Mg	Clay	0.78	Sand	Clay	−0.94
Ni	Clay	0.77	Sand	Silt	−1
P	Silt	0.77			
Sn	Clay	0.77			
Cu	Clay	0.75			
Bi	Silt	0.72			
Bi	Cd	0.69			
Co	Silt	0.69			
Co	Clay	0.68			
K	Silt	0.68			
P	Clay	0.65			
Bi	Clay	0.64			
Na	Sand	0.64			
K	Clay	0.63			

work of Le Gall (1953), who showed that at the beginning of the first century AD up to the late Roman Empire, floods of the Tiber became more frequent. This trend may reflect large-scale climatic change, as increasingly frequent floods also affected the Rhone river (Bravard et al., 1992; Bruneton et al., 2001) and its delta (Arnaud-Fassetta, 2002) during the same period. Likewise, Benvenuti et al. (2006) and Lippi et al. (2007) demonstrated the occurrence of strong floods of the Arno river in sediments of the ancient Pisa harbor contemporaneous with those of *Portus*. The occasional input of freshwater into the harbor during the High Roman Empire and part of the late Roman Empire at *Portus* can therefore be accounted for by Tiber floods.

The second harbor sequence $\mathbf{c_A}$ seems to date from the late Roman Empire. The more marine environment and the correlatively decreasing input of freshwater may reflect less frequent floods of the Tiber beginning in the 3rd c. AD (Le Gall, 1953; Bersani and Benvivenga, 2001; Aldrete, 2007) and the silting-up of the *Canale Trasverso*, leading to the emergence of a stable environment.

The third and last functional harbor phase, corresponding to group $\mathbf{c_B}$, may be interpreted as sustaining the formation of an alluvial plug, possibly at the intersection of the *Canale Trasverso* and the *Fossa Traiana* in such a way that the freshwater of the Tiber could not reach the harbor. We suggest that, at this stage, silting had already reduced the draft and made navigation in the harbor difficult. With the caveat of having to take into account the precision on the ^{14}C ages, this episode may correspond to the period of decreased activity in the harbor at the end of the third century noted by Keay and Paroli (2011). The harbor probably lost some of its activity in the late Roman Empire and became isolated from the Tiber (with the probable exception of water from the aqueducts) and increasingly confined. Extreme conditions are depicted in the fresco painted by Danti in 1582, in which the basin of Claudius is sealed off, presumably by the coastal transport of the sands present in the sediment cores described by Goiran et al. (2010), while Trajan's hexagonal basin and its access channel eventually were reduced to an isolated pond.

Silting-up and lack of maintenance of the *Canale Trasverso* support the idea of a progressive abandonment, which was complete by the Early Middle Ages (Mazzini et al., 2011). Parallel to this isolation of the fluvial sources, the study of the deltaic plain of the Tiber has revealed an important phase of progradation of the coastline at the end of Antiquity (Bellotti et al., 2007), which added to the isolation of the harbor basin of Trajan from marine influence.

6. Conclusions

The present study shows that the geochemistry of harbor sediments combined with ostracod inventories and grain-size distributions provides valuable information on the paleo-environmental dynamics of the water column. We identified three main control factors in the form of salinity and oxygenation of the water column plus the anthropogenic contribution. The harbor environment became increasingly oxygen-deficient in contrast to the well-ventilated fluvial environment. Variations in salinity distinguish the nature of the fluvial deposits and the degree of opening to the sea of the harbor environment.

Following the first phase of the harbor, dated from the early Empire and characterized by a brackish environment punctuated by a few fluvial intrusions probably related to increase in flood frequency, the harbor opened to the marine environment during the late Roman Empire. Then, as silting-up progressed, the harbor evolved towards lagoonal conditions with conditions increasingly deficient in oxygen. Hypoxia reached its height in the Early Middle Ages, when Trajan's harbor became a body of water with a negative evaporation balance. We speculate that isolation of the harbor was triggered by the formation of an alluvial plug at the entrance to the *Canale Trasverso*.

Comparing the geochemical and granulometric data suggests a fluvial origin for the clays and silts in contrast to sands, which were exposed to waters with higher salinity.

The present case study of the Trajan harbor illustrates the pertinence of geochemical data to the reconstruction of the environmental conditions prevalent in antique harbors in general.

Acknowledgments

We thank the Ecole Française de Rome, the British School at Rome, the University of Southampton, the Soprintendenza Archeologica Speciale di Roma, the ANR Jeune Chercheur and the CNRS (AIR Archéométrie and Homere project) for their financial and logistical support. We also thank the ARTEMIS program for carrying out the SMA radiocarbon dating and Elisa Pleuger for help with ostracod extractions. We thank the Institut National des Sciences de l'Univers for supporting the analytical facility at ENS Lyon and Philippe Telouk for making sure instruments were always at their best. Our thoughts go to late Chantal Rabourdin-Combes, who encouraged collaboration between fields and hence scientists that may not otherwise have crossed paths. The particularly well-endowed stacks of the Fondren Library at Rice University greatly facilitated our literature research.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.01.002.

Appendix A. Principal Component, Factor, and Cluster Analysis

These techniques use the fact that the data to be examined are normally distributed in a space with as many dimensions as the number of elements. In Principal Component Analysis the data are first 'whitened' or 'reduced' by removing the mean value and dividing by the standard deviation of each variable. The eigenvalues of the resulting covariance matrix are extracted and ranked in the order of descending values and define the proportion of the total variance assigned to each of these components. The data are then projected into the subspace of the corresponding eigenvectors and usually displayed as 2- or 3-dimensional plots. The closely related approach of Factor Analysis assumes that the total variance of the sample set can be accounted for by a small number of components (here four) and rotates the reduced data in the dimensionally-reduced space to optimize the representation. The scores are the transformed variable values corresponding to a particular sample and loadings are the projection of the standardized unit vector of each original variable onto the factor axis.

Finally, Hierarchical Ascendant Classification (cluster analysis) helps break down the geochemical data into homogeneous groups using statistical distances between these groups. An agglomerative hierarchical algorithm is used which starts by grouping the most similar data and proceeds towards group identification based on their respective distances.

More details on these techniques can be found in a number of textbooks such as that of Johnson and Wichern (2007).

References

Albarède, F., 1996. Introduction to Geochemical Modeling. Cambridge University Press, Cambridge.

Aldrete, G.S., 2007. Floods of the Tiber in Ancient Rome, Ancient Society and History. The Johns Hopkins University Press, Baltimore.
Arnaud-Fassetta, G., 2002. Geomorphological records of a "flood-dominated regime" in the Rhône Delta (France) between the 1st century BC and the AD 2nd century. What correlations with the catchment paleohydrology? Geodin. Acta 15, 79–92.
Arnoldus-Huyzendveld, A., 2005. The natural environment of the Agro Portuense. In: Portus, an Archaeological Survey of the Port of Imperial Rome. Archaeological Monographs of the British School at Rome, vol. 15. BSR, London, pp. 14–30.
Bellotti, P., Calderoni, G., Carboni, M.G., Di Bella, L., Tortora, P., Valeri, P., Zernitskaya, V., 2007. Late Quaternary landscape evolution of the Tiber River delta plain (Central Italy): new evidence from pollen data, biostratigraphy and 14C dating. Z. für Geomorphol. 51, 505–534.
Bellotti, P., Mattei, M., Tortora, P., Valeri, P., 2009. Geoarchaeological investigations in the area of the imperial harbours of Rome. Méditerranée 112, 51–58.
Benvenuti, M., Mariotti-Lippi, M., Pallecchi, P., Sagri, M., 2006. Late-Holocene catastrophic floods in the terminal Arno River (Pisa, Central Italy) from the story of a Roman riverine harbour. Holocene 16, 863–876.
Bersani, P., Benvivenga, M., 2001. Le piene del Tevere a Roma dal V secolo a.C. all'ano 2000 (Servizio idrografico e mareografico nazionale). Dipartimento per i Servizi Tecnici Nazionali, Roma.
Blaauw, M., 2010. Methods and code for "classical" age-modelling of radiocarbon sequences. Quat. Geochronol. 5, 512–518.
Bravard, J.-P., Verot-Bourrely, A., Salvador, P.-G., 1992. Le climat d'après les informations fournies par les enregistrements sédimentaires fluviatiles étudiés sur des sites archéologiques, in: Nouvelles De L'archéologie. In: Presented at the Le climat à la fin de l'Age du Fer et dans l'Antiquité (500 BC–500 AD): méthodes d'approche et résultats. Table ronde, Epona, pp. 7–13.
Bruneton, H., Arnaud-Fassetta, G., Provansal, M., Sistach, D., 2001. Geomorphological evidence for fluvial change during the Roman period in the lower Rhone valley (southern France). CATENA 45, 287–312.
Calvert, S.E., Price, N.B., 1977. Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific Ocean. Mar. Chem. 5, 43–74.
Caputto, M., Faita, G.F., 1982. Statistical analysis of the tsunamis of the Italian Coasts. J. Geophys. Res. Oceans 87, 601–604.
Cooper, L.W., DeNiro, M.J., 1989. Stable carbon isotope variability in the seagrass Posidonia oceanica: evidence for light intensity effects. Mar. Ecol. Prog. Ser. 50, 225–229.
Cubizolle, H., 2009. Paléoenvironnements, Collection U. Géographie. Armand Colin, Paris.
Delile, H., Blichert-Toft, J., Goiran, J.P., Bravard, J.P., Albarède, F., 2012. The record of human impact in the sedimentary record at Portus, the harbor of ancient Rome. Mineral. Mag. 76, 1640.
Elmaleh, A., Galy, A., Allard, T., Dairon, R., Day, J.A., Michel, F., Marriner, N., Morhange, C., Couffignal, F., 2012. Anthropogenic accumulation of metals and metalloids in carbonate-rich sediments: insights from the ancient harbor setting of Tyre (Lebanon). Geochim. Cosmochim. Acta 82, 23–38.
Giraudi, C., 2011. The sediments of the "Stagno di Maccarese" marsh (Tiber river delta, central Italy): a late-Holocene record of natural and human-induced environmental changes. Holocene 21, 1233–1243.
Giraudi, C., Tata, C., Paroli, L., 2007. Carotaggi e studi geologici a Portus: il delta del Tevere dai tempi di Ostia Tiberina alla costruzione dei porti di Claudio e Traiano. J. Fasti Online, 1–12.
Giraudi, C., Tata, C., Paroli, L., 2009. Late Holocene evolution of Tiber river delta and geoarchaeology of Claudius and Trajan Harbor, Rome. Geoarchaeology 24, 371–382.
Goiran, J.-P., 2001. Recherches géomorphologiques dans la région littorale d'Alexandrie en Egypte. Université de Provence (Aix-Marseille).
Goiran, J.-P., 2012. Caractérisation d'un dépôt de tsunami dans le port antique d'Alexandrie par l'étude exoscopique des quartz: apports et limites de la méthode. In: Archéosismicité Et Tsunami En Méditerranée: Approches Croisées, pp. 157–190.
Goiran, J.-P., Morhange, C., 2003. Géoarchéologie des ports antiques en Méditerranée: problématiques et études de cas. Topoi, pp. 647–669.
Goiran, J.P., Ognard, C., Tronchère, H., Canterot, X., Cluze, J., 2007. Recent geoarcheological findings of Portus, the ancient Harbour of Rome. In: Presented at the People/environment Relationships from Mesolithic to Middle Ages: Recent Geo-archaeological Findings in Southern Italy, Salerno (Italy), pp. 30–31.
Goiran, J.-P., Salomon, F., Mazzini, I., Bravard, J.-P., Pleuger, E., Vittori, C., Boetto, G., Christiansen, J., Arnaud, P., Pellegrino, A., Pepe, C., Sadori, L., 2014. Geoarchaeology confirms location of the ancient harbour basin of Ostia (Italy). J. Archaeol. Sci. 41, 389–398.
Goiran, J.P., Tronchère, H., Carbonel, P., Salomon, F., Djerbi, H., Ognard, C., Lucas, G., Colalelli, U., 2008. Portus, la question de la localisation des ouvertures du port de Claude: approche géomorphologique. In: Mélanges de l'Ecole Française de Rome, vol. 121, pp. 217–228.
Goiran, J.-P., Tronchère, H., Salomon, F., Carbonel, P., Djerbi, H., Ognard, C., 2010. Palaeoenvironmental reconstruction of the ancient harbors of Rome: Claudius and Trajan's marine harbors on the Tiber delta. Quat. Int. 216, 3–13.
Iadanza, C., Napolitani, F., 2006. Sediment transport time series in the Tiber River. Phys. Chem. Earth 31, 1212–1227.
Ingall, E., Jahnke, R., 1997. Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during sediment diagenesis. Mar. Geol. 139, 219–229.
Ingall, E.D., Bustin, R.M., Van Cappellen, P., 1993. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 303–316.
Johnson, R.A., Wichern, D.W., 2007. Applied Multivariate Statistical Analysis, sixth ed. Prentice-Hall, Upper Saddle River.
Juvenal, 1974. Saturae, Collection des universités de France. les Belles lettres, Paris, France.
Keay, S., Millett, M., Paroli, L., Strutt, K., 2005. Portus: an Archaeological Survey of the Port of Imperial Rome. British School at Rome.
Keay, S.J., Paroli, L. (Eds.), 2011. Portus and its Hinterland: Recent Archaeological Research. Archaeological monographs of the British school at Rome. British School at Rome, London.
Le Gall, J., 1953. Le Tibre, fleuve de Rome dans l'Antiquité. Presses universitaires de France, Paris.
Le Roux, G., Veron, A., Morhange, C., 2003. Geochemical evidences of early anthropogenic activity in harbour sediments from Sidon. Archaeol. Hist. Leban. 18, 115–119.
Le Roux, G., Véron, A., Morhange, C., 2005. Lead pollution in the ancient harbours of Marseilles. Méditerranée, 31–35.
Lippi, M.M., Bellini, C., Trinci, C., Benvenuti, M., Pallecchi, P., Sagri, M., 2007. Pollen analysis of the ship site of Pisa San Rossore, Tuscany, Italy: the implications for catastrophic hydrological events and climatic change during the late Holocene. Veg. Hist. Archaeobot. 16, 453–465.
Lugli, G., Filibeck, G., 1935. Il porto di Roma imperiale e l'agro portuense. Officine dell'Istituto Italiano d'Arti Grafiche, Roma.
Marriner, N., Morhange, C., 2007. Geoscience of ancient Mediterranean harbours. Earth-Sci. Rev. 80, 137–194.
Marriner, N., Morhange, C., Goiran, J. p, 2010. Coastal and ancient harbour geoarchaeology. Geol. Today 26, 21–27.
Mazzini, I., Faranda, C., Giardini, M., Giraudi, C., Sadori, L., 2011. Late Holocene palaeoenvironmental evolution of the Roman harbour of Portus, Italy. J. Paleolimnol. 46, 243–256.
Morhange, C., Marriner, N., 2009. Roman dredging in ancient Mediterranean harbours. Boll. Archeol. Online spec. IAAC, 23–32.
Noli, P., De Girolamo, P., Sammarco, P., 1996. Parametri meteomarini e dinamica costiera. In: Mare Del Lazio, Il (Ed.), Regione Lazio Assessorato opere e reti di servizi e mobilità. Università «La Sapienza» di Roma, pp. 285–331.
Pepe, C., Giardini, M., Giraudi, C., Masi, A., Mazzini, I., Sadori, L., 2013. Plant landscape and environmental changes recorded in marginal marine environments: the ancient Roman harbour of Portus (Rome, Italy). Quat. Int. 303, 73–81.
Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., Van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2009. IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000years cal BP. Radiocarbon 51, 1111–1150.
Sadori, L., Giardini, M., Giraudi, C., Mazzini, I., 2010. The plant landscape of the imperial harbour of Rome. J. Archaeol. Sci. 37, 3294–3305.
Salomon, F., Goiran, J.-P., Bravard, J.-P., Arnaud, P., Djerbi, H., Kay, S., Keay, S., in press. A harbour-canal at Portus: a geoarchaeological approach to the Canale Romano–Tiber delta, Italy. Water Hist.
Salomon, F., Goiran, J.P., Bravard, J.P., Millett, M., Strutt, K., Kay, S., Earl, G., Paroli, L., Keay, S., 2010. Delta du Tibre – Campagne de carottage 2009-Géoarchéologie des canaux de Portus: l'exemple du Canale Romano. In: Chroniques des Mélanges de l'Ecole Française de Rome, vol. 122, pp. 263–267.
Salomon, P., Delile, H., Goiran, J.-P., Bravard, J.-P., Keay, S., 2012. The Canale di Comunicazione Traverso in Portus: the Roman sea harbour under river influence (Tiber delta, Italy). Géomorphologie, 75–90.
Stuiver, M., Becker, B., 1986. High-precision decadal calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950–2500 BC. Radiocarbon 28 (2B), 863–910.
Suétone, 1993. In: 4 éd.Vies Des Douzes Césars, Tibère - Caligula - Claude - Néron Des Universités de France T. 2. Les Belles Lettres, Paris.
Tacitus, 2010. Annales, Collection Des Universités de France. Les Belles lettres, Paris.
Véron, A., Goiran, J.P., Morhange, C., Marriner, N., Empereur, J.Y., 2006. Pollutant lead reveals the pre-Hellenistic occupation and ancient growth of Alexandria, Egypt. Geophys. Res. Lett. 33, 1–4.
Vizzini, S., Sarà, G., Mateo, M.A., Mazzola, A., 2003. $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ variability in Posidonia oceanica associated with seasonality and plant fraction. Aquat. Bot. 76, 195–202.

Appendix A. Supplementary data

The following are the supplementary data related to this article:

Supplementary Table 1. Proportions of clay, silt, and sand of the functional harbor level samples (800–300 cm).

Depth (cm)	Clay	Silt	Sand
306	2.43	39.81	57.76
329	10.89	60.33	28.77
342	14.68	61.77	23.55
356	11.26	57.98	30.76
381	7.59	47.95	44.46
404	7.81	55.78	36.41
418	10.93	59.79	29.28
433	9.41	51.31	39.28
455	9.47	55.58	34.95
473	5.39	35.46	59.15
538	3.85	40.44	55.71
546	8.46	48.79	42.75
554	10.29	56.68	33.03
570	12.98	70.43	16.60
583	14.59	75.45	9.96
598	13.63	67.34	19.04
646	13.25	65.21	21.55
669	14.52	66.44	19.04
694	9.47	54.58	35.95
705	15.75	73.31	10.95
736	4.46	27.98	67.55
753	14.22	70.38	15.40
770	10.83	70.06	19.10
799	6.09	31.33	62.58

Supplementary Table 2. Ostracod species frequency in the TR14 samples. The ostracoda are grouped following their auto-ecological characteristics. The frequencies refer to number of valves per gram of sediment.

Depth (cm)	Marine					Phytal marine			Phytal coastal				Brackish lagoonal							Freshwater				
	Carinocytheris sp.	*Costa* sp.	*Cytherella* sp. *juv.*	*Hemicytherura deflorei*	*Parodoxostoma* sp.	*Neocytherideis fasciata*	*Semicytherura sulcata*	*Semicytherura* spp.	*Cytheridea neapolitana*	*Pontocythere turbida*	*Aurila convexa*	*Aurila* spp.	*Cyprideis torosa*	*Callistocythere littoralis*	*Palmoconcha turbida*	*Loxoconcha* spp.	*Xestoleberis* spp.	*Leptocythere lagunae*	*Leptocythere ramosa*	*Candona* sp. *juv.*	*Pseudocandona marchica*	*Ilyocypris brady*	*Heterocypris salina*	*Cypridopsis vidua*
62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2	32	0	7	0	0
91	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	59	2	0	0
113	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
129	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0	0	18	0	0	0	0	0	0	0
159	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
173	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0
190	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0
201	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	164	0	55	0	0	0	0	36	0	0	0	0
213	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
222	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	20	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1	0
241	0	0	0	0	0	0	0	0	0	130	0	0	180	0	100	0	30	0	0	160	0	0	0	0
256	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	79	0	20	0	0	26	0	13	0	0	252	13
268	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	208	0	0	0	0	7	0	0	0	0	34	0
297	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7000	0	1600	0	0	0	0	0	0	0	400	0
306	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	756	0	133	0	22	0	0	0	0	0	0	0
329	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	91	0	46	0	0	0	0	0	0	0	0	0
342	0	0	0	0	0	0	0	0	0	48	0	0	2095	0	619	0	0	0	0	0	0	0	0	0
356	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	259	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
381	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	203	0	29	0	0	0	0	0	0	0	0	0
404	0	0	0	0	0	0	0	13	0	25	0	0	0	0	22	0	9	0	0	0	0	0	0	0
418	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	12	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
433	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	45	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
455	2	0	2	0	0	0	0	3	0	9	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
538	19	0	0	0	0	0	10	10	0	152	0	0	0	10	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0
546	0	0	0	0	0	22	0	9	0	48	0	9	0	0	0	0	35	0	0	0	0	0	0	0
554	0	0	0	0	0	0	5	2	0	32	0	2	7	0	7	2	7	0	0	2	0	2	0	0
570	4	0	0	0	0	4	0	21	0	54	4	8	0	0	21	0	0	4	0	0	0	0	0	0
583	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	13	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
598	0	0	0	0	0	0	0	3	0	15	0	0	5	0	8	0	8	0	0	3	0	0	0	0
646	0	4	0	0	0	0	0	5	0	0	0	5	1	0	11	0	1	0	0	0	0	0	0	0
669	0	0	0	2	0	0	0	0	0	5	0	3	3	0	3	0	0	0	7	0	0	3	0	3
694	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	6	0	4	1	3	0	0	0	0	0	0	0
705	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
753	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	64	0	7	0	0	0	2	0	0	0	6	0
770	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	5	0	1	0	4	0	0	0	0	0	1	0
799	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0

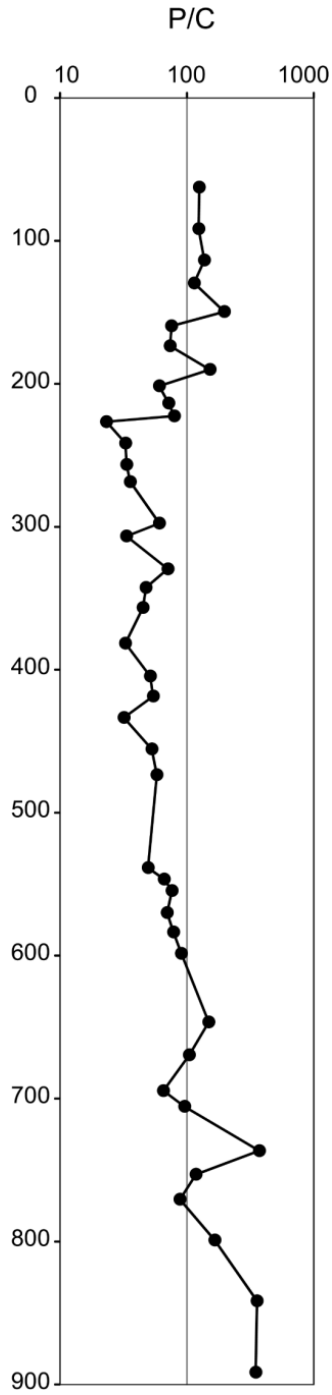
Supplementary Table 3. Major and trace element concentration data for the TR14 core samples analyzed in this study. Values in wt.% for major elements (Al_2O_3 to L.O.I.) and in ppm for the rest.

Depth (cm)	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	TiO_2	P_2O_5	MnO	SO_2	L.O.I.	U	Sr	Ag	Cu	Zr	Cr	Co	Ni	Zn	As	Se	Sn	La	Yb	Bi	Th	Pb	Cd
62	14.24	6.34	15.23	0.75	2.51	2.94	0.70	0.17	0.14	0.21	5.81	2.93	378	0.51	35.5	114	140	16.7	70.5	94.7	11.2	7.02	3.45	34.5	2.38	0.34	14.2	24.6	0.24
91	14.68	5.67	11.75	1.00	2.46	2.78	0.67	0.15	0.08	0.18	5.47	3.23	357	0.68	37.6	142	129	13.7	62.1	99.1	10.9	8.25	3.32	45.8	2.45	0.41	22.4	35.0	0.26
113	13.15	5.13	12.73	1.30	2.27	2.62	0.63	0.16	0.11	0.18	5.08	3.03	306	0.43	30.2	121	95.2	13.5	52.1	75.1	10.3	5.11	1.53	38.6	2.23	0.34	18.4	30.7	0.17
129	13.93	5.91	13.95	0.85	2.42	2.75	0.67	0.15	0.12	0.18	5.91	2.93	334	0.48	35.2	120	135	15.2	67.5	93.6	10.5	7.02	2.90	38.2	2.47	0.34	16.6	26.7	0.24
149	11.79	5.60	12.73	0.86	2.04	2.36	0.58	0.15	0.10	0.19	3.24	2.71	314	0.58	31.0	93	116	14.6	60.9	86.9	10.3	6.05	2.70	33.5	2.22	0.27	13.9	22.7	0.18
159	14.21	6.42	13.69	0.67	2.38	2.65	0.66	0.16	0.11	0.19	8.99	2.99	320	0.55	34.7	118	139	15.4	69.2	98.0	10.6	6.76	2.70	37.2	2.42	0.33	15.3	24.5	0.29
173	11.87	5.41	12.28	0.88	2.32	2.58	0.62	0.14	0.10	0.16	8.35	2.88	291	0.78	34.4	99.1	126	12.7	62.4	87.1	10.8	5.01	2.16	34.3	2.32	0.29	14.7	24.4	0.21
190	13.13	4.47	15.86	1.11	2.47	2.92	0.64	0.15	0.10	0.22	4.22	2.90	340	0.79	31.8	98.1	131	14.2	67.3	86.6	6.05	7.44	3.25	29.1	2.24	0.27	11.9	21.0	0.21
201	13.65	6.28	14.89	0.82	2.42	2.76	0.63	0.16	0.14	0.27	11.47	3.06	325	0.60	31.8	96.9	121	16.4	66.0	94.6	11.6	9.75	1.97	32.5	2.19	0.28	13.5	22.1	0.19
213	12.47	4.58	15.18	1.12	2.23	2.55	0.62	0.16	0.11	0.22	9.82	3.82	437	1.29	45.4	102	158	19.8	83.1	122	11.0	8.00	2.21	47.6	3.12	0.46	17.8	34.8	0.40
222	14.49	5.68	13.75	0.83	2.48	2.72	0.70	0.17	0.10	0.84	9.15	3.34	348	0.77	35.1	115	135	16.2	64.5	99.4	10.5	6.25	3.33	35.1	2.43	0.47	14.9	23.3	0.33
226	6.88	4.44	18.89	0.67	1.14	1.73	0.30	0.20	0.07	4.15	38.42	8.65	994	0.65	31.8	66.3	52.9	9.67	31.8	52.5	18.5	4.32	1.16	22.3	1.09	0.19	9.98	68.5	0.14
241	2.86	1.55	52.74	0.66	0.53	1.58	0.12	0.17	0.10	2.29	21.99	3.24	3710	0.03	22.1	40.9	21.2	3.86	13.5	24.9	5.28	2.91	1.30	13.7	0.58	0.12	6.34	34.7	0.04
256	3.06	1.54	59.89	0.94	0.57	1.17	0.13	0.16	0.08	2.46	21.29	3.04	3934	0.03	16.6	30.3	21.1	2.94	11.7	20.9	3.61	3.20	0.11	13.2	0.55	0.01	6.22	29.8	0.00
268	2.11	1.19	61.39	0.98	0.38	1.01	0.10	0.14	0.08	2.18	17.29	4.50	4439	0.36	20.5	27.0	13.0	3.20	8.82	15.6	4.50	3.03	0.37	10.8	0.38	0.00	5.28	30.5	0.00
297	3.83	1.92	48.88	1.09	0.71	1.38	0.17	0.18	0.11	2.63	12.88	6.50	4159	0.62	32.0	66.0	33.4	6.83	20.7	29.6	9.46	5.64	2.45	19.3	0.77	0.08	9.21	40.3	0.10
306	9.57	3.84	15.96	1.59	1.83	1.86	0.40	0.14	0.08	3.81	18.22	5.60	784	0.99	27.8	133	65.5	11.0	45.4	57.9	14.7	5.68	1.69	37.0	1.69	0.24	17.5	39.4	0.25
329	12.32	5.17	12.16	1.39	2.19	2.10	0.55	0.17	0.07	3.22	10.34	5.59	371	0.90	35.1	134	95.5	12.7	49.3	80.5	17.6	10.5	3.09	46.4	2.10	0.34	22.6	47.7	0.25
342	12.03	5.30	14.68	1.20	2.02	2.18	0.56	0.16	0.06	3.24	15.11	5.51	561	0.88	38.5	149	95.0	12.3	51.0	79.1	12.5	9.53	3.01	42.6	2.03	0.36	20.4	48.1	0.31
356	12.24	4.98	10.13	1.30	2.13	2.13	0.54	0.17	0.06	3.65	16.63	5.30	294	1.01	36.0	142	97.4	12.5	51.4	81.0	13.6	9.76	2.86	42.6	2.10	0.34	20.3	42.8	0.25
381	11.57	10.11	11.79	1.35	2.02	2.06	0.53	0.18	0.07	3.51	23.66	6.89	374	1.30	38.6	169	87.4	14.7	51.3	78.4	15.9	7.93	2.16	44.7	2.06	0.45	21.6	48.5	0.33
404	11.35	4.44	14.09	1.72	2.18	1.94	0.46	0.17	0.08	2.75	14.74	3.67	389	1.13	25.7	133	82.8	11.2	39.9	65.3	12.4	5.31	3.10	41.2	1.85	0.23	20.1	39.5	0.22
418	12.62	5.09	11.80	1.59	2.25	2.20	0.55	0.18	0.07	3.04	14.24	4.55	317	1.27	35.1	127	92.3	12.8	48.7	76.8	16.0	5.77	2.47	42.9	2.22	0.33	20.3	46.0	0.17
433	11.37	4.46	15.23	1.75	2.29	1.79	0.40	0.18	0.07	2.66	24.72	3.83	469	1.12	21.6	130	66.8	10.8	35.4	60.4	12.8	7.41	4.14	49.5	1.88	0.27	23.9	41.9	0.22
455	11.44	4.67	11.67	1.61	2.13	2.07	0.50	0.16	0.07	2.60	13.53	3.40	330	1.33	31.6	120	88.4	11.4	44.0	72.0	13.3	6.14	1.59	41.6	1.99	0.30	19.1	44.7	0.13
473	11.14	4.28	14.08	1.68	2.29	1.90	0.44	0.16	0.08	2.14	12.31	3.67	454	7.81	25.0	100	79.8	11.2	42.5	65.1	14.1	9.32	1.94	41.8	1.86	0.24	19.5	41.4	0.14
538	11.62	4.67	11.85	1.53	2.18	1.97	0.48	0.18	0.07	2.04	15.71	3.73	346	1.11	30.7	126	82.4	10.7	42.6	70.9	14.9	6.87	0.72	42.6	1.99	0.36	21.1	48.1	0.20
546	11.95	5.29	12.78	1.56	2.24	2.20	0.53	0.18	0.08	2.30	11.60	3.85	363	0.91	35.7	155	91.1	12.3	46.8	78.0	15.2	6.95	3.85	41.3	2.14	0.41	19.8	52.3	0.27
554	14.71	6.27	13.55	1.71	2.63	2.59	0.64	0.23	0.10	4.39	13.11	3.54	332	1.21	42.0	174	95.4	14.1	51.5	87.3	21.9	7.14	1.97	46.2	2.19	0.39	22.2	49.1	0.24
570	12.76	5.50	11.79	1.35	2.28	2.44	0.58	0.19	0.09	2.27	11.98	3.30	330	1.22	39.5	134	103	13.4	52.2	80.5	16.9	4.79	2.88	41.9	2.24	0.37	20.2	47.1	0.27
583	15.72	6.04	10.26	1.29	2.81	2.78	0.68	0.20	0.09	2.17	11.18	3.15	254	1.25	44.0	131	133	15.0	66.3	99.5	15.5	8.21	3.80	42.7	2.36	0.41	19.4	45.8	0.19
598	13.84	5.47	8.61	1.19	2.43	2.49	0.61	0.18	0.09	1.98	8.60	2.98	253	1.06	43.7	119	136	15.1	65.2	98.7	16.0	6.38	3.87	40.9	2.41	0.39	18.8	44.5	0.22
646	14.69	6.16	10.96	1.30	2.62	2.59	0.69	0.21	0.09	1.89	6.27	3.58	311	1.85	44.6	141	132	15.5	64.7	101	18.2	8.10	4.78	45.1	2.44	0.41	21.4	58.9	0.30
669	12.61	5.52	10.76	1.19	2.28	2.27	0.58	0.18	0.08	2.45	7.68	3.32	318	3.08	43.6	122	110	13.3	58.0	95.1	13.9	7.92	4.21	42.1	2.20	0.37	18.9	64.8	0.24
694	12.87	5.48	11.01	1.17	2.30	2.23	0.57	0.20	0.08	2.83	13.41	3.11	302	3.39	41.4	111	106	12.0	51.2	88.4	15.7	7.55	2.81	39.1	2.07	0.31	18.1	66.3	0.17
705	13.80	6.17	11.42	1.33	2.42	2.57	0.66	0.22	0.08	3.31	9.98	3.62	320	4.29	60.2	138	129	13.4	60.4	108	14.4	8.31	5.56	44.2	2.43	0.40	20.5	97.9	0.32
736	8.67	3.04	12.06	1.60	1.99	1.32	0.38	0.11	0.08	0.83	1.32	2.30	333	0.27	12.0	79.3	59.4	11.7	29.3	42.2	14.0	4.75	0.72	32.9	1.59	0.16	13.3	25.5	0.14
753	13.84	6.06	11.61	1.30	2.49	2.55	0.65	0.20	0.08	2.61	7.47	3.28	318	2.42	43.9	131	127	13.7	60.3	94.3	15.6	6.28	4.45	40.7	2.13	0.37	18.5	59.0	0.29
770	13.76	5.67	10.53	1.22	2.48	2.40	0.61	0.21	0.08	2.74	10.35	3.53	298	3.55	54.5	129	114	13.1	56.8	95.8	15.2	12.2	5.00	42.3	2.23	0.38	19.5	97.5	0.24
799	9.28	3.27	11.31	1.59	2.01	1.46	0.38	0.13	0.08	0.86	3.41	2.35	320	0.30	15.8	91.7	86.7	10.4	31.7	48.4	11.8	5.92	1.26	31.6	1.62	0.15	13.3	37.5	0.10
841	9.60	3.41	13.91	1.58	2.23	1.39	0.36	0.12	0.10	0.25	1.49	2.05	376	0.04	12.9	93.3	73.6	11.7	31.0	42.3	11.4	5.78	0.95	33.8	1.49	0.13	13.3	28.8	0.11
891	9.72	3.22	13.40	1.66	2.29	1.31	0.36	0.12	0.10	0.21	1.47	1.98	363	0.12	12.8	76.4	54.4	11.0	29.1	43.0	6.93	8.05	1.26	32.7	1.53	0.13	12.9	27.0	0.07

Supplementary Table 4. CaO and Sr concentration data for the CT1 core samples analyzed in this study. Values in wt.% for CaO and in ppm for Sr.

Depth (cm)	CaO	Sr
145	8.74	47.4
161	9.81	46.0
180	9.96	46.9
198	7.91	89.4
211	7.95	94.0
227	9.58	49.1
238	7.61	105
251	8.56	106
263	8.92	104
279	8.63	106
296	12.42	110
314	13.00	111
331	13.90	116
342	14.62	121
359	13.34	114
376	13.17	118
391	13.85	119
431	13.36	117
471	14.06	117
485	13.52	114
516	9.74	70.6
551	9.21	65.4
581	9.11	59.2
621	8.52	38.6
641	8.07	39.7

Supplementary Fig. 1. The P/C ratio records the level of oxygenation of the water column overlying the sediments. The bottom of the core is well oxygenated in contrast to the far more dysoxic conditions prevailing later in the history of the harbor. The abandonment of the harbor (230 m) is characterized by the return of oxic conditions, which attest to a regime of flood plains.



3.3. Lead in ancient Rome's city waters

Lead in ancient Rome's city waters

Hugo Delile[a,b,1], Janne Blichert-Toft[b,c], Jean-Philippe Goiran[d], Simon Keay[e], and Francis Albarède[b,c]

[a]Université Lumière Lyon 2, Centre National de la Recherche Scientifique-Unité Mixte de Recherche (CNRS UMR) 5600, 69676 Bron, France; [b]Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS UMR 5276, 69007 Lyon, France; [c]Department of Earth Science, Rice University, Houston, TX 77005; [d]Maison de l'Orient et de la Méditerranée, CNRS UMR 5133, 69365 Lyon Cedex 7, France; and [e]Archeology, Faculty of Humanities, University of Southampton, Southampton SO17 1BF, Great Britain

Edited by Thure E. Cerling, University of Utah, Salt Lake City, UT, and approved March 19, 2014 (received for review January 3, 2014)

It is now universally accepted that utilization of lead for domestic purposes and water distribution presents a major health hazard. The ancient Roman world was unaware of these risks. How far the gigantic network of lead pipes used in ancient Rome compromised public health in the city is unknown. Lead isotopes in sediments from the harbor of Imperial Rome register the presence of a strong anthropogenic component during the beginning of the Common Era and the Early Middle Ages. They demonstrate that the lead pipes of the water distribution system increased Pb contents in drinking water of the capital city by up to two orders of magnitude over the natural background. The Pb isotope record shows that the discontinuities in the pollution of the Tiber by lead are intimately entwined with the major issues affecting Late Antique Rome and its water distribution system.

harbor geoarcheology | paleopollution | Late Holocene | ore provenance | sedimentology

Statistics on demography, money supply and metal circulation, life and health standards, and many other social parameters required to understand modern history are largely missing from the written record of the ancient past. For example, the apparently simple question of how the population of ancient Rome evolved is still unresolved (1, 2), prompting the design of indirect estimates (3). Another well-publicized problem illustrating the lack of primary sources of accurate information is the decade-old debate on Pb poisoning of the high society of Rome, either by lead water pipes or grape juice concoctions prepared in lead cups (4–9). Here we focus on the condition of Pb in the public waters of ancient Rome. Lead is regarded as a powerful and ubiquitous indicator of the manufacturing status of a society. For example, a surge in Pb concentrations in the Greenland ice-core record was correlated with the height of the Roman Empire (10). Three out of the four existing Pb isotopes are rapidly modified by the radioactive decay of natural uranium or thorium over geological time. The mining of ores from geologically diverse areas produces metallic Pb with variable isotopic abundances that depend on the tectonic age and the Th/U and U/Pb ratios of the mining district. Archeologists interested in the provenance of artifacts routinely tap this wealth of information (11). To explore how the supply of metals from all over the Roman world and their utilization may have affected the nearby environment of ancient Rome, the present work sets out to investigate the isotope compositions of Pb in sediment cores from the Trajanic harbor basin at Portus, the maritime port of Imperial Rome, and the channel connecting Portus with the Tiber (Canale Romano) (Fig. S1). Harbors are excellent sedimentary traps. The record of human Pb pollution from the time that the harbor basin was excavated (*ca.* 112 AD) and well into the Middle Ages offers a new historical, *ca.* 1,000 y-long perspective on the evolution of Pb released by Rome, its water distribution system, and the major disruptive events that affected the life of the capital city and its harbor.

In 42 AD Claudius started the construction of an open coastal port to compensate for the long-standing shortcomings of the existing system for supplying Rome from the Mediterranean, notably the small scale of the harbor and anchorage facilities at Ostia and the long route of communication with the principal maritime port at Puteoli (Pozzuoli) on the Bay of Naples (12). The inland ~0.4 km^2 Trajanic basin, which was excavated in the early years of the second century AD in response to the growing demands of an expanding population in Rome, offered both safe mooring to sea-going merchant ships and immense warehouses and other buildings (13–15). Communication between the Claudian and Trajanic basins was facilitated by an entrance channel, into which the *ca.* 9-m-long core TR14 was drilled. Up until the Middle Ages, the Trajanic basin was also accessed from a man-made branch of the Tiber (Fossa Traiana; what is now the Fiumicino Canal) by means of the Canale Traverso. The transport of sand and silt sediments from this channel to the Trajanic Harbor has been attested to by sedimentological, geochemical, and ostracod analyses (16–18). The now filled-in Canale Romano, which ran past the southwestern side of the Trajanic basin toward the Tiber, was used to carry cargoes transshipped on to river-going craft bound for Rome (15). A 13-m-long core labeled CN1 was drilled into the sediments of the Canale Romano. The detailed sedimentology and geochemistry of core TR14 are given elsewhere together with ^{14}C ages (18). Some ^{14}C dates likewise were obtained for core CN1 (Table S1). For reference and modeling purposes, the bedload of the modern Tiber between Rome and the Tiber delta was also sampled (Table S2), as were five different Roman Pb water pipes (*fistulæ*) collected in Rome and dating to between the first and the second centuries AD (Fig. S2). In all, 42 samples from TR14, 37 samples from CN1, 6 samples from the Tiber bedload, and 10 samples from the five Roman *fistulæ* were measured for their Pb isotope compositions at the Ecole Normale Supérieure de Lyon.

Significance

Thirty years ago, Jerome Nriagu argued in a milestone paper that Roman civilization collapsed as a result of lead poisoning. Clair Patterson, the scientist who convinced governments to ban lead from gasoline, enthusiastically endorsed this idea, which nevertheless triggered a volley of publications aimed at refuting it. Although today lead is no longer seen as the prime culprit of Rome's demise, its status in the system of water distribution by lead pipes (*fistulæ*) still stands as a major public health issue. By measuring Pb isotope compositions of sediments from the Tiber River and the Trajanic Harbor, the present work shows that "tap water" from ancient Rome had 100 times more lead than local spring waters.

Author contributions: H.D., J.B.-T., J.-P.G., S.K., and F.A. designed research; H.D., J.B.-T., and J.-P.G. performed research; J.B.-T. contributed new reagents/analytic tools; H.D. and F.A. analyzed data; and H.D., J.B.-T., and F.A. wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

This article is a PNAS Direct Submission.

[1]To whom correspondence should be addressed. E-mail: hdelile@gmail.com.

This article contains supporting information online at www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1400097111/-/DCSupplemental.

Results and Discussion

The TR14 core can be broken down into successive sedimentary units corresponding to different time slices: (*i*) preharbor up to *ca.* 100 AD, (*ii*) Early Empire up to *ca.* 250 AD, (*iii*) Late Empire up to *ca.* 500 AD, (*iv*) Early Middle Ages up to *ca.* 800 AD, and (*v*) Late Middle Ages (see the "Historical period age-depth model" columns in Fig. 1). Age boundaries between units may be uncertain by up to 100 y. Silts and sands dominate sediment mineralogy. The preharbor sequence attests to deposition in an environment of deltaic progradation (19). The construction of the harbor brings about a sharp sedimentological change and marks the beginning of the harbor mud deposits. A well-stratified ~50-cm-thick layer within the Early Empire deposits (753 cm) displaying well-preserved shells does not appear in other cores and may signal local dredging (18, 20). The layer corresponding to the Early Middle Ages contains more carbonates and ostracods of brackish affinity than the rest of the core. At the top, the sediments from the Late Middle Ages horizon are characteristic of flood plain deposits (17, 18).

In Fig. 1, two different representations of lead isotope variations in TR14 and CN1 have been used: First (Fig. 1*A*), the conventional raw isotopic ratios in which ^{206}Pb is kept as the denominator; and, second (Fig. 1*B*), a derived set of geologically informed parameters which will now be explained. In compliance

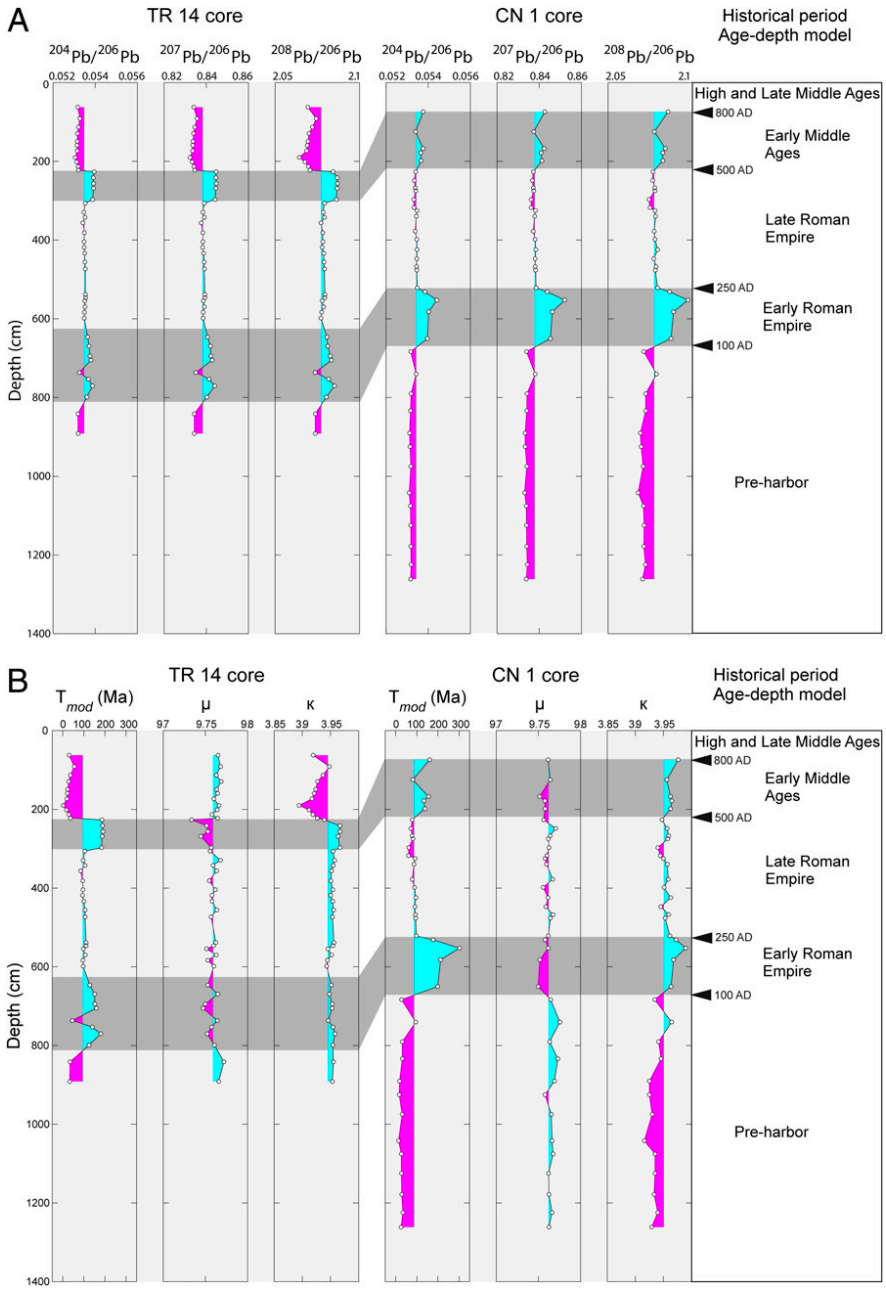


Fig. 1. Chronostratigraphic evolution of (*A*) the raw isotopic ratios of the cores TR14 and CN1 and (*B*) the geological parameters T_{mod}, ^{238}U/^{204}Pb (μ), and ^{232}Th/^{238}U (κ) derived from the raw isotope ratios as described in the main text. The different time slice boundaries (indicated with black arrowheads and highlighted by alternating light and dark gray shading for better visibility) derived from the age-depth model of core TR14 (18) coincide with major Pb isotope compositional shifts prominent in both cores. Hercynian Pb shows up during the Early Roman Empire and Early Middle Ages. In contrast, low-Th/U natural Pb dominates both the preharbor sequence and the flood plain deposits at the top of TR14.

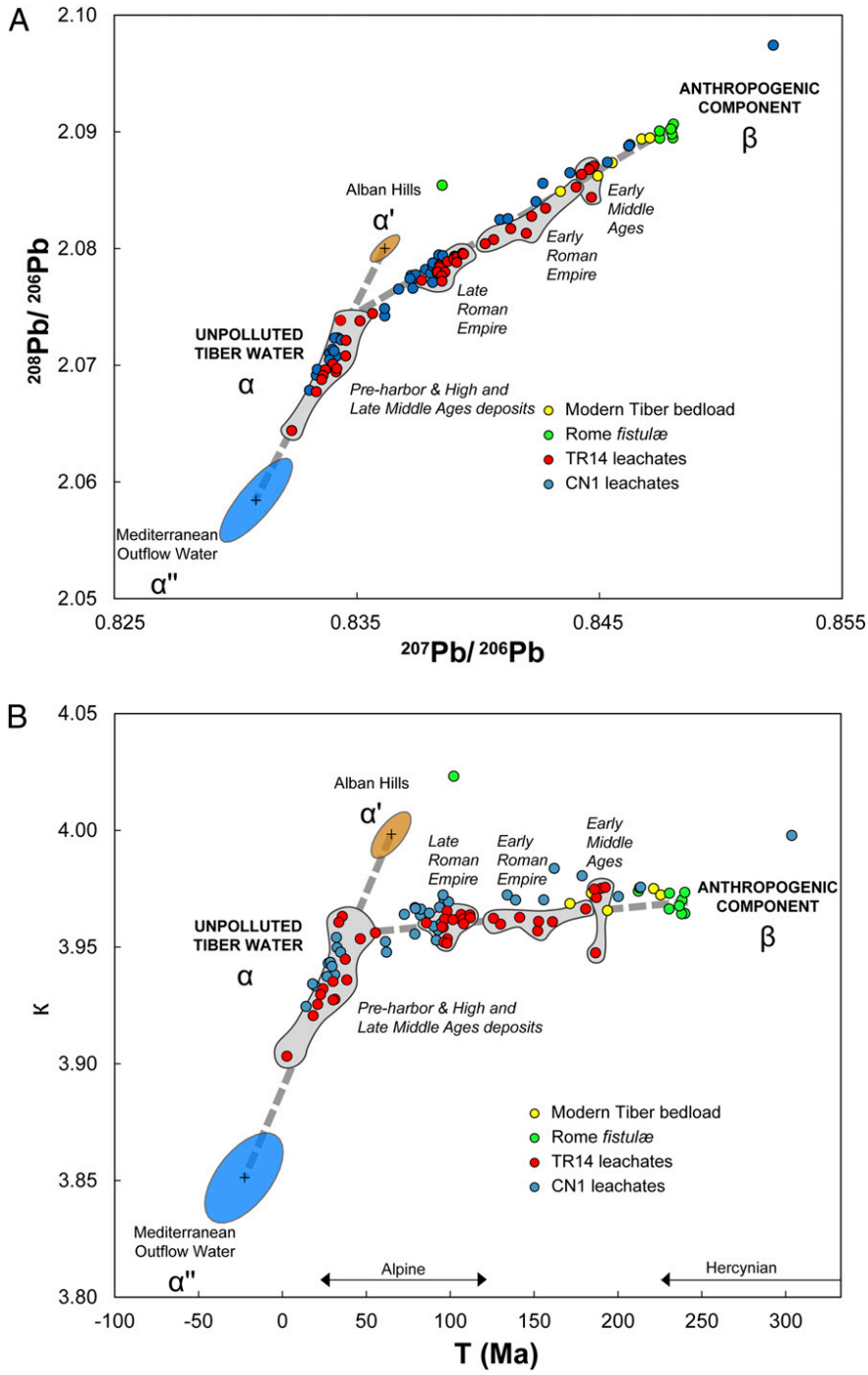


Fig. 2. (*A*) Lead isotope ratios ($^{207}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$) and (*B*) geological parameters (κ vs. T_{mod}) for the leached samples from cores TR14 (red) and CN1 (blue), the modern Tiber bedload (yellow), and Rome *fistulæ* (green). The gray fields correspond to the light and dark gray shaded time slice bands of Fig. 1 and overlap the samples from core TR14 in accordance with the respective historical periods. The two mixing lines (gray dashes) connect, respectively, α and β on the one hand, and α′ and α″ on the other. The α end-member corresponds to unpolluted Tiber water and is composed of the Mediterranean outflow water (α″, blue ellipse) (30) and volcanic rocks from the Alban Hills (α′, orange ellipse) (28, 29). β is the anthropogenic end-member.

with literature (e.g., ref. 21), we searched Pb isotope databases for potential sources of ores matching the Pb isotope compositions of archeological artifacts and sediment samples (Fig. S3). In addition, the geological province to which a particular Pb sample belongs can often be inferred from a conversion of its isotope compositions into a set of geologically informed parameters, the Pb model age T_{mod}, and the apparent $^{238}U/^{204}Pb$ (μ) and $^{232}Th/^{238}U$ (κ) ratios (e.g., refs. 22–24). T_{mod} reflects the tectonic age of the crustal segments in which ore deposits occur. In Europe, crustal segments of Alpine ages (30–120 Ma) contrast with Hercynian (240 Ma and older) and early Paleozoic (>450 Ma) segments. μ and κ are parameters that tend to increase with crustal depth. Typically, κ is higher in crustal segments that lost their shallow levels by erosion or tectonic denudation, such as in Iberia, southern France, and the eastern Alps. Fig. S4 shows that these parameters can be used to divide Europe into coherent regions, which justifies using T_{mod}, μ, and κ for provenance purposes (24–26). T_{mod}, μ, and κ in turn provide a rapid characterization of the geological environment in which the ores formed. Ores formed by remobilization of metal from the underlying basement and hosted in sediments, such as Mississippi Valley type deposits, may to some extent challenge a simple interpretation of model ages. Fig. S4 shows, however, that, overall, the connection between Pb model ages and the tectonic age of the local crystalline basement remains very strong. The broad relationship between T_{mod}, μ, and κ tectonic provinces is compelling and holds particularly true for southern Europe (27).

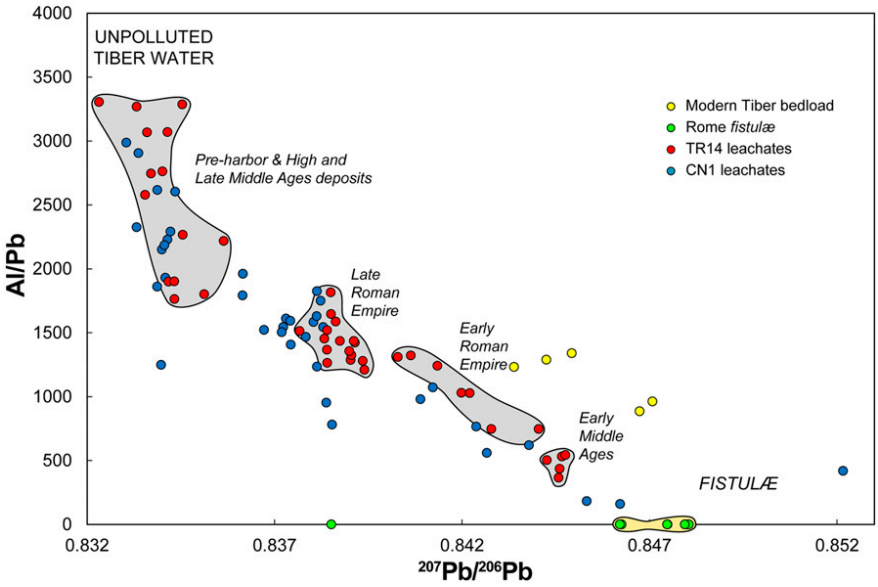


Fig. 3. Al/Pb vs. $^{207}Pb/^{206}Pb$ showing the TR14 (red) and CN1 (blue) core leachates, the modern Tiber bedload (yellow), and the Rome *fistulæ* (green). The beige field corresponds to the anthropogenic component characterized by the *fistulæ*. Symbols and parameters are as in Fig. 2. This plot shows that the Al-free, and therefore suspension-free, water component has the same Pb isotope composition as the *fistulæ* and therefore corresponds to clear water from the city water distribution system.

Principal component analysis of the 3D Pb isotopic data shows that >99% of the variance is accounted for by two principal components and, therefore, that the data plot in a plane spanning any 3D space of Pb isotopic ratios. Cores TR14 and CN1 define indistinguishable planes, which allows the Pb isotope data to be merged into a single dataset. As illustrated by the $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{207}Pb/^{206}Pb$ plot of Fig. 2*A*, the isotope composition of Pb in leachates form two coplanar alignments, which are most straightforwardly accounted for by the mixing of components of different origins.

In Fig. 2 *A* and *B*, the component labeled α located at the intersection (the kink) of the two trends is ubiquitous in both cores including the preharbor and Late Middle Ages deposits. It is also an end-member in plots of Pb isotope ratios from leaching residues (Fig. S5 *A* and *B*). This component therefore reflects Pb naturally present in Tiber water. It can itself be broken down into a mixture of two local low-$^{207}Pb/^{206}Pb$ sources, the component α′ originating from the recent volcanic rocks of the Alban Hills (28, 29), and the component α″, which is very similar to Pb dissolved in modern Mediterranean seawater (30) and released by erosion of recent limestones from the Apennines.

The anthropogenic nature of the third component β becomes apparent when plotting Al/Pb (data from ref. 18) as a function of $^{207}Pb/^{206}Pb$ (Fig. 3). The α–β alignment intersects the *x* axis at the value of $^{207}Pb/^{206}Pb$ of the *fistulæ* (Al/Pb ≈0), which shows that the contaminant is essentially pure lead from Al-free and therefore suspension-free water. As with raw isotopic ratios, a plot of κ vs. T_{mod} (Fig. 2*B*) shows a bundle of alignments consistent with the observations from isotopic ratios. The alignment trending toward high $^{207}Pb/^{206}Pb$ and old model ages reveals that Pb component β is of Hercynian (or Variscan; T_{mod} ≈250 Ma) affinity with rather high κ values. Hercynian Pb is absent from peninsular Italy, and the Apennines formed less than 20 Ma ago (31) from recent sediments and volcanic rocks. The Pb component β therefore, clearly being foreign to peninsular Italy, should rather be traced to southwestern Spain, the Massif Central of France, the eastern Alps, Eifel in Germany, the Pennines in England, and Macedonia (Fig. S3). Among these potential sources, only some of them are consistent with the known maritime freight routes, which are punctuated by frequent shipwrecks loaded with Pb ingots (32–34), and with the known period and output of mine exploitation during the Late Republican Period and the Early Roman Empire (e.g., refs. 21 and 35). An unexpected observation is the lack of signal from the productive and geologically young mining areas of the Spanish Betics (Carthagene). It is most likely that the Pb used for water management in Rome had been mined in the Spanish Sierra Morena, the English Pennines, the German Eifel, or the French Massif Central.

The isotope composition of component β is remarkably consistent with the data on four of the five lead *fistulæ* analyzed in this work. Component β is still conspicuous in the leachates from the modern Tiber bottom sediments, which suggests that to this day old Pb pollution still permeates the bedload sediment. The anthropogenic origin of the Hercynian Pb component β is also attested to by the comparison of leachates and residues: $^{207}Pb/^{206}Pb$ is, with the sole exception of the deepest sample, higher in leachates than in residues (Fig. 4). Leaching therefore releases older labile Pb from a solid residue of much younger geological age.

Lead pollution of the Tiber River can be evaluated in a simple way by using

$$\varphi_{fist} = \frac{(^{207}Pb/^{206}Pb)_{riv} - (^{207}Pb/^{206}Pb)_{nat}}{(^{207}Pb/^{206}Pb)_{fist} - (^{207}Pb/^{206}Pb)_{nat}},$$

where φ_{fist} is the fraction of Pb in river water derived from Pb *fistulæ*. It has been estimated that the proportion f_{fist} of Tiber water running through the aqueducts was about 3% at the peak of the Roman Empire (36). It can therefore be deduced that *fistulæ* increased Pb in the water distributed in Rome over the natural level by a factor of about 40, 14, and 105 for the Early Empire, Late Empire, and High Middle Ages, respectively (*SI Materials and Methods*). Although the value of f_{fist} is only an educated guess pertinent to a given period, using different numbers does not significantly affect the relative levels of Pb pollution deduced. These levels are maximum values because they characterize the final output of the water system to the Tiber while most Roman citizens would have used drinking water that was tapped, whether legally or illegally, all along the water distribution system (36). The inferred increases of Pb in the water of the Roman distribution system unquestionably attest to general lead pollution of Roman drinking water but the Pb concentrations at issue are unlikely to have represented a major health risk (9).

Evidence bearing on the timeline of anthropogenic pollution in the Rome area can be derived from the sequence of Pb isotope characteristics (Fig. 2). Lead in preharbor sediments is of

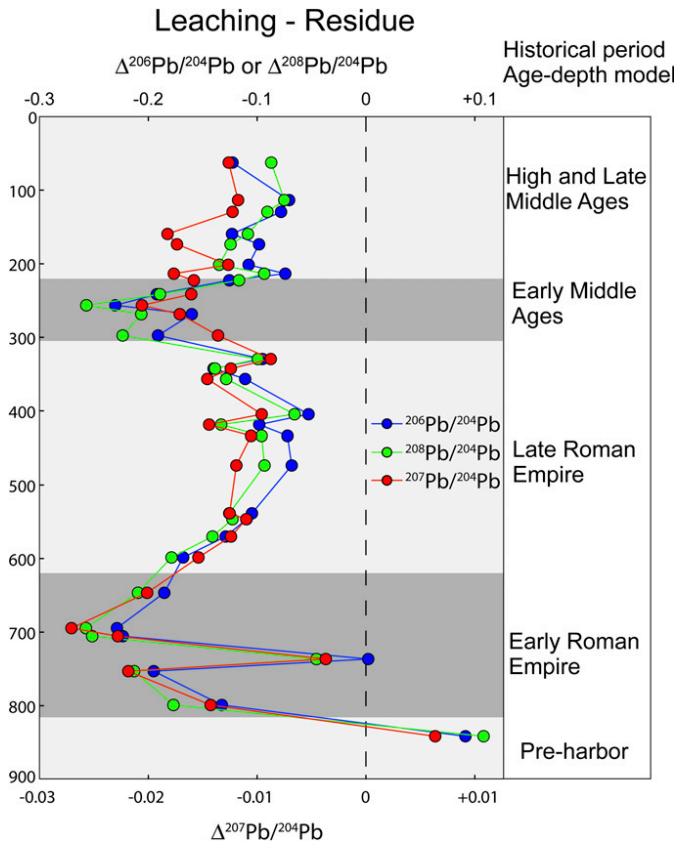


Fig. 4. TR14 downcore behavior of the isotopic contrast (ΔPb isotope ratios) between the residue and the leachate. Increasing distance from the zero dashed line (left side of the figure) indicates increasingly predominant anthropogenic impact, which is strongest during the Early Roman Empire and the Early Middle Ages. Time slice model as in Fig. 1.

natural origin (trend α′–α″). Excavation of basin deposits dating to the period of the Early Roman Empire coincides with both a surge of Hercynian Pb in leachates and a dramatic drop in the isotopic contrast between the residue and the leachate (trend α–β) (Fig. 4). At this time, the Roman Empire reached the height of its conquests, especially in western European territories such as Britain (Fig. S3). The isotopic contrast between the fractions rapidly diminishes, although quite smoothly, from the Early to the Late Roman Imperial periods. This change is largely accounted for by the dramatically smaller contribution of anthropogenic Pb to leachates and therefore by a lesser pollution of Tiber water. One interpretation of this may be a redirection of spring water away from the lead pipes of Rome, in some way related to the controversial decline of the population (3, 37) or to a poorly documented deterioration of the water distribution system.

At the end of the Late Roman Empire and throughout the Early Middle Ages section of TR14, the isotopic difference between the leachate and the residue bounces back and the presence of a rather homogenous anthropogenic component rich in Hercynian Pb again becomes prevalent in leachates (Figs. 2 and 4). The discontinuity appears in both the TR14 and CN1 cores (Fig. 1). The end of the Early Middle Ages section (~800 AD) is also brutal and signals the return of uncontaminated Pb in the Tiber (trend α′–α″). The persistence of Hercynian Pb in the bedload of the modern Tiber nevertheless indicates that centuries of contamination, possibly in the form of Pb carbonates, left a lasting imprint on the river sediments.

The consistency of the Pb isotope results from the CN1 core, which is expected to carry a straightforward Tiber signal, with those from the TR14 core is rather good despite the latter being susceptible to both harbor activity and input of water from the Portus aqueduct, which has its source in the vicinity of modern Ponte Galeria. Both cores reflect the presence of a Hercynian end-member and coincide on the timing of major isotopic shifts. κ values in the CN1 core may, however, be marginally higher than those in TR14, especially during the Early Empire. It is unfortunate that the Pb isotope database on pipes used for water distribution is still too limited to identify such small differences with confidence.

The extensive nature of the harbor installations calls for additional work beyond the 95 samples of sediment core, bedload, and Pb pipes from Portus and the Tiber analyzed in this study to demonstrate unambiguously that the observed discontinuities in the Pb isotope and overall geochemical record correspond to catastrophic disruptions of Portus activity. Although the coastal position of the port leaves the Trajanic basin vulnerable to river vagaries and maritime hazards, the lack of coarse gravels and sediment sorting, combined with the good preservation of the delicate ostracod shells, are strong evidence against exceptional floods, storms, and tsunamis. The age-depth model (18) is certainly evocative of some critical dates of Roman history. As speculated by Delile et al. (18) based on the ^{14}C record of TR14 and adjacent cores, transitions between units may be correlated with the initial excavation of the Trajanic basin (by *ca.* 112 AD), the continued use of the port during the third century (*ca.* 250 AD), the gradual fortification and contraction of the port in the later fifth and earlier sixth centuries (*ca.* 500 AD), and the transition to the post-Byzantine period. The later fifth and sixth century transition is coeval with Belisarius' fixing of the decommissioned aqueducts of Rome (38) at the end of the Gothic Wars (535–554 AD). Byzantine repairs of the water distribution system may have remobilized massive amounts of corrosion products from abandoned lead pipes in which water may have stagnated for protracted lengths of time. Although a causal relationship cannot be formally demonstrated, the discontinuities in the cores at Portus seem contemporaneous with historically documented events such as the struggle for the control of the port between Gothic and Byzantine forces (536–552 AD) and the damages inflicted to the water distribution system during the Arab sack of Rome in the mid-ninth century. Further work is needed to learn whether the causes of Portus' demise were natural, with the harbor finally falling into disuse on account of flood plain deposits, possibly after the major floods of 856 AD (39–41), or a consequence of military events (39).

Conclusions

This work has shown that the labile fraction of sediments from Portus and the Tiber bedload attests to pervasive Pb contamination of river water by the Pb plumbing controlling water distribution in Rome. Lead pollution of "tap water" in Roman times is clearly measurable, but unlikely to have been truly harmful. The discontinuities punctuating the Pb isotope record provide a strong background against which ideas about the changing character of the port can be tested.

Materials and Methods

After removal of the coarse gravel fraction, 500 mg of sample were crushed and treated with chloroform to remove most of the abundant organic fraction. The residue was rinsed and leached in dilute HBr. Because lead pipe corrosion products, such as Pb carbonates (42, 43), were suspected to be present in the sediments and carry a signal from aqueducts, no attempt was made at using the more specific protocols developed to selectively extract hydroxide coatings (e.g., ref. 44). Lead from the leachates was purified on an ion exchange resin using HBr as eluent of the sample matrix and HCl to elute Pb. The amounts of Pb extracted were large (>1 μg) and orders of magnitude above the blank of the procedure (~20 pg). Lead isotope compositions were analyzed by multicollector inductively-coupled plasma mass spectrometry on both the residues and the leachates of the samples from TR14 and the results were so systematic that no further attempt was made to also measure the residues from CN1 (Table S2).

ACKNOWLEDGMENTS. We thank the Soprintendenza Speciale per i Beni Archeologici di Roma: P. Catalano, L. Cianfriglia, A. Pellegrino, L. Vendittelli (Director of the Crypta Balbi Museum), M. Piranomonte, and Lorenza Manfredi (Istituto di Studi sulle Civiltà Italiche e del Mediterraneo Antico) for providing samples of Roman lead pipes from the water distribution system of ancient Rome. We also thank J.-P. Bravard, J.-C. Domergue, and R. Macchiarelli for helpful advice; two anonymous referees for constructive remarks; and the Institut National des Sciences de l'Univers for supporting the analytical facility at École Normale Supérieure de Lyon and P. Telouk for ensuring that instruments were always at their best. We acknowledge the Accélérateur pour la Recherche en sciences de la Terre, Environnement, Muséologie, Implanté à Saclay program for carrying out the accelerator mass spectrometry radiocarbon dating. We also acknowledge the École Française de Rome, the British School at Rome, the University of Southampton (The Portus Project), the Soprintendenza Speciale per I Beni Archeologici di Roma, the Young Scientist Program of the Agence Nationale de la Recherche, and the Centre National de la Recherche Scientifique–Institut des sciences humaines et sociales/Institut écologie et environnement (Action Interdisciplinaire de Recherche Archéométrie and Homere Project) for their financial and logistical support.

1. Lo Cascio E (1994) The size of the Roman population: Beloch and the meaning of the Augustan census figures. *JRS* 84:23–40.
2. Scheidel W (2008) *People, Land, and Politics: Demographic Developments and the Transformation of Roman Italy, 300 BC - AD 14*, eds De Light S, Northwood SJ (Brill, Leiden, The Netherlands), pp 17–70.
3. Turchin P, Scheidel W (2009) Coin hoards speak of population declines in Ancient Rome. *Proc Natl Acad Sci USA* 106(41):17276–17279.
4. Nriagu JO (1983) *Lead and Lead Poisoning in Antiquity* (John Wiley & Sons, New York).
5. Hodge AT (1981) Vitruvius, lead pipes and lead poisoning. *Am J Archaeol* 85(4): 486–491.
6. Scarborough J (1984) The myth of lead poisoning among the Romans: An essay review. *J Hist Med Allied Sci* 39(4):469–475.
7. Patterson CC, Shirahata H, Ericson JE (1987) Lead in ancient human bones and its relevance to historical developments of social problems with lead. *Sci Total Environ* 61:167–200.
8. Aufderheide AC, et al. (1992) Lead exposure in Italy: 800 BC-700 AD. *Int J Anthropol* 7(2):9–15.
9. Retief FP, Cilliers L (2006) Lead poisoning in ancient Rome. *Acta Theologica* 26(2): 147–164.
10. Hong S, Candelone J-P, Patterson CC, Boutron CF (1994) Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science* 265(5180):1841–1843.
11. Stos-Gale ZA, Gale NH (2009) Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID). *Archaeol Anthropol Sci* 1(3):195–213.
12. Goiran J-P, et al. (2014) Geoarchaeology confirms location of the ancient harbour basin of Ostia (Italy). *J Archaeol Sci* 41:389–398.
13. Juvenal (1974) *Saturae* [Satires] (Les Belles Lettres, Paris).
14. Lugli G, Filibeck G (1935) Il porto di Roma imperiale e l'agro portuense [The Harbor of Imperial Rome and the Agro Portuense] (Officine dell'Istituto Italiano d'Arti Grafiche, Rome).
15. Keay S, Millett M, Paroli L, Strutt K (2005) *Portus: An Archaeological Survey of the Port of Imperial Rome* (British School at Rome, London).
16. Goiran J-P, et al. (2010) Palaeoenvironmental reconstruction of the ancient harbors of Rome: Claudius and Trajan's marine harbors on the Tiber delta. *Quat Int* 216(1–2): 3–13.
17. Salomon P, Delile H, Goiran J-P, Bravard J-P, Keay S (2012) The Canale di Comunicazione Traverso in *Portus*: The Roman sea harbour under river influence (Tiber Delta, Italy). *Géomorphologie* 1:75–90.
18. Delile H, et al. (2014) Geochemical investigation of a sediment core from the Trajan basin at *Portus*, the harbor of ancient Rome. *Quat Sci Rev* 87:34–45.
19. Bellotti P, et al. (2011) The Tiber river delta plain (central Italy): Coastal evolution and implications for the ancient Ostia Roman settlement. *Holocene* 21(7):1105–1116.
20. Sadori L, Giardini M, Giraudi C, Mazzini I (2010) The plant landscape of the imperial harbour of Rome. *J Archaeol Sci* 37(12):3294–3305.
21. Bode M, Hauptmann A, Mezger K (2009) Tracing Roman lead sources using lead isotope analyses in conjunction with archaeological and epigraphic evidence—a case study from Augustan/Tiberian Germania. *Archaeol Anthropol Sci* 1(3):177–194.
22. Moorbath S (1962) Lead isotope abundance studies on mineral occurrences in the British Isles and their geological significance. *Phil Trans R Soc A* 254(1042):295–360.
23. Pernicka E, Begemann F, Schmitt-Strecker S, Wagner GA (1993) Eneolithic and Early Bronze Age copper artefacts from the Balkans and their relation to Serbian copper ores. *Prähist Z* 68(1):1–54.
24. Albarède F, Desaulty A-M, Blichert-Toft J (2012) A geological perspective on the use of Pb isotopes in Archaeometry. *Archaeometry* 54(5):853–867.
25. Desaulty A-M, Telouk P, Albalat E, Albarède F (2011) Isotopic Ag-Cu-Pb record of silver circulation through 16th-18th century Spain. *Proc Natl Acad Sci USA* 108(22): 9002–9007.
26. Desaulty A-M, Albarede F (2013) Copper, lead, and silver isotopes solve a major economic conundrum of Tudor and early Stuart Europe. *Geology* 41(2):135–138.
27. Arribas A, Tosdal RM (1994) Isotopic composition of Pb in ore deposits of the Betic Cordillera, Spain; origin and relationship to other European deposits. *Econ Geol* 89(5):1074–1093.
28. Conticelli S, D'Antonio M, Pinarelli L, Civetta L (2002) Source contamination and mantle heterogeneity in the genesis of Italian potassic and ultrapotassic volcanic rocks: Sr–Nd–Pb isotope data from Roman Province and Southern Tuscany. *Mineral Petrol* 74(2–4):189–222.
29. D'Antonio M, Tilton GR, Civetta L (1996) Petrogenesis of Italian alkaline lavas deduced from Pb-Sr-Nd isotope relationships. *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*, Monograph Series, eds Basu A, Hart S (American Geophysical Union, Washington), pp 253–267.
30. Stumpf R, Frank M, Schönfeld J, Haley BA (2010) Late Quaternary variability of Mediterranean Outflow Water from radiogenic Nd and Pb isotopes. *Quat Sci Rev* 29(19–20):2462–2472.
31. Faccenna C, Becker TW, Lucente FP, Jolivet L, Rossetti F (2001) History of subduction and back-arc extension in the Central Mediterranean. *Geophys J Int* 145(3):809–820.
32. Domergue C, Quarati P, Nesta A, Obejero G, Trincherini PR (2012) Les isotopes du plomb et l'identification des lingots de plomb romains des mines de Sierra Morena. Questions de méthode: l'exemple des lingots de l'épave Cabrera 4. *Pallas* 90: 243–256.
33. Brown HG (2011) A study of lead ingot cargoes from ancient Mediterranean shipwrecks. MA dissertation (Texas A&M Univ, College Station, TX).
34. Robinson D, Wilson A, eds (2011) *Maritime Archaeology and Ancient Trade in the Mediterranean* (Oxford Centre for Maritime Archaeology, Oxford).
35. Domergue C (2008) *Les mines antiques: La production des métaux aux époques grecque et romaine* [Ancient Mines: Metal Production During the Greek and Roman Eras] (Picard, Paris).
36. Blackman DR, Hodge AT (2001) *Frontinus' Legacy* (Univ of Michigan Press, Ann Arbor, MI).
37. Lo Cascio E (2001) *La population* [The population]. *Pallas* 55:179–198.
38. Procopius *History of the Wars*, trans Dewing HB, Heinemann W (1962) (Harvard Univ Press, Cambridge, MA).
39. Duchesne L (1955) Le Liber pontificalis: Texte, introduction et commentaire [The Liber Pontificalis: Text, Introduction, and Commentary], ed Vogel C (E. de Boccard, Paris).
40. Lanciani R (1899) *The destruction of ancient Rome* (The Macmillan Company, New York).
41. Keay SJ (2011) *Portus and Its Hinterland: Recent Archaeological Research*, ed Paroli L (British School at Rome, London).
42. Grimes SM, Johnston SR, Batchelder DN (1995) Lead carbonate–phosphate system: Solid–dilute solution exchange reactions in aqueous systems. *Analyst (Lond)* 120(11): 2741–2746.
43. Peters NJ, Davidson CM, Britton A, Robertson SJ (1999) The nature of corrosion products in lead pipes used to supply drinking water to the City of Glasgow, Scotland, UK. *Fresenius'. J Anal Chem* 363(5–6):562–565.
44. Bayon G, et al. (2002) An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chem Geol* 187(3–4):179–199.

Supporting Information

Delile et al. 10.1073/pnas.1400097111

SI Materials and Methods

Any Additional Author Notes. The following derives the equation in the main text relative to ancient Tiber pollution. Let us label "riv" the polluted Tiber water, "nat" the Tiber water upstream from Rome, and "fist" the water flowing in the aqueduct + *fistulæ* water distribution system. The following mass balance equation

$$\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{206}\mathrm{Pb}}\right)_{riv} = \varphi_{fist}^{^{206}\mathrm{Pb}}\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{206}\mathrm{Pb}}\right)_{fist} + \left(1-\varphi_{fist}^{^{206}\mathrm{Pb}}\right)\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{206}\mathrm{Pb}}\right)_{nat} \quad \textbf{[S1]}$$

in which

$$\varphi_{fist} = \frac{f_{fist}C_{fist}^{^{206}\mathrm{Pb}}}{f_{fist}C_{fist}^{^{206}\mathrm{Pb}} + \left(1-f_{fist}\right)C_{nat}^{^{206}\mathrm{Pb}}} \quad \textbf{[S2]}$$

is the fraction of ^{206}Pb present in Tiber water and contributed by the water distribution system, f is the fraction of water flowing through either pathway, and C refers to concentrations. As per the equation in the main text, φ_{fist} can be determined to be

$$1-\varphi_{fist} = \frac{\left(1-f_{fist}\right)C_{nat}^{^{206}\mathrm{Pb}}}{f_{fist}C_{fist}^{^{206}\mathrm{Pb}} + \left(1-f_{fist}\right)C_{nat}^{^{206}\mathrm{Pb}}}. \quad \textbf{[S3]}$$

Dividing **S2** by **S3** gives

$$\frac{C_{fist}^{^{206}\mathrm{Pb}}}{C_{nat}^{^{206}\mathrm{Pb}}} = \frac{\varphi_{fist}/\left(1-\varphi_{fist}\right)}{f_{fist}/\left(1-f_{fist}\right)}. \quad \textbf{[S4]}$$

If the fraction f_{fist} of the Tiber flow contributed by the water distribution system (3%) is known, the relative enrichment of the water distributed by *fistulæ* can be determined from **S4**.

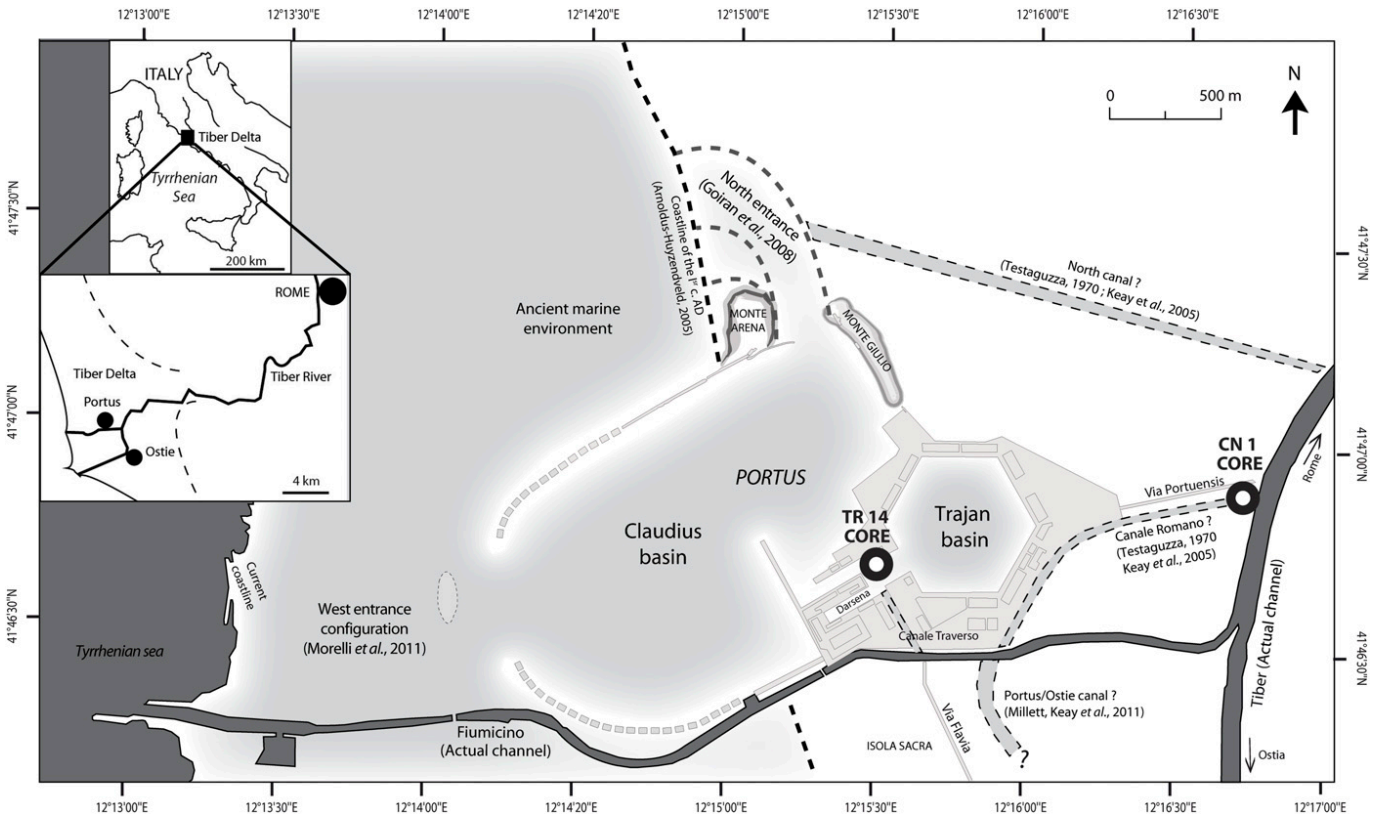


Fig. S1. Map of the Portus area with the Claudius and Trajan Harbors and connecting waterways showing the location of the cores TR14 and CN1 analyzed in this work.

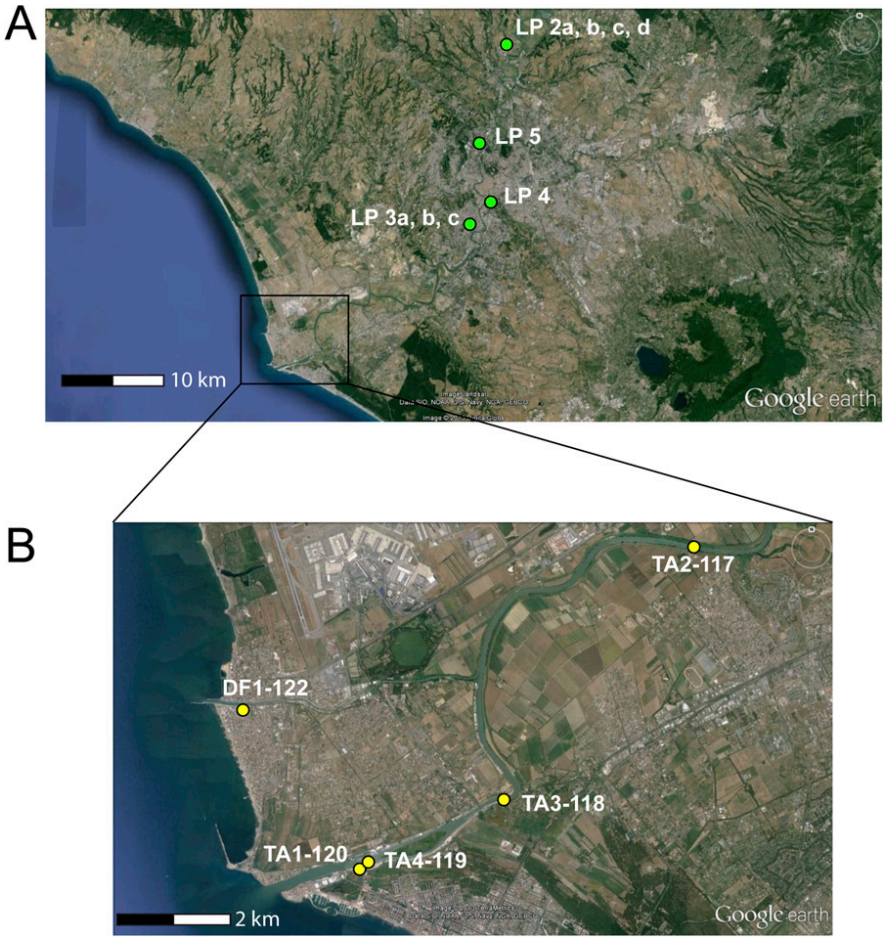


Fig. S2. Maps showing the locations of (*A*) the Roman lead pipes (*fistulæ*) and (*B*) the modern Tiber bedload samples. The precise location of the LP1 *fistulæ* is not known.

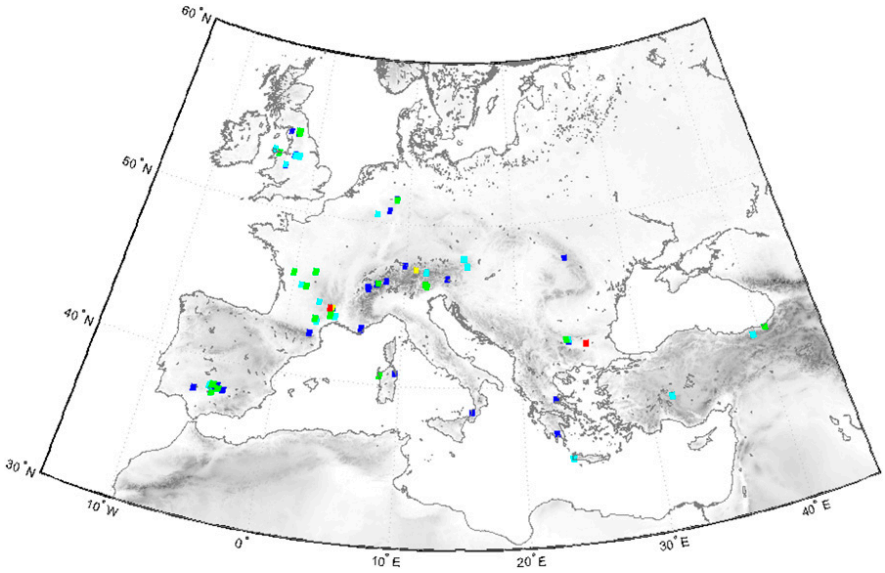


Fig. S3. Map of Europe showing pixels from the database that best agree with the raw Pb isotope compositions of the *fistulæ*. Squares correspond to potential sources for Pb used in the *fistulæ* of Rome's water distribution system. The mean value of $^{204}Pb/^{206}Pb$, $^{207}Pb/^{206}Pb$, and $^{208}Pb/^{206}Pb$ of *fistulæ* has been compared with the mean value of Pb ores in each individual $0.25° \times 0.25°$ pixel calculated from >6000 data held in our database. The request finds the pixels in the database for which the error-weighted Mahalanobis distance to the mean *fistulæ* composition in the space of Pb isotopes is minimum. Error weighted means that the metric is defined by the covariance matrix of analytical errors and the distance should be viewed as a generalization of the statistics underlying Student's *t* distribution to multivariate sample sets. The color code corresponds to distances of 2 (red), 4 (yellow), 6 (green), 8 (cyan), and 10 (blue) sigmas with one sigma equal to 0.15 per mil of the isotopic ratio value. Although two pixels color coded in red are identified in Bulgaria and the southeastern Massif Central, the historical record of mining and the routes identified by shipwrecks loaded with Pb ingots leave southwestern Spain, the English Pennines, the German Eifel, and the French Massif Central as the most probable sources of the Pb *fistulæ* of Rome.

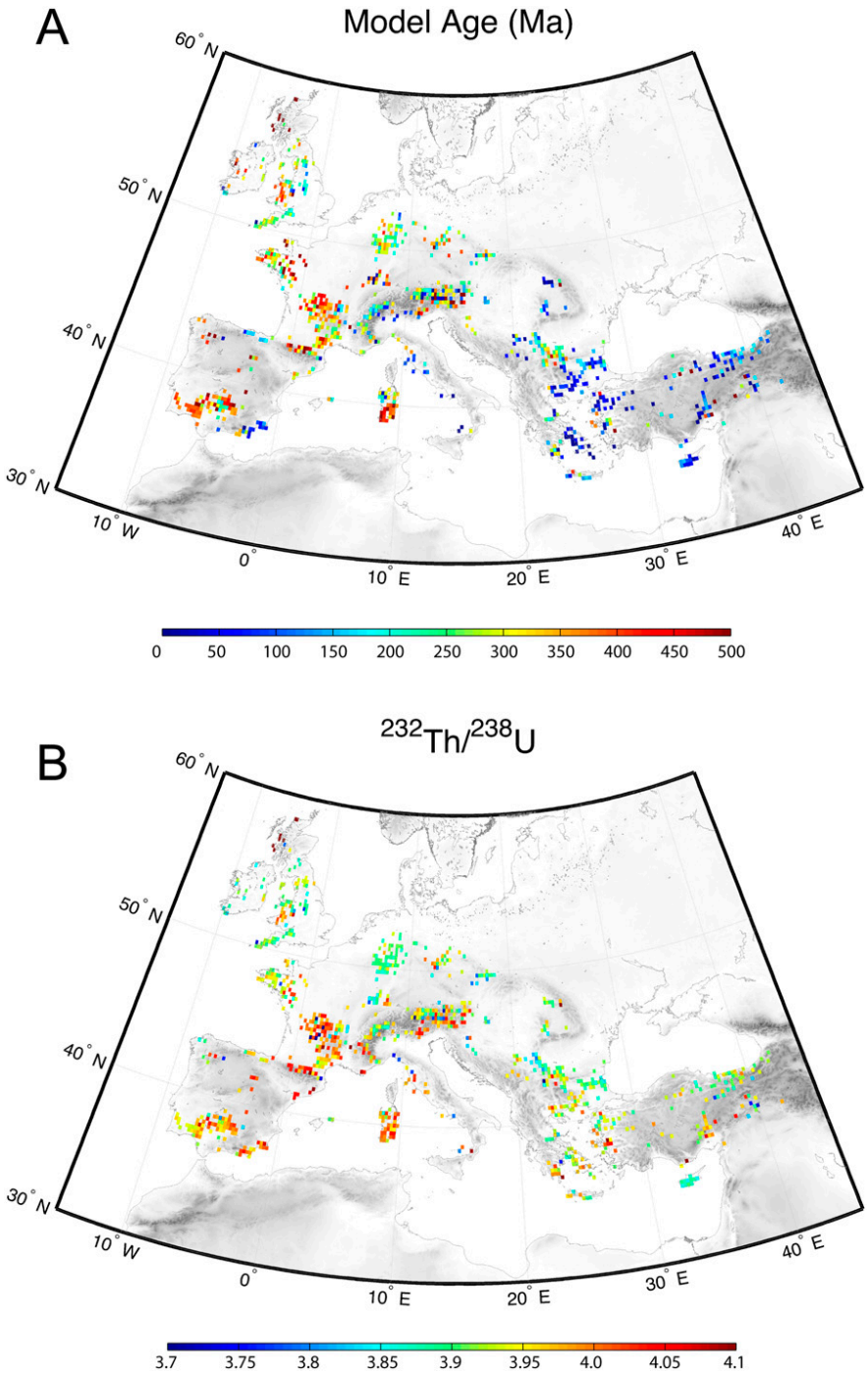


Fig. S4. Geolocalized database of Pb isotopic compositions in ores (>6,000 samples) with grid cells (pixels) of 0.25° × 0.25°. The map of Pb model ages (*A*) reflects the tectonic age of the crustal segments, whereas the map of $^{232}Th/^{238}U$ (κ) (*B*) reflects the crustal depth. The list of references can be obtained upon request from H.D.

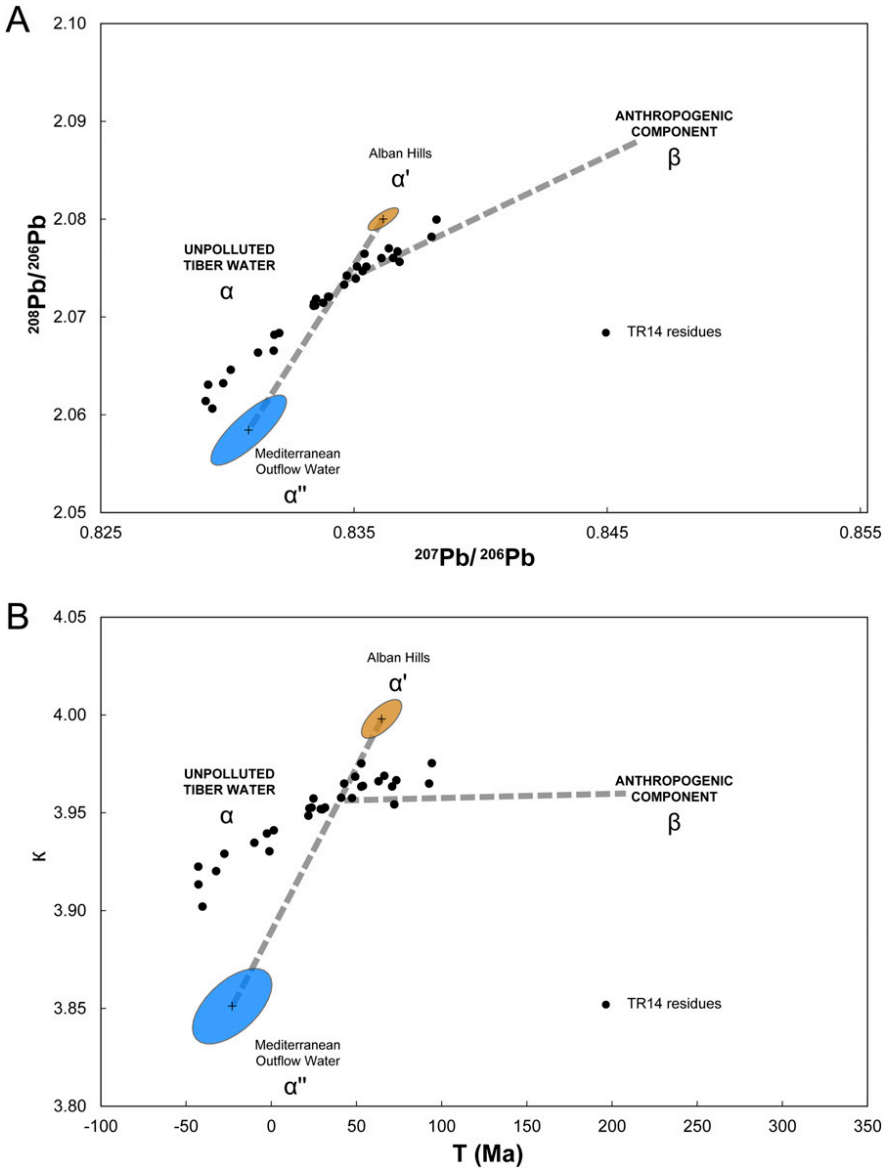


Fig. S5. (*A*) Lead isotope ratios ($^{207}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$) and (*B*) geological parameters (κ vs. T_{mod}) for the residues from core TR14 (black circles). Other symbols and parameters are as in Fig. 2.

Table S1. ^{14}C dating of the cores TR14 and CN1

Core	Depth, cm	Laboratory code	Material	$\delta\ ^{13}C$	^{14}C age, B.P.	Calendar age, BC–AD; 2σ
TR 14	341–344	Lyon-7474	Vegetal matter*	−13.26	2,160 ± 30	97–284 AD
TR 14	341–344	Lyon-8067	*Posidonia**	−13.85	2,165 ± 25	104–266 AD
TR 14	403–406	Lyon-8068	*Posidonia**	−13.35	2,145 ± 25	130–305 AD
TR 14	432–435	Lyon-8069	*Posidonia**	−13.86	2,035 ± 25	265–426 AD
TR 14	549–549.5	Lyon-7470	Vegetal matter*	−13.41	2,140 ± 30	131–327 AD
TR 14	696–699	UCIAMS-114467	Wood	−24.7	1,790 ± 20	137–323 AD
TR 14	700–707	Lyon-8777	Wood	ND	1,765 ± 30	209–380 AD
TR 14	772–765	Lyon-8876	Wood	−25.43	1,710 ± 35	248–409 AD
TR 14	772–765	Lyon-8877	Charcoal	−26.31	2,080 ± 25	176–40 BC
TR 14	792–787	Lyon8776	*Posidonia**	ND	2,250 ± 30	12 BC–171 AD
CN 1	440–445	Lyon-8878	Wood	ND	1,545 ± 25	430–573 AD
CN 1	475–477	Lyon-8073	Charcoal	ND	1,650 ± 25	264–438 AD
CN 1	600–650	Lyon-6866	Bone	ND	1,915 ± 30	5–139 AD

ND, not determined.

*Ages were calibrated according to the IntCal09 and Marine09 radiocarbon calibration curves (1).

1. Reimer PJ, et al. (2009) IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon* 51(4):1111–1150.

Table S2. Summary of the analytical data of this study (Pb isotopic compositions and geological parameters) for the TR14 and CN1 cores, modern Tiber bedload, and Rome *fistulæ*

Material	Code	Depth, cm	$^{208}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{206}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$	T_{mod}, Ma	μ	κ
Core TR14 leachate	34L	63	38.916	15.686	18.805	0.83414	2.06943	31.3	9.764	3.928
Core TR14 leachate	31L	92	38.940	15.686	18.771	0.83564	2.07443	55.5	9.767	3.956
Core TR14 leachate	20L	114	38.943	15.685	18.794	0.83455	2.07212	37.5	9.762	3.945
Core TR14 leachate	40L	130	38.940	15.688	18.811	0.83401	2.07011	30.2	9.768	3.935
Core TR14 leachate	3L	150	38.939	15.686	18.815	0.83370	2.06960	24.3	9.763	3.932
Core TR14 leachate	32L	160	38.937	15.687	18.818	0.83360	2.06911	22.8	9.764	3.930
Core TR14 leachate	21L	174	38.926	15.684	18.816	0.83355	2.06876	21.0	9.759	3.925
Core TR14 leachate	37L	190	38.913	15.689	18.850	0.83232	2.06439	2.7	9.765	3.903
Core TR14 leachate	22L	202	38.923	15.687	18.824	0.83332	2.06772	18.4	9.763	3.921
Core TR14 leachate	25L	214	38.910	15.682	18.800	0.83417	2.06972	30.3	9.757	3.927
Core TR14 leachate	41L	223	38.923	15.686	18.795	0.83454	2.07079	38.5	9.765	3.936
Core TR14 leachate	4L	227	38.636	15.657	18.536	0.84466	2.08438	186.7	9.733	3.948
Core TR14 leachate	42L	242	38.711	15.667	18.549	0.84461	2.08692	190.2	9.752	3.975
Core TR14 leachate	23L	257	38.708	15.667	18.546	0.84476	2.08705	192.4	9.753	3.976
Core TR14 leachate	5L	269	38.700	15.662	18.545	0.84458	2.08676	187.2	9.743	3.971
Core TR14 leachate	29L	298	38.723	15.670	18.560	0.84426	2.08635	185.9	9.757	3.975
Core TR14 leachate	13L	307	38.847	15.675	18.683	0.83903	2.07933	105.3	9.755	3.962
Core TR14 leachate	6L	330	38.880	15.683	18.706	0.83840	2.07852	98.1	9.767	3.965
Core TR14 leachate	38L	343	38.849	15.677	18.685	0.83905	2.07925	106.1	9.758	3.962
Core TR14 leachate	14L	357	38.888	15.681	18.720	0.83767	2.07726	85.8	9.762	3.960
Core TR14 leachate	1L	382	38.856	15.676	18.697	0.83841	2.07826	95.9	9.754	3.958
Core TR14 leachate	28L	405	38.869	15.679	18.702	0.83840	2.07837	96.7	9.761	3.962
Core TR14 leachate	15L	419	38.861	15.678	18.701	0.83833	2.07799	95.0	9.757	3.959
Core TR14 leachate	26L	434	38.856	15.677	18.691	0.83874	2.07888	101.7	9.757	3.962
Core TR14 leachate	16L	456	38.856	15.680	18.689	0.83899	2.07908	106.6	9.763	3.964
Core TR14 leachate	7L	474	38.844	15.676	18.681	0.83914	2.07928	107.7	9.757	3.962
Core TR14 leachate	17L	539	38.845	15.679	18.680	0.83935	2.07958	111.8	9.762	3.964
Core TR14 leachate	33L	547	38.839	15.677	18.677	0.83940	2.07953	112.0	9.759	3.963
Core TR14 leachate	12L	555	38.836	15.674	18.689	0.83863	2.07798	98.3	9.750	3.954
Core TR14 leachate	27L	570	38.843	15.679	18.685	0.83911	2.07881	108.1	9.762	3.960
Core TR14 leachate	8L	584	38.838	15.674	18.694	0.83850	2.07765	96.3	9.752	3.952
Core TR14 leachate	18L	599	38.840	15.678	18.698	0.83851	2.07720	98.2	9.759	3.952
Core TR14 leachate	35L	647	38.793	15.673	18.643	0.84063	2.08076	130.1	9.753	3.960
Core TR14 leachate	2L	670	38.753	15.677	18.619	0.84198	2.08129	152.2	9.763	3.957
Core TR14 leachate	19L	695	38.748	15.668	18.604	0.84220	2.08276	152.7	9.749	3.961
Core TR14 leachate	30L	706	38.729	15.666	18.589	0.84278	2.08343	161.1	9.746	3.961
Core TR14 leachate	9L	737	38.948	15.685	18.781	0.83512	2.07380	46.4	9.763	3.954
Core TR14 leachate	36L	753	38.781	15.674	18.629	0.84134	2.08170	141.5	9.757	3.963
Core TR14 leachate	10L	771	38.708	15.667	18.562	0.84404	2.08526	180.9	9.751	3.966
Core TR14 leachate	24L	799	38.813	15.677	18.656	0.84029	2.08040	125.8	9.760	3.962
Core TR14 leachate	39L	842	38.999	15.690	18.805	0.83433	2.07383	35.7	9.771	3.963
Core TR14 leachate	11L	892	38.990	15.686	18.801	0.83433	2.07384	33.7	9.764	3.961
Core TR14 residue	34 RR	63	39.004	15.699	18.928	0.82941	2.06062	−40.4	9.778	3.902
Core TR14 residue	20 RR	114	39.018	15.696	18.865	0.83205	2.06835	1.5	9.778	3.941
Core TR14 residue	40 RR	130	39.032	15.701	18.889	0.83121	2.06634	−9.9	9.785	3.935
Core TR14 residue	32 RR	160	39.045	15.705	18.941	0.82915	2.06140	−42.7	9.788	3.913
Core TR14 residue	21 RR	174	39.051	15.702	18.914	0.83014	2.06459	−27.5	9.784	3.929
Core TR14 residue	22 RR	202	39.058	15.700	18.932	0.82924	2.06306	−42.8	9.779	3.922
Core TR14 residue	25 RR	214	39.003	15.700	18.874	0.83183	2.06654	−1.1	9.784	3.930
Core TR14 residue	41 RR	223	39.038	15.702	18.921	0.82984	2.06322	−32.3	9.784	3.920
Core TR14 residue	42 RR	242	38.899	15.682	18.741	0.83680	2.07563	72.2	9.762	3.954
Core TR14 residue	23 RR	257	38.964	15.688	18.777	0.83549	2.07513	53.8	9.770	3.964
Core TR14 residue	5 RR	269	38.904	15.679	18.705	0.83826	2.07994	94.3	9.760	3.975
Core TR14 residue	29 RR	298	38.947	15.684	18.751	0.83638	2.07701	66.4	9.764	3.969
Core TR14 residue	6RR	330	38.979	15.692	18.801	0.83462	2.07328	41.1	9.775	3.958
Core TR14 residue	38 RR	343	38.989	15.690	18.825	0.83347	2.07116	21.9	9.769	3.949
Core TR14 residue	14 RR	357	39.015	15.696	18.831	0.83351	2.07184	24.8	9.780	3.957
Core TR14 residue	28 RR	405	38.935	15.689	18.755	0.83655	2.07602	71.0	9.774	3.963
Core TR14 residue	15 RR	419	38.994	15.692	18.799	0.83472	2.07423	42.8	9.776	3.965
Core TR14 residue	26 RR	434	38.953	15.688	18.763	0.83608	2.07600	63.0	9.770	3.966
Core TR14 residue	7 RR	474	38.936	15.688	18.749	0.83672	2.07669	73.4	9.772	3.967
Core TR14 residue	17 RR	539	38.971	15.692	18.784	0.83534	2.07467	52.9	9.776	3.963

Table S2. Cont.

Material	Code	Depth, cm	$^{208}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{206}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$	T_{mod}, Ma	μ	κ
Core TR14 residue	33 RR	547	38.962	15.688	18.787	0.83508	2.07391	47.4	9.770	3.958
Core TR14 residue	27 RR	570	38.984	15.692	18.814	0.83402	2.07206	31.6	9.774	3.953
Core TR14 residue	18 RR	599	39.018	15.694	18.866	0.83186	2.06817	−2.5	9.774	3.939
Core TR14 residue	35 RR	647	39.001	15.692	18.829	0.83343	2.07140	22.4	9.774	3.952
Core TR14 residue	19 RR	695	39.006	15.696	18.833	0.83341	2.07112	23.7	9.780	3.953
Core TR14 residue	30 RR	706	38.981	15.689	18.812	0.83398	2.07206	30.0	9.769	3.952
Core TR14 residue	9 RR	737	38.994	15.689	18.779	0.83542	2.07645	52.9	9.771	3.975
Core TR14 residue	36 RR	753	38.993	15.695	18.824	0.83379	2.07144	29.1	9.780	3.952
Core TR14 residue	24 RR	799	38.989	15.691	18.789	0.83512	2.07515	49.3	9.775	3.968
Core TR14 residue	39 RR	842	38.889	15.683	18.714	0.83807	2.07819	92.7	9.766	3.965
Core CN1 leachates	55	74	38.793	15.674	18.601	0.84266	2.08557	162.1	9.761	3.984
Core CN1 leachates	56	125	38.903	15.682	18.726	0.83743	2.07747	82.3	9.763	3.964
Core CN1 leachates	57	168	38.765	15.669	18.601	0.84238	2.08402	155.8	9.751	3.970
Core CN1 leachates	58	179	38.817	15.674	18.640	0.84089	2.08247	134.1	9.756	3.972
Core CN1 leachates	59	199	38.802	15.674	18.632	0.84122	2.08254	139.1	9.756	3.970
Core CN1 leachates	60	227	38.883	15.678	18.724	0.83731	2.07658	79.0	9.756	3.956
Core CN1 leachates	61	249	38.928	15.686	18.747	0.83672	2.07651	72.7	9.769	3.964
Core CN1 leachates	62	268	38.916	15.682	18.731	0.83723	2.07769	79.1	9.763	3.967
Core CN1 leachates	63	275	38.907	15.681	18.725	0.83742	2.07774	82.5	9.762	3.966
Core CN1 leachates	64	298	38.903	15.682	18.756	0.83615	2.07422	62.1	9.761	3.948
Core CN1 leachates	65	318	38.912	15.681	18.754	0.83615	2.07485	61.5	9.759	3.952
Core CN1 leachates	66	325	38.861	15.677	18.703	0.83823	2.07782	92.8	9.756	3.957
Core CN1 leachates	67	340	38.890	15.679	18.714	0.83783	2.07820	87.6	9.759	3.965
Core CN1 leachates	68	378	38.918	15.684	18.734	0.83719	2.07741	79.3	9.766	3.967
Core CN1 leachates	69	399	38.869	15.677	18.706	0.83804	2.07785	90.4	9.755	3.959
Core CN1 leachates	70	425	38.889	15.679	18.702	0.83838	2.07944	96.4	9.760	3.971
Core CN1 leachates	71	448	38.854	15.678	18.706	0.83812	2.07710	91.8	9.758	3.953
Core CN1 leachates	72	468	38.892	15.683	18.712	0.83813	2.07849	93.7	9.766	3.967
Core CN1 leachates	73	477	38.869	15.680	18.706	0.83830	2.07800	94.7	9.762	3.960
Core CN1 leachates	74	522	38.882	15.679	18.699	0.83853	2.07938	99.1	9.761	3.969
Core CN1 leachates	75	532	38.751	15.671	18.572	0.84378	2.08649	178.6	9.758	3.981
Core CN1 leachates	76	553	38.550	15.662	18.379	0.85216	2.09741	303.7	9.761	3.998
Core CN1 leachates	77	583	38.666	15.664	18.511	0.84622	2.08880	213.5	9.751	3.976
Core CN1 leachates	78	651	38.681	15.665	18.531	0.84533	2.08738	200.3	9.749	3.972
Core CN1 leachates	79	684	38.957	15.686	18.809	0.83398	2.07116	28.6	9.764	3.943
Core CN1 leachates	80	741	38.908	15.687	18.717	0.83813	2.07876	95.7	9.775	3.972
Core CN1 leachates	81	791	38.965	15.686	18.802	0.83422	2.07233	32.7	9.763	3.950
Core CN1 leachates	82	834	38.985	15.691	18.812	0.83409	2.07232	32.3	9.772	3.954
Core CN1 leachates	83	891	38.957	15.690	18.828	0.83332	2.06913	19.5	9.768	3.933
Core CN1 leachates	84	925	38.951	15.684	18.819	0.83337	2.06964	18.1	9.758	3.934
Core CN1 leachates	85	975	38.941	15.686	18.805	0.83414	2.07076	31.2	9.764	3.938
Core CN1 leachates	86	1,042	38.942	15.688	18.832	0.83305	2.06784	14.1	9.765	3.925
Core CN1 leachates	88	1,076	38.962	15.688	18.813	0.83388	2.07101	27.4	9.766	3.943
Core CN1 leachates	87	1,125	38.956	15.685	18.807	0.83399	2.07137	28.7	9.762	3.943
Core CN1 leachates	89	1,179	38.950	15.685	18.805	0.83406	2.07122	29.5	9.762	3.942
Core CN1 leachates	90	1,225	38.959	15.687	18.801	0.83435	2.07217	34.7	9.765	3.948
Core CN1 leachates	91	1,262	38.946	15.685	18.810	0.83387	2.07046	26.7	9.762	3.937
Modern Tiber bedload	TA 2–117		38.717	15.667	18.558	0.84425	2.08632	184.2	9.751	3.973
Modern Tiber bedload	TA 3–118		38.646	15.662	18.496	0.84674	2.08938	221.3	9.747	3.975
Modern Tiber bedload	TA 4–119		38.630	15.660	18.487	0.84708	2.08947	225.5	9.746	3.972
Modern Tiber bedload	TA 1–120		38.732	15.668	18.577	0.84339	2.08488	171.4	9.751	3.969
Modern Tiber bedload	DF 1–122		38.679	15.665	18.540	0.84493	2.08622	193.8	9.748	3.966
Modern Tiber bedload	F 2–121		38.676	15.666	18.529	0.84552	2.08733	203.5	9.753	3.971
Roman lead pipe	LP 1		38.602	15.657	18.475	0.84748	2.08944	230.5	9.740	3.966
Roman lead pipe	LP 2a		38.585	15.660	18.465	0.84803	2.08947	240.0	9.746	3.964
Roman lead pipe	LP 2b		38.582	15.656	18.463	0.84799	2.08979	238.1	9.740	3.964
Roman lead pipe	LP 2c		38.596	15.657	18.463	0.84800	2.09042	238.3	9.741	3.970
Roman lead pipe	LP 2d		38.606	15.660	18.466	0.84805	2.09065	239.9	9.747	3.973
Roman lead pipe	LP 3a		38.620	15.659	18.478	0.84747	2.09006	230.8	9.744	3.973
Roman lead pipe	LP 3b		38.658	15.661	18.506	0.84626	2.08889	212.3	9.744	3.974
Roman lead pipe	LP 3c		38.664	15.663	18.510	0.84621	2.08877	213.0	9.749	3.975
Roman lead pipe	LP 4		39.018	15.688	18.710	0.83852	2.08542	102.2	9.777	4.023
Roman lead pipe	LP 5		38.590	15.654	18.462	0.84794	2.09024	236.6	9.737	3.968

3.4. Conclusions du chapitre 3

Cette étude du port impérial de la Rome antique, au niveau du chenal d'accès au bassin portuaire de Trajan, montre que ce secteur soumis aux influences marines (depuis le bassin de Claude) et fluviatiles (par le *Canale Traverso*) est extrêmement complexe. La difficulté réside en partie dans les mutations rapides que connut l'environnement portuaire durant la période romaine. Elles doivent être prises en considération dans la restitution du signal des paléo-pollutions. En effet, contrairement au milieu lacustre ou aux glaces du Groënland, qui relayent un signal dont l'origine est constante (régionale ou globale) (cf. § 1.3.), les bassins portuaires intègrent un signal susceptible d'avoir une origine variable au cours du temps (locale ou régionale), en réponse aux changements rapides du milieu. La reconstitution des signatures paléo-environnementales est donc un préalable indispensable à la caractérisation des paléo-pollutions.

Dans le cas du *Portus*, cet enjeu a consisté à évaluer l'intensité de l'influence fluviale dans le milieu portuaire. Autrement dit, il s'est agi d'appréhender l'impact du Tibre, via le transit d'eau douce par le *Canale Traverso*, dans le comblement du bassin portuaire de Trajan. Les premières hypothèses proposées par les analyses sédimentologiques (article 1) ont pu être confirmées et précisées par les analyses géochimiques (article 2).

Alors qu'il est communément admis que les bassins de *Portus* ont été remblayés par les sables de la dérive littorale (Le Gall, 1953 ; Reddé, 1986 ; Zevi, 2001a ; Goiran *et al.*, 2010), l'étude granulométrique des carottes TR14 (chenal d'accès au bassin de Trajan) et CT1 (*Canale Traverso*) a montré que l'hydrodynamisme du Tibre s'est fait ressentir dans le chenal d'accès au bassin de Trajan. Cette influence fluviatile a ensuite été précisée par l'analyse des ostracodes et des éléments traces et majeurs (article 2). Cette alimentation en eau douce a été relativement efficace durant la période du Haut-Empire romain, probablement en raison du caractère récent des infrastructures portuaires qui étaient sans doute bien entretenues et/ou d'un régime hydro-climatique de haute fréquence des crues du Tibre, pour ensuite régresser progressivement au cours du Bas-Empire. Á cette période, l'influence marine se fait croissante en parallèle à la fermeture du milieu qui s'achève au cours de la première partie du Moyen Âge. L'influence du Tibre dans le chenal d'accès au bassin de Trajan semble également se manifester dans les compositions isotopiques du plomb (article 3), qui sont similaires dans les dépôts romains des carottes TR14 et CN1 (*Canale Romano*) (cf. ligne de

mélange α-β, figure 2 du 3e article). Autrement dit, les pollutions transitant dans le Tibre depuis la ville de Rome ont probablement été piégées à l'aval dans les vases portuaires. Cette interprétation est corroborée par les recherches archéologiques sur le site du port de Rome. Pour le moment, elles n'ont pas mis au jour d'ateliers métallurgiques ou autres susceptibles d'être des sources de contamination (S. Keay, communication personnelle) capables d'expliquer la présence de telles pollutions.

Quoi qu'il en soit, ces pollutions « romaines » se regroupent en deux ensembles distincts discriminant d'un côté les dépôts du Haut-Empire romain et de l'autre ceux du Bas-Empire. Dans les deux cas, ces pollutions semblent provenir en partie de la remobilisation du plomb contenu dans les fistules (conduites utilisées dans le réseau de distribution d'eau et frabriquées avec du plomb), dont le métal serait issu des mines d'Europe occidentale. Cette provenance paraît conforme aux enseignements fournis par l'archéologie minière qui privilégie une diffusion du plomb depuis l'Europe de l'Ouest au Haut-Empire (Wilson, 2007 ; Domergue, 2008, 2013). Par voie de conséquence, les dépôts datés de cette période, proches de la composante « fistule » (composante β), témoigneraient de l'emprise territoriale romaine en Europe à cette période. D'après les données archéologiques, ces principaux districts miniers d'Europe occidentale ont réduit, voire arrêté leur production à partir du Bas-Empire romain (Domergue, 2008, 2013). Les premiers troubles (économiques, politiques, géopolitiques, sociaux) qui ont frappé l'Empire romain à cette période sont invoqués pour expliquer cette évolution (Domergue, 2008, 2013). Ils pourraient donc aussi être responsables de la moindre influence des sources métallifères occidentales identifiées dans les dépôts à cette période. Cependant, il est nécessaire de rappeler que, dès le Bas-Empire, les réseaux d'égouts romains s'étaient détériorés par manque d'entretien (Malissard, 1994 ; Dupré Raventós et Remolà, 2000 ; Gelichi, 2000). L'inefficacité du lessivage de la tuyauterie pourrait donc expliquer l'éloignement des dépôts du Bas-Empire de la composante anthropique « fistule ». Une dernière explication peut être avancée. Si l'on considère la courbe du signal quantitatif des paléo-pollutions de la carotte TR14, constitué d'un cocktail de Pb, Ag, Cu et Sn, nous observons une diminution de la contamination entre la Haut- et le Bas-Empire. De toute évidence, cette tendance reflète la baisse de la population de Rome (Lo Cascio, 2001). Á ce titre, il n'est pas inenvisageable qu'une réduction de la population ait pu avoir comme conséquence un Tibre plus propre. Je n'approfondirai pas davantage cette dernière remarque, car l'estimation de la population de Rome est une question délicate qui alimente quelques tensions chez les historiens et archéologues. Seule la tendance de la population est considérée ici. Toutes ces interprétations qui viennent d'être mentionnées ne

s'excluent pas, bien au contraire, elles peuvent s'additionner, car elles présentent toutes un dénominateur commun : la crise de l'Empire romain du Bas-Empire.

Le passage à la période médiévale constitue une nouvelle rupture avec la période précédente, aussi bien en termes d'environnement que d'émissions de pollutions métalliques. Sur la base des données sédimentologiques, nous avons initialement proposé l'hypothèse de la formation d'un bouchon alluvial à l'intersection *du Canale Traverso* et de la *Fossa Traiana*, obstruant par conséquent l'entrée d'eau douce dans le port. Les analyses géochimiques sont venues appuyer cette hypothèse en précisant les caractéristiques d'un milieu portuaire non fonctionnel, isolé du fleuve et de la mer, où l'environnement aquatique peut être assimilé à un plan d'eau croupie et soumis à l'évaporation (alimentation en eau douce rompue). Ce changement de milieu intervient à un moment où le signal des contaminations présente à nouveau une discontinuité majeure. Plutôt que d'avancer une relation de causalité entre ces deux variables (environnement et pollution), il est plus prudent de considérer une origine commune à ces changements. L'entrée dans le Haut Moyen Âge s'effectuerait dans un contexte historique particulier, où les forces byzantines luttent contre les Goths pour le contrôle du port de Rome (536-552 AD). Un tel évènement pourrait expliquer l'absence d'entretien des canaux à cette période qui, à terme, conduirait à la formation d'un bouchon alluvial. Au même moment, le changement brutal de composition isotopique du Pb fixé sur les sédiments, au profit d'un signal quasi identique à celui des fistules de plomb, laisse penser que les réparations effectuées sur le système de distribution d'eau par les Byzantins (Procopius, *History of the wars*) ont pu provoquer une remobilisation massive du plomb hercynien. Cet évènement militaire de premier ordre trouve un écho dans les dernières recherches archéologiques menées par l'équipe de S. Keay sur le site du port impérial de Rome. En effet, nous apprenons dans une exclusivité publiée le 12 novembre 2013 dans le journal *The Telegraph* que les Romains auraient détruit eux-mêmes le Palais Impérial de *Portus* à l'approche des Barbares (« *Romans 'destroyed Portus palace as barbarians approached* »). S. Keay précise dans cet entretien au journal qu'à partir du 6e siècle ap. J.-C. « *It was a crucial period – Rome passed from imperial control to Germanic control and back again to imperial control […] There was great instability – the Mediterranean was no longer properly controlled by Rome* ».

Sur le site portuaire, au niveau du chenal d'accès au bassin de Trajan, un dernier évènement d'ordre géopolitico-militaire semble survenir dès les premières décennies du 9e s.

ap. J.-C. Á cette période, nous observons une disparition totale et complète des signes de pollution, car la composition isotopique du Pb contenu dans les sédiments est celle du bruit de fond du bassin versant du Tibre. Cette nouvelle discontinuité intervient dans un contexte historique bien précis, où l'ensemble du bassin méditerranéen est en proie à de nouvelles invasions venues de la péninsule arabique (Pohl, 2002 ; Heers, 2010). Ces raids sarrasins, considérés comme plus impitoyables que ceux des périodes précédentes (Pohl, 2002), ont ravagé de nombreuses villes telles que Nice en 813, Marseille en 838 et 848, Arles en 843 et Rome en 826 et 846 (Heers, 2010). Alors qu'un lien de causalité ne peut être formellement démontré, l'arrêt des activités humaines à *Portus* au début du 9e s. ap. J.-C. pourrait être une conséquence plus ou moins directe de ces invasions arabes. Cet évènement est également synchrone d'un changement de milieu caractérisé par des dépôts de plaine d'inondation.

Chapitre 4

Deux millénaires d'interactions Homme-Nature archivées dans les sédiments du bassin portuaire d'Éphèse

Ce chapitre de thèse se compose d'un article scientifique publié dans la revue *Journal of Archaeological Science* dans lequel est présenté l'ensemble des analyses sédimentologiques, géochimiques et isotopiques qui ont été réalisées sur une carotte sédimentaire prélevée dans le bassin portuaire romain d'Éphèse en Turquie. Cette version diffusée de la thèse contient l'article publié, alors que la version soutenue de ce manuscrit présentait l'article en cours de soumission. Les méthodes analytiques et les traitements des données sont similaires à ceux qui ont été employés dans les articles présentés dans le chapitre 3. Les données de géochimie élémentaire ont fait l'objet d'une analyse factorielle, plus efficace que les simples ACP, afin de reconstituer l'évolution paléo-environnementale du site portuaire romain. De la même manière, les données isotopiques du plomb sont présentées sous la forme des trois paramètres géologiques T_{mod}-μ-κ et la recherche des sources potentielles en minerais de plomb s'effectue par la méthode développée dans l'article publié dans les *PNAS* (cf. § 3.3.). Enfin, les données sédimentologiques, et plus précisément granulométriques, ont permis d'identifier à la fois les processus de transport et de dépôt, et la composition minéralogique des particules sédimentaires.

Contraint par les normes éditoriales de la revue *Journal of Archaeological Science*, je ne pourrai pas détailler le contexte géoarchéologique du port d'Éphèse et ses environs. Pour pallier à ce hiatus, la première section de ce chapitre est une synthèse des études menées sur le delta du Küçük Menderes par les chercheurs allemands du département de Géographie de l'Université de Cologne avec lesquels nous collaborons. Puis, après avoir présentées quelques nuances au manuscrit publié dans la partie suivante, une hypothèse alternative sera proposée dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

4.1. Présentation du contexte géoarchéologique de la zone d'étude

4.1.1. Cadre géographique et géologique de la zone d'étude

Le port romain d'Éphèse est situé aujourd'hui à l'intérieur des terres, à environ 7 km de l'embouchure actuelle du Küçük Menderes (ancien Caÿstre ou « Petit Méandre »), en raison de la progression de son delta depuis environ deux millénaires (figure 4.1). Nous retrouvons dans cette basse vallée du Caÿstre les principales unités hydro-géomorphologiques d'un delta. Les plus bas niveaux sont représentés par des zones humides comme des plaines inondables, des marais, des lagunes, des cordons dunaires ou encore les lacs. Ce delta est également le siège d'un réseau de paléo-chenaux et de trains de méandres qui sont les témoins de la construction complexe de cette plaine. Lors de leur période d'activité ces anciens lits ont construit une série de formes, telles que des cônes alluviaux associés à d'anciens distributaires du fleuve, qui sont particulièrement présentes sur les hauts niveaux de la plaine (figure 4.1).

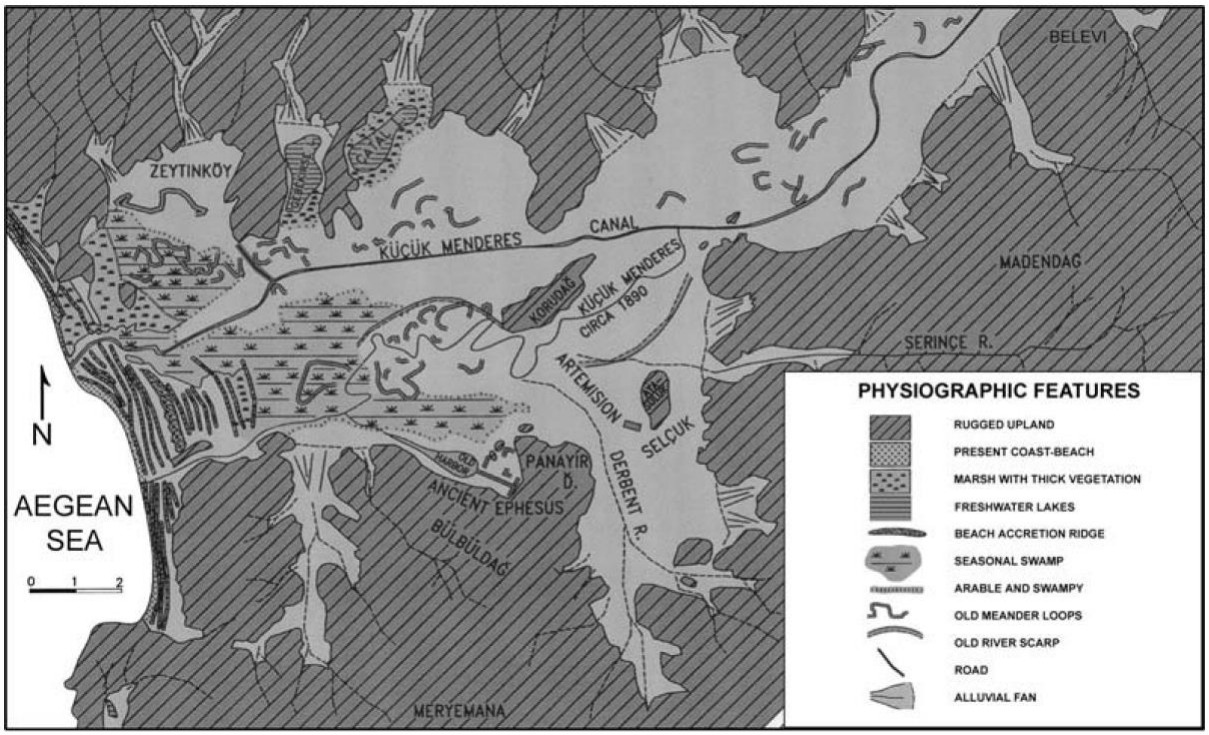


Figure 4.1 : Les principales caractéristiques hydro-géomorphologiques du delta du Küçük Menderes (d'après Kraft *et al.*, 2011).

Cette dissymétrie spatiale des environnements deltaïques, avec à la fois des formes littorales (cordons littoraux, lagunes, etc.) à l'aval et des formes fluviatiles à l'amont (anciens distributaires, paléo-chenaux, etc.), s'explique par la variabilité au cours du temps des influences fluviales et marines dans la construction du delta. En effet, dans sa phase initiale de

progradation, le delta évoluait dans une baie relativement étroite, où les processus côtiers comme la houle et de la dérive littorale n'étaient pas sensibles (Brückner, 2005). Par conséquent, l'importance de l'influence fluviatile a conduit à un modèle de progradation deltaïque dominé par des « génératrices de cônes alluviaux » ; le fleuve suivait une ligne d'eau théorique à partir de laquelle les bandes de méandrage balayaient des secteurs successifs de la surface du delta, provoquant ainsi son exhaussement jusqu'à la formation d'un cône alluvial. Dans un second temps, l'ouverture de l'ancienne baie dans ses parties distales amène les processus côtiers à s'affirmer suffisamment pour que le delta soit dominé par la houle et puisse ainsi évoluer par l'accrétion successive de cordons dunaires emboîtés (Brückner, 2005) (figure 4.1).

Le port romain d'Éphèse est localisé au pied de la cité antique qui est elle-même enserrée par les collines du Bülbüdağ au Sud (358 m) et du Panayırdağ à l'Est (157 m) (figure 4.1). Ces reliefs se composent de marbres cristallins ou de marbres brèchiques partiellement dolomitiques (Vetters 1989, Çakmakoğlu, 2007). Ils s'intègrent à l'extrémité ouest du graben du Küçük Menderes (KMG) sur la côte égéenne de la Turquie (figure 4.1). Cette structure s'est mise en place après la collision des plaques africaine et eurasienne qui a conduit la microplaque anatolienne à dériver vers l'ouest. En effet, lors de ce déplacement, les marges occidentales de la croûte continentale se sont étirées pour aboutir au développement d'une structure en horst et graben (Brückner, 2005). Le massif du Menderes est un complexe cristallin composé de roches métamorphiques, comme des gneiss et des micaschistes paléozoïques, et de phyllithes, de quartzites et de marbres du Mésozoïque inférieur (Kraft *et al.*, 2000).

Le KMG correspond au bassin versant du Küçük Menderes qui se subdivise en cinq sous-bassins définis par B. Rojay *et al.* (2005) (figure 4.2). Globalement, ces derniers sont délimités par des roches pré-miocènes (avant ~ 23 Ma) et leur remplissage sédimentaire est d'âge quaternaire (Rojay *et al.*, 2005). En raison de l'érosivité relativement importante de ces roches (gneiss, micaschistes, marnes), l'épaisseur sédimentaire du comblement de ces bassins peut atteindre 300 mètres (Rojay *et al.*, 2005). La plaine deltaïque du Küçük Menderes se développe dans le plus vieux de ces cinq sous-bassins (Selçuk) qui est daté du Miocène-Pliocène (figure 4.2). Depuis sa source au Mont Tmole (2 157 m) jusqu'à son embouchure, le fleuve draine au long de son parcours de 114 km les eaux d'un bassin versant d'une superficie de 3 255 km² qui est orienté Est-Ouest (Bilitza, 1976, Güldali 1979).

Comme je l'ai évoqué au § 2.3.3.2.3., l'activité tectonique en Méditerranée orientale est active en raison de la convergence continue des plaques africaine et eurasienne. Elle a eu notamment comme conséquence l'occurrence de nombreux tremblements de terre durant les deux derniers millénaires. Ces derniers affectèrent considérablement la ville d'Éphèse, ainsi que sa population durant la période historique (Kraft *et al.*, 2000 ; Brückner, 2005).

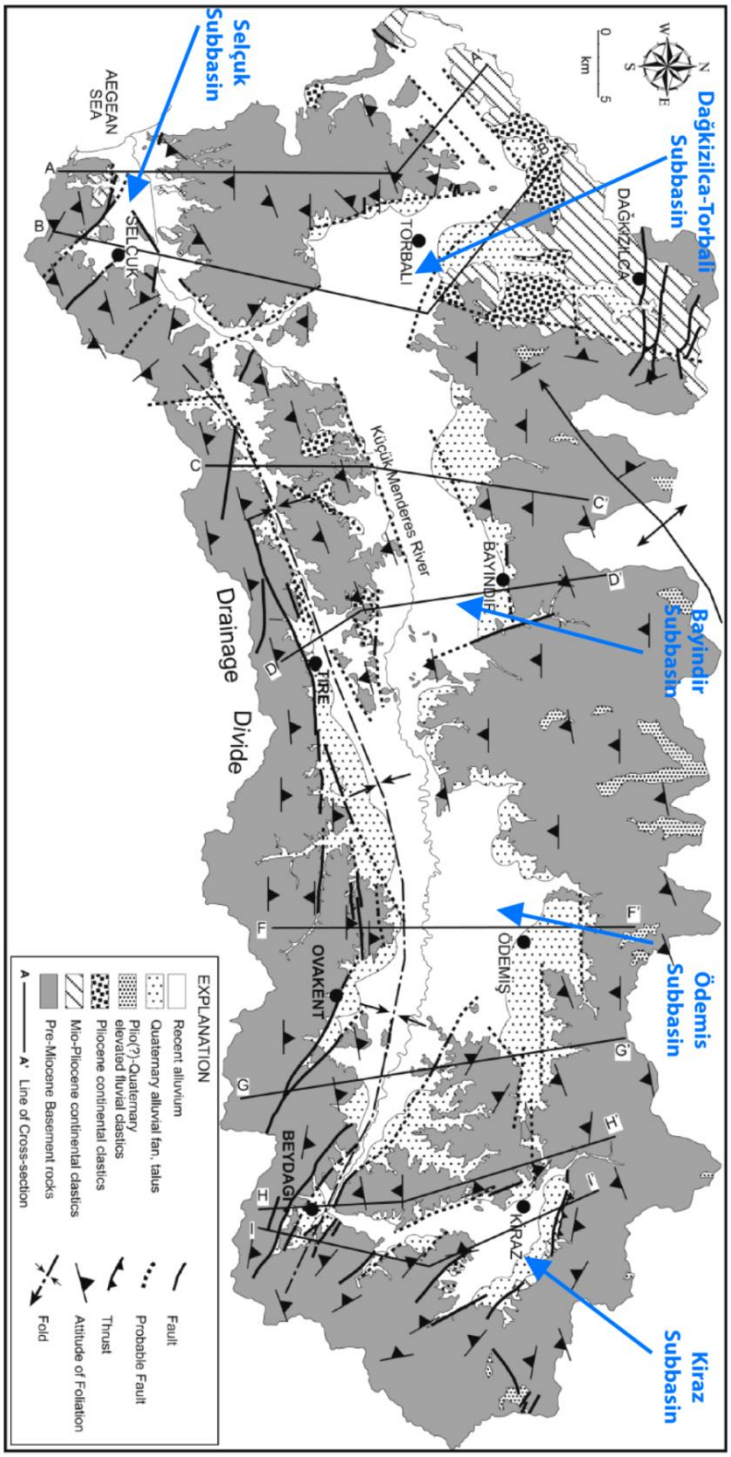


Figure 4.2 : Carte géologique simplifiée du bassin versant du Küçük Menderes (KMG) (d'après Rojay *et al.*, 2005, modifié).

4.1.2. Évolution paléogéographique de l'ancienne baie d'Éphèse et ses implications sur les occupations humaines

4.1.2.1. Origines des recherches archéologiques et géoarchéologiques menées à Éphèse

Les recherches archéologiques dans les environs d'Éphèse ont débuté dans les années 1860 sous l'impulsion de l'ingénieur anglais J.T. Wood qui, après six années de fouilles, retrouva les ruines du temple d'Artémis (Wiplinger et Wlach, 1996). Puis, dès la fin des années 1890 des fouilles systématiques furent menées à Éphèse par l'Institut Archéologique autrichien (Knibbe, 1998). Fait remarquable, dès cette époque, les études géographiques et géologiques accompagnaient les recherches archéologiques (Grund, 1906; Philippson, 1912, 1918, 1920; Darkot et Erinç, 1954; Erinç, 1954, 1978; Eisma, 1962, 1978; Vetter, 1985, 1989).

Depuis les années 1990, des recherches géoarchéologiques sont réalisées à Éphèse et dans le delta du Caÿstre par une équipe allemande, américaine et turque supervisée respectivement par les Professeurs Helmut Brückner de l'Université de Cologne, John C. Kraft de l'Université de Delaware et Ilhan Kayan de l'Université d'Izmir. Outre l'étude des paléo-environnements et de la ligne de côte qui se sont succédés depuis la dernière transgression marine holocène, ces recherches ont montré que la progradation deltaïque a contraint au déplacement du port vers l'ouest à de nombreuses reprises (Kraft *et al.*, 1999 ; Kraft *et al.*, 2000, 2001, 2011). C'est ainsi que l'Artémision, l'une des Sept Merveilles du monde, se situait à l'origine sur le rivage lorsque la ville et son Port Sacré se situaient encore sur leur site d'implantation initiale, à quelques centaines de mètres au Sud-Est de la colline d'Ayasoluk.

Le paragraphe 4.1.2.2. est donc une synthèse succincte et non exhaustive des travaux réalisés sur le delta du Caÿstre par l'équipe de géoarchéologues de l'Université de Cologne. Ces derniers ont réalisé plus d'une vingtaine de missions de carottage dans ce secteur durant lesquelles plus de 200 carottes sédimentaires ont été prélevées (Kraft *et al.*, 2011).

4.1.2.2. L'ancien golfe d'Éphèse au milieu de l'Holocène

La transgression marine post-glaciaire provoqua une remontée rapide de la mer Égée jusqu'au milieu de l'Holocène, lorsqu'elle atteignit son plus haut niveau au cours du 5e millénaire BC (Kayan, 1999 ; Brückner, 1997 ; Stock *et al.*, 2014). Une modification importante du paysage s'ensuivit avec le développement d'une grande baie marine à l'intérieur du graben du Küçük Menderes. Celle-ci s'étendait jusqu'aux gorges de Belevi qui sont situées à environ 18 km à l'intérieur des terres (Brückner *et al.*, 2008 ; Stock *et al.*, 2014) (figure 4.3). D'après les sondages effectués, cette baie était relativement profonde puisque sa profondeur a été évaluée à une trentaine de mètres (Kraft *et al.*, 2000).

Dès que l'élévation de la mer eut ralenti, cette baie commença à se combler progressivement en réponse à la progradation deltaïque du Küçük Menderes dans les environs de Belevi (Kraft *et al.*, 2000 ; Stock *et al.*, 2013). Cette avancée de l'embouchure du fleuve dans la baie ne s'accompagna pas de la construction d'environnements côtiers classiques (cordons littoraux ou des plages), mais plutôt de cônes alluviaux et de déjections plaqués contre les flancs du graben. Leur développement fut facilité par la plaine inondable du Caÿstre sur laquelle ils s'appuyèrent (Erinç, 1954; Brückner, 1997 ; Kraft *et al.*, 2000) (figure 4.3). La configuration de la baie faisait qu'à cette période elle était suffisamment abritée pour limiter considérablement les processus côtiers.

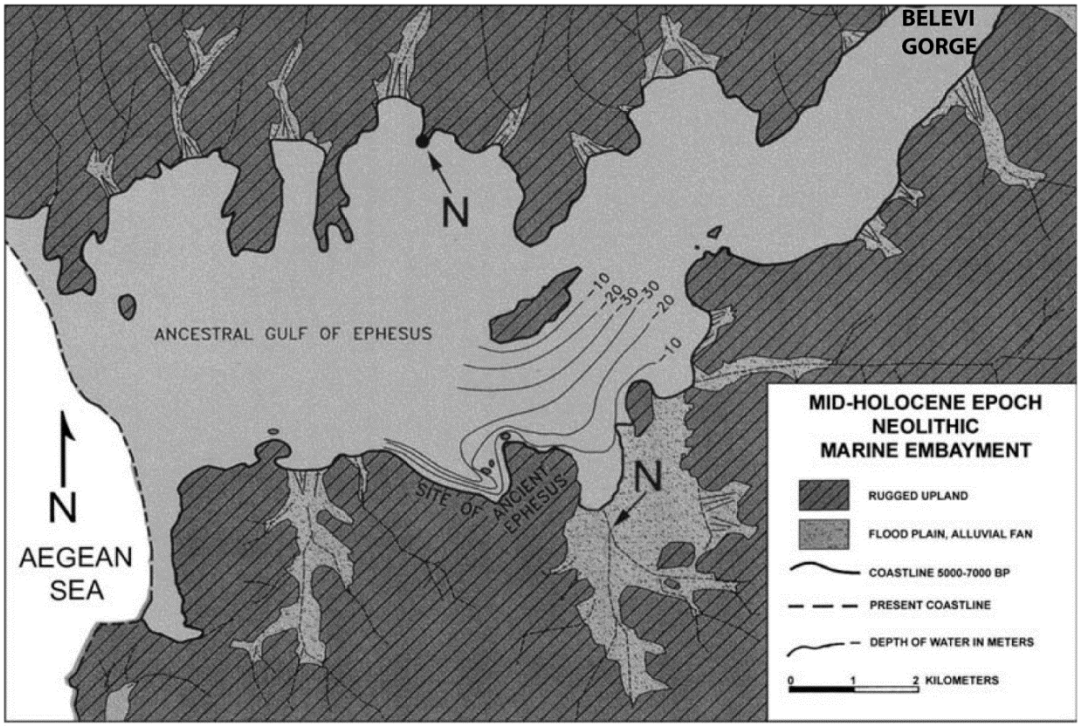


Figure 4.3 : Configuration de la baie marine dans l'ancien golfe d'Éphèse au milieu de l'Holocène d'après Kraft *et al.*, 2011, modifié).

Cet environnement calme et protégé était peut-être celui que recherchaient les premières occupations humaines néolithiques (7000 BP) découvertes dans ce secteur. En effet, deux sites d'occupation, symbolisés par le signe N à la figure 4.3, furent localisés de part et d'autre de la plaine deltaïque ; l'un sur le cône de déjections pré-holocène au nord et l'autre sur un cône alluvial du Marnas (actuelle Derbent) et du Selinus au sud (Kraft *et al.*, 2000 ; 2011) (figure 4.3). Ces emplacements facilitaient l'accès direct aux ressources piscicoles. Par ailleurs, ces découvertes impliquent que le cône deltaïque méridional était déjà en cours de formation lorsque cette baie marine occupait l'ancien golfe d'Éphèse (Kraft *et al.*, 2000). Cette configuration paléogéographique du graben du Küçük Menderes au milieu de l'Holocène devait vraisemblablement être encore présente au cours du 3e millénaire BP, au moment de l'installation des premières colonies grecques de l'Ionie (Kraft *et al.*, 2000).

4.1.2.3. Les premiers ports d'Éphèse dans l'Antiquité

Á l'arrivée des premiers colons grecs de l'Ionie, menées par Androclos au cours du 1er millénaire BC, le secteur était caractérisé par des falaises rocheuses et une plaine côtière formée par les cônes alluviaux du Selinus et du Marnas (l'actuel Derbent) (Kraft *et al.*, 2000) (figure 4.4a). Traditionnellement, le site d'implantation initiale de Koressos par Androclos se situait sur la façade Nord-Nord/Est du Mont Pion (ancien nom de la colline Panayırdağ). Cependant, les travaux géoarchéologiques conclurent que ce site d'origine aurait pu se situer au niveau de la plaine alluviale adjacente, à l'angle Nord-Est du Mont Pion (figure 4.4). En effet, ces terres fertiles devaient être considérées comme attractives d'une part, et l'échancrure formée par cette côte meuble jusqu'au flanc ouest de la colline d'Ayasoluk garantissait un milieu bien protégé d'autre part (Kraft *et al.*, 2000). Par conséquent, cette même zone fut suspectée d'avoir abrité le Port Sacré d'Éphèse à cette époque reculée, mais aussi durant les périodes archaïque et classique.

Les textes anciens mentionnent deux ports à Éphèse durant la période pré-hellénistique : le port koressien et le Port Sacré (Stock *et al.*, 2014). Cependant, aucune structure archéologique (jetée, quai ou môle) n'a été trouvée en raison de l'absence de fouille dans ce secteur où l'épaisseur sédimentaire sus-jacente aux niveaux marins pré-hellénistiques est d'environ 8 mètres. Á défaut d'exhumer des vestiges archéologiques, les reconstitutions paléo-environnementales ont identifié une petite baie à 150 m au nord du premier temple d'Artémis (6e-5e s. BC), susceptible d'avoir hébergé le Port Sacré (Stock *et al.*, 2014) (figure

4.4b). La colonne d'eau était suffisamment importante pour que les embarcations puissent mouiller dans ce secteur abrité, contrairement à la situation existant dans la lagune qui s'est développée sur sa bordure interne (figure 4.4b). D'après les travaux de F. Stock *et al.* (2014), ce port naturel était encore en activité vers 400 BC, corroborant ainsi le témoignage de Creophylus, l'historien d'Éphèse, à propos de l'influence marine de ce port en son temps. Cependant, son usage fut limité dès la fin du 4e s. av. J.-C. car il fut soumis à la progression des cônes alluviaux du Selinus et de la Derbent qui l'envasèrent.

Cette progradation deltaïque est d'autant plus importante à cette période que le passage au 1er millénaire BC s'est accompagné d'une augmentation d'un facteur 10 du taux de sédimentation (Stock *et al.*, 2014). Celui-ci était de seulement 0,4 mm par an lorsque la mer envahit ce qui devint le golfe d'Éphèse. Par ailleurs, l'accroissement des activités humaines, et plus précisément la déforestation, est mis en cause dans l'avancée rapide des deltas du Selinus et de la Derbent à cette période (Stock *et al.*, 2014). Durant l'Âge du Bronze tardif, soit environ un millénaire avant la fondation du temple d'Artémis, un ancien rivage a été observé sous le temple par J.C. Kraft *et al.* (2001, 2007) et H. Bruckner *et al.* (2008). En l'espace d'un millier d'années le littoral a reculé de quelques centaines de mètres et cette dynamique s'est poursuivie jusqu'à la période hellénistique, quand la côte était située à 200 m à l'ouest du temple (figure 4.4c).

Le Port Sacré fonctionna en tandem avec celui de Koressos qui se situait à environ 1,5 km à l'ouest, au niveau des bas de pentes du versant nord du Panayırdağ (figure 4.4). Les reconstitutions paléo-géographiques ont montré que ce secteur s'apparentait à une petite baie marine naturelle dès la fin du 7e s. / début 6e s. av. J.-C. (Kraft *et al.*, 1999 ; Stock *et al.*, 2014). Puis, aux environs de 500 av. J.-C., ce port surclassait celui situé à proximité de l'Artémision. Il était plus grand et probablement aussi profond que le Port Sacré. Cependant, la progression irréversible du delta du Küçük Menderes vers l'ouest commença à gagner les secteurs portuaires durant la période hellénistique. En effet, à cette époque l'embouchure de l'ancien Caÿstre avait franchi la colline d'Ayasoluk et un paysage de front de delta se mit en place avec ses nombreuses ramifications en forme de pattes d'oiseau (Kraft *et al.*, 2011) (figure 4.5). En réponse à cette menace grandissante, la ville d'Éphèse, ainsi que son port, furent déplacés vers l'ouest au début du 3e s. av. J.-C.

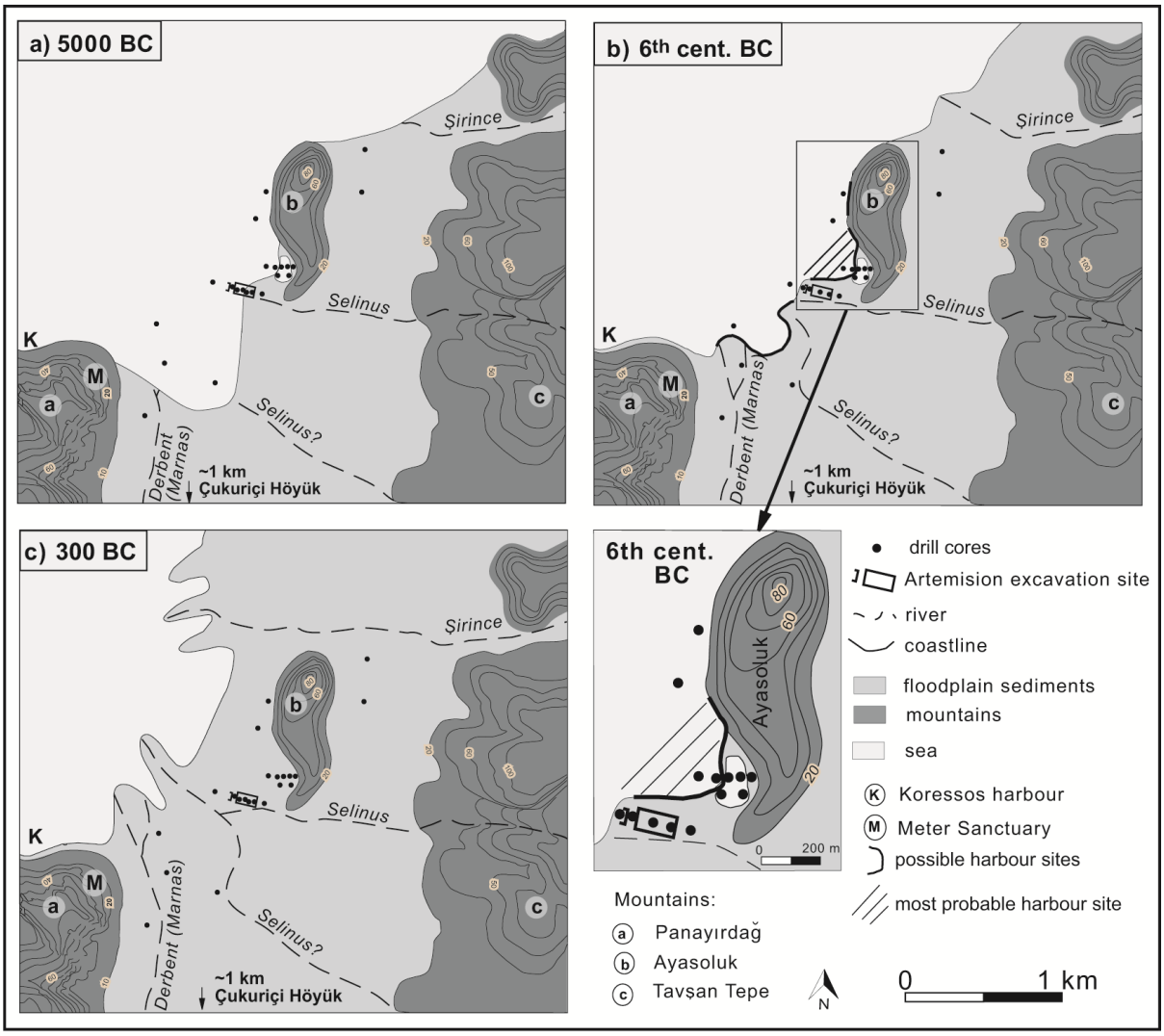


Figure 4.4 : Évolution paléo-géographique de la zone portuaire supposée d'Éphèse entre 5000 et 300 BC (d'après Stock *et al.*, 2014).

4.1.2.4. Le nouveau port romain d'Éphèse et la ville nouvelle de Lysimaque

Lors de son accession à la tête de la ville d'Éphèse, Lysimaque fit déplacer le centre de la cité et son port au pied du versant nord du Bülbüldağ et en contrebas de la face ouest du Panayırdağ (Scherrer 2007) (figure 4.5). Ce nouveau site localisé dans une petite baie garantissait à la ville une activité commerciale florissante qui, à la fin du 2e s. av. J.-C., la propulsa au rang de capitale de la province romaine d'Asie. Ce bassin portuaire hexagonal, aujourd'hui partiellement encore en eau, conserve quelques vestiges de son activité portuaire passée à travers la présence de quais et de trois jetées dans la partie sud-ouest du port (Groh, 2006).

Cette solution trouvée par Lysimaque ne perdura pas longtemps puisque dès le début du 2e s. av. J.-C. (Kraft *et al.*, 2011) les problèmes rencontrés par ses prédécesseurs s'imposèrent à nouveau au grand port romain. En effet, à cette période, les sédiments pro-deltaïques du Caÿstre se faisaient déjà ressentir comme une contrainte si l'on en croit les écrits de Tite-Live (Livy, livre 37, 14-15). Ce dernier commente dès 190 av. J.-C. la nature de l'entrée du port d'Éphèse qui est étroite et parsemée de bancs de sable. Pour remédier à cet envasement du port, le roi Attale II Philadelphe fit ordonner à ses ingénieurs la construction d'un môle au nord du port (Kraft *et al.* 2000, 2011) de manière à se prévenir de la charge sédimentaire libérée à l'embouchure du fleuve (figure 4.5). En réalité, cet aménagement ne fit qu'aggraver le phénomène d'ensablement du port, car comme l'a commenté Strabon (Strabo, livre 14, 1, 24), l'action de la houle et de la marée n'était plus suffisante pour entraîner une partie des limons vers le large. Autrement dit, l'ouvrage d'Attale II Philadelphe transforma le port ouvert sur la mer en un bassin de décantation alimenté à chacune des crues printanières du Caÿstre (Kraft *et al.*, 2011).

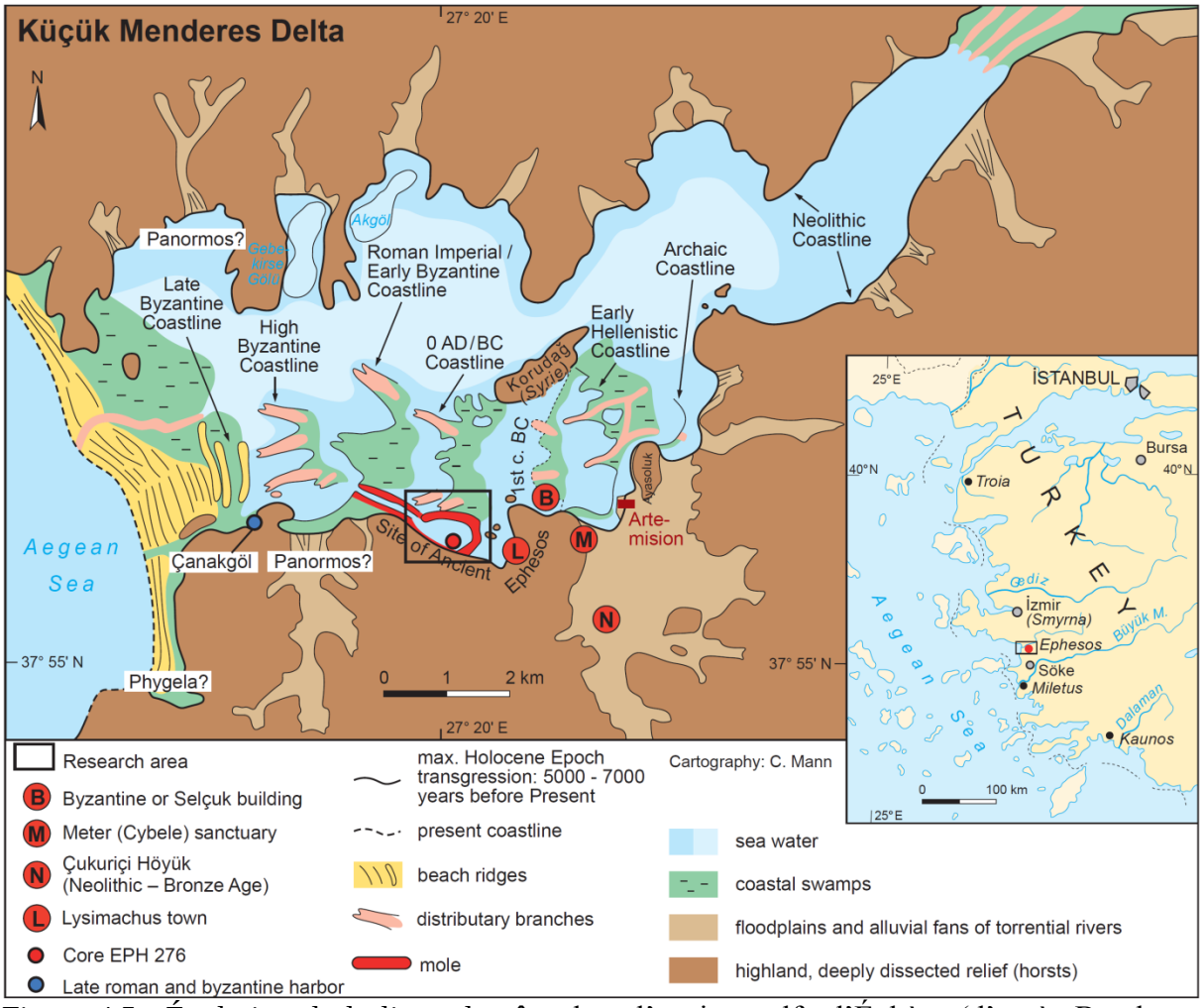


Figure 4.5 : Évolution de la ligne de côte dans l'ancien golfe d'Éphèse (d'après Brückner, 2005, modifié).

Dès lors, les autorités qui se sont succédé à la tête de la ville n'ont eu de cesse d'assurer sous diverses formes le maintien en eau du port. Nous pouvons citer par exemple l'extension du môle nord vers l'ouest, ainsi que le creusement d'un canal permettant de maintenir la connexion du bassin portuaire avec la mer (Kraft *et al.*, 2000, 2011). Ce canal portuaire peut avoir été mis en fonction dès la fin du 1er s. ap. J.-C., car une nécropole située de part et d'autre de ses berges fut en usage à cette période. La découverte de ce cimetière est également un moyen indirect de positionner la ligne de côte dans l'ancien golfe d'Éphèse (figure 4.5). Par conséquent, dès la fin du 1er s. / début du 2e s. AD, le grand port romain d'Éphèse se retrouve relativement isolé de la mer et du fleuve. Les premières carottes sédimentaires prélevées dans le port romain montrent des niveaux portuaires caractérisés par des sédiments anoxiques reflétant potentiellement cette coupure du port avec l'environnement marin (Kraft *et al.*, 2011).

Ces aménagements furent également complétés par un dispositif juridique et au moins cinq tentatives de dragage furent conduites entre le 1er s. av. et le 3e s. ap. J.-C. (Kraft *et al.*, 2000, 2011 ; Kirbihler, 2013). D'autre part, parmi les nombreuses lois adoptées pour entretenir le grand port d'Éphèse, nous pouvons citer par exemple celles qui limitaient l'usage du port comme un égout, un dépotoir ou une décharge. En effet, les activités artisanales de la ville, qui se développaient en partie sur les quais du port, voyaient leurs déchets industriels rejetés dans le bassin (Foss, 1979). Pour conclure sur cette lutte incessante contre le Küçük Menderes, rappelons aussi qu'au début du 2e siècle AD, l'empereur Hadrien fit construire un barrage destiné à détourner le cours du fleuve et ainsi contenir l'alluvionnement du port (Kraft *et al.*, 2011). Malgré les recherches engagées pour localiser ce barrage, sa localisation reste toujours introuvable. Le grand canal reliant le bassin portuaire à la mer connaissait également des problèmes d'atterrissement puisque dès le 2e s. AD, seules les petites embarcations étaient capables de l'emprunter.

Au Haut Moyen Âge, le comblement de l'ancien golfe d'Éphèse était tellement avancé (figure 4.5) que le maintien en activité du port et de son canal nécessitait le transbordement des cargaisons depuis des plates-formes mobiles vers des barges ou des embarcations de plus faible tirant d'eau (Kraft *et al.*, 2011). Cette manœuvre était alors considérée comme une alternative permettant de repousser un peu plus l'espérance de vie du port (Kraft *et al.*, 2011). Mais pour combien de temps encore ? Alors que ces contraintes environnementales furent de plus en plus difficiles à contourner, les sources historiques nous rappellent que de petites navettes effectuaient encore la traversée du canal vers le port au 5e s. et même au 8e s. ap. J.-

C. (Scherrer 2007). **Malgré l'abondance des travaux réalisés dans ce secteur aucune étude détaillée n'a encore permis d'établir la chronologie précise de la période d'activité du grand port romain d'Éphèse**.

Par ailleurs, les sources relatives à la fin de l'Antiquité et aux périodes ultérieures sont moins abondantes que pour la période romaine ou hellénistique (Foss, 1979). Pourtant, il semblerait qu'Éphèse ait été tout aussi importante à la fin de l'Antiquité qu'à l'époque hellénistique et romaine (Foss, 1979 ; Scherrer, 1995). **Mais qu'en était-il réellement si la ville n'était plus connectée à la mer à cette période ?** Des éléments de réponse à cette question permettraient de nous éclairer sur les relations existant alors entre l'activité portuaire et les activités humaines développées au sein même de la ville. **Autrement dit, l'arrêt du fonctionnement du port conduisit-il irrémédiablement au déclin de la cité ou une certaine forme de résilience est-elle envisageable pour cette période ?**

Quoi qu'il en soit, à une certaine période située entre la fin de l'Antiquité et le Moyen Âge, le port fut de nouveau délocalisé vers l'ouest, car la progression du delta du Küçük Menderes ne permettait plus d'accéder au grand port romain.

4.1.2.5. Le port romain tardif et byzantin

Environ un millénaire après que le port pré-hellénistique a été déplacé une première fois par Lysimaque, sa délocalisation apparaît de nouveau come l'ultime solution à la survie économique et commerciale de la cité. Nous savons que de nouveaux ports furent construits, mais nous ne savons pas exactement quand et surtout à quel emplacement. Dans la littérature quelques propositions furent émises sur la localisation de ces ports appelés Panormos et Pygela. C. Foss (1979) et G. Hess (1985) suggèrent que le port de Panormos se trouve au pied des versants nord du graben de Küçük Menderes. C. Foss (1979) estime également qu'au début du 9e s. AD, la flotte byzantine n'avait plus accès au port romain et devait rester à Phygela sur la côte sud-ouest de la baie du Caÿstre (figure 4.5). R. Meriç (1985) pense quant à lui trouver le port sur le flanc nord de la baie marine, à l'extrémité nord-ouest de la basse vallée du Caÿstre, à proximité du village Zeytinköy. Sa proposition repose sur des indices toponymiques (Pananos est le nom actuel de cette zone) et archéologiques (découverte d'une route pavée dans les alluvions).

D'après J.C. Kraft *et al.* (2000), la zone située autour de la localité de Çanakgöl, qui est aujourd'hui un petit lac situé à l'ouest d'Éphèse, aurait pu constituer un site propice à l'aménagement du port byzantin (figure 4.5). Pour vérifier cette hypothèse, une série de carottes fut prélevée dans ce secteur par F. Stock *et al.* (2013). Les résultats des analyses effectuées et les reconstitutions paléo-géographiques obtenues montrent que ce secteur était en eau à cette période. Une baie marine bien protégée aurait pu héberger le port byzantin à cet emplacement. Toujours d'après ces reconstitutions paléo-environnementales, une connexion à la mer est possible par l'intermédiaire d'un chenal canalisé, dès lors que le front deltaïque a basculé à l'ouest de cette baie. Sur le terrain, un ancien quai et une colonne ont été découverts en rive droite de ce chenal. L'étude archéologique et architecturale de ces artefacts suggère un âge byzantin tardif pour ce quai. Ce port mis en place durant l'Antiquité tardive et la période byzantine fonctionna au moins jusqu'au 16e siècle puisque le chenal maintint la connexion de ce plan d'eau avec la mer, à l'image du grand port romain en son temps.

4.2. Demise of a harbor: A geochemical chronicle from Ephesus

Highlights

- New data shed light on silting up of the Roman port of Ephesus by the Küçük Menderes.
- Statistical tools in geochemistry advance paleo-environmental reconstructions.
- Isolation of the Roman harbor may have been triggered by Cayster's avulsions.
- Pb excesses likely from aqueducts and karstic springs rather than anthropogenic sources.
- Stratigraphic sequences of the Roman harbor of Ephesus dated for the first time.

Journal of Archaeological Science 53 (2015) 202–213

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Archaeological Science

journal homepage: http://www.elsevier.com/locate/jas

Demise of a harbor: a geochemical chronicle from Ephesus

Hugo Delile [a, b, *], Janne Blichert-Toft [b, c], Jean-Philippe Goiran [d], Friederike Stock [e], Florent Arnaud-Godet [b], Jean-Paul Bravard [a], Helmut Brückner [e], Francis Albarède [b, c]

[a] Université Lumière Lyon 2, CNRS UMR 5600, 69676 Bron, France
[b] Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université Claude Bernard-Lyon 1, CNRS UMR 5276, 69364 Lyon Cedex 7, France
[c] Department of Earth Science, Rice University, Houston, TX 77005, USA
[d] Maison de l'Orient et de la Méditerranée, CNRS UMR 5133, 69365 Lyon Cedex 7, France
[e] Institute of Geography, University of Cologne, Albertus-Magnus-Platz, 50923 Cologne (Köln), Germany

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 July 2014
Received in revised form
29 September 2014
Accepted 2 October 2014
Available online 12 October 2014

Keywords:
Harbor geoarcheology
Geochemistry
Pb isotopes
Roman age
Paleo-pollution
Ephesus
Küçük Menderes

ABSTRACT

At the end of the first century BC, Ephesus became the Roman capital of Asia Minor and the most important commercial, religious, and cultural center of the region. In order to evaluate the status of anthropogenic fluxes in the port of Ephesus, a 12 m long sediment core drilled in the Roman basin was investigated to shed light on the paleo-environmental evolution of the harbor using grain size distribution analysis, ^{14}C ages, major and trace element geochemistry, and Pb isotope compositions. With the help of complementary sedimentological data and Principal Component Analysis, five distinct units were identified which, together, reflect the different stages of water history in the harbor. Among the major disruptive events affecting the port were earthquakes and military events, both of which were particularly effective at destroying the water distribution system.

Seasonal floods of the Cayster River (Küçük Menderes) were the major source of the silt that progressively infilled the harbor. Silting in was further enhanced by the westward migration of the river mouth. A single major disruptive event located at 550 cm core depth and heralding the development of anoxia in the harbor marks the end of the dynamic regime that otherwise controlled the harbor water throughout the Roman Empire period. This remarkable event may correspond to a major disruption of the aqueduct system or to a brutal avulsion of the Cayster River bed. It clearly represents a major disturbance in the history of life at Ephesus. It is poorly dated, but probably occurred during the reign of Augustus or shortly after. Lead isotope and trace metal evidence suggest that in the four bottom units pollution was subdued with respect to other Pb metal inputs, presumably those from aqueducts and natural karstic springs. Near the top of the core, which coincides with harbor abandonment and the more recent period, anthropogenic Pb contamination is clearly visible in both Pb abundances and isotopic compositions.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Lead isotope studies have opened up a new, though somewhat controversial, perspective on the development of the manufacturing status of ancient cultures over the past several millennia (Hong et al., 1994). Isolated artifacts alone do not suffice to assess the broad and long-lasting aspects of antique trade routes. Lead isotopes constitute a complementary tool in that they play a critical role wherever their compositions can be ascribed to anthropogenic influence in the form of lead and heavy metal pollution of sediments accumulated in harbors, which are highly efficient traps for clays and suspensions. Anthropogenic impact using Pb isotopes as a tracer has so far been documented for the ancient harbors of Alexandria (Véron et al., 2006, 2013; Stanley et al., 2007), Sidon (Le Roux et al., 2003), Marseilles (Le Roux et al., 2005), and Rome (Delile et al., 2014a).

Applying similar methods to the Roman harbor of Ephesus is appealing because of the status of the Ephesus city port during Roman times as an exceptionally influential commercial and religious center of the ancient Mediterranean world. Ephesus was a major town of Asia Minor and has a long history that began in the 10th century BC. Its position at short distances from both the Dardanelles and the populated city states of southern Greece gave Ephesus a strategic role in all the wars affecting Asia Minor and the Aegean Sea since the Persian wars of the classical period. Its

* Corresponding author. Université Lumière Lyon 2, CNRS UMR 5600, 69676 Bron, France. Tel.: +33 6 82 73 66 53.
E-mail address: hdelile@gmail.com (H. Delile).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2014.10.002
0305-4403/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

importance remained prominent during Hellenistic and Roman times and during the entire history of the Byzantine Empire, and only declined as a result of the Turkish conquest. Because sediments gradually filled in the inlet of the Cayster River (Küçük Menderes), the harbor of Ephesus repeatedly moved down river over the centuries (Kraft et al., 2000, 2011).

Here we use samples from a 12 m long sediment core taken in the Roman port of Ephesus to investigate the paleo-environmental and hydraulic evolution of the harbor using grain size distribution analysis, ^{14}C ages, major and trace element geochemistry, and Pb isotope compositions. We focus in particular on the relative abundances of Pb and other chalcophile elements in the harbor sediments and discuss the respective status of the anthropogenic and natural metal fluxes and their origins as deduced from the Pb isotope record.

2. Historical background

Literature on the history of Ephesus is abundant because of the wealth of ruins left by its different inhabiting cultures and its role in the history of this part of the world first as a major religious center dedicated to Artemis and later as one of the leading churches of the Mediterranean world. For a detailed historical context of the present work, the reader is referred to the well-documented textbook by Foss (1979) and to Scherrer (1995). Here we provide only a brief overview.

Different sites were inhabited in the immediate vicinity of classical Ephesus since the Neolithic culture and during the Bronze Age. The historical city (close to the Artemision) was founded in the 10th century BC by Ionians and became part of the Ionian League. The classic site (at the base of the western side of the Panayırdağ) was occupied around 300 BC under Lysimachus, one of Alexander's generals, but quickly passed under Seleucid and then Ptolemaic rules. After the Battle of Magnesia in 190 BC, Ephesus came under the domination of Pergamon, and finally became part of the Roman Republic in 133 BC. After the Mithridatic wars (ending in 63 BC), Augustus made Ephesus the capital of Asia Minor. At that stage, the surface area of the city, enclosed by the walls of Lysimachus, is thought to have extended over more than 2 km^2 and its population to have reached 50,000 inhabitants.

The city and its temple were destroyed by the Goths in 262 AD. But Ephesus was rebuilt and enlarged by Constantine and soon recaptured most of the importance it had held since Hellenistic times. A burst of seismic activity between 358 and 365 AD repeatedly destroyed major cities around the Aegean (Guidoboni, 1994), including Ephesus. In the 7th century AD, several additional disasters struck Ephesus, notably the major earthquake of 614 AD, as well as the repeated sacks by Arab, Frankish, and Turkish raiders. Western Turkey is well known for being subjected to frequent earthquakes of large magnitude (e.g., Vannucci et al., 2004). Although some dates are not well established, particularly severe earthquakes persistently ravaged the city in AD 17, 23, 47, 178, 194, 262, 275, 337, 358 to 365, and 614 (Guidoboni, 1994; Foss, 1979). In AD 1304, what was by then left of Ephesus fell into the hands of the Turks, and its population was either deported or massacred. These adverse troubles combined with the final stages of insilting of the harbor basin, which had incessantly plagued harbor activity since its early Hellenistic days (Strabo, XIV.1.24), precipitated the demise of the harbor and the city it served.

3. The study area

Ephesus' harbor lies on the Aegean coast of Turkey at the western extremity of the Küçük Menderes graben (KMG) (Fig. 1). The KMG corresponds to the catchment area of the Küçük Menderes (Cayster) river, which is divided into five sub-basins delimited by pre-Miocene geology (Rojay et al., 2005). The surrounding hills are composed of crystalline marble or partially dolomitic breccias of Mesozoic age (Vetters, 1989; Çakmakoğlu, 2007). The hills over which Ephesus aqueducts run also include Paleozoic crystalline rocks such as granites, gneisses, and micaschists. Water was brought to the city by up to seven aqueducts built between Archaic times and the Roman Empire and repaired during different periods, notably after major earthquakes. This point is particularly important since all the waters from the aqueducts terminated in the harbor where they were susceptible to mixing with Cayster river water, marine water, and waste waters of public (baths, fountains) and domestic usage, as well as with water from local workshops (Ortloff and Crouch, 2001).

The variation of relative sea level and the westward migration of the shoreline since Antiquity have been studied by Brückner (2005) and Pavlopoulos et al. (2012). Comparison of the apparent sea level changes with the values predicted by the regional model of Lambeck and Purcell (2005) indicates that subsidence of the coastline next to Ephesus since the classical period was of the order of 3–7 m. According to coring evidence and with respect to sea level index points it seems that, in addition to eustatic sea level rise, there are max. 2 m of rise caused by subsidence.

Geoarcheological research has been carried out at the Ephesus site and in the delta of the Cayster river since the 1990s (Brückner, 1997, 2005; Kraft et al., 1999, 2000, 2001, 2011; Stock et al., 2013, 2014, unpublished data). Besides reconstruction of the successive paleo-environments and the coastline as it has existed since 6000–5000 BC (Fig. 1), this work also has shown that delta progradation led to multiple westward resettlements of the harbor. The ceaseless fight against silting to maintain the harbor of Ephesus as a functioning port during the Hellenistic period is first and foremost reflected in the displacement of the city to the western side of mount Pion (Panayırdağ) by Lysimachus in ~290 BC (Scherrer, 1995).

4. Analytical techniques

A sediment core about 12 m long (EPH 276) was drilled in the hexagonal Roman harbor basin of Ephesus (Fig. 1). We sampled the core at high resolution by taking a total of 111 samples (one sample every 10 cm). The samples were analyzed for grain size distributions (see Stock et al., 2013, for details), major and trace element concentrations (Table S1; see Delile et al., 2014b, for details), and Pb isotope compositions (Table S2; see here below and Delile et al., 2014a, for details). Lead isotope compositions were obtained not on the bulk sediment, but, in order to isolate potential anthropogenic components, on HBr leachates. The leaching procedure consisted in first treating the samples with chloroform to remove most of the organic fraction, then, after rinsing the residues with clean water, leaching them with dilute HBr including ultrasonicating and heating steps. As shown for Portus (Delile et al., 2014a), this technique enhances the contrast between Pb held in surface contamination-prone coatings and detrital silicates. Carbonates also dissolve during the leaching process, but Pb contents of detrital carbonates are naturally low. As for carbonates precipitated within the harbor, they are of biogenic origin (cf. discussion of series D and E below) likely meaning that isotope information obtained on carbonate-rich samples is consistent with that derived from the leachates of the rest of the sample series. The HBr leach fraction was recovered for Pb separation by anion-exchange chromatography using HBr as eluent of the sample matrix and HCl as eluent of the Pb. Lead was also separated from the residues of 16 of the 111 EPH 276 samples. The amounts of Pb extracted from all samples were large (>1 μg) and orders of magnitude above the total procedural blank of ~20 pg. The purified Pb was analyzed for its isotopic composition by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry

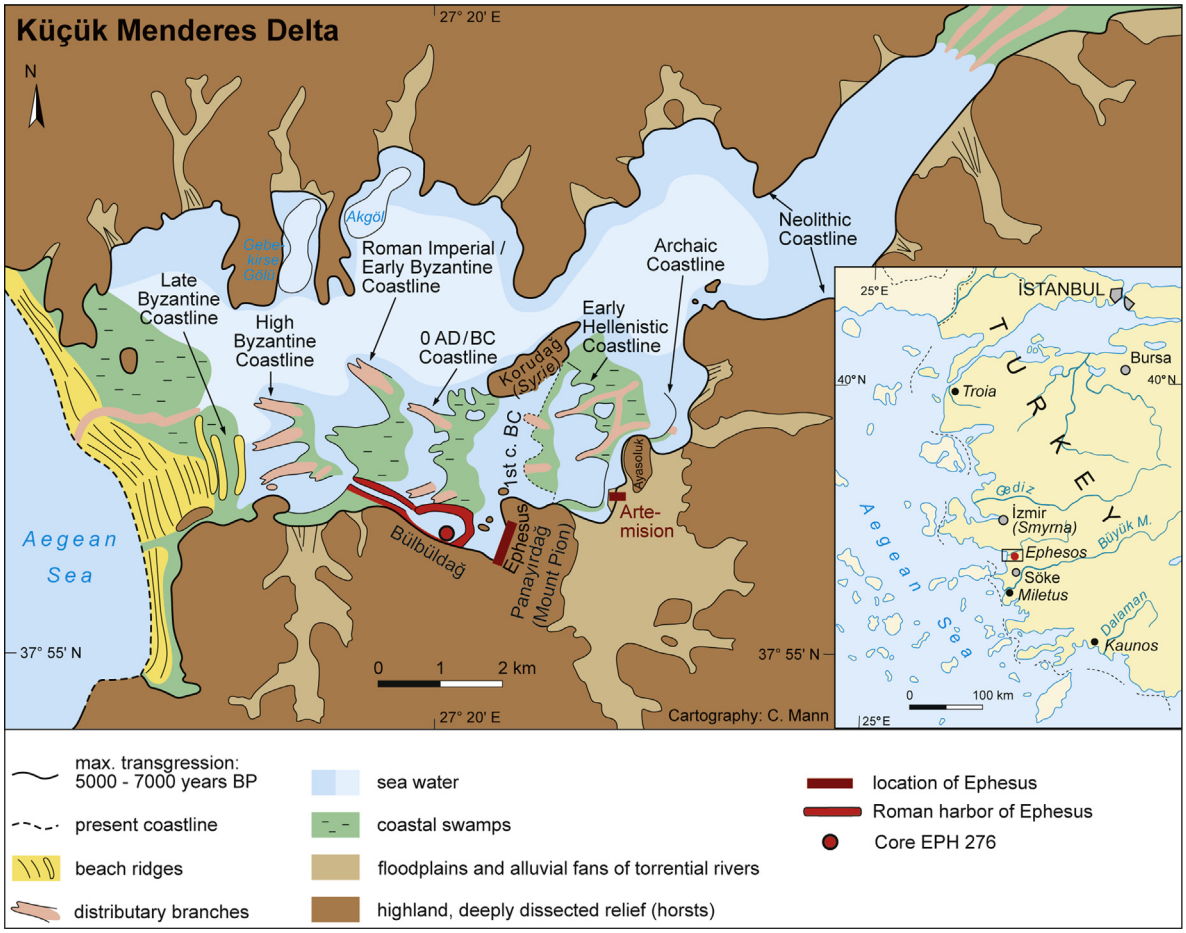


Fig. 1. Map of the Küçük Menderes graben located on the Aegean coast of Turkey (inset) with successive positions of the shorelines and site of core EPH 276 (from Brückner, 2005, modified by Stock et al., 2013 and this study).

(Nu Plasma 500 HR) at ENS Lyon using Tl for instrumental mass bias correction and bracketing the samples with the NIST 981 standard for which the values of Eisele et al. (2003) were used.

Six samples were AMS-^{14}C-dated (Table S3), complementing the chronostratigraphy of neighboring cores analyzed by Stock et al. (unpublished data). The Carbon-14 ages were obtained on fragments of wood, vegetal matter, seeds, and pollen, and are listed in Table S3 and shown in Figs. 2 and 3. Errors on raw radiocarbon ages BP are reported at the 95 percent confidence level (two sigma). The measured ^{14}C (BP) ages were converted into BC–AD dates relative to the continental and marine curves of Reimer et al. (2009) using the Clam software (Blaauw, 2010).

Interpretation of the analytical results rests on different methods of data processing. We applied Principal Component Analysis (PCA) and Factor Analysis to major and trace element concentration data, as well as loss-on-ignition (L.O.I.) (Fig. 2). In the very large data sets typical of those that modern geochemistry can now produce, observations are often correlated. A common case is that of the dilution of elements in sediments by detrital quartz. Such effects render the reading of the underlying causes of geochemical variation and their number difficult. PCA consists in rotating the data in their multidimensional space to convert them into uncorrelated variables known as principal components. Uncorrelated does not equate with independent, however, implying that small changes in rotation may affect all the principal components. PCA generally demonstrates that the variability of the observations can be accounted for by a very small (2–4) subset of variables that carry the bulk of the total variance. Principal components can be calculated from the covariance matrix or from the correlation matrix. Factor Analysis is a related technique that searches for the minimum variance for an arbitrary number of uncorrelated variables. It usually starts with PCA and implements different modes of rotation and weighing.

In addition to the PCA and Factor Analysis we also converted the Pb isotope compositions into their corresponding geochemically informed parameters, which are the model age T_{mod} and the $^{238}U/^{204}Pb$ (μ) and Th/U (κ) ratios (Table S2) using the equations given by Albarède et al. (2012), who also justified the advantages of this representation over those based on raw Pb isotope ratios. In short, T_{mod} is a proxy for the tectonic age of crystalline rocks and their associated ore deposits (or depositional age for sediments), while μ is the $^{238}U/^{204}Pb$ and κ the Th/U ratio of the province in which these rocks formed. T_{mod} closely maps the distribution of the Alpine, Hercynian, and early Paleozoic provinces of Europe, while μ delineates collision belts, and κ is a geochemical parameter with a remarkable regional consistency related to uplift and erosion. Maps of these parameters can be used to divide Europe into coherent regions (Delile et al., 2014a), which justify the use of T_{mod}, μ, and κ to determine provenance of archeological artifacts. T_{mod}, μ, and κ in turn provide a rapid characterization of the geological environment in which ores formed. A Matlab code is given in Appendix A and an Excel spreadsheet in which to calculate these parameters will be provided upon request. As mentioned above, T_{mod} represents the tectonic age of the geological province to which a given sample

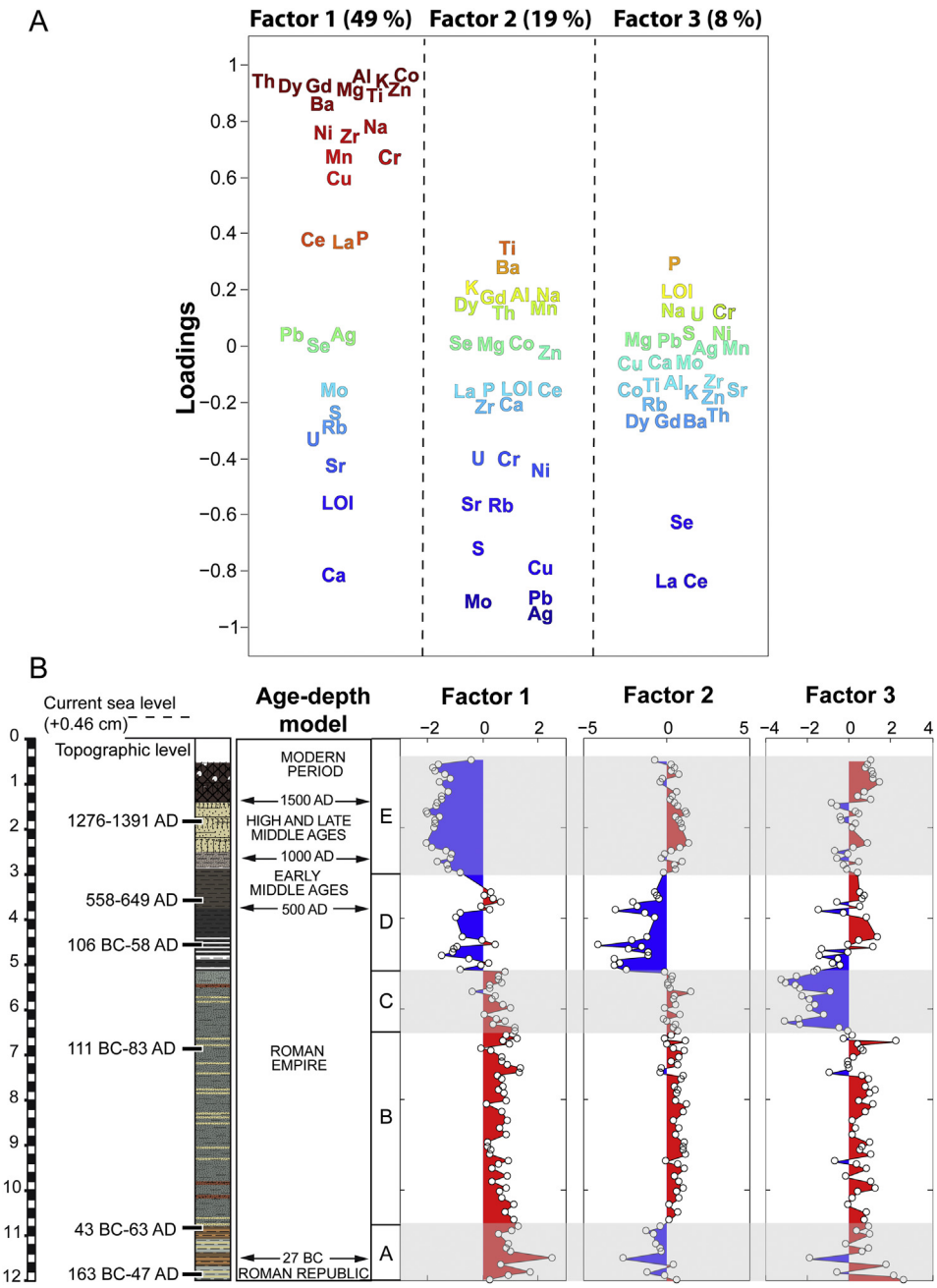


Fig. 2. Factor analysis of major and trace element concentrations. Based on Principal Component Analysis, the number of factors is limited to three. (A) Component loadings. The first factor F1 shows the trade-off between an (Al, Ti)-rich detrital component (F1 > 0) and a Ca-rich carbonate component (F1 < 0). The second factor F2 is dominated by metals (Ag, Pb, Cu, Mo) and sulfur and shows the effect of anoxia. The third factor F3 is dominated by the light rare-earth elements La and Ce and testifies to the presence of heavy minerals in sand. (B) Distribution of the different factors with depth in the column. The plots are compared with the sedimentary units and the age–depth model.

belongs, while μ is best perceived as an indicator of whether this province is a collision range or a tectonically stable area. The variable κ distinguishes upper crust with low κ values from middle and lower crust with higher κ values (Albarède et al., 2012). The precision and accuracy of T_{mod} is typically of a few tens of Ma, but, occasionally, the T_{mod}–μ–κ model fails when the underlying closed-system assumption breaks down due to U addition by recent weathering or hydrothermal activity.

5. Sedimentary units and the age–depth model

The core has been divided into five different units labeled A, B, C, D, and E on the basis of the sedimentological and geochemical traits described in Fig. 3A; they span the entire period of activity of the Hellenistic, Roman, and Byzantine harbor (Table 1).

Unit A (1200–1080 cm) exhibits alternating brown and gray varves composed of massive clayey silts with the presence of several beige to ocher fine layers. The C/M plot (Fig. 3B) indicates that the depositional processes are represented by mixed decantation and graded suspension. Units B and C (1080–515 cm) are characterized by gray to greenish massive sandy silts with the presence of several beige to ocher fine layers enriched in sand. These units were deposited as a graded suspension with embedded fine layers derived from mixed processes of graded and uniform suspension. Unit D (515–290 cm) consists of dark to greyish silts with variable clay (bottom) and sand (top) enrichments. From

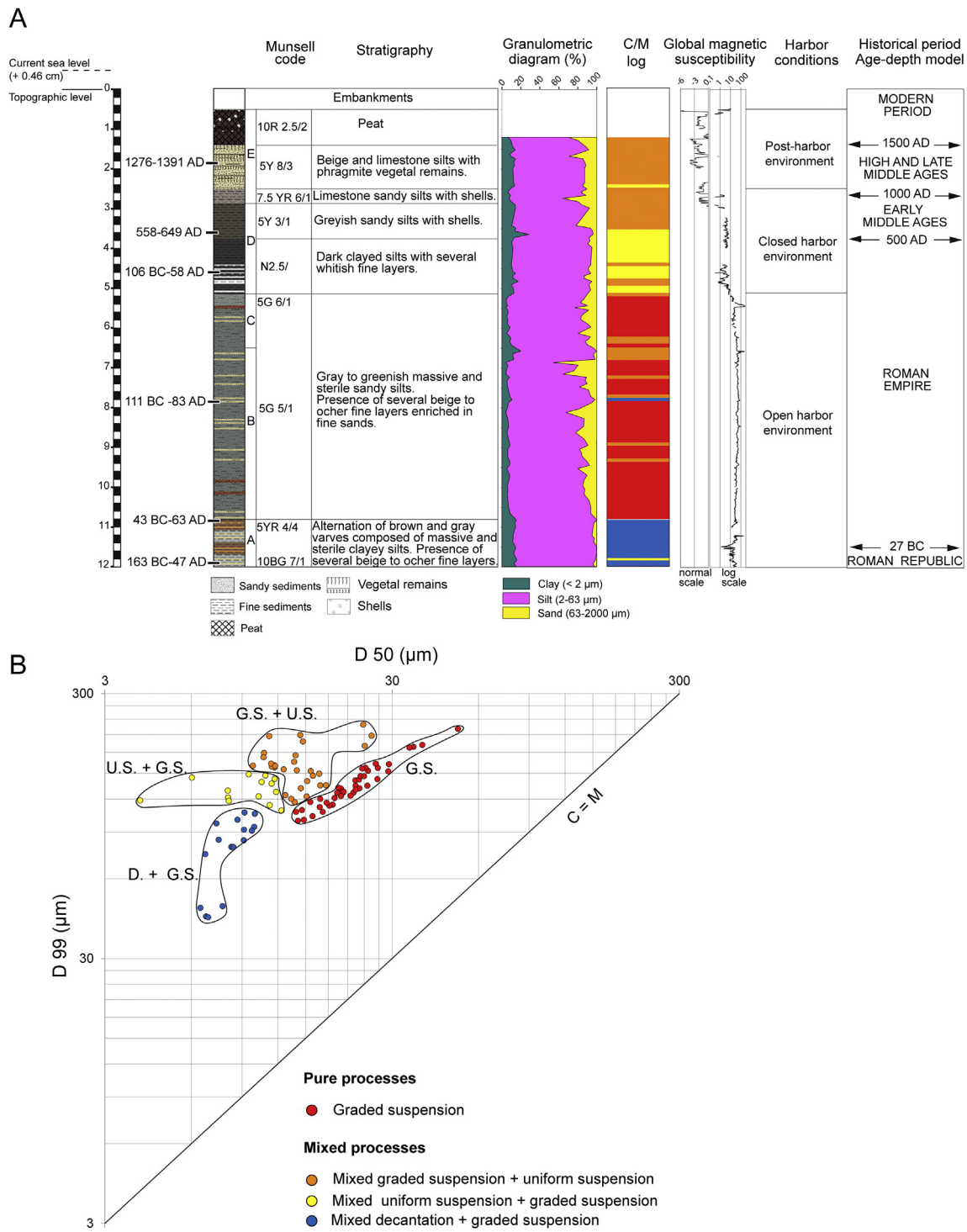


Fig. 3. (A) Stratigraphy and sedimentology of core EPH 276 showing grain size distribution and environmental facies. (B) Plot of the grain size 99 percentile (D 99) versus the median size (D 50) for the different samples analyzed. The different color groups correspond to different sedimentation regimes (see legend). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

bottom to top, deposit processes evolve from mixed uniform and graded suspension to a blend with graded and uniform suspensions. Unit E (<290 cm) is composed of beige sandy silts with phragmite vegetal remains. The depositional processes point mostly to mixed graded and uniform suspensions.

The age–depth model is based on six ^{14}C ages (Fig. 4, Table S3). The four oldest ^{14}C ages fall within a narrow time interval and are statistically indistinguishable. An approximate seven meters of sediment were deposited in a few tens of years during the reign of Augustus or shortly after. Such an extraordinarily fast sedimentation rate is consistent with a periodogram analysis (e.g., Albarède, 1995) of the magnetic susceptibility record. The periodogram, which is the equivalent of a Fourier transform for unequally spaced data, identifies prominent periodic fluctuations in the targeted property, here the magnetic susceptibility. After removal of long-term variations (de-trending) by fitting a fourth-degree polynomial, the shortest

Table 1
Depth range of the sedimentary units and probable age assignment.

Unit	Depth (cm)	Probable age
A	1200–1070	Roman Republic
B	1070–650	Early Roman Empire
C	650–515	Late Roman Empire
D	515–300	Early Byzantine (4th–8th century)
E	300–0	Late Byzantine and Turkish

values with significance level $P > 0.95$ occur at 20 and 24 cm (Fig. 5). Longer wavelength peaks probably reflect climatic effects or are artifacts of de-trending. Assuming a seasonal cause for the observed susceptibility fluctuations therefore indicates a sedimentation rate of ~20 cm per year, equivalent, over the 7 m of sediment with the oldest ^{14}C ages, to ~35 years of sedimentary history. In contrast, the average sedimentation rate between the top three ^{14}C samples (early and late Byzantine) is only ~0.2 cm a^{-1}.

6. Results and discussion

6.1. Harbor hydraulics

In order to understand the hydraulic dynamics of the harbor, we first need to estimate its water capacity. The approximate dimensions taken from aerial photographs lead to a volume of $(500 \times 400 \times 5)\ m^3 = 1.0 \times 10^6\ m^3$ (see also Kirbihler, 2013; Stock et al., unpublished data). We assume that most of the sedimentary layers were deposited during short seasonal flood events of the Cayster River, whereas water running into the harbor came from different potential sources: seawater, runoff, karstic springs, and aqueducts. Seawater and water from springs and aqueducts must have been largely clear of sedimentary particles. Karstic springs are common in the area around the modern Lake Kocagöz (Somay et al., 2008; Somay and Gemici, 2009), which today exists on the site of the ancient harbor basin. A seawater component is present in the water from all the lakes, including Lake Kocagöz (Somay et al., 2008; Somay and Gemici, 2009). Such a component attests to a contribution from spring waters contaminated by marine intrusions into the karst. As for other water inputs, Kraft et al (2007) pointed out that all the city sewage was diverted into the Great Harbor.

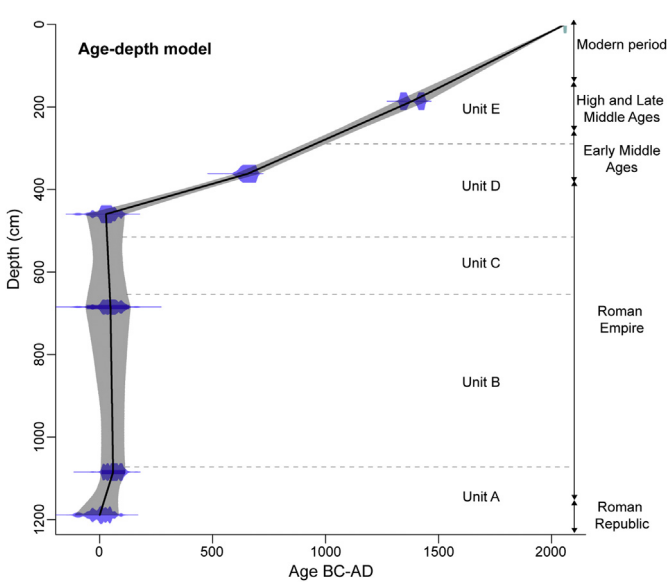


Fig. 4. Age–depth model for core EPH 276 deduced from the six ^{14}C dates with ranges calculated using the Clam software (Blaauw, 2010). The size of the data symbols reflects the confidence level.

The up to seven aqueducts built during the existence of the Ephesus port carried substantial volumes of water into the harbor. Wiplinger (2013) quotes an estimate of 0.6 $m^3\ s^{-1}$ for the Derğirmendere aqueduct alone. Using the model by Ortloff and Crouch (2001), we surmise that the total water distribution to the city from the fully-functional aqueducts at the peak of city prosperity may have been over ~2 $m^3\ s^{-1}$. This number is substantial with respect to the mean discharge of ~11.45 $m^3\ s^{-1}$ inferred for the river, not including flood events (Vliegenthart et al., 2007), indicating that if other inputs such as karstic springs and runoff are disregarded, water in the harbor was replaced by the aqueducts in merely six days. This estimate is of course an average estimate and during seasonal droughts the ingress of seawater attested to by the presence of brackish fauna also contributed to the harbor's overall water budget.

Water output is difficult to constrain independently. The harbor canal, whose construction may have started as early as during the first century BC when the shoreline swept past the harbor, was narrow at the harbor entrance (Kraft et al., 2007). Assuming a cross-section at the narrowest point of ~50 m^2 would imply that aqueduct-delivered water was leaving the canal at a rate of 145 m per hour, probably fast enough to limit water ingress from the sea under fair weather conditions. This velocity must have been reduced by the effect of draught and evaporation during the dry (hot) season, and increased by local springs during the wet (cold) season. The presence of brackish water ostracods and occasional occurrence of marine foraminifera (Stock et al., unpublished data) demonstrate that the flow could occasionally be reversed, presumably as a result of a low water table and reduced precipitation during the dry season. Over time, the harbor was nevertheless affected by westward delta progradation and proximity to the mouth of the Cayster river (Fig. 1): by the end of the 2nd century BC, the delta had advanced as far as the Great Harbor (Kraft et al., 2007) and the canal had to be constructed, thus limiting ingress of seawater into the harbor basin even further.

To summarize harbor hydrodynamics, the 'normal' situation is that of a basin steadily filled by polluted urban water initially brought to the harbor by aqueducts and local springs and quickly evacuated through a canal with little ingress from the sea. As long as the coastline is not too distant, some seawater may be admitted during the dry season, while floods of, in the present case, the Cayster River dominated the water balance during spells of heavy rain. Silting in of the harbor would have been caused only by floods, which today are known to carry up to 100–150 $m^3\ s^{-1}$ of water (Vliegenthart et al., 2007). The Romans went to great length to protect the harbor from river floods. Kraft et al. (2000, 2011) mention that, in the early 2nd century AD, Hadrian sought to divert the Cayster River with an 18 m high dam and also made multiple attempts to dredge the harbor.

6.2. Environmental conditions in the harbor basin

In order to assess the environmental conditions that prevailed during sedimentation, we plotted the concentrations of first-row transition elements (Ti–Zn) and other metallic elements (Ga, Pb, Mo, Bi, Cd, Ag, As, and Sb) normalized to the upper-crust concentrations of Rudnick and Gao (2003) (Fig. S1). Factor analysis of major and trace element abundances leads to the identification of three major components.

1. *The first factor* opposes elements indicative of the detrital load of the river (Al, Ti, Mg, etc.) to those distinctive of carbonate minerals (Ca, Sr) and L.O.I.
2. *The second factor* singles out chalcophile elements that, as attested to by the presence of sulfur in this group, precipitate as

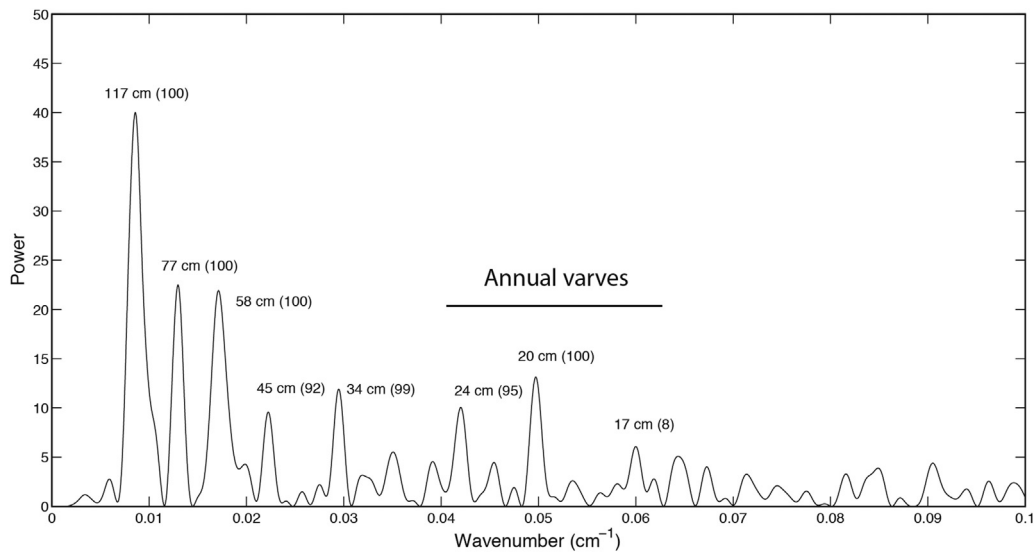


Fig. 5. Periodogram of magnetic susceptibility in core EPH 276 between 440 and 1100 cm. Mean sampling interval is generally ~1 cm. Four extreme values corresponding to discontinuities were removed from the data set. A fourth-order polynomial was then fitted to the data to remove the long-term trend. Peaks correspond to dominant periods, with confidence levels P in percent in parentheses. We consider that the shortest periods with $P \geq 95\%$ correspond to dominant annual varves, while longer periods correspond to climatic effects or to de-trending artifacts. The periodogram is interpreted as indicating an average sedimentation rate of 20 cm per year.

sulfide under anoxic conditions (Pb, Ag, Cu, Ni, Mo), or are particularly sensitive to redox conditions (U, Cr). When the elements embedded in this factor are normalized to Al (Fig. 6), as a means of accounting for the variable abundance of the detrital component, and plotted against depth in the core, a sharp increase is observed at 520 cm depth. The significance of this factor deserves some discussion because Pb, Ag, and Cu may also be seen as representing an anthropogenic component. Fig. 6 and S1 further show the striking consistency of these metals both among themselves and with respect to sulfur. Such regular behavior is not supportive of random contamination by a particular metal, such as Pb. The Mo–Pb correlation is very strong ($r = 0.90$ excluding the top five samples likely contaminated by gasoline Pb) as is the Ag–Pb correlation ($r = 0.95$). This factor therefore reflects more on changing redox conditions in the harbor than on anthropogenic pollution.

3. *The third factor* is dominated by La, Ce and, to a lesser extent, Se. Most other loadings are very small, except possibly P. The weak negative correlation between excess La and Ce on the one hand and P deficit on the other hand suggests the presence of non-phosphatic rare-earth minerals, such as allanite, notably in the coarse silts between 515 and 650 cm.

The accumulation of so much sediment in a matter of decades requires an explanation, especially since the thickness of the newly deposited layers exceeds the water depth usually assumed for the harbor (4–6 m), even next to the mole (Stock et al., unpublished data). One factor clearly is the westward progradation of the shoreline past the harbor at about the time of fast sedimentation. F. Stock (personal communication) obtained a ^{14}C age of 44 BC–AD 52 for the silting in of the harbor canal consistent with the present finding. The sharp geochemical discontinuities at 650 and 550 m

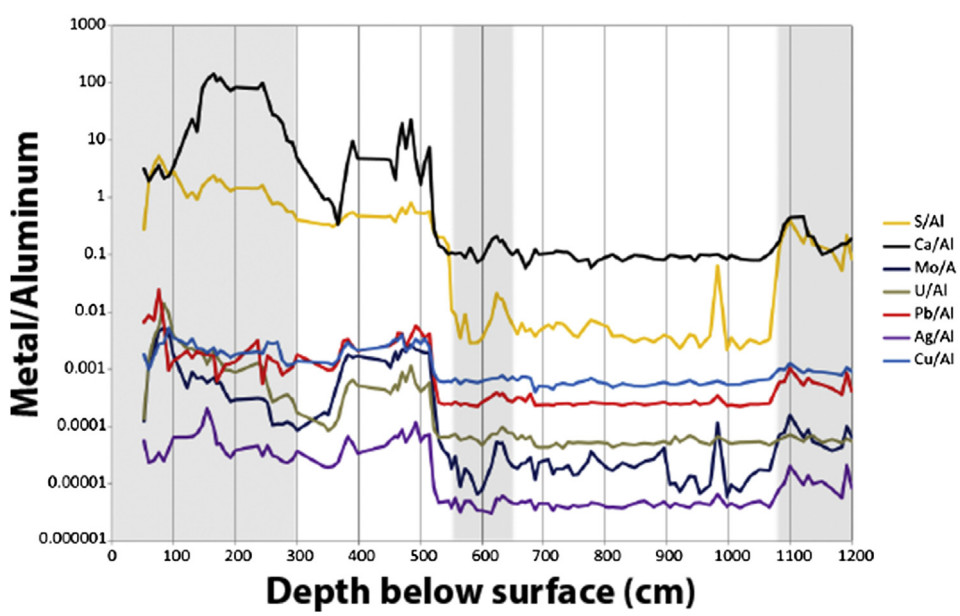


Fig. 6. Downcore variations of calcium and metal concentrations normalized to aluminum. White- and gray-shaded bands delineate the stratigraphic units A–E, with unit A being deepest and unit E shallowest. Note the discontinuities at ~1080 and ~550 cm depth, notably the increase in S and chalcophile elements at the latter.

are flagged by strong peaks of magnetic susceptibility (Fig. 3A). The efficiency of sediment confinement by the harbor prior to the three lowermost units is staggering, while the sudden drop in sedimentation rate and the short but intense episodes of high magnetic susceptibility require the intervention of a brutal event. A probable cause for this discontinuity is an abrupt jump of the Cayster River channel triggered by the abandonment of a meander (avulsions) or by exceptional floods (Brown, 1997). Co-seismic vertical movements (Pavlopoulos et al., 2012) associated with the major AD 17, 23, and 47 earthquakes may also have played a role.

The lowermost *unit A* (1200–1080 cm) was deposited during the Roman Republic. It is consistently dominated by silt (F1 > 0) with anoxic influence (F2 < 0). The anoxic conditions of the basin bottom as attested to by abundant S, Mo, and U (Fig. 2), small excesses of Mo and Ag (Fig. S1), and persistence of seasonal varves, indicate that the terrigenous flux into the early Roman harbor of Ephesus during the 1st century BC was not noticeably oxidized whether water input was freshwater or seawater. Grain size distribution (Fig. 3) reflects an environment where decantation is important (Bravard and Peiry, 1999; Bravard et al., 2014). Input of oxygenated freshwater into the harbor, regardless of its source, therefore was limited and whatever water was added by the aqueduct system must have been dominated by sewage.

Unit B (1080–650 cm) continues to show the prevalence of the detrital flux (F1 > 0), but now with evidence of oxygenation (F2 ≥ 0). The transition-element pattern typically is crustal in origin and no visible anomaly of Mo and Ag is observed (Fig. S1). Grain-size analysis indicates graded grain size distributions by turbulent waters, reflecting that, even at times of flood, water was being constantly evacuated from the harbor. Ephesus counted up to seven aqueducts implying that the early Roman harbor was saved from silting in as much by water from its many aqueducts continuously flushing the basin as by the Roman engineers. As shown by the return of some decantation events (Fig. 3), the aqueducts made silting depend on a fully functioning water distribution system. In this respect, the Menderes area is seismically active (Vannucci et al., 2004) and major earthquakes were particularly disruptive to the long and complex Ephesus aqueduct network (Passchier et al., 2013). Reduction of the water input by the seismic destruction of aqueducts translates into reduced water egress from the harbor basin and hence enhanced efficiency of its role as a sediment trap. Silting in of the harbor in the aftermath of major earthquakes therefore became collateral damage to the rest of the disasters caused by the seismic activity.

The transition to *unit C* (Fig. 2) (650–550 cm) is heralded by a peak of magnetic susceptibility (Fig. 3A). Highly negative values of factor 3, i.e., higher Se, La, and Ce contents, reflect lesser dilution of minor elements by quartz and carbonate. The variation patterns of transition elements and other metals are very similar to those of unit B. As already observed for rivers (Yang et al., 2002), a strong correlation exists between grain size and lanthanide concentrations (Zhang et al., 1998; Yang et al., 2002). This geochemical change is consistent with a sand fraction in unit C smaller than that in unit B. Unit C shows some transient geochemical features (Fig. 7), true harbingers of the major changes that would profoundly affect unit D, notably an increase in sulfur and heavy metal contents.

The transition (550–515 cm) between unit C and *unit D* (515–300 cm) also is announced by a strong peak of magnetic susceptibility (Fig. 3A), corresponding to a strong compositional shift with a surge of the biogenic component (F1 < 0) due to degraded ventilation of bottom waters by eutrophication (F2 < 0). Sulfide reduction and precipitation is attested to by a sudden two-order-of-magnitude increase in the S/Al ratio (Fig. 6). The surge in sulfur, Zn, Ni, and Co conspicuously follows the surge in Ca, Pb, Ag, Cu, Cd, Mo, and Cr by some 30 cm in the core. This delay, which may have been as short as a few years and possibly was only one or two years, is visible in the plot of Fig. 7 as a pronounced negative excursion of ratios such as Ca/S, Mo/S, and Pb/S between 520 and 550 cm depth. These characteristics together with high Sr abundance and the presence of fine calcareous layers (Kylander et al., 2011; Martín-Puertas et al., 2011) show that sulfide precipitation predated the development of eutrophic conditions manifested by the rise in Ca and was due to the sudden isolation of the harbor from ventilated waters. The trend of decreasing ratios of chalcophile elements relative to sulfur, which was perceptible already in

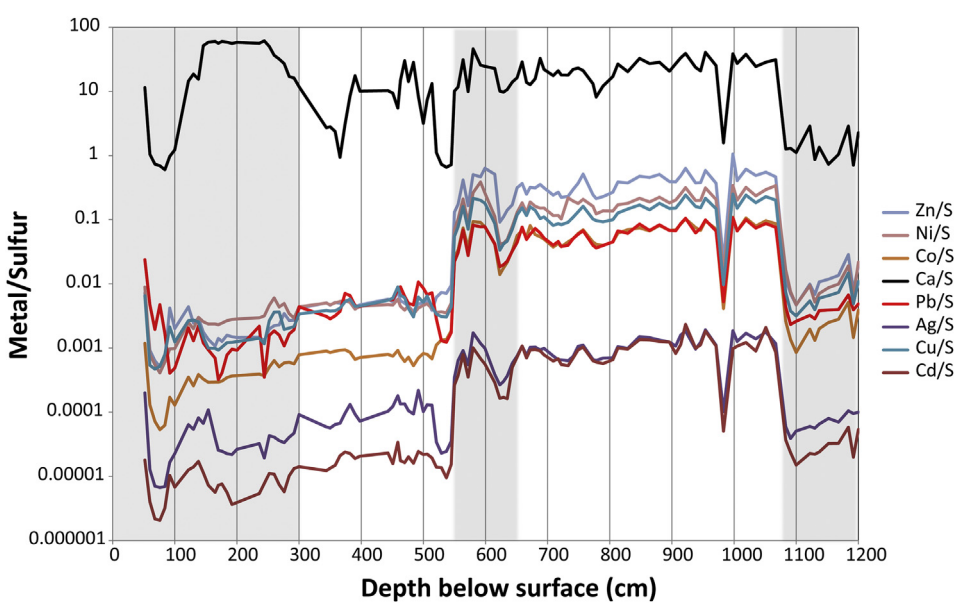


Fig. 7. Downcore variations of calcium and metal concentrations normalized to sulfur (see caption of Fig. 6 for details). Two major discontinuities are again observed at ~1080 and ~550 cm depth, which attest to sudden changes in sediment oxygenation. The 1080 cm discontinuity reflects the improved oxygenation of the harbor in the early 1st century AD. Most elements show a negative excursion between 550 and 520 cm indicating that the rise in sulfur precedes the rise in Ca and most other metals; exceptions are Zn and Co, which are in phase with S. Although a slow trend towards anoxia can be seen in sediments below the 550 cm level, the rate of ventilation is greatly reduced after this episode.

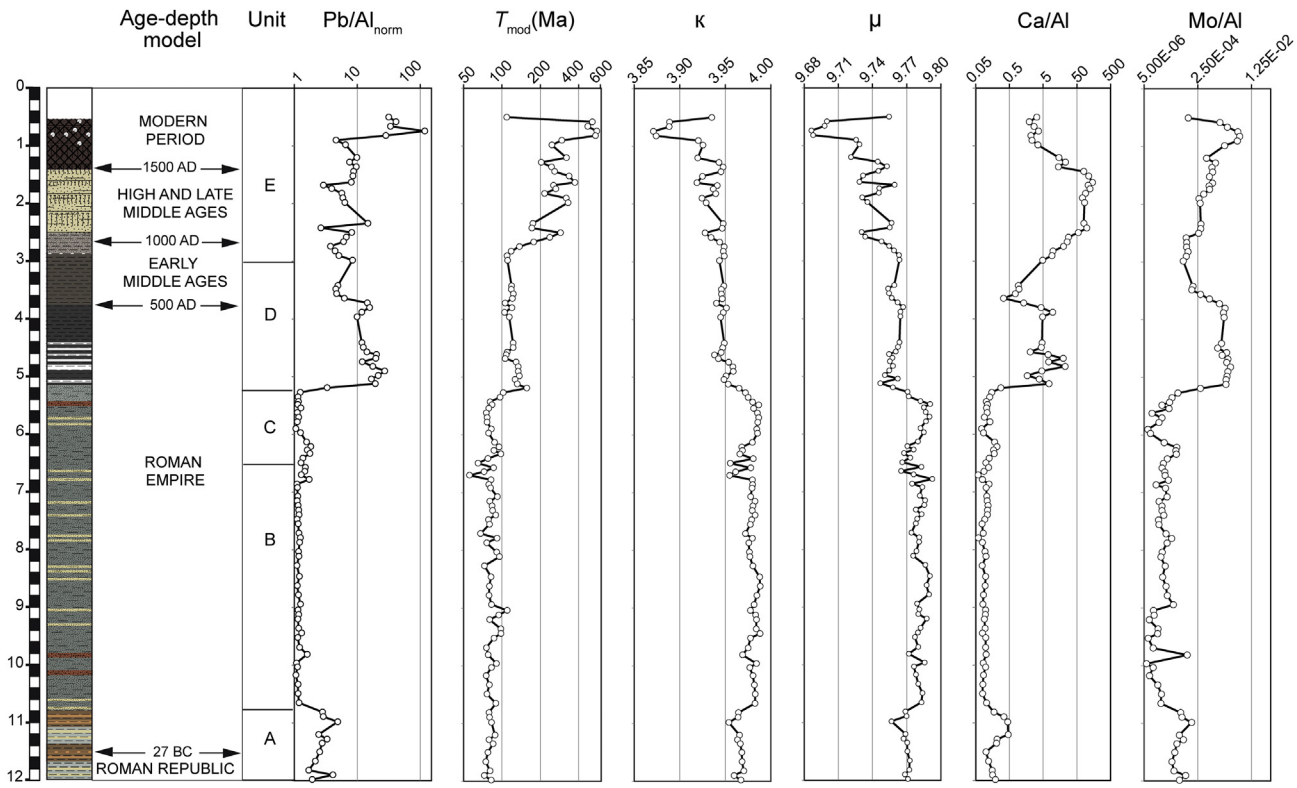


Fig. 8. Downcore variations of Pb/Al$_{norm}$, T_{mod}, μ ($^{238}U/^{204}Pb$), and κ (Th/U) compared with variations in Ca/Al and Mo/Al. Pb/Al is normalized to the upper continental crust average of McLennan (2001). Major T_{mod} discontinuities are observed between units C and D, and at the base of unit E. A major discontinuity in both μ and κ is observed between units A and B. The variability within unit E reflects an anthropogenic component of uncertain origin.

the early harbor, markedly changes at the C–D boundary, and the rate at which these ratios change significantly increases as well. Again, the correlation between Cr, Cu, Pb, Mo, and Ag (Figs. 6 and 7, S1) excesses is not in favor of selective pollution by metallurgical or any other industrial activities. The destruction of the aqueducts by the major earthquakes ravaging the city, such as the AD 17, 23, and 47 events (see discussion in Guidoboni, 1994), and the AD 64 AD cleaning credited to Barea Soranus by Tacitus (XVI,23) may have combined with the increasing silting of the harbor entrance upon westward progradation of the delta (Fig. 1) (Brückner, 2005) to modify the hydraulic regime of the harbor. The top of unit D records a short-lived return of better oxygenated conditions which, with the caution due the age–depth model, may correspond to the revival of the harbor by Justinian (early and mid- 6th century; Foss, 1979; Scherrer, 1995).

The age–depth model (Fig. 4) places the transition between units D and E (~300 cm) in the 9th century. Carbonate precipitation dominates unit E as it did the lower part of unit D (F1 < 0) indicating a negative water balance (Fig. 2B; Martín-Puertas et al., 2011; Delile et al., 2014b). Excesses of Cr, Cu, Mo, and Ag are still well correlated (Fig. 2A) and confirm the persistence of a sulfur-rich, oxygen-deficient eutrophic regime, but, as shown by the positive F2 values, with oxygen deficiency being less pronounced than in the underlying unit D. The water deficit caused conditions to evolve towards a peatland environment consistent with the considerable extension of the Cayster delta at this time (Fig. 1). The modern estuary of the Küçük Menderes is wetland dotted with alkaline lakes recharged from precipitation and local karstic springs. In late Byzantine times, the harbor may have been functional, but appears to have been increasingly cut off from the sea and the river (Kraft et al., 2011) (Fig. 1). Some of the shallow core samples show excess Pb of probable but uncertain anthropic origin (Fig. 8).

To sum up on environmental conditions, core EPH 276 holds the record of anoxic conditions prevailing at times in the harbor, likely compromising the control of harbor hydrodynamics by human activities. Lead isotopes are expected to shed light on the magnitude of anthropogenic contamination at the time of sediment deposition and this is what the next section will be addressing.

6.3. Interpretation of Pb abundance and isotopic signals

Here we focus on the Pb isotope compositions of the leached fractions only because this is where chances of observing anthropogenic input are maximum. Fig. 8 shows the Pb/Al ratio together with the Pb isotope data in the form of three geochemical parameters, T_{mod} (Ma = million years), μ, and κ. Based on these parameters and the enrichment factor of Pb as represented by Pb/Al and closely tracking F2, the chronostratigraphic evolution of these four curves shows remarkable discontinuities (Fig. 2). In agreement with what was discussed above for other metals, the transition between units A and B stands out clearly by a marked drop in Pb/Al. A subtle increase in μ and κ, while T_{mod} remains young (~80 Ma or Upper Cretaceous), is evidence of change in the sources of Pb. The next discontinuity takes place between units C and D. The increase in Pb/Al and Ca/Al is associated with older T_{mod} (~120 Ma or Early Cretaceous) and lower values of μ and κ. The Pb/Al ratio decreases steadily throughout unit D regardless of the changes in the major Ca/Al dip at 3.8 m depth that we assigned above to the 6th century. From unit D to E, most T_{mod} values exceed 240 Ma and the κ values decrease below the level of previous values. The samples at the top of the core seem to be largely influenced by a modern anthropogenic component.

The hydraulics of the harbor, notably its volume and output, may affect harbor oxygenation and thereby the metal contents of sediments. In contrast, changing Pb isotope compositions require changes in the relative contribution of all the sources of this metal. Lead isotopes reveal the nature and relative strengths of the following potential sources:

1. *Local natural sources*, which are multiple. Lead from the Cayster River comes during short-lived seasonal flood events. Seawater should be extremely poor in Pb, while brackish water from the estuary should be Pb-depleted by iron flocculation in the mixing zone. A contribution from the runoff and from karstic springs that discharge from marble-schists and marble-alluvium contacts (Somay et al., 2008; Somay and Gemici, 2009) should also be considered.
2. *Lead from the main water distribution system*. Such a component may come from the underground of the springs. It can also be acquired during transit from the aqueduct masonry, which includes mortar produced from local limestones. The laminated deposits observed in some aqueducts (Passchier et al., 2011, 2013) indicate hard water with excess alkalinity, which does not favor the idea that Pb was leached out of these conduits. The seemingly high concentrations of chalcophile elements in the sediments, first and foremost Pb but also Co and Mo, do not entail a pollution signal.
3. *The network of aqueducts*, which is unlikely to be a major Pb contributor. The secondary water distribution system at Ephesus is dominated by *terra cotta* pipes and only rarely involves small-diameter lead pipes or fistulae (Ortloff and Crouch, 2001).
4. *Anthropogenic Pb* from local workshops or ballast dropped by merchant ships. Zabehlicky (1995) writes that a lead anchor 14.2 cm long was found during excavations, as well as lead interpreted as ballast, which as much as hinting at a potential source of pollution, signals that the dissolution of Pb artifacts is an exceedingly slow process. The presence of an arsenal on the harbor site at the time of Augustus was noted by Strabo (XIV.1.24). There is no doubt that a city with the population of Ephesus at its best periods would have to rely on local metallurgy. In sediments, however, a geochemical signal of pollution is difficult to detect, and to which extent Pb artifacts attest to wholesale contamination of harbor sediments is not clear. The stability of Pb isotope compositions over long periods of time (decades, even centuries) does not bring to mind metal supply in troubled times. Even more conclusive is the observation that, except for unit E, Cr, Cu, Mo, Ag, and Cu coherently track Pb and Ca: although these elements are sensitive to redox conditions, they were not involved in Pb metallurgy. The Pb/Ag ratio remains remarkably stable, while the record of Ni and Co, for which extractive metallurgy was unknown at the time and which additionally are not found in the same ores as Pb, also follow the Pb record with depth. The lesser impact of anthropogenic Pb pollution at Ephesus relative to Portus (Delile et al., 2014a) directly reflects that the urban water distribution systems used different materials, *terra cotta* for the former (Ortloff and Crouch, 2001) and lead fistulæ for the latter.

The Cretaceous model ages of 80 Ma and 120 Ma observed in the lower part of the core are consistent with those of the carbonate hills surrounding Ephesus and may simply register Pb from the water distribution system (natural springs or conduits). This interpretation is supported by the similar Pb isotope compositions of leachate–residue pairs (Table S2). The residues of the samples with T_{mod} values >200 Ma have not been analyzed, but these ages are consistent with the age of the Paleozoic and Triassic crystalline basement of the Menderes Massif (Vetters, 1989; Bozkurt, 2007; Çakmakoğlu, 2007; Gürer et al., 2009) (see maps in the supplementary material of Delile et al., 2014a).

The appearance of old T_{mod} values shortly after the beginning of unit E, which have not been observed at earlier times, coincides with the onset of carbonate sedimentation (up to 45 wt.% CaO). Runoff and karstic springs more or less contaminated by seawater (Somay et al., 2008; Somay and Gemici, 2009) are therefore left as the main steady sources of water in the ancient port, which since has become the modern Lake Kocagöz. Two competing interpretations are left: (1) while ancient aqueducts were bringing in Cretaceous Pb, runoff and karstic springs now bring in Paleozoic Pb; or (2) old T_{mod} values reflect some anthropic influence of poorly constrained origin. The younger samples with T_{mod} values >200 Ma may represent sources in the Menderes region, but Pb from Thrace, or even from western Europe, cannot be excluded.

Historical evidence in favor of Ephesus hosting significant industrial activity in the 11th and 12th centuries (Foss, 1979, pp. 120–123), however, is faint. Foss (1979, p. 113) further argues that from the 8th century onwards the harbor district was literally abandoned. The center of town moved to the hill of Ayasuluk, while new ports, such as Scalanova (ancient Phygela) built on the site of modern Kuşadası, gradually took over the silted in harbor of Ephesus.

Nevertheless, from the middle of the 9th to the 10th century, the victories of the Byzantines against the Arabs in Asia Minor enabled Ephesus to regain a preeminent position in the Empire (Foss, 1979). A phase of economic development would be consistent with the influx of Hercynian Pb into the most recent harbor deposits. The 10th century medieval economic revolution in Europe favored the development of trade between Europe and the Orient. West or north European sources of Pb cannot be excluded for that period.

7. Concluding remarks

Major changes in the lithology, grain-size distribution, major and trace element chemistry, and Pb isotope compositions of the harbor sediments at Ephesus reflect the history of the water distribution system of this port, notably in response to the increasing and declining needs of a population inhabiting a city that at several points in history was one of the largest of the Eastern Mediterranean. Throughout its history, the Ephesus port was affected by major disruptive events in the form of earthquakes and invasions, both of which were particularly effective at destroying aqueducts.

Progressive silting in of the harbor responded to the westward migration of the coastline and to human maintenance aimed at keeping the harbor functional. A single major disruptive event located at 550 cm core depth and heralding a two-order-of-magnitude drop in sedimentation rate and the development of anoxia in the harbor is clearly visible in the major and trace element record. Although this event may have unidentified military or seismic causes, we favor a durable displacement of the river course, which starved the harbor from further silt input. Overall, despite the presence of metallic artifacts in the harbor, the record of metal concentrations, in particular the Pb isotope record, suggests that pollution of the harbor was subdued relative to other inputs, notably those of aqueducts, except near the time of harbor abandonment (unit E).

Dating and identifying the seemingly key event located in the present sediment core at 550 cm depth, as well as in other cores from the same basin, is a new and major challenge. This event conspicuously marks the end of the dynamic regime controlling the harbor water during all of the Roman Empire and clearly represents a major disturbance in the history of life in Ephesus.

Acknowledgments

We thank the Austrian Archaeological Institute (ÖAI, Wien), especially its director Sabine Ladstätter, for the possibility to work in Ephesus. The Turkish authorities kindly granted the research

permits. The Young Scientist Program of the Agence Nationale de la Recherche (CNRS) (ANR 2011 JSH3 002 01) and the Roman Mediterranean Ports program (ERC) (102705) provided financial and logistic support. Two further samples were ^{14}C dated at the Center for Applied Isotope Studies, University of Georgia at Athens, USA. We also acknowledge support of the ARTEMIS program for carrying out the SMA radiocarbon dating. We further thank the Institut National des Sciences de l'Univers for supporting the analytical facility at ENS Lyon. A. Wilson kindly provided his personal Mediterranean shipwreck database. Melis Somay gave advice on the karstic sources around Ephesus. Two generous and insightful, yet anonymous, reviews helped improve the manuscript.

Appendix A. Matlab code for T_{mod}, μ, and κ calculations

The input data should be provided as an Excel file input.xlsx made of three columns,holding $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, and $^{208}Pb/^{204}Pb$.

```
% Matlab code for model age calculations (Francis Albarede)
%
A=xlsread('input.xlsx',1);
m=size(A,1); % find m the number of samples


% decay constants
l8=0.155125;l5=0.98485;l2=0.049475;
% common Pb parameters from Albarede and Juteau (1984)
xstar=18.7500;ystar=15.63;zstar=38.83; kappastar=3.90;mustar=9.66;
% Initialize
FF=zeros(m,1);mu=zeros(m,1);dmu=zeros(m,1);kappa=zeros(m,1);dkappa=zeros(m,1);Tmod=zeros(m,1);Tinit=
1;
T0=3.8; % Beginning stage 2 (Ga), see Stacey and Kramers (1975)
options=optimset('Display','off');
for i=1:m % loop through all samples
   x=A(i,1); y=A(i,2); z=A(i,3);
   myf=@(T)TmPb(T,T0,x,y);
   [Tmod(i),FF(i),exitflag(i,1)]=fsolve(myf,Tinit,options); % use Matlab fsolve with function TmPb
   T1=Tmod(i);
   dmu(i)=(x-xstar+mustar*(exp(l8*T1)-1))/(exp(l8*T0)-exp(l8*T1));
   mu(i)=mustar+dmu(i);
   dkappa(i)=(z-zstar+mustar*kappastar*(exp(l2*T1)-1)-kappastar*dmu(i)*(exp(l2*T0)-
exp(l2*T1)))/(exp(l2*T0)-exp(l2*T1))/mu(i);
   kappa(i)=kappastar+dkappa(i);
end
B=[A,1000*Tmod,mu,kappa,FF,exitflag]
% B holds columnwise the original ratios (A), the model age (in Ma), mu, kappa, the
% exit value of the function to solve (should be less than 1e-9) and an
% exit parameter (1 expected)

function F = TmPb(T,T0,x,y)
      mustar=9.66;
      xstar=18.7500;ystar=15.63; %AJ
      l8=0.155125;l5=0.98485;
      p0=(exp(l5*T0)-exp(l5*T))/(exp(l8*T0)-exp(l8*T))/137.8;
      p1=(exp(l5*T)-1)/(exp(l8*T)-1)/137.8;
      %
      if x~=xstar % Eq. 12 in Albarede et al. (2012)
         F=(y-ystar)/(x-xstar)-p0-mustar*(exp(l8*T)-1)*(p0-p1)/(x-xstar);
      else
         F=(y-ystar)-mustar*(exp(l8*T)-1)*(p0-p1);
      end
   end
```

Appendix. BSupplementary data

Supplementary data related to this article can be found at http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2014.10.002.

References

Albarède, F., 1995. Introduction to Geochemical Modeling. Cambridge University Press, Cambridge, p. 543.

Albarède, F., Desaulty, A.-M., Blichert-Toft, J., 2012. A geological perspective on the use of Pb isotopes in Archaeometry. Archaeometry 54, 853–867.

Blaauw, M., 2010. Methods and code for "classical" age-modelling of radiocarbon sequences. Quat. Geochronol. 5, 512–518.

Bozkurt, E., 2007. Extensional v. contractional origin for the southern Menderes shear zone, SW Turkey: tectonic and metamorphic implications. Geol. Mag. 144, 191–210.

Bravard, J.-P., Peiry, J.-L., 1999. The CM pattern as a tool for the classification of alluvial suites and floodplains along the river continuum. In: Marrott, S.B., Alexander, J. (Eds.), Floodplains: Interdisciplinary Approaches. Geological Society Special Publication, London, pp. 259–268.

Bravard, J.-P., Goichot, M., Tronchère, H., 2014. An assessment of sediment-transport processes in the Lower Mekong River based on deposit grain sizes, the CM technique and flow-energy data. Geomorphology 207, 174–189.

Brown, A.G., 1997. Alluvial Geoarchaeology: Floodplain Archaeology and Environmental Change. Cambridge University Press, p. 377.

Brückner, H., 1997. Geoarchäologische Forschungen in derWesttürkei: das Beispiel Ephesus. Passau. Schr. Geogr. 15, 39–51.

Brückner, H., 2005. Holocene shoreline displacements and their consequences for human societies: the example of Ephesus in western Turkey. Z. Geomorphol. Suppl. 137, 11–22.

Çakmakoğlu, A., 2007. Pre – neogene tectonostratigraphy of Dilek Peninsula and the area surrounding Söke and Selçuk. Bull. Miner. Res. Explor. 135, 1–17.

Delile, H., Blichert-Toft, J., Goiran, J.-P., Keay, S., Albarède, F., 2014a. Lead in Ancient Rome's City Waters, vol. 111. PNAS.

Delile, H., Mazzini, I., Blichert-Toft, J., Goiran, J.-P., Arnaud-Godet, F., Salomon, F., Albarède, F., 2014b. Geochemical investigation of a sediment core from the Trajan basin at Portus, the harbor of ancient Rome. Quat. Sci. Rev. 87, 34–45.

Eisele, J., Abouchami, W., Galer, S.J.G., Hofmann, A.W., 2003. The 320 kyr Pb isotope evolution of Mauna Kea lavas recorded in the HSDP-2 drill core. Geochem. Geophys. Geosyst. 4, 8710.

Foss, C., 1979. Ephesus After Antiquity: a Late Antique, Byzantine and Turkish City. Cambridge University Press.

Guidoboni, E., 1994. Catalogue of Ancient Earthquakes in the Mediterranean Area up to the 10th Century. Istituto nazionale di geofisica, Rome, Italie.

Gürer, Ö.F., Sarica-Filoreau, N., Özburan, M., Sangu, E., Doğan, B., 2009. Progressive development of the Büyük Menderes Graben based on new data, western Turkey. Geol. Mag. 146, 652–673.

Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C., Boutron, C.F., 1994. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by greek and roman civilizations. Science 265, 1841–1843.

Kirbihler, F., 2013. Les nauclères, l'entretien du port et l'implication des gens de mer dans la vie civique éphésienne. In: E, Médiévale Et Moderne, Histoire. Presses Universitaires de Rennes, Rennes, pp. 111–126.

Kraft, J.C., Brückner, H., Kayan, İ., 1999. Palaeogeographies of Ancient Coastal Environments in the Environs of the Feigengarten Excavation and the "Via(e) Sacra(e)" to the Artemision at Ephesus. In: Scherrer, P., et al. (Eds.), Steine und Wege, Festschrift für Dieter Knibbe zum 65. Geburtstag. Österreichisches Archäologisches Institut, pp. 91–100. Sonderschriften.

Kraft, J.C., Kayan, I., Brückner, H., Rapp, G., 2000. A geological analysis of ancient landscapes and the harbors of Ephesus and the Artemision in Anatolia. In: Jahreshefte Des Österreichischen Archäologischen Institutes in Wien, pp. 175–233.

Kraft, J.C., Kayan, I., Brückner, H., 2001. The geological and paleogeographical environs of the Artemision. In: Muss, U. (Ed.), Der Kosmos Der Artemis Von Ephesos, Sonderschriften. Österreichisches Archäologisches Institut, Vienna, pp. 123–133.

Kraft, J.C., Brückner, H., Kayan, İ., Engelmann, H., 2007. The geographies of ancient Ephesus and the Artemision in Anatolia. Geoarchaeology 22, 121–149.

Kraft, J.C., Rapp, G., Brükner, H., Kayan, İ., 2011. Results of the Struggle at Ancient Ephesus: Natural Processes 1, Human Intervention 0. Geological Society, London, pp. 27–36. Special Publications 352.

Kylander, M.E., Ampel, L., Wohlfarth, B., Veres, D., 2011. High-resolution X-ray fluorescence core scanning analysis of Les Echets (France) sedimentary sequence: new insights from chemical proxies. J. Quat. Sci. 26, 109–117.

Lambeck, K., Purcell, A., 2005. Sea-level change in the Mediterranean Sea since the LGM: model predictions for tectonically stable areas. Quat. Sci. Rev. 24, 1969–1988.

Le Roux, G., Veron, A., Morhange, C., 2003. Geochemical evidences of early anthropogenic activity in harbour sediments from Sidon. Archaeol. Hist. Leban. 18, 115–119.

Le Roux, G., Véron, A., Morhange, C., 2005. Lead pollution in the ancient harbours of Marseilles. Méditerranée 31–35.

Martín-Puertas, C., Valero-Garcés, B.L., Mata, M.P., Moreno, A., Giralt, S., Martínez-Ruiz, F., Jiménez-Espejo, F., 2011. Geochemical processes in a Mediterranean Lake: a high-resolution study of the last 4,000 years in Zoñar Lake, southern Spain. J. Paleolimnol. 46, 405–421.

McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochem. Geophys. Geosyst. 2, 24.

Ortloff, C.R., Crouch, D.P., 2001. The urban water Supply and distribution system of the Ionian City of Ephesos in the Roman Imperial Period. J. Archaeol. Sci. 28, 843–860.

Passchier, C.W., Wiplinger, G., Güngör, T., Kessener, P., Sürmelihindi, G., 2013. Normal fault displacement dislocating a Roman aqueduct of Ephesos, western Turkey. Terra Nova 25, 292–297.

Passchier, C.W., Wiplinger, G., Sürmelihindi, G., Kessener, P., Güngör, T., 2011. Roman aqueducts as indicators of historically active faults in the mediterranean basin. In: Presented at the 2nd INQUA-IGCP-567 International Workshop on Active Tectonics, Earthquake Geology, Archaeology and Engineering, Corinth, Greece, pp. 186–189.

Pavlopoulos, K., Kapsimalis, V., Theodorakopoulou, K., Panagiotopoulos, I.P., 2012. Vertical displacement trends in the Aegean coastal zone (NE Mediterranean) during the Holocene assessed by geo-archaeological data. Holocene 22, 717–728.

Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2009. IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal BP. Radiocarbon 51, 1111–1150.

Rojay, B., Toprak, V., Demirci, C., Süzen, L., 2005. Plio-Quaternary evolution of the Küçük Menderes Graben Southwestern Anatolia, Turkey. Geodin. Acta 18, 317–331.

Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. Treatise Geochem. 3, 1–64.

Scherrer, P., 1995. The city of Ephesos: from the roman period to late antiquity. In: Koester, Helmut (Ed.), Ephesos Metropolis of Asia: an Interdisciplinary Approach to its Archaeology, Religion, and Culture, Harvard Theological Studies. Trinity Press International, pp. 1–25.

Somay, A.M., Gemici, Ü., Filiz, S., 2008. Hydrogeochemical investigation of Küçük Menderes River coastal wetland, Selçuk–Izmir, Turkey. Environ. Geol. 55, 149–164.

Somay, A.M., Gemici, Ü., 2009. Assessment of the salinization process at the Coastal Area with Hydrogeochemical tools and Geographical Information Systems (GIS): Selçuk Plain, Izmir, Turkey. Water Air Soil Pollut. 201, 55–74.

Stanley, J.-D., Carlson, R.W., Van Beek, G., Jorstad, T.F., Landau, E.A., 2007. Alexandria, Egypt, before Alexander the Great: a multidisciplinary approach yields rich discoveries. GSA Today 17, 4–10.

Stock, F., Pint, A., Horejs, B., Ladstätter, S., Brückner, H., 2013. In search of the harbours: new evidence of Late Roman and Byzantine harbours of Ephesus. Quat. Int. 312, 57–69.

Stock, F., Kerschner, M., Kraft, J.C., Pint, A., Frenzel, P., Brückner, H., 2014. The palaeogeographies of Ephesos (Turkey), its harbours and the Artemision – a geoarchaeological reconstruction for the timespan 1500–300 BC. Z. Geomorphol. 58 (Suppl. 2), 33–66.

Strabo, 1924. Geography. Loeb Classical Library, Cambridge.

Tacitus, 2009. Annals. http://classics.mit.edu/Tacitus/annals.html.

Vannucci, G., Pondrelli, S., Argnani, A., Morelli, A., Gasperini, P., Boschi, E., 2004. An atlas of Mediterranean seismicity. Ann. Geophys. 47, 247–306.

Véron, A.J., Flaux, C., Marriner, N., Poirier, A., Rigaud, S., Morhange, C., Empereur, J.-Y., 2013. A 6000-year geochemical record of human activities from Alexandria (Egypt). Quat. Sci. Rev. 81, 138–147.

Véron, A., Goiran, J.P., Morhange, C., Marriner, N., Empereur, J.Y., 2006. Pollutant lead reveals the pre-Hellenistic occupation and ancient growth of Alexandria, Egypt. Geophys. Res. Lett. 33, 1–4.

Vetters, W., 1989. Geologische Übersichtskarte der Umgebung von Ephesus.

Vliegenthart, F.J.L., Sargin, A.H., Gorkmen, A., Dogdu, M.S., 2007. A new approach for groundwater management in Turkey. In: International Congress on River Basin Management, pp. 64–79.

Wiplinger, G., 2013. Der Değirmendere Aquädukt von Ephesos und seine Zukunft (Wissenschaftlicher Jahresbericht des Österreichischen Archäologischen Instituts No. 24), Babesch. Annual Papers on Mediterranean Archaeoly. Österreichisches Archäologisches Institut, Wien.

Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S., Li, C.X., 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 201, 407–419.

Zabehlicky, H., 1995. Preliminary views of the Ephesian harbor. In: Koester, H. (Ed.), Ephesos – Metropolis of Asia. An Interdisciplinary Approach to its Archaeology, Religion, and Culture, Harvard Theological Studies. Massachusetts, Cambridge, pp. 201–216.

Zhang, C., Wang, L., Zhang, S., Li, X., 1998. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. Appl. Geochem. 13, 451–462.

4.3. Approche géomorphologique et géoarchéologique de la carotte EPH 276

L'article scientifique qui vient d'être présenté ci-dessus pourrait être considéré comme comportant quelques points sujets à discussion. De manière à anticiper sur cette discussion, voire à la prévenir, je tenterai d'apporter des éléments supplémentaires au débat. Les principales remarques émises dans ce paragraphe se concentrent principalement sur les apports originaux d'une approche géomorphologique et géoarchéologique. Je reviendrai au cours de cette partie sur trois thèmes développés dans le § 4.2. :

- le régime hydrologique du bassin portuaire contrôlé par le système de distribution de l'eau d'Éphèse ;
- le système de distribution de l'eau d'Éphèse contrôlé par des évènements catastrophiques ;
- les émissions de plomb dans le bassin portuaire contrôlées par le système de distribution de l'eau d'Éphèse.

4.3.1. De l'activité des aqueducs d'Éphèse à la limitation de l'envasement du port

4.3.1.1. Le régime hydrologique du bassin portuaire contrôlé par le système de distribution de l'eau

Comme nous l'avons vu au § 4.2., le volume d'eau du bassin portuaire aurait pu être remplacé en moins d'une semaine par la seule activité des aqueducs de la ville d'Éphèse (annexe 19). Sans revenir trop en détail sur le calcul permettant de mesurer le volume d'eau du bassin portuaire, notamment sur la profondeur qui est extrêmement variable selon l'envasement et les dragages, un taux de renouvellement aussi rapide aurait ainsi généré un courant de sortie de 145 m^3 par heure dans le canal connectant le port à la mer.

Cette balance des flux entrant et sortant présente l'inconvénient de simplifier à l'extrême la complexité de l'alimentation en eau du bassin portuaire puisqu'elle ne prend pas en considération la multiplicité des sources disponibles, telles que l'eau douce (depuis le fleuve, les précipitations, le ruissellement, le battement de la nappe phréatique) et l'eau de mer (depuis le golfe d'Éphèse en surface et le coin salé dans le sous-sol).

Toutefois, nous devons rappeler que l'entrée des eaux douces et marines dans le bassin portuaire aurait pu être obstruée par les flux de sortie du canal (à supposer que le canal était déjà présent dès la base de la carotte). En effet, il a été évoqué au § 4.2 que le débit nécessaire à l'évacuation de l'eau du port par le canal (145 m^3 par heure) devait être probablement suffisant pour limiter l'introduction de l'eau du fleuve et de la mer.

L'évocation d'un tel processus suscite chez le lecteur soucieux du contexte géomorphologique et historique quelques interrogations. En effet, quelle que soit la distance du trait de côte par rapport au bassin portuaire romain, l'eau douce du fleuve n'a en aucun cas pu pénétrer dans le port par ce canal puisque celui-ci a été construit pour faciliter la connexion du port à la mer et non pas celle du port au fleuve. Par ailleurs, dans le cas où l'embouchure du fleuve aurait été située à l'aval du port, c'est-à-dire sur la façade ouest du delta, l'eau douce du fleuve aurait gagné le port par des flux d'inondation latéraux. Enfin, concernant l'intrusion limitée de l'eau de mer dans le bassin portuaire en raison de la puissance des courants de sortie du canal, ces derniers auraient provoqué par conséquent des contraintes relativement importantes à la navigation. D'autre part, nous pouvons également nous interroger sur la vélocité réelle de ce courant qui correspond à un débit de 0,04 m^3/s^{-1}. Il n'est pas certain qu'un si faible débit de sortie ait pu réellement obstruer l'intrusion de l'eau de mer dans le bassin portuaire.

4.3.1.2. L'envasement portuaire contrôlé par le système de distribution de l'eau à Éphèse

Si nous admettons que le principal facteur de contrôle du régime hydraulique du port fut le système de distribution de l'eau de la cité, celui-ci a donc été particulièrement efficace dans l'unité B et C de la carotte EPH 276. Son efficience aurait été d'une telle ampleur qu'elle aurait sauvé le port de son envasement par un effet de chasse à son exutoire. Á l'inverse, dans des conditions d'alimentation en eau réduites, le débit plus faible à l'exutoire aurait irrémédiablement provoqué l'envasement du port (unités A et D).

Une nuance à cette régulation « naturelle » de l'envasement du port peut être émise sur l'absence des débits solides dans ce bilan de masse. Or, cette composante est tout aussi importante que les débits liquides pour comprendre les processus amenant au comblement du bassin portuaire. Typiquement, dans le cas des unités B et C (~ 5,5 m d'épaisseur) l'activité des aqueducs aurait généré un courant suffisamment puissant pour engendrer un processus de transport et de dépôt des sédiments par suspension graduée. Ce phénomène implique en conséquence que les aqueducs auraient alimenté également le port en particules

sédimentaires, autrement il n'aurait pas eu de dépôts. Si une telle configuration avait été effective, les canalisations en terre cuite se seraient rapidement bouchées. Par ailleurs, quelle source sédimentaire aurait alors alimenté le débit solide charrié par le réseau de distribution de l'eau ?

Une alternative est proposée avec un système de distribution de l'eau qui aurait fourni la charge liquide d'une part, et les crues fluviales qui auraient acheminé les flux solides dans le port d'autre part. Dans ce dernier cas, nous sommes donc forcés d'admettre que les crues auraient alors transporté des volumes d'eau considérables vers le port et par conséquent que le régime hydraulique du port aurait été manifestement tributaire du fleuve. En effet, les unités B et C se développent sur une épaisseur considérable d'environ 5,5 m, alors que les trois datations obtenues sur ces dépôts sont toutes similaires (du 1er s. av. J.-C. au 1er s. ap. J.-C.). Cette simple constatation montre clairement que le port n'a pas pu être sauvé de l'envasement par l'activité des aqueducs entre 1070 et 515 cm de profondeur, mais bien au contraire que ce dépôt reflète de façon évidente un comblement accéléré du port en réponse à l'influence des crues répétées. Ces dernières auraient été ainsi à l'origine à la fois des processus de transport et de dépôt par suspension graduée des sédiments et de la rythmicité des lamines de couleur beige à ocre observées dans ce dépôt.

4.3.2. Une ou des catastrophes à l'origine de la destruction du système de distribution de l'eau

L'un des évènements majeurs constatés dans la carotte EPH 276 est la transition vers l'unité D, où un changement drastique du régime hydraulique du bassin portuaire est enregistré par les données sédimentologiques (hydrodynamisme modéré) et géochimiques (anoxie). Une première hypothèse des auteurs de l'article sur cette évolution est une rupture de l'activité des aqueducs, et éventuellement celui de l'Aristion, à la suite des tremblements de terre qui ont ravagé la ville d'Éphèse entre 194 et 365 AD et/ou la destruction de la ville par les Goths en 263 AD.

Sans reprendre les développements émis au § 4.3.1., cette hypothèse n'est pas encore assez robuste pour faire face aux contradictions qu'elle suscite. Par ordre d'importance, nous évoquerons en premier lieu un anachronisme certain entre la mise en place de l'unité D, datée du 1er s. av. J.-C. au 1er s. ap. J.-C., et les catastrophes évoquées ci-dessus, relatives aux 3e et

4e s. ap. J.-C. De toute évidence, elles n'ont pas pu affecter la ville et encore moins la dynamique de la colonne d'eau portuaire lors de la phase initiale de ce dépôt. Si ces évènements se sont manifestés à un quelconque endroit dans la colonne sédimentaire, ils ont vraisemblablement eu lieu entre 460 et 360 cm de profondeur. Pour autant, auraient-ils vraiment joué un rôle dans le manque d'oxygène de la tranche d'eau portuaire ? Rien n'est moins sûr, car la cessation temporaire de l'activité de l'aqueduc Aristion n'a pas empêché les six autres aqueducs de continuer à alimenter le port en eau douce.

D'autre part, nous pouvons nous interroger sur les processus ayant conduit de la destruction d'une ville à l'eutrophisation de son bassin portuaire par une recrudescence des effluents. En effet, il est difficilement concevable qu'une diminution de la population urbaine en réponse à une invasion provoque un accroissement de ces déchets organiques. Bien au contraire, comme je l'ai mentionné au § 1.1.2.2., les « terres noires urbaines » sont considérées dans le champ de l'archéologie urbaine comme le produit des activités humaines en milieu urbain.

Je conclurai en précisant que les évènements catastrophiques, qui sont par nature ponctuels dans le temps, ne sont pas les plus appropriés pour expliquer un changement durable de l'environnement. En effet, l'unité D s'est déposée durant au moins les six premiers siècles de notre ère. De fait, un évènement pérenne est à rechercher pour interpréter ce changement de faciès sédimentaire. Nous verrons au § 4.4. que la progradation de l'embouchure du Caÿstre à l'aval du port est une voie raisonnable pour expliquer de manière durable ces changements sédimentologiques et géochimiques.

4.3.3. Un plomb d'origine naturelle imputable à l'activité du système de distribution de l'eau

4.3.3.1. Le comportement des éléments traces métalliques selon les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau portuaire

Le dernier aspect sur lequel je souhaiterais revenir concerne le comportement des éléments traces métalliques selon les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau portuaire. D'après le facteur 2 de la figure 2 de l'article 4, nous avons montré qu'il existe une corrélation forte entre certains métaux lourds d'une part (Cu, Pb, Ag, Ni) et la ventilation de

la tranche d'eau portuaire (Mo, S et U) d'autre part. Cette relation s'exprime d'un côté par une augmentation des teneurs des métaux lourds dans les environnements anoxiques (unités A et D) et de l'autre par une diminution des concentrations métalliques dans les milieux bien oxygénés (unités B et C) (figures 2, 6, 7 et S1 de l'article 4). Sur la base de cette corrélation et de la constance des rapports Xmétal/S et/ou Xmétal/Al tout au long de la carotte EPH 276 (figures 6 et 7 de l'article 4), nous en avons déduit initialement que l'évolution des conditions redox dans le port contrôle l'enrichissement en métaux dans les sédiments. En d'autres termes, l'accroissement des concentrations des métaux lourds dans les unités A et D n'aurait pas été provoqué par une pollution d'origine anthropique, mais plutôt par le manque d'oxygène manifeste dans la colonne d'eau portuaire. Sans remettre en question cette corrélation, qui est clairement évidente et très bien documentée dans la littérature (cf. § 1.2.2.2.), je tenterai d'avancer quelques pistes de réflexions de manière à montrer que cette relation n'entre pas en contradiction avec une éventuelle pollution anthropogénique.

L'interprétation retenue au § 4.2. serait tout à fait juste si nous étions dans un milieu « immobile », tel qu'un lac par exemple, où les conditions paléo-environnementales et géomorphologiques demeurent relativement stables sur le temps long, de telle sorte que les différentes unités sédimentaires seraient comparables les unes par rapport aux autres. Or, nous sommes dans un environnement mobile qui doit être pris en considération pour interpréter ces relations. En effet, comme nous l'avons vu au § 1.2., les concentrations en métaux lourds sont susceptibles de varier d'un milieu sédimentaire à l'autre en fonction de l'hydrodynamisme et de l'oxygénation ambiants.

Plus concrètement, cette réflexion sur l'origine naturelle (anoxie) ou anthropique de l'enrichissement des métaux lourds observé dans les unités A et surtout D n'aurait pas lieu si les unités B et C avaient affiché des niveaux élevées de contaminations métalliques. Autrement dit, pour quelle raison les unités B et C, datées du 1er s. av. J.-C. au 1er s. ap. J.-C., ne présentent-elles pas de contaminations alors que la ville d'Éphèse est devenue à cette époque la capitale romaine de l'Asie Mineure ? Comme nous l'avons indiqué au § 4.3.1.2., le dépôt situé entre 1070 et 515 cm (unités B et C) de profondeur s'est mis en place de manière extrêmement rapide puisque les trois datations obtenues sur ces niveaux sont similaires. Par ailleurs, les processus de transport et de dépôt par suspension graduée suggèrent un hydrodynamisme relativement soutenu qui corrobore une sédimentation rapide. D'autre part, si l'on se réfère à la figure 1 de l'article 4, le trait de côte à cette période se situait aux abords du bassin portuaire romain d'Éphèse. Au vu de ces observations, il est envisageable que la

proximité de l'embouchure du Caÿstre à cette période ait entraîné une dilution dans la masse sableuse des métaux lourds émis par les activités humaines à l'origine de l'absence d'enrichissement en Pb, Cu, Ag et Ni entre 1070 et 515 cm de profondeur. Une telle explication trouve un écho dans la littérature évoquée aux § 1.2.1.2. (cf. Marron, 1989a), 1.2.1.4. (cf. Balachandran *et al.*, 2007 ; Gavin et Taylor, 1999 ; Waeles *et al.*, 2007) et 1.3.4.2. (cf. Goiran, 2001 ; Le Roux *et al.*, 2003). Cette hypothèse a le mérite de concilier à la fois les indicateurs géomorphologiques et géochimiques, puisque les facteurs 1 et 2 mentionnent respectivement des flux terrigènes notables et une oxygénation de la colonne d'eau importante qui pourraient être imputables aux débits libérés à l'embouchure du fleuve.

Plutôt que d'invoquer la cessation d'activité du système de distribution de l'eau pour expliquer le développement de l'anoxie dans le bassin portuaire, nous pourrions y voir la signature de la progradation de l'embouchure du Caÿstre à l'ouest du port. Cet avancé du trait de côte sur la mer aurait ainsi isolé le bassin portuaire dans lequel le développement des conditions anoxiques auraient conduit la précipitation des métaux lourds. Á ce stade, nous avons donc étayé à la fois la corrélation qui existe entre le comportement des éléments traces métalliques en fonction des conditions d'oxygénation de la colonne d'eau portuaire et la constance des rapports Xmétal/S et/ou Xmétal/Al. Il nous reste donc maintenant à éclaircir l'origine naturelle ou anthropique des métaux précipités dans les unités A et D.

4.3.3.2. Un plomb d'origine humaine ou naturelle ?

4.3.3.2.1. D'après les concentrations en plomb

L'anoxie relevée dans l'unité A et surtout dans l'unité D constitue toujours un élément capable d'induire de fortes concentrations en métaux lourds à la suite de leur adsorption ou co-précipitation sur les sulfures issus de l'activité des bactéries dites « sulfato-réductrices ». Par ailleurs, il est important de préciser que l'anoxie n'est pas l'unique facteur susceptible de gonfler de manière « naturelle » les concentrations en plomb. En effet, la proportion de particules fines dans les dépôts est également une variable capable d'augmenter les niveaux de concentrations en métaux lourds. Cette relation entre la taille des particules, les conditions redox et les concentrations en plomb est mise en évidence sur la figure 4.6.

Ce graphique indique deux types de corrélation :

- entre la taille des particules (D 50) et le facteur d'enrichissement en plomb (EF Pb) ;
- entre la taille des particules et l'oxygénation (Mo/Al) ;

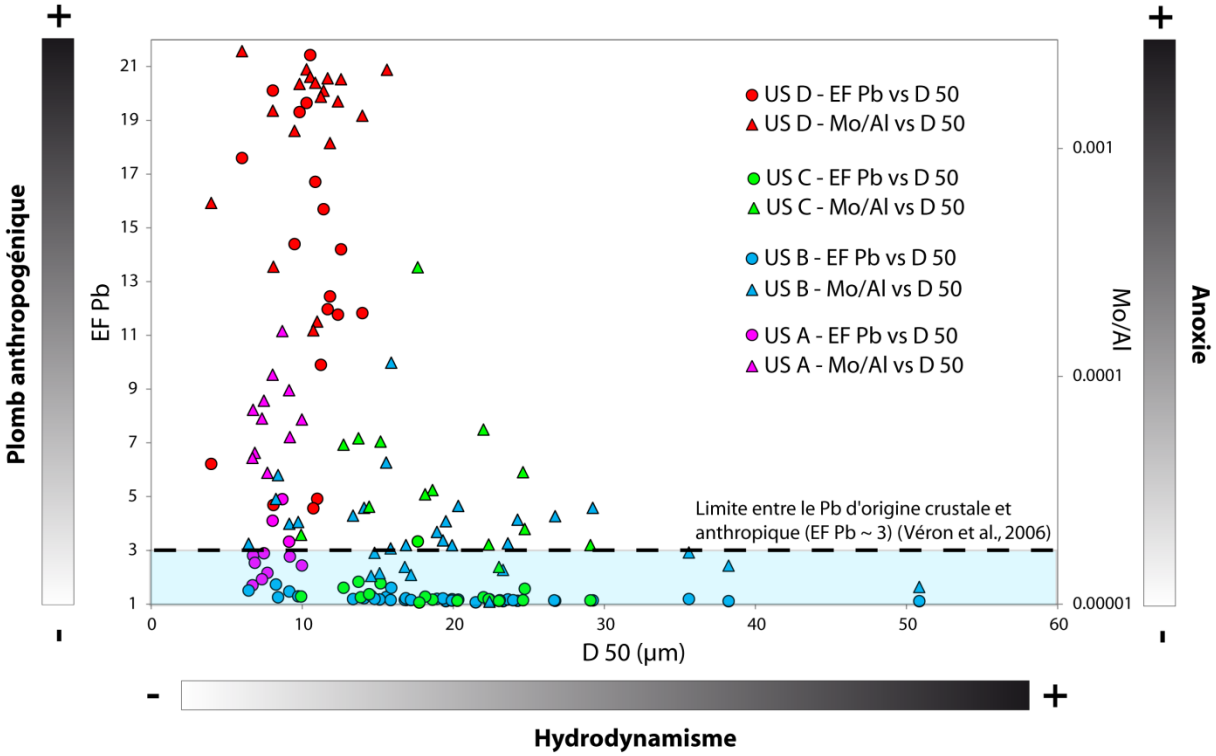
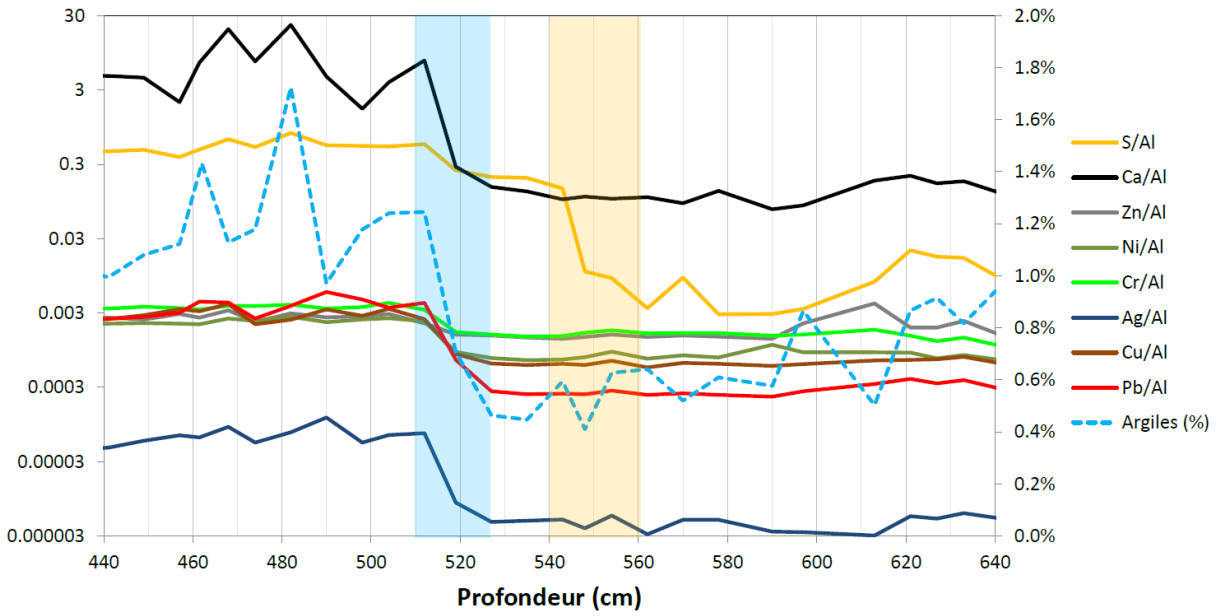


Figure 4.6 : Graphique mettant en relation la taille des particules (D 50), les conditions redox (Mo/Al) (triangle) et l'enrichissement en plomb (EF Pb) (cercle) dans la carotte EPH 276.

La clé de lecture de ces corrélations est le changement de milieu avec d'un côté les unités B et C, plus grossières, plus oxygénées et non contaminées par le plomb et de l'autre les unités A et surtout D, plus fines, mal oxygénées et très enrichies en plomb. Á partir de ce graphique, nous voyons que le facteur de contrôle de l'enrichissement en plomb n'est pas exclusivement l'oxygénation, mais aussi la taille des particules. Bien évidemment, ces deux variables sont intimement liées puisque la granulométrie des sédiments conditionne en partie la ventilation du milieu à travers la taille des pores, plus ou moins importantes selon l'enrichissement en particules fines et grossières. Sur ce dernier point, il est important de préciser que c'est principalement le caractère homogène du dépôt qui permet l'existence de vides entre les particules.

L'oxygénation et la distribution de la taille des particules ne sont pourtant pas égales face à l'élévation des concentrations en métaux lourds. En effet, la figure 4.7, qui est un agrandissement de la figure 4.6 de l'article 4 au niveau de l'intervalle 440 et 640 cm de

profondeur, montre distinctement l'existence d'un décalage entre d'une part la hausse du soufre de 562 à 543 cm (bande jaune) et celle du calcium, des métaux lourds (Pb, Cu, Ag, Ni, Zn, Cr) et de la fraction argileuse de 527 à 512 cm (bande bleue) d'autre part. Ce décalage de 35 cm est un indice fort pour nuancer l'accroissement des concentrations des métaux lourds dans l'unité D en raison de leur adsorption ou co-précipitation sur les sulfures (milieu



anoxique).

Figure 4.7 : Évolution des rapports Xmétal/Al, S/Al et Ca/Al, ainsi que de la proportion de particules argileuses dans les sédiments entre 440 et 640 cm (unités C et D) de profondeur. La bande jaune symbolise le temps de monté du souffre entre 562 et 543 cm de profondeur, alors que la bande bleue caractérise ce même temps entre 527 et 512 cm de profondeur pour les rapports Xmétal/Al et la fraction argileuse.

En effet, à partir des figures 4.7 et 4.11 nous constatons que l'accroissement des concentrations en métaux lourds est davantage attribuable à l'augmentation de la fraction argileuse, plutôt qu'à celle du soufre.

Sur la figure 4.6 le plomb est exprimé sous la forme d'un facteur d'enrichissement qui est une technique de normalisation couramment employée dans la littérature pour distinguer l'origine naturelle ou anthropique des métaux lourds. L'avantage de cet indice réside dans sa neutralité vis-à-vis des variations granulométriques et des changements de composition des sédiments. En d'autres termes, les conditions environnementales n'affectent pas les teneurs en métaux lourds dans les sédiments. Dans le cadre de cette étude, le facteur d'enrichissement a été calculé ainsi (Eq. 4.1.) :

$$EF\ Pb = \left[\frac{(\frac{Pb}{Al})_{sed.}}{(\frac{Pb}{Al})_{c.c.}}\right] \quad (4.1.)$$

Dans l'équation 4.1., le rapport $(\frac{Pb}{Al})_{sed.}$ est calculé pour les 111 échantillons analysés dans la carotte EPH 276 et le rapport $(\frac{Pb}{Al})_{c.c.}$ est celui obtenu pour la croûte continentale (McLennan, 2001).

Par définition, toutes les valeurs de cet indice supérieures à l'unité signifient qu'il y a une contribution d'origine non crustale du plomb. Les valeurs seuils relevées dans la littérature pour différencier le plomb d'origine naturelle ou anthropique sur la base de ce facteur d'enrichissement sont présentées dans le tableau 4.1. Il est important de préciser que l'ensemble des seuils mentionnés dans le tableau 4.1 font référence à des environnements comparables à ceux étudiés dans la présente thèse à l'exception des deux derniers. Autrement dit, l'anoxie est également développée dans ces milieux.

	EF Pb anthropogénique	**Localisation**	**Environnement**
Véron *et al.* (2006)	> 3	Alexandrie	Bassin portuaire antique
Elmaleh *et al.* (2012)	> 2	Tyr	Bassin portuaire antique
Chen *et al.* (2007)	> 1	Kaohsiung (Taiwan)	Port
Adamo *et al.* (2005)	> 2	Naples	Port
Zhang et liu (2002)	> 1,5	Chine	Estuaire
Selvaraj *et al.* (2004)	> 1	Golfe du Bengale	Marin
Wu *et al.* (2007)	> 5	Asie	Atmosphère
Ngole (2011)	> 3	ND	Sol cultivé

Tableau 4.1 : Exemples de valeurs seuils du facteur d'enrichissement (EF) permettant de différencier le plomb d'origine naturelle ou anthropique.

Globalement, ces valeurs présentent une faible dispersion car elles sont comprises entre 1 et 3 dans les milieux comparables à ceux rencontrés dans le port romain d'Éphèse. Par conséquent, nous avons estimé qu'un facteur d'enrichissement supérieur à 3 est suffisamment élevé pour reconnaître une accumulation de plomb d'origine anthropique. D'après la figure 4.6, les unités B et C ne sont pas contaminées par du plomb anthropogénique contrairement à l'unité D qui enregistre un facteur d'enregistrement très nettement supérieur à 3. Seule l'unité A est sujette à débat car cette dernière chevauche de part et d'autre le seuil établi. Par ailleurs,

les valeurs absolues des concentrations en plomb des unités B et C appuient l'occurrence d'un plomb d'origine naturelle, car d'après le tableau 4.2 ces deux unités contiennent en moyenne 27,3 ppm de plomb, soit un niveau de plomb inférieur à la valeur maximale détectée par F. Voutsinou-Taliadouri (1995) en mer Égée.

	Plomb naturel (ppm)	**Localisation**	**Environnement**
Voutsinou-Taliadouri (1995)	5-32	Mer Égée	Marin
Thèse	22,3	Delta du Tibre	Marin
Thèse	27,3	Delta du Caÿstre	Marin
Kemp *et al.* (2012)	11,2	Baie de Barnegat (New Jersey)	Marais salant
Ritson *et al.* (1999)	< 14	San Francisco	Baie/estuaire
McLennan (2001)	17	ND	Croûte continentale supérieure

Tableau 4.2 : Exemples de concentrations de plomb (ppm) mesurées dans des sédiments non contaminés par les activités humaines.

4.3.3.2.2. D'après les isotopes du plomb

L'hypothèse d'un plomb d'origine anthropique (US A et D) et naturelle (US B et C), détecté par les facteurs d'enrichissement, peut aussi se vérifier par la confrontation des fractions lessivée et résiduelle (plomb crustal) des isotopes du plomb (cf. § 2.3.3.1.) (Tableau 4.6 et figure 4.8). Si l'écart entre ces deux fractions est positif, nous pouvons suspecter la présence d'un plomb anthropogénique dans la fraction lessivée, alors qu'un écart nul manifesterait l'existence d'un plomb naturel dans le produit du lessivage. Cette technique est particulièrement efficace, car elle permet de lever les incertitudes quant à un éventuel accroissement « naturel » des concentrations en plomb dans les environnements anoxiques (US A et D). En effet, la précipitation du plomb sur les sulfures n'induit pas de fractionnement des compositions isotopiques du plomb.

D'après le tableau 4.3 et la figure 4.8, la différence entre ces deux fractions manifeste une régularité remarquable tout au long de la carotte EPH 276. Malgré un écart absolu d'amplitude modérée dans les US A et D (compris entre 25 et 40 Ma), ces mêmes valeurs rapportées en pourcentages fluctuent entre 45 et 50 %. Á l'inverse, les unités B et C

présentent une composition isotopique similaire dans les deux fractions, car leur écart est en moyenne de seulement 0,5 Ma (4 % en valeur relative).

	$T\ (Ma)_L$	$T\ (Ma)_R$	$T\ (Ma)_L - T\ (Ma)_R$	$\%\ [T\ (Ma)_L - T\ (Ma)_R]$
US E	229,5	133	96,5	79,2
US D	116,6	78,1	38,4	49,7
US B et C	82,4	81,9	0,5	4
US A	83,6	58,2	25,4	43,7

Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs absolues (3e colonne) et relatives (4e colonne) des âges modèles du plomb (calculés à partir des compositions isotopiques du plomb) entre les fractions lessivées ($T\ (Ma)_L$) et résiduelles ($T\ (Ma)_R$) dans les différentes unités de la carotte EPH 276. Toutes les données inscrites dans ce tableau sont des moyennes calculées pour chaque unité, à l'exception des unités B et C qui ont été fusionnées.

Á partir de cette comparaison des deux types de plomb mesurés, nous observons une concordance notable avec les données des facteurs d'enrichissement (FE) (figure 4.8) :

- Unités A et D : FE Pb ≥ 3 et % $[T\ (Ma)_L - T\ (Ma)_R]$ ~ 40-50 % ;
- Unités B et C : FE Pb < 3 et % $[T\ (Ma)_L - T\ (Ma)_R]$ ~ 4 % ;
- Unité E : FE > 3 % $[T\ (Ma)_L - T\ (Ma)_R]$ ~ 80 %.

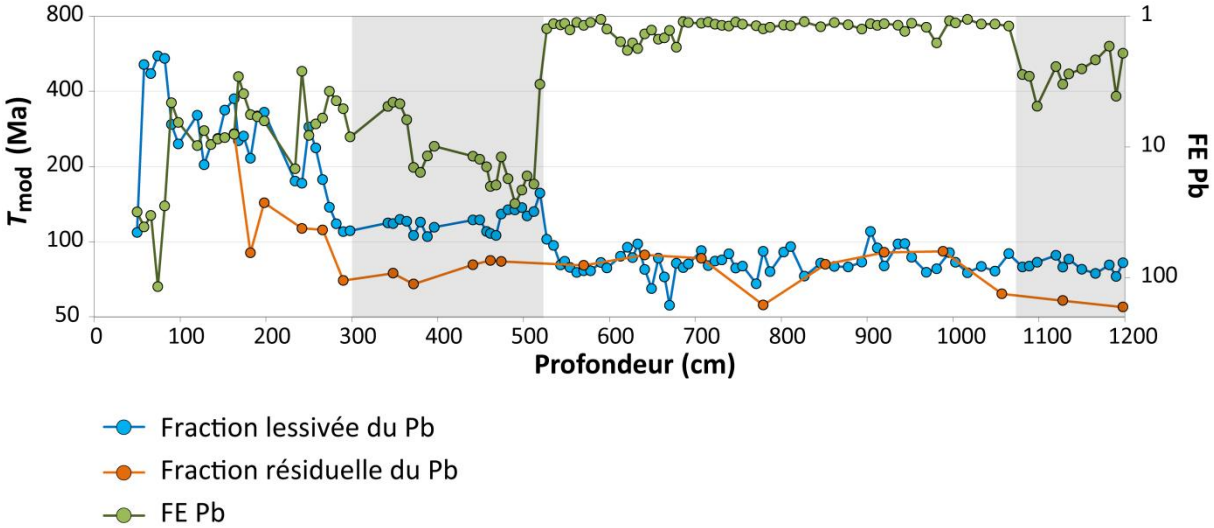


Figure 4.8 : Évolution des fractions lessivée et résiduelle des isotopes du plomb, ainsi que du facteur d'enrichissement (FE) du plomb dans la carotte EPH 276. Les bandes grises correspondent aux unités A et D.

La différence moyenne entre la fraction lessivée et les résidus dans les unités A et D est légèrement inférieure à 50 Ma, ce qui pourrait être perçu comme la marge d'incertitude de la

mesure. Cependant, plusieurs indices nous laissent penser que cet écart est attribuable à une contamination en plomb d'origine humaine. En premier lieu, cette différence affiche une très grande régularité sur toute la profondeur de la carotte EPH 276. En effet, les écarts les plus significatifs (US A et D) se manifestent lors des phases d'enrichissement en plomb (bandes grises de la figure 4.8). Á l'inverse, ce différentiel est quasiment nul (unités B et C) lorsque que le facteur d'enrichissement est proche de 1. De plus, par définition une marge d'incertitude présente une évolution chaotique, non prévisible, c'est-à-dire que les valeurs de la fraction résiduelle devraient être à la fois supérieures et inférieures à celles de la composante lessivée si cette dernière reflète un plomb d'origine naturelle. Or, la courbe du plomb crustal est située invariablement sous la courbe du plomb lessivé.

Alors qu'au § 4.2. nous avons émis l'hypothèse d'un plomb d'âge crétacé (65-145 Ma) libéré par les eaux douces des aqueducs de la ville d'Éphèse entre 1200 et 300 cm de profondeur (unités A, B, C et D), il apparait plus prudent d'attribuer une origine fluviatile aux unités B et C, où le signal isotopique du Pb reflèterait la géologie du bassin versant du Caÿstre. Pour s'en convaincre, il suffit par exemple de s'appuyer sur l'écart presque nul des deux composantes du plomb dans ces niveaux, où notre hypothèse relative à une dilution d'éventuelles contaminations par les volumes d'eau déchargés aux portes du bassin portuaire depuis l'embouchure du fleuve prend tout son sens. Enfin, dans le cas où le plomb serait associé à l'activité des aqueducs, nous ne devrions pas observer d'écart entre les fractions lessivée et résiduelle dans les unités A et D, ni même de modification de l'âge modèle du plomb de la fraction lessivée. Or, cet écart manifeste, ainsi que le vieillissement de l'âge modèle du plomb suggèrent l'émission d'un plomb anthropogénique qui est vérifiée par une augmentation des concentrations en plomb (FE Pb > 3). Cette élévation devrait d'autant plus ne pas avoir lieu puisqu'il est dit au § 4.2. que l'activité des aqueducs est à l'origine du plomb collecté dans le bassin portuaire. Dans ce cas, comment expliquer que les plus faibles concentrations de plomb (~ 25 ppm) se trouvent dans les unités reflétant l'activité soutenue des aqueducs (unités B et C) d'une part, et que les niveaux caractéristiques d'une détérioration du système de distribution de l'eau (unités A et D) enregistrent les niveaux records de plomb (~ 250 ppm) d'autre part ?

4.4. Une hypothèse alternative d'un plomb d'origine anthropique et d'une colonne d'eau portuaire contrôlée par la progradation deltaïque du Caÿstre

Á partir des précisions apportées dans le paragraphe précédent, nous émettons l'hypothèse que (i) les valeurs excessives de plomb détectées dans les unités A et D sont issues d'une contamination anthropogénique et (ii) que la dynamique paléo-environnementale de la colonne d'eau portuaire est contrôlée par la progradation deltaïque du Caÿstre. Ces deux composantes sont intimement liées car l'enregistrement des polluants métalliques peut être biaisé sous certaines conditions environnementales. Une interprétation différente des résultats géochimiques est donc envisageable si nous considérons une origine anthropique aux excès de plomb identifiés. Au préalable, je présenterai la reconstitution paléo-environnementale du site portuaire romain à l'aide des données granulométriques et du cortège d'éléments chimiques.

4.4.1. Évolution de la dynamique paléo-environnementale de la colonne d'eau du bassin portuaire romain d'Éphèse

4.4.1.1. Unité A

Ce dépôt formé entre le 2e s. av. et le 1er s. ap. J.-C. présente une structure sédimentaire massive dans laquelle alternent des lamines grises et marron (figure 4.9). Celles-ci sont entrecoupées de lits millimétriques de couleur beige à ocre. L'analyse factorielle des données géochimiques (figure 2 de l'article 4) indique à la fois une contribution dominée par les flux détritiques (F1 +), à l'origine d'un milieu bien aéré (Mn), et d'un manque d'oxygène relativement important (F2 -).

Figure 4.9 : Photographie d'une portion de l'unité A (1148-1175 cm de profondeur) de la carotte EPH 276.

Ces indications replacées dans le contexte géomorphologique de l'époque, où le trait de côte se situait quelque part entre les collines d'Ayasoluk et de Syrie (actuelle colline de Korudağ) (figure 1 de l'article 4), plaident en faveur d'une colonne d'eau suffisamment profonde et relativement bien isolée, dans laquelle se sont développées des varves caractéristiques d'une dynamique de type « lacustre ». Le régime hydrologique de l'actuel Küçük Menderes appuie cette hypothèse en raison d'une distribution saisonnière des débits. En effet, ces derniers sont les plus importants durant la première partie de l'année (composante terrigène), alors que la seconde moitié enregistre les plus bas niveaux (manque d'oxygène durant la saison chaude) (Lacroix et *al.*, 2000). L'image CM de ce dépôt (mélange de décantation et de suspension graduée, figure 2B de l'article 4) conforte également cette interprétation avec une saison estivale qui aurait pu être associée aux dépôts de décantation et une période hivernale propice à l'injection de particules transportées, puis déposées par un processus de suspension graduée. Dans ce dernier cas, nous pourrions y voir la marque des crues hivernales à l'origine des flux détritiques et des laminations multiples.

4.4.1.2. Unités B et C

Les unités B et C mises en place durant l'Empire romain affichent toujours la prévalence des flux détritiques (F1 +), mais elles se singularisent par rapport à l'unité A par un milieu très bien oxygéné (F2 +). L'image CM du dépôt indique que ces conditions sont vraisemblablement attribuables à des courants tractifs. En effet, ces deux unités sont associées à des processus de transport et de dépôt des particules sédimentaires par suspension graduée à sables moyens de crue, où le tri est relativement médiocre en raison d'un dépôt riche en limons argileux. Un sous-ensemble caractérisé par des valeurs du D 99 inférieures à ~ 100 µm se rattacherait davantage à de la décantation soumise à des injections de sable fin et moyen, probablement d'origine fluviatile. L'hétérogénéité de ce sous-ensemble au sein des unités B et C, ainsi que sa continuité avec le groupe principal suggèrent un continuum dans l'effet des crues, plutôt que deux influences distinctes.

Tous ces indices reflètent un changement de régime hydraulique de la colonne d'eau portuaire avec des courants tractifs croissants témoignant d'une influence fluviatile proximale, probablement à l'origine de la ventilation du milieu et de la décharge de particules terrigènes. Cette évolution pourrait s'expliquer par la proximité de l'embouchure du Caÿstre à cette période en réponse à la progression du trait de côte dans le secteur de la ville de

Lysimaque (figure 1 de l'article 4). Cette hypothèse a le mérite d'apporter une explication robuste à la fois au taux de sédimentation brutal, qui a été enregistré par les trois datations similaires encadrant ce dépôt, et à la rythmicité des laminations de couleur beige à ocre (figure 4.10).

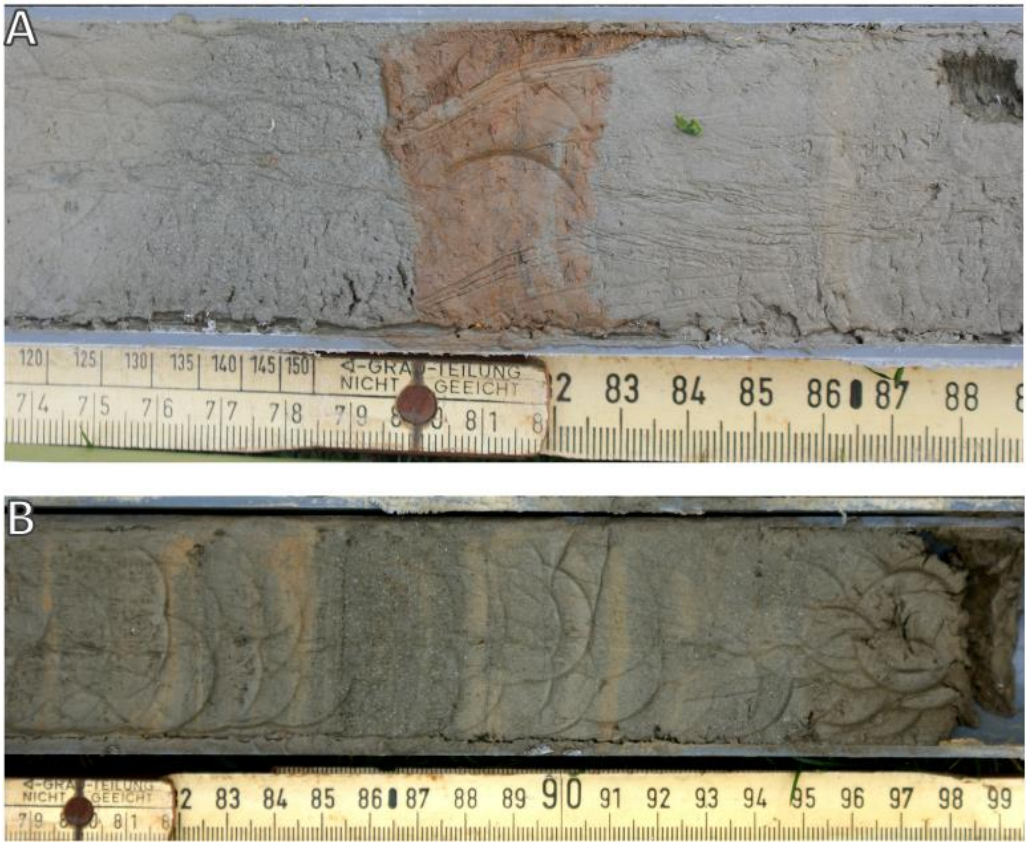


Figure 4.10 : Photographies des laminations (A) ocres (989-1000 cm) et (B) beiges (679-700 cm) présentes dans les unités B et C de la carotte EPH 276.

L'unité C se distingue par des valeurs fortement négatives du facteur 3 qui sont significatives d'un enrichissement en lanthanides ou terres rares (Se, Ce, La) dans les sédiments. D'après la figure 4.11B, il y a une forte corrélation entre les limons grossiers et ces éléments chimiques. Cette relation entre la fraction fine et les lanthanides a notamment été documentée par C. Zhang *et al.* (1998) et S.Y. Yang *et al.* (2002) dans les sédiments du Yangtzé et du Huang He en Chine. Nous pensons que ce signal est celui de la phase initiale du basculement de l'embouchure à l'ouest du grand port romain, car il est associé à une réduction de la fraction sableuse au profit d'un enrichissement en limons.

Une seconde hypothèse peut être avancée quant au processus ayant mis en place un dépôt (unités B et C) d'une telle épaisseur. Rappelons que les unités A, B, C et D (dans sa

partie basale) ont été déposées entre le 1er s. av. et le 1er s. ap. J.-C. lorsque le trait de côte se situait dans le secteur du bassin portuaire (Brückner, 2005 ; Kraft *et al.*, 2011, figure 1 de l'article 4). Les processus de progradation deltaïques mis en jeu amenèrent progressivement à l'épaississement du prodelta du Caÿstre jusqu'à son émersion par aggradation. Á mesure que le delta progressait, l'aggradation se poursuivait. Le lobe deltaïque atteignit une certaine altitude jusqu'à franchir un seuil géomorphologique contraignant le fleuve à gagner en contrebas un nouvel espace d'accommodation ; dans le cas présent, il s'agit d'un processus d'avulsion sur la marge méridionale du delta. Concrètement, une défluviation du Caÿstre aurait pu se produire dans le secteur portuaire (Jean-Paul Bravard, *in litteris*). Un tel évènement est d'autant plus envisageable que le port est positionné dans l'axe d'une génératrice du cône alluvial du Caÿstre. Les effets des crues se seraient ainsi fait sentir de manière plus significative que dans l'unité A.

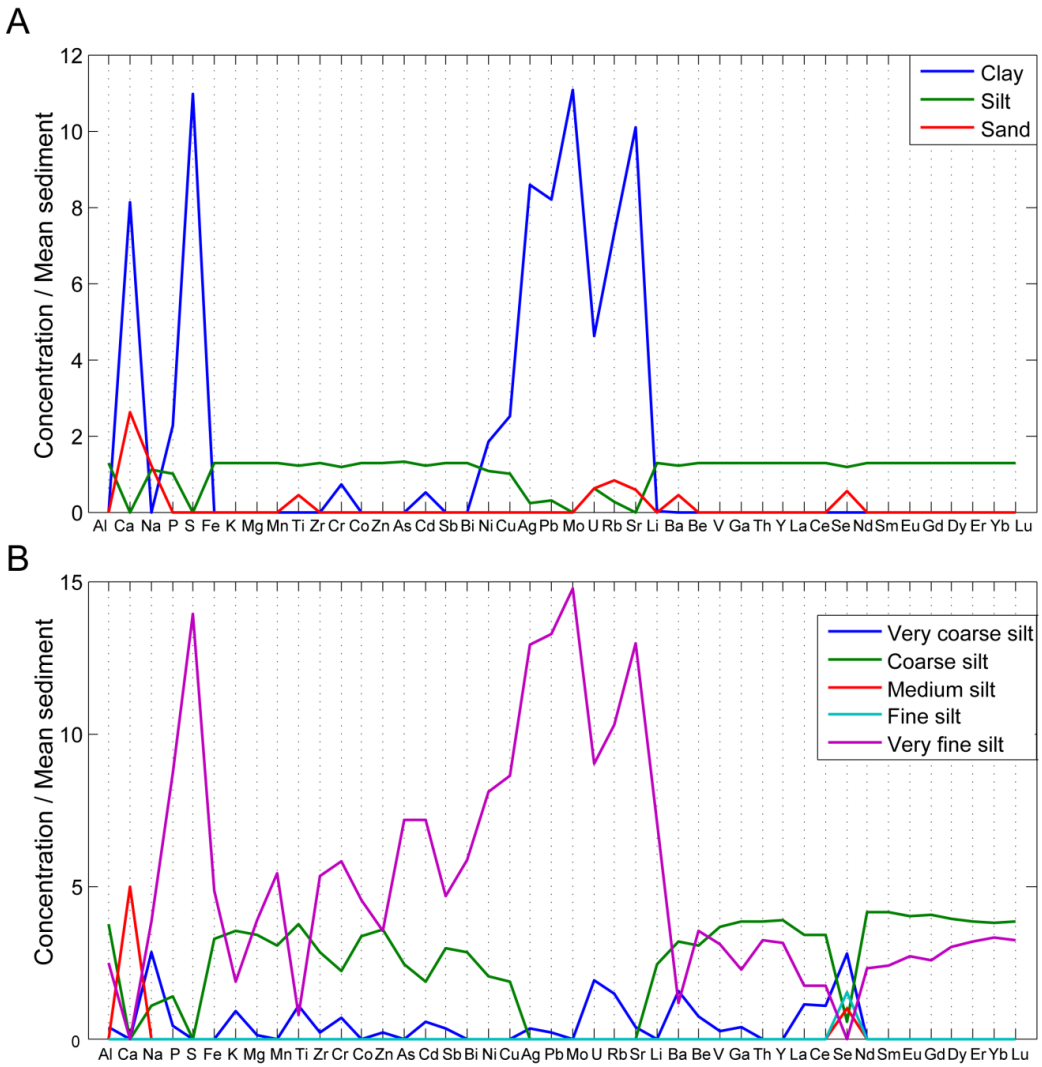


Figure 4.6 : Répartition des concentrations élémentaires en fonction à la fois (A) des fractions argileuse, limoneuse et sableuse et (B) des différentes classes limoneuses.

Cette interprétation alternative semble être corroborée par plusieurs éléments. D'une part, considérons l'ensemble des suspensions graduées sur l'image CM de la figure 2B de l'article 4. Les échantillons sont parallèles à la droite de tri parfait C=M et correspondent au segment QR de l'image de Passega. En premier lieu, les dépôts sont « mal classés », comme le montre leur éloignement marqué par rapport à l'axe C=M. En second lieu, l'étirement notable de l'alignement de la suspension graduée pourrait exprimer l'hétérogénéité de l'évènement crue-décrue dans son ensemble, alors que les dépôts issus du milieu littoral sont en général formés de particules fines bien lavées et triées par la houle, donc davantage regroupées dans le graphique (dans l'hypothèse de l'embouchure progradante). D'autre part, l'absence de foraminifères de milieux majoritairement marin dans les unités B et C (figure 4.12), au profit de populations d'ostracodes d'eau lagunaire saumâtre et d'eau douce (Stock *et al.*, soumis) sont susceptibles de conforter cette hypothèse fluvialiste.

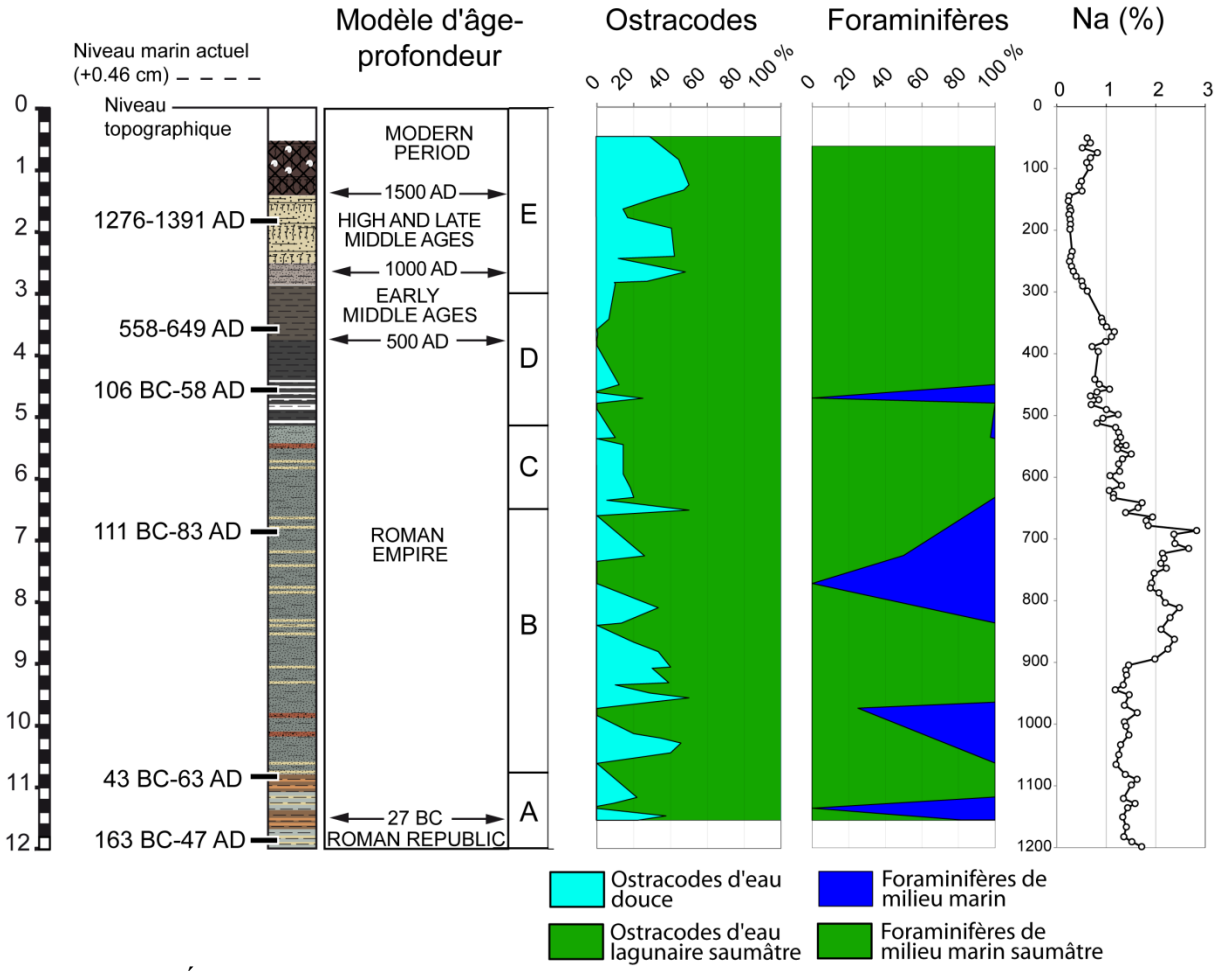


Figure 4.12 : Évolution des populations d'ostracodes et de foraminifères dans la carotte EPH 276 (modifiée d'après Stock *et al.*, 2014, soumis).

Les populations d'ostracodes majoritairement associées aux eaux lagunaires saumâtres, dans lesquelles se manifestent des intrusions régulières d'eau douce relativement importantes

(jusqu'à 50 % de la population totale d'ostracodes), soutiennent cette hypothèse d'une défluviation du Caÿstre vers la ville de Lysimaque. Cependant, la présence du littoral à proximité ne doit pas être exclue, car les foraminifères de milieu marin sont particulièrement importants entre 850 et 650 cm de profondeur. Cette influence marine est également enregistrée par l'augmentation du sodium (entre 2 et 3 %) dans la partie supérieure de l'unité B (figure 4.12).

La présence de pics de foraminifères de milieu marin n'entre pas en contradiction avec notre hypothèse alternative présentée ci-dessus, car ils pourraient s'agir d'évènements marins mis en place entre deux épisodes de crue fluviale (défluviation).

Pour conclure, j'énoncerai succinctement une hypothèse qui fut proposée initialement pour expliquer le dépôt rapide des unités B et C. Ces dernières auraient pu constituer le produit des dragages rejeté ensuite en bordure du bassin portuaire. Cette proposition n'a finalement pas été retenue car elle n'explique pas la cohérence des données géochimiques et sédimentologiques (bon tri des particules), ainsi que la préservation de la structure litée du dépôt. D'autre part, une telle pratique aurait été vaine car nous imaginons aisément qu'à terme ces rejets auraient été redistribués au fond du port.

4.4.1.3. Unité D

La transition vers l'unité D s'accompagne d'un nouveau changement des conditions environnementales dans le bassin portuaire, car les paramètres géochimiques et granulométriques signalent un renouvellement modéré de la masse d'eau portuaire. En effet, le facteur 1 manifeste la présence de flux biogéniques (calcite et matière organique) associés à une moindre oxygénation du milieu et à un accroissement des concentrations des métaux lourds (F2 -). L'image CM de ce dépôt renvoie à un mélange de suspension uniforme et de suspension graduée exprimant un retour à des conditions hydrauliques plus modérées.

Tout porte à croire qu'au 1er s. av. et au 1er ap. J.-C., le bassin portuaire d'Éphèse s'apparentait à un milieu lagunaire saumâtre en raison de son confinement. Cette évolution fut très probablement occasionnée par l'extension de la plaine deltaïque et la construction du môle par les ingénieurs du roi Attale II Philadelphe sur la façade septentrionale du bassin portuaire. Par ailleurs, une rapide comparaison des deux dates obtenues sur cette unité indique un écart d'au moins un demi-millénaire entre 460 et 360 cm de profondeur, contrastant de

manière significative avec les datations obtenues sur les unités A, B et C. Nous envisageons que ce « saut » chronologique caractérise la signature des multiples dragages qui se sont opérés entre le 1er s. et le 3e s. ap. J.-C. (Kraft *et al.*, 2000, 2011 ; Kirbihler, 2013), plutôt que le reflet d'une sédimentation extrêmement lente (~ 0,2 cm/an).

Avant de commenter la partie supérieure de l'unité D, revenons quelques instants sur le passage de l'unité C à D, où un décalage de 30 cm (550-520 cm) a été relevé entre l'élévation brutale du rapport S/Al et celui de Ca/Al (figure 4.7). Alors que l'accroissement de Ca/Al coïncide avec l'entrée dans l'unité D (~ 520 cm), celui de S/Al se manifeste dans les derniers décimètres de l'unité C (~ 550 cm). Initialement, cette hausse de Ca fut interprétée dans le § 4.2. comme une possible manifestation de l'influence des eaux marines. Si l'on considère que le confinement du bassin portuaire est à mettre en relation avec le développement du delta du Caÿstre, l'influence de l'eau de mer ne peut être que de moindre importance dans ce dépôt.

Il est possible que la précipitation de ces carbonates ait été causée par le développement de calcite autochtone après la « fermeture » du bassin, à laquelle se serait ajoutée de la calcite allochtone issue du ruissellement des versants carbonatés des collines du Bülbüdağ et du Panayırdağ. Une telle interprétation est soutenue par la présence de lamines carbonatées à la base de l'unité D qui supposent la manifestation d'épisodes de ruissellement suffisamment intenses pour former ces fines couches blanchâtres (figure 4.13).

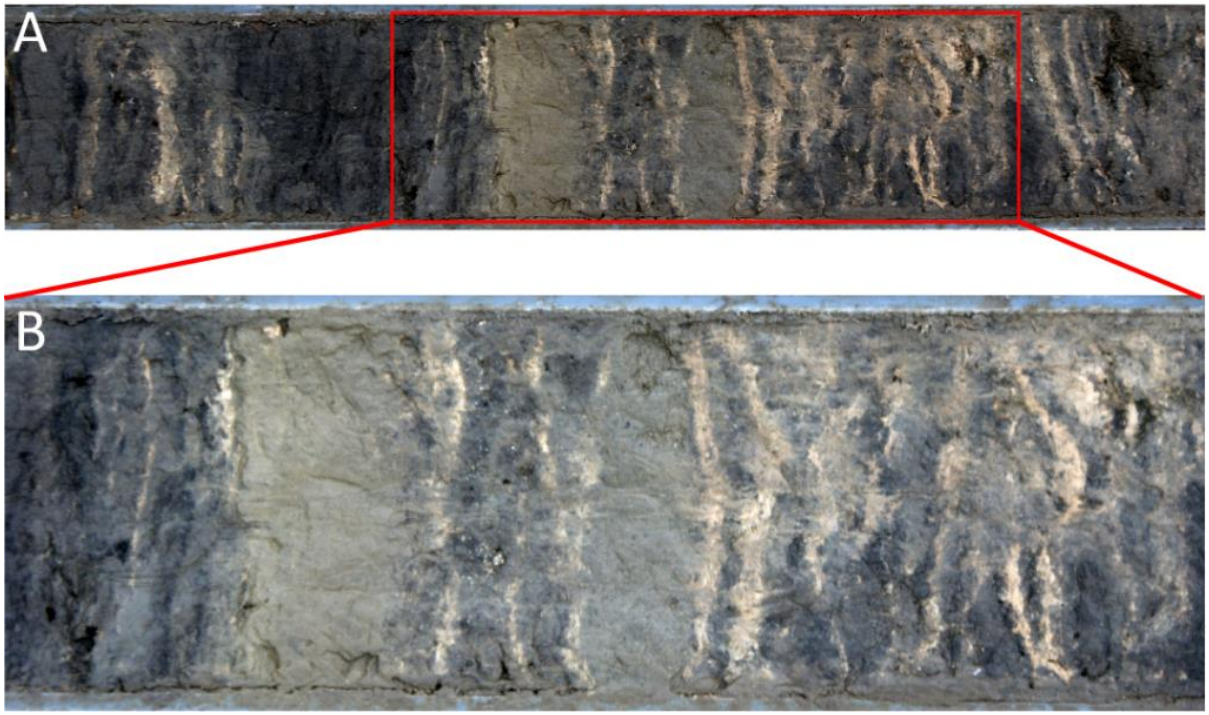


Figure 4.13 : Photographies des laminations carbonatées situées à la base de (A) l'unité D (450-475 cm) de la carotte EPH 276. La photographie B est un agrandissement du dépôt compris entre 458 et 471 cm de profondeur.

4.4.1.4. Unité E

Avec toutes les précautions d'usage concernant le modèle d'âge-profondeur établi, le passage dans le Bas Moyen Âge s'accompagne d'une nouvelle mutation de l'environnement portuaire. Dès 1000 AD, le grand port romain d'Éphèse ne devait probablement plus fonctionner ou alors il était difficilement accessible, car la précipitation des carbonates enregistrée dans cette unité (F1 +) révèle un déficit en eau dans le bassin portuaire, probablement en raison de l'absence d'entretien du port. Ce changement des conditions environnementales pourrait s'assimiler un régime épilimnique du plan d'eau, provoqué par sa profondeur moins importante (< à 2,5 m), dans lequel l'activité biologique était prononcée (fortes teneurs en matière organique et en calcium). Malgré cette évolution, la bonne ventilation des masses d'eau (F2 +) pourrait s'expliquer par les courants issus des processus mixtes de suspension graduée et uniforme.

Puis, ce déficit hydrique croissant a évolué vers une sédimentation totalement organique de type tourbe, induite par l'intensification de l'activité biologique, dès le 16e siècle. Á cette période le port ne devait plus être en usage.

4.4.2. Enregistrement des phases de développement et de déclin de la ville d'Éphèse à travers les paléo-pollutions au plomb

4.4.2.1. Définition de nouvelles unités chronostratigraphiques

Dans la figure 4.14, les données isotopiques du plomb sont représentées sous la forme des trois paramètres géologiques T_{mod} (Ma), μ et κ. Á partir de ces trois indicateurs et du facteur d'enrichissement du Pb (EF Pb), l'évolution chronostratigraphique de ces quatre courbes affiche des discontinuités majeures permettant de subdiviser la carotte en cinq groupes distincts (figure 4.14). Ces discontinuités sont d'autant plus évidentes que le coefficient de corrélation entre μ et κ est de + 0.97 d'une part, et de – 0.87 entre T_{mod} et κ, et de -0.91 entre T_{mod} et μ d'autre part.

Ces 5 groupes d'échantillons se répartissent dans trois domaines géologique distincts lorsqu'ils sont reportés dans un graphique T_{mod} (Ma) vs κ (figure 4.15): (i) les domaines alpins

de Méditerranée (< 150 Ma), (ii) le socle hercynien de l'Europe occidentale (200-400 Ma) et (iii) le champ calédonien (> 400 Ma).

4.4.2.2. Caractérisation du signal naturel du Cäystre

Le domaine alpin intègre les groupes 1, 2 et 3 relatifs à la période romaine. Ils s'individualisent entre eux par des valeurs de κ comprises entre ~ 3.94 et 3.99. Ce contraste se retrouve à la fois dans la fraction résiduelle (points rouges) et les deux échantillons des massifs de Salihli et Turgutlu (Glodny et Hetzel, 2007) qui affichent des valeurs de κ supérieures. En d'autres termes, les valeurs élevées de κ dans le champ alpin retranscrivent la signature géologique du bassin versant du fleuve.

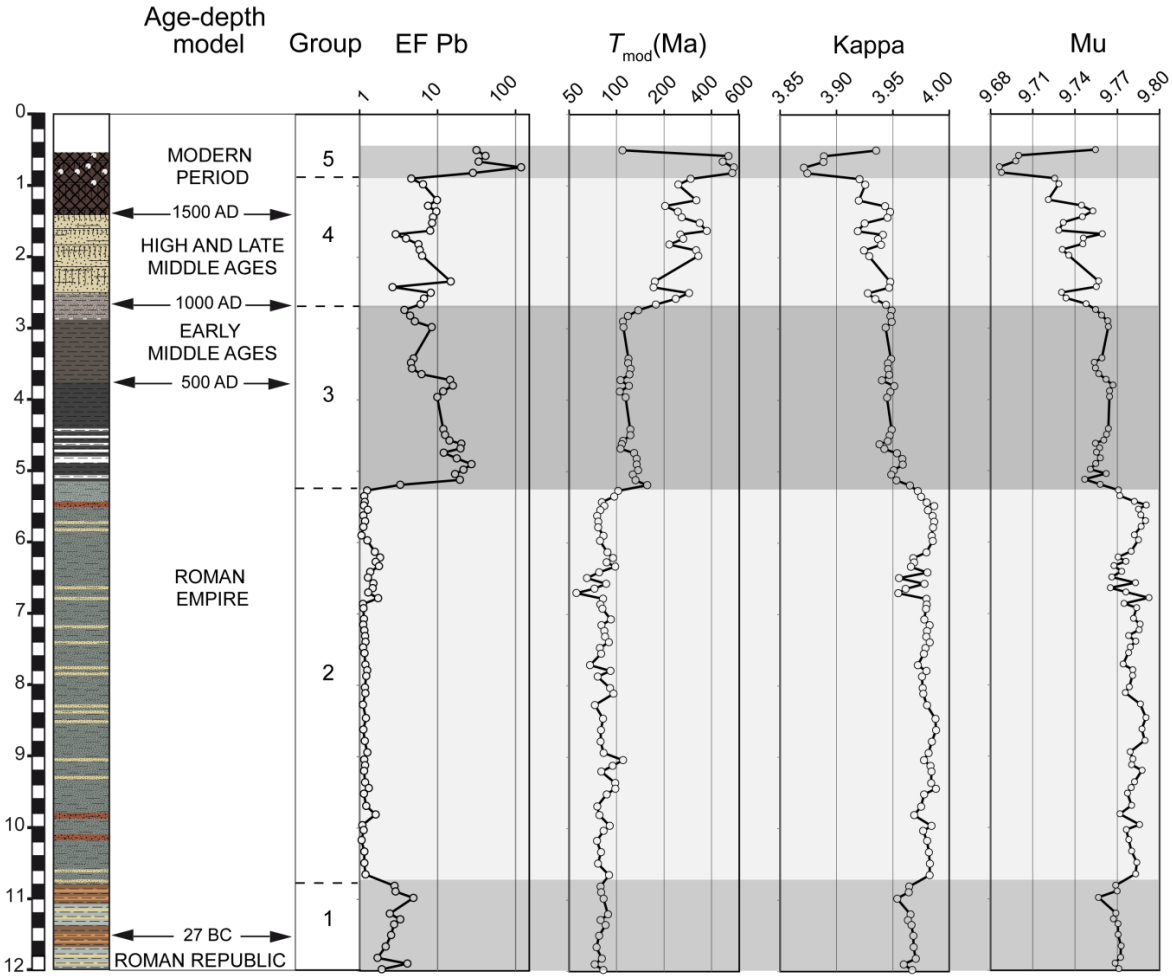


Figure 4.14 : Évolution chronostratigraphique des trois paramètres géologiques T_{mod} (Ma), μ et κ dans la carotte EPH 276.

Par conséquent, le groupe 2 (1070-520 cm) semble refléter le signal isotopique du plomb des eaux non contaminées du Caÿstre. La courbe du facteur d'enrichissement tend à

conforter cette hypothèse puisqu'elle est proche de 1 pour l'ensemble du groupe 2 (figures 4.14 et 4.8)

4.4.2.3. Une première phase de contamination à la base de la carotte EPH 276 (unité A)

A contrario, le groupe 1, situé à la base de la carotte (1200-1070 cm), présente à la fois des valeurs de μ et κ plus faibles et un facteur d'enrichissement du Pb d'environ 3. Comme nous l'avons évoqué précédemment, cette valeur peut être considérée comme la limite entre un plomb d'origine anthropique et naturel. D'autre part, la différence notable entre les âges modèles du Pb des fractions lessivée et résiduelle de ce groupe (> 40 %), nous permet de confirmer la présence d'une première phase de contamination métallique à la base de la carotte (unité A).

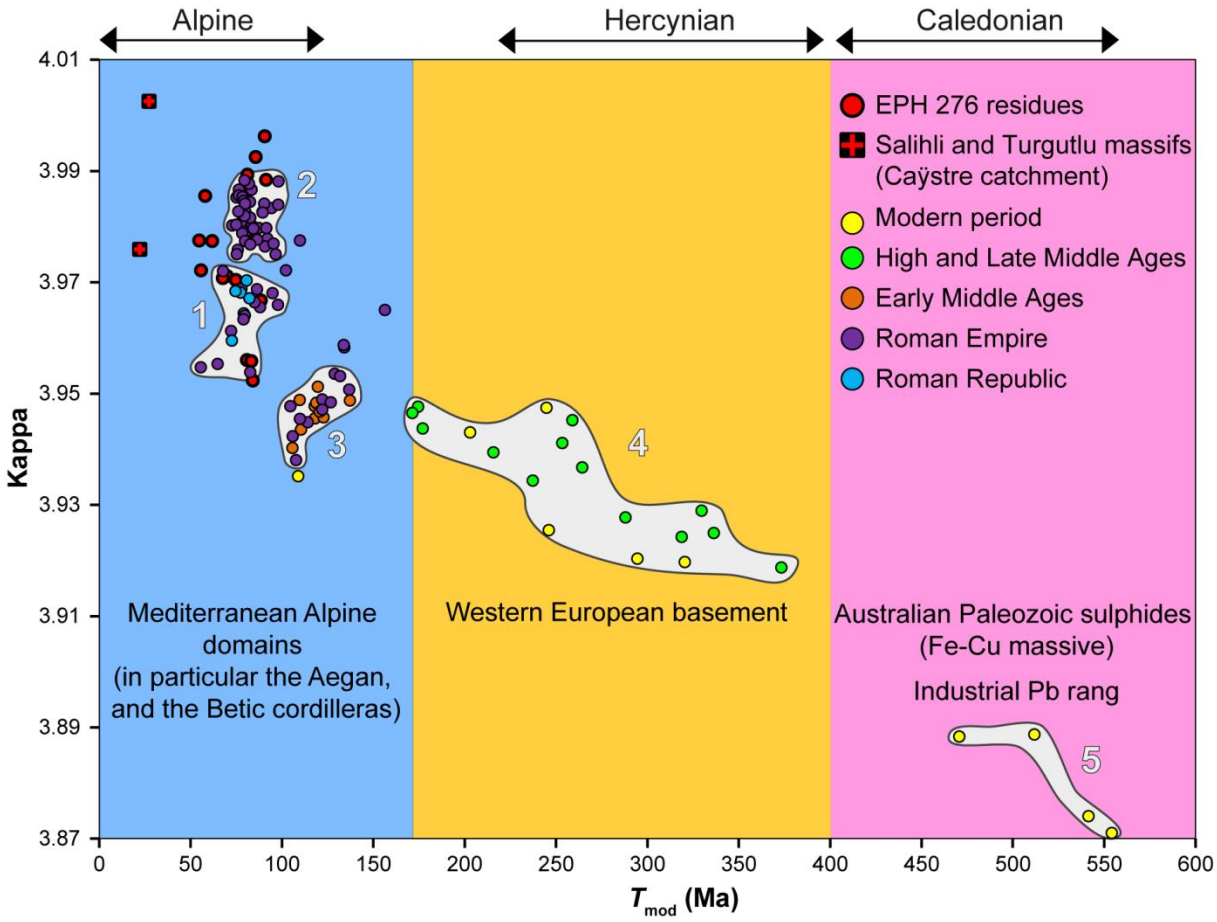


Figure 4.15 : Graphique opposant le modèle d'âge du Pb (T_{mod}) (Ma) à kappa (κ) pour les fractions lessivée et résiduelle des échantillons de la carotte EPH 276. Les groupes de points numérotés de 1 à 5 en blanc sont ceux indentifiés sur la figure 4.14. Les enveloppes ont été définies en fonction de la densité des échantillons.

Ce premier pic de Pb a eu lieu entre 163 BC et 63 AD, quand l'enceinte urbaine d'Éphèse bordait le bassin portuaire. Cette émission de particules métalliques dans l'eau du

port devait davantage provenir des activités artisanales présentes sur les quais (Foss, 1979 ; Ortloff and Crouch, 2001 ; Kirbihler, 2013), plutôt que de la dissolution du métal contenu dans le réseau de canalisations, car celui-ci est majoritairement conçu en terre cuite (Ortloff and Crouch, 2001 ; Öziş *et al.*, 2008 ; Wiplinger, 2010, 2013). Par ailleurs, G. Wiplinger de l'institut archéologique autrichien, responsable du programme d'étude des aqueducs de la ville d'Éphèse depuis 2001 (« Ephesus' water supply »), estime avec Ü. Öziş que les excès de plomb mesurés dans les sédiments du grand port romain ne proviennent pas du système de distribution des eaux de la ville (communications personnelles). Malgré la découverte d'activités artisanales dans la ville romaine sur la base de fragments d'amphores (Kirbihler, 2013), aucune trace de pratiques métallurgiques n'a encore été mise au jour dans la ville de Lysimaque. Les connaissances sur Éphèse au début de la période hellénistique et à la période de Lysimaque sont très limitées de manière générale (communication personnelle de M. Steskal de l'institut archéologique autrichien). En effet, en raison des nombreuses constructions romaines, très peu de découvertes ont été effectuées sur les périodes antérieures. Les témoignages archéologiques sur les activités métallurgiques à Éphèse font donc encore défaut. Pour autant, cela ne signifie pas qu'elles n'ont pas été effectives (communication personnelle de M. Steskal de l'institut archéologique autrichien).

D'après la figure 4.16, les sources de plomb les plus probables du groupe 1 sont les Alpes et la Turquie occidentale (pixels rouges) d'une part, et la Macédoine Orientale et la Thrace (forte densité de pixels verts) d'autre part. Si nous considérons les périodes d'activité des districts miniers antiques (Domergue, 2008), il est probable que le plomb utilisé dans la cité fut extrait dans les Alpes et/ou en Macédoine Orientale et Thrace. Cependant, nous ne devons pas exclure une origine locale. Certains massifs de l'ouest de la Turquie ayant pu tout à fait contribuer à approvisionner la ville. De manière générale, les caractéristiques géologiques du plomb exploité à cette période mettent en évidence des sources d'approvisionnement issues de la Méditerranée orientale.

4.4.2.4. Une contamination non identifiée dans le groupe 2 (unités B et C)

Comme nous l'avons souligné précédemment, le groupe 2 ne présente pas d'excès de plomb, car il s'apparente plutôt au signal naturel du Caÿstre. Cette observation s'oppose à notre connaissance d'Éphèse à cette période qui connut une phase de croissance la conduisant rapidement à son apogée territorial, démographique et économique au début de l'Empire

(Scherrer, 1995 ; Kirbihler, 2009, 2013). Ce paradoxe pourrait s'expliquer par la proximité de plus en plus forte à cette période de l'embouchure du fleuve vis-à-vis du bassin portuaire. Par conséquent, il est possible que cette importante décharge d'eau douce non contaminée ait provoqué une dilution du plomb dans les environs du port.

4.4.2.5. Une deuxième phase de contamination identifiée dans le groupe 3 (unité D)

Le groupe 3 daté de la période romaine et du Haut Moyen Âge présente un enrichissement considérable en plomb (figures 4.14 et 4.8). D'après la figure 4.16, ces minerais de plomb proviendraient toujours des massifs de la Méditerranée orientale, et plus précisément des mines romaines de la Dacie et/ou de l'île d'Eubée (pixels rouge). Cependant, si l'on tient compte des travaux d'archéologie minière, seule la Dacie, ou encore Chypre, devraient être considérées comme les sources les plus sérieuses.

D'autre part, une comparaison de l'évolution du facteur d'enrichissement du Pb avec l'histoire d'Éphèse à la fin de l'Antiquité signale une certaine correspondance (première bande jaune de la figure 4.17). En effet, les niveaux élevés des concentrations en Pb à cette période semblent retranscrire une période de prospérité à la fois dans la cité et dans l'ensemble de l'Empire byzantin entre 400 et 600 AD (Foss, 1979 ; Scherrer, 1995).

Contrairement à l'image communément admise d'un déclin généralisé à la fin de l'Antiquité, les échanges commerciaux demeurèrent relativement actifs (Lot, 1989 ; Kaplan *et al.*, 1994), notamment si nous nous référons au nombre d'épaves retrouvées (Wilson, 2011 ; Strauss, 2013) (figure 4.17). Ces relations commerciales se développèrent essentiellement dans les différentes provinces byzantines de Méditerranée centrale et orientale (Zanini, 1998 ; Kaplan *et al.*, 1994). Dans ces conditions, il n'est pas surprenant que nous détections du plomb provenant de Méditerranée orientale dans le groupe 3 (figure 4.16).

Cette dynamique s'estompa radicalement dès le 7e s. ap. J.-C. avec l'entrée d'Éphèse et de la Méditerranée dans une période obscure de leur histoire (Foss, 1979 ; Kaplan *et al.*, 1994). Durant presque trois siècles, les invasions perses, puis arabes ont ralenti considérablement la vie économique et commerciale de la cité. Une diminution brutale des concentrations en Pb est enregistrée dans le port pendant toute cette période (figures 4.14 et 4.17).

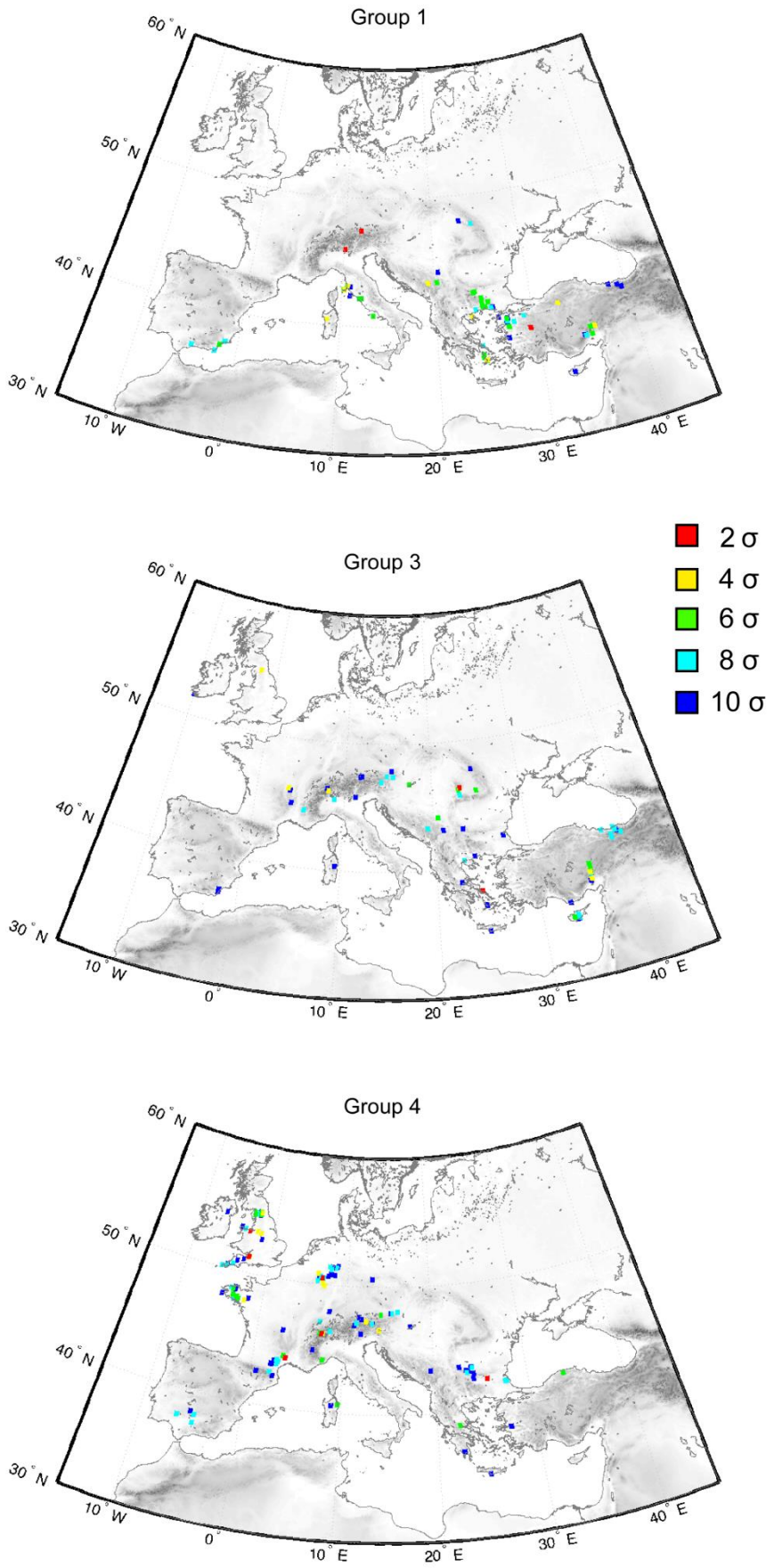


Figure 4.16 : Requêtes effectuées dans la base de données cartographiée des isotopes du Pb afin d'identifier les sources géologiques potentielles des minerais de Pb des groupes 1, 3 et 4.

Par ailleurs, d'après le nombre d'épaves retrouvées, le commerce maritime en Méditerranée apparaît considérablement ralenti à cette période (Strauss, 2013). Bien que cette méthode de quantification du commerce maritime soit quelque peu biaisée par l'évolution à la fois des routes de navigation et des technologies de stockage des marchandises, cette tendance générale à une diminution du trafic commercial maritime durant le Haut Moyen Âge est confirmée par la distribution terrestre des amphores (Wilson, 2011).

4.4.2.6. Le groupe 4 (unité E) associé à la révolution économique européenne du Moyen Âge ?

Á partir du milieu du 9e s., les victoires des Byzantins sur les Arabes en Asie Mineure ont permis à Éphèse de redevenir l'une des plus importantes cités de l'Empire romain d'Orient (Foss, 1979). Cette nouvelle phase de développement coïncide avec l'afflux de plomb hercynien (> 200 Ma) dans les dépôts portuaires (groupe 4) pendant près de 8 siècles (figures 4.14-4.17). L'introduction de ce plomb hercynien pourrait s'expliquer par la révolution économique médiévale qu'a connue l'Europe dès le 10e s. et le développement des échanges entre l'Occident et l'Orient (figure 4.17). Ces relations commerciales ont reposé notamment sur les Croisades qui ont favorisé l'implantation des marchands italiens dans les États latins (les Vénitiens en particulier) (Morrisson, 1988 ; Martin-Bagnaudez, 1995). L'impact économique des Croisades fut considérable dans certaines zones de l'Europe, et en particulier en France, en Allemagne et en Angleterre (Nicolle, 2001).

D'après la figure 4.16, ces trois pays, ainsi que la Bulgarie sont les principales sources de minerais de plomb durant le Bas Moyen Âge (groupe 4). Ces sources sont cohérentes avec les enseignements historiques et archéologiques puisque les mines d'Allemagne et d'Angleterre sont considérées comme les principales sources d'approvisionnement en minerais de plomb et d'argent en Europe à cette période (Tylecote, 1992).

Durant cette longue période de développement et de paix, la ville connut néanmoins trois principales phases d'instabilité (figure 4.17): (i) de la fin du 11e s. au début du 13e s. avec les invasions turques, (ii) les 14e et 15e s. avec à nouveau les invasions turques, puis ottomanes et (iii) le ralentissement économique (arrivée de sociétés nomades) postérieure au 16e s. dans toute la région (Foss, 1979). Ces évènements majeurs de l'histoire de la cité semblent se manifester par un rajeunissement de l'âge modèle du plomb dans les dépôts portuaires (~ 200 Ma). S'il apparait difficile d'établir un lien direct entre ces deux

phénomènes, nous pensons qu'une proportion légèrement plus forte de plomb naturel, concomitante à un ralentissement économique, pourrait expliquer ce recul des âges modèles du plomb. Cette hypothèse semble être corroborée par la courbe du facteur d'enrichissement qui montre durant ces périodes d'instabilité un léger recul des concentrations du plomb (figure 4.17).

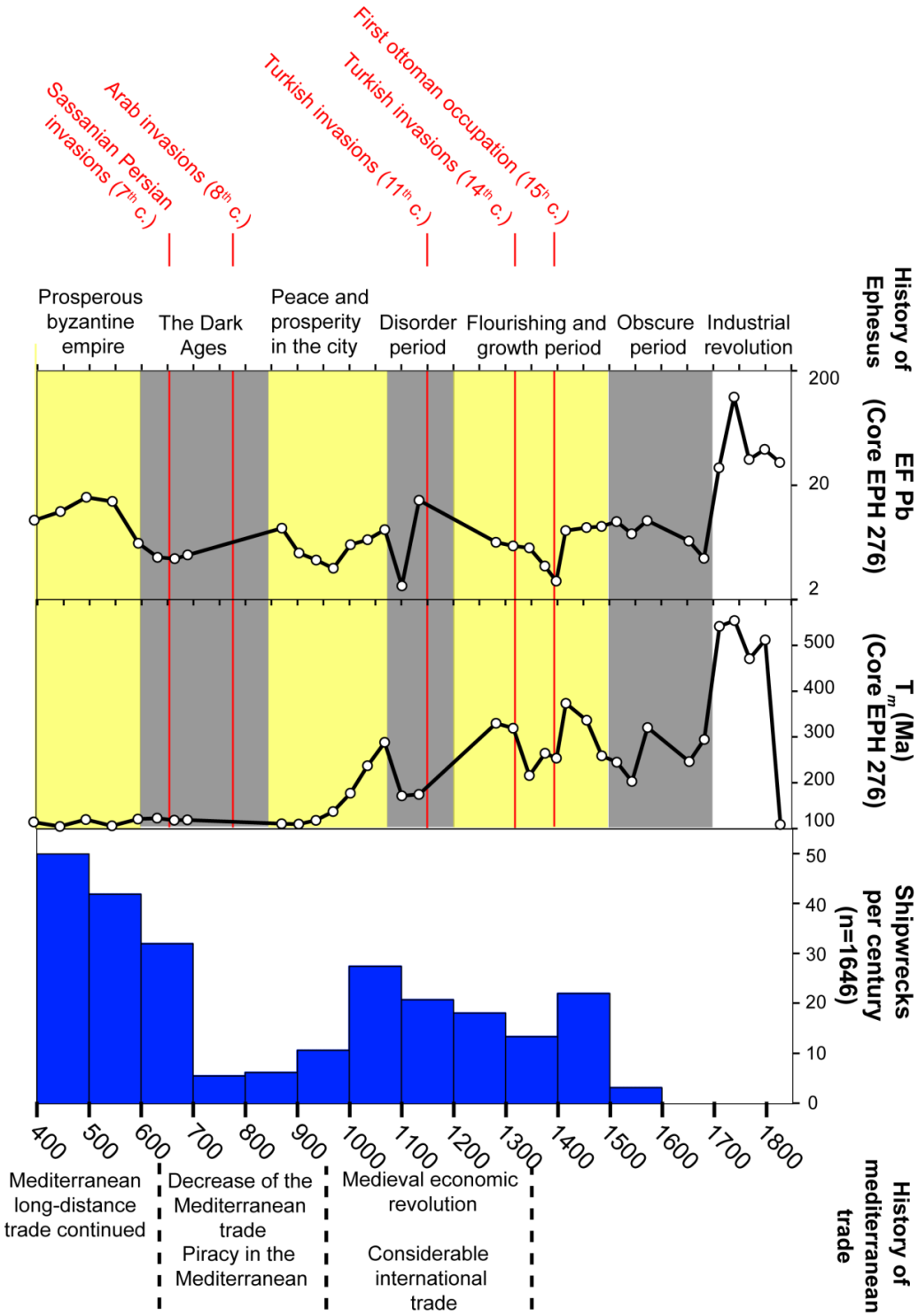


Figure 4.17 : Comparaison de l'histoire d'Éphèse et du commerce maritime en Méditerranée avec le facteur d'enrichissement en Pb et de son âge modèle entre 400 et 1800 AD.

4.4.2.7. Le groupe 5 associé à la révolution industrielle du 18e s. ?

L'entrée dans le 18e s. (groupe 5) coïncide avec une augmentation brutale du facteur d'enrichissement du plomb (> 20) et de ses âges modèles (~ 500 Ma) (figure 4.17). La recherche de l'origine géologique de ces minerais de Pb dans notre base de données indique qu'aucun massif d'Europe ou du bassin Méditerranéen n'a pu alimenter cette production (aucun pixel détecté). Si nous considérons désormais la signature isotopique du Pb généralement admise pour le signal industriel (Monna *et al.*, 1995, 1997 ; Elbaz-Poulichet *et al.*, 1984, 1986), nous observons une adéquation avec les sulfures paléozoïques australiens (Gulson and Mizon, 1979) (figure 4.15). Autrement dit, le niveau tourbeux sommital de la carotte EPH 276 apparait avoir enregistré une pollution à l'échelle macro-régionale qui est probablement liée à la révolution industrielle engagée dès le 18e s. en Angleterre. Des études sur les ports de San Francisco (Ristson *et al.*, 1999), de Hong-Kong (Tang *et al.*, 2008) ou encore de la baie de Barnegat dans le New Jersey (Kemp *et al.*, 2012) ont montré leur capacité à enregistrer ce même signal, plus ou moins différé dans le temps selon la zone géographique considérée.

Conclusions générales et perspectives

Cette étude sédimentologique et géochimique des archives sédimentaires des ports romains de Rome et d'Éphèse s'est articulée autour de deux thèmes de recherche : la dynamique paléo-environnementale de la colonne d'eau portuaire en contexte deltaïque et la signature des paléo-pollutions métalliques. Je restituerai dans ces conclusions les principaux résultats obtenus de manière à mettre en évidence à la fois les constances et les divergences observées entre les deux sites.

➢ Dynamique paléo-environnementale de la colonne d'eau portuaire en contexte deltaïque

- Les principes méthodologiques

Concernant la reconnaissance des paléo-environnements, l'emploi de la géochimie élémentaire, combinée aux traitements statistiques des données, a montré qu'elle constitue un outil efficace et robuste pour identifier l'évolution des milieux fluvio-marins au cours du temps. Pour s'en assurer, la détermination des ostracodes dans les dépôts du port de Rome (chenal d'accès au bassin hexagonal de Trajan) a permis de caractériser des groupes écologiques (populations d'eau de mer, d'eau douce et d'eau saumâtre) auxquels s'associent des éléments chimiques bien distincts. Á cet égard, l'Analyse en Composantes Principales menée sur ces deux catégories de données (cf. figure 7 de l'article publié dans le journal *Quaternary Science Reviews*) mit en évidence trois ensembles :

- les ostracodes d'eau douce associés aux flux détritiques (Mg, Ti, Al, K, P, Mn, etc.) ;
- les ostracodes d'eau de mer associés à Na ;
- les ostracodes d'eau saumâtre associés aux flux biogéniques (Ca, Sr, L.O.I.) et authigéniques (Mn, U et S).

Á partir de cette classification des éléments, il a donc été possible d'appréhender des changements de salinité, depuis l'eau douce (domaine limnique) jusqu'à l'eau de mer (domaine halin), et d'oxygénation (environnements oxique à anoxique) dans les

environnements estuariens rencontrés. Selon la combinaison de ces deux variables environnementales, différents milieux aquatiques ont donc été identifiés.

- Signatures géochimiques des milieux ouverts

Schématiquement, les milieux ouverts sur l'extérieur, comme les dépôts de progradation deltaïque (de front de delta et de prodelta) ou de plaine d'inondation, se caractérisent par une très bonne oxygénation de la colonne d'eau dans laquelle se manifestent les flux terrigènes. Ce phénomène s'explique par un hydrodynamisme relativement soutenu dans ces environnements, où les processus dominants sont la suspension graduée devant la suspension uniforme, ce qui signale un renouvellement relativement rapide des masses d'eau avec un apport allochtone de particules plutôt bien triées. Dans le cas des dépôts de plaine d'inondation, les processus de décantation sont également observés. Ces processus de transport et de dépôt associés aux milieux ouverts présentent souvent la particularité d'être « purs », c'est-à-dire qu'ils sont positionnés sur des segments bien définis de l'image de Passega. Les mélanges de suspension graduée et de suspension uniforme peuvent cependant réduire la porosité et l'oxygénation.

La seconde variable environnementale, relative à la salinité de l'eau, distingue ensuite deux sous-ensembles dans les milieux ouverts. En effet, un afflux détritique issu des eaux douces caractérise les dépôts prodeltaïques (delta du Caÿstre) et de plaine d'inondation (delta du Tibre), alors que la phase carbonatée associée au sodium est surreprésentée dans les dépôts de front de delta du Tibre. Autrement dit, les dépôts prodeltaïques du Caÿstre affichent la même signature géochimique que ceux de la plaine d'inondation du Tibre. Á l'inverse, un environnement de front de delta, davantage soumis à la houle et au brassage des masses d'eau, intègre une influence marine plus grande avec un enrichissement des carbonates autochtones et du sodium dans les sédiments.

- Signatures géochimiques des milieux fermés

La seconde catégorie d'environnements aquatiques identifiés concerne les milieux fermés, où l'énergie relativement modérée des courants serait l'une des causes du déficit d'oxygène en raison d'un renouvellement trop faible des masses d'eau. Ces milieux faiblement brassés et peu oxygénés sont ceux des environnements portuaires à dynamisme

faible dans lesquels se manifestent des conditions de dépôt marquées par un mélange dominant de suspension uniforme et de décantation. Contrairement aux milieux ouverts, les processus de transport et de dépôt portuaires ne sont pas associés à un segment distinct de l'image de Passega, mais plutôt à une combinaison de plusieurs processus différents. C'est pour cette raison que les processus de transport et de dépôt par suspension graduée ont pu se faire ressentir dans les environnements portuaires lorsque les influences fluviatiles furent soutenues. Si l'on admet l'hypothèse de la défluviation à proximité du bassin portuaire d'Éphèse, l'hydrodynamisme du Caÿstre aurait pu être à l'origine de l'entrée de la suspension graduée dans le port. De la même manière, l'activité du *Canale Traverso* à *Portus* aurait pu injecter cette même suspension graduée dans le chenal d'accès au bassin hexagonal de Trajan. Cette signature granulométrique des vases portuaires est également celle que J.-P. Goiran *et al.* (2014) ont rencontré à Ostie. Ce manque de dioxygène dissous plus ou moins important dans la colonne d'eau a été observé à la fois dans le port de Rome, dès les premières vases portuaires, et dans celui d'Éphèse, après l'introduction du môle nord et/ou du passage de la ligne de côte à l'ouest du grand port romain.

Dans le détail, les deux ports présentent des similarités puisque cette anoxie des niveaux portuaires est croissante. Celle-ci apparaît être imputable en partie au confinement progressif des bassins portuaires vis-à-vis du fleuve et de la mer, en réponse à la progradation des deltas. L'action humaine n'est pas en reste dans cette dynamique de la masse d'eau portuaire dominée par des conditions anoxiques. Dans le cas du port de Rome, nous avons constaté que l'absence d'entretien du *Canale Traverso* à la fin de l'Antiquité avait probablement conduit à l'obstruction de l'eau douce dans le chenal d'entrée au bassin hexagonal en raison de la formation d'un bouchon alluvial. Á l'inverse, l'intervention humaine à Éphèse pour protéger le port des alluvions du fleuve, avec la création d'un môle au cours du 2e s. av. J.-C., priva le bassin portuaire d'une ventilation suffisante du volume d'eau pour limiter l'anoxie.

La seconde analogie observée sur les deux sites étudiés concerne le passage aux niveaux portuaires non fonctionnels, où la navigation devait être limitée, voire entravée par la profondeur insuffisante (< à 2,5 m) de la tranche d'eau. Cette caractéristique est à l'origine d'une évolution singulière du plan d'eau qui adopte un régime que nous pourrions qualifier d'épilimnique. Cette dynamique se traduit d'un point de vue géochimique par une activité biologique (L.O.I. et Ca) considérable, car dans ces dépôts les concentrations en matière organique (L.O.I.) fluctuent entre 17 (Rome) et 21 % (Éphèse) d'une part, et celles du calcium entre 28 (Rome) et 31 % (Éphèse) d'autre part. Les flux biogéniques forment donc environ la moitié des particules totales de ces dépôts (45 % à Rome et 53 % à Éphèse).

- Composition géochimique des classes granulométriques

Dans le grand port romain d'Éphèse, l'anoxie atteint un tel niveau qu'elle semble provoquer une précipitation de certains métaux lourds (Pb, Ag, Cu). Tout laisse à penser donc que les sulfates amenés par les eaux du fleuve ou introduits par l'affleurement de la nappe phréatique ont été réduits en sulfures par l'activité des bactéries dites « sulfato-réductrices ». Lors de ce processus de sulfuration certains métaux lourds ont pu être immobilisés par adsorption ou co-précipitation sur ces sulfures et ainsi accroître de manière « naturelle » les concentrations des métaux lourds.

Pour autant, nous avons montré que le déficit en oxygène n'est pas la seule variable responsable de l'accroîssement naturel des teneurs en métaux lourds dans les sédiments. Bien au contraire, la distribution de la taille des particules apparaît plus significative dans ce processus d'accumulation. En effet, l'affinité de certains éléments tels que le plomb, le cuivre, l'étain ou l'argent par exemple pour les particules fines a été démontrée à la fois à Rome et à Éphèse, alors que le rôle de l'anoxie n'a été précisé qu'en partie à Éphèse.

Nous avons également constaté dans les vases portuaires de Rome que le sodium est corrélé à la fraction sableuse. Au premier abord cette observation aurait pu refléter une origine marine des sables. Cependant, la solubilité élevée du sodium pourrait avoir provoqué son enrichissement par percolation ou remontée de l'eau salée après que le dépôt a été mis en place.

- **Signature des paléo-pollutions au plomb**

Par souci de clarté, je rappellerai dans ce paragraphe les principaux résultats obtenus sur les deux sites portuaires en distinguant le signal « quantitatif » des paléo-pollutions au plomb, relatif à l'évolution de ses concentrations, du signal « qualitatif » attribué à ses compositions isotopiques.

- Le signal quantitatif

Le signal quantitatif que nous avons acquis à la fois à Rome et à Éphèse indique de manière indubitable que nous sommes en présence d'enregistrements ayant intégré des pollutions métalliques générées à l'échelle locale et/ou régionale. Pour s'en assurer, il suffit de relever l'absence au sein du même dépôt portuaire de l'ensemble des pics de plomb romain

(~ 0 AD), médiéval (~ 1000-1200 AD) et moderne (~ 1970 AD) exprimant une pollution globale à l'échelle de l'hémisphère nord qui fut détectée dans les glaces du Groenland par exemple. En effet, nous avons observé l'occurrence du premier pic romain sur les deux sites, alors que le second n'a été détecté qu'à Éphèse et le dernier fait défaut dans les deux bassins portuaires. Par ailleurs, il semble que le contexte local soit à l'origine du signal détecté au Haut Moyen Âge à Rome, tandis que celui contracté au 18e s. à Éphèse devrait être relié à une pollution macro-régionale. Dans ce dernier cas, il est intéressant de souligner l'adéquation entre la nature du piège sédimentaire (tourbe) et celle du signal (macro-régionale) enregistré, soulignant ainsi l'importance du choix des archives environnementales dans ce type d'étude.

L'identification de la nature du signal est un enjeu majeur qui est d'autant plus difficile à circonscrire que nous sommes en présence d'un environnement sédimentaire mobile (delta), dans la gestion duquel l'intervention de l'Homme complique significativement la reconnaissance des sources. Pour illustrer cette remarque, nous pouvons préciser l'exemple présenté ci-dessus où les contaminations décelées dans le bassin portuaire d'Éphèse ont été émises en partie par les activités humaines locales jusqu'à ce que le milieu évolue en tourbe. En effet, celle-ci consigna dans sa partie sommitale une pollution macro-régionale véhiculée par la voie atmosphérique.

Á Rome, la formation d'un bouchon alluvial à l'entrée du *Canale Traverso* au Haut Moyen Âge, en raison probablement de son manque d'entretien à cette période, limita l'introduction des eaux du Tibre dans le port, ainsi que sa charge métallique. Cette évolution environnementale initia donc un changement avec l'apparition d'un signal local dans le bassin portuaire au lieu d'une empreinte régionale véhiculée par les eaux contaminées du Tibre.

Pour conclure au sujet du signal quantitatif, son évolution au cours de la période romaine et médiévale retranscrirait plus ou moins bien l'état de santé économique de ces deux grandes cités de la Méditerranée antique. Dans le cas de Rome, nous avons observé que la période du Haut-Empire, durant laquelle la population de la ville atteint son niveau le plus élevé, est celle où les concentrations en plomb sont les plus fortes. A contrario, l'entrée dans le Bas-Empire, marquée par une baisse de la population romaine, s'accompagne d'une diminution des pollutions métalliques avec un Tibre moins contaminé. Le passage à la période médiévale est quant à lui biaisé par l'obstruction des eaux douces du Tibre dans le bassin portuaire qui, comme nous l'avons décrit plus haut, brouillent le signal régional de Rome. Á Éphèse, l'évolution de ce signal romain est quelque peu difficile à relier aux phases de

croissance, d'apogée et de déclin de la cité, car l'évolution environnementale du milieu altère leur reconnaissance d'une part, et les multiples dragages opérés durant la période romaine semblent avoir supprimé une partie de cet enregistrement d'autre part. Seules les périodes médiévale et moderne ont intégré un signal continu durant lesquelles la prospérité de la cité à la fin de l'Antiquité (~ 400-600 AD) est visible, ainsi que la période obscure qui l'a suivie (~ 600-850 AD).

Alors que les sources d'émission potentielles de plomb identifiées dans les milieux aquatiques sont multiples (réseaux de canalisations, sources naturelles, activités métallurgiques), les activités humaines et notamment métallurgiques au sein des cités furent probablement les plus importantes pourvoyeuses de métaux dans l'environnement. En effet, la concordance relativement bonne des phases de prospérité et de troubles avec les concentrations en plomb mesurées dans les sédiments (cf. paragraphe précédent) suppose l'existence d'un lien étroit entre les variations de population des villes, l'intensité des activités économiques et l'importance des rejets dans l'environnement.

- Le signal qualitatif

En premier lieu, la détermination de la composition isotopique du plomb, aussi bien sur la fraction lessivée que résiduelle, est une nécessité absolue pour reconnaître des évènements de contamination anthropogénique. Seul un écart important et constant entre le signal isotopique du plomb des fractions lessivée et résiduelle atteste de manière fiable d'une pollution, à condition que le plomb exploité par l'Homme ne présente pas la même signature que celle des sédiments naturels. Dans le cas contraire, une alternative est envisageable avec l'utilisation des concentrations métalliques à partir desquelles le facteur d'enrichissement et/ou la normalisation du plomb par un élément terrigène comme l'aluminium ou le titane par exemple sont capables de démontrer l'existence d'une pollution d'origine anthropique.

Une fois que les dépôts sédimentaires contenant du plomb exogène par rapport à celui produit par le bassin versant de l'hydrosystème ont été reconnus, la recherche des sources géologiques de ce plomb allochtone peut être engagée. Á cet effet, l'usage de la base de données cartographiée des isotopes du plomb (~ 6000 échantillons) des massifs européens et de Méditerranée a montré son efficacité pour identifier les sources des minerais de plomb, notamment par le système de requêtes.

Nos principales certitudes sont l'identification des massifs hercyniens d'Europe de l'Ouest (Espagne, France, Allemagne, Angleterre) à la fois au Haut-Empire romain à *Portus* et durant le Bas Moyen Âge dans le port d'Éphèse. Notre confiance dans ces résultats est garantie par leur conformité avec les informations transmises par l'archéologie et l'histoire sur les principaux districts miniers exploités à ces périodes. Ces massifs sont parfaitement reconnaissables en raison de leur mise en place ancienne, il y a un peu plus de 200 millions d'années, en contraste avec les massifs alpins plus récents (< à 150 Ma). En effet, une signature hercynienne du plomb anthropogénique se différencie distinctement du plomb naturellement présent dans les eaux du Tibre et du Caÿstre qui ont respectivement des âges modèles inférieurs à 50 et 100 Ma.

Les sources minières d'Europe orientale sont plus difficilement abordables par cette méthode, car l'Est de la Méditerranée est formé majoritairement de massifs alpins dont l'âge modèle du plomb est plus ou moins le même que celui des roches des bassins versants du Tibre et du Caÿstre. Dans le cas d'Éphèse, les niveaux contaminés de la période romaine, dont l'âge modèle du plomb s'intègre au domaine géologique alpin, présentent des valeurs des paramètres de la source du plomb légèrement différentes de celles du bruit de fond naturel du Caÿstre, notamment pour l'indicateur kappa. Cette distinction nous a ainsi permis d'émettre des suppositions quant à l'origine orientale des minerais de plomb à cette période. En ce qui concerne le port de Rome, ce même paramètre kappa a été particulièrement efficace pour distinguer deux sources de plomb présentes dans les sédiments pré-portuaires (les roches volcaniques et calcaires du bassin versant du Tibre) qui n'ont pas montré de différence de l'âge modèle de leur plomb.

La seconde limite observée dans la recherche de l'origine géologique du plomb anthropogénique est la multiplicité des sources détectées par nos requêtes dans la base de données (nombreux pixels). Cette contrainte est la même que pour les données représentées sous la forme de rapports isotopiques du plomb, où les échantillons étudiées se situent fréquemment au niveau de zones de chevauchement entre les différents champs isotopiques des sources géologiques. Cette limite nous a donc contraint à identifier des ensembles régionaux plutôt que des districts miniers particuliers. Á défaut d'être plus précis, nous avons fait le choix d'être prudent.

La comparaison des sources prédominantes d'approvisionnement en minerais de plomb entre les deux cités étudiées à la période romaine indique une différence manifeste, puisque Rome fit appel aux gisements d'Europe de l'Ouest (plomb hercynien), alors qu'Éphèse

importa le métal des districts de Méditerranée orientale (Roumanie, Bulgarie, Grèce, Turquie, Chypre). Nous pouvons en déduire que les stratégies d'alimentation en plomb à l'époque romaine furent locales, car les distances entre les centres de production et les points de destination n'étaient pas très importantes. Par ailleurs, il apparaît assez logique que ces deux cités aient dominé les espaces économiques environnants avec lesquelles elles étaient en contact. Une telle stratégie est d'autant plus raisonnée que les centres de production métallifères étaient situés à la fois en Méditerranée occidentale et orientale, rappelant ainsi l'extension de l'Empire romain à son apogée.

L'entrée d'Éphèse dans le Bas Moyen Âge s'accompagne d'un changement radical des sources d'importation principales des minerais de plomb qui se concentrèrent sur l'Europe de l'Ouest. Il est très probable que cette évolution des stratégies d'approvisionnement soit à mettre en relation avec la révolution économique médiévale que connut l'Europe dès le 10e s., avec le développement des échanges commerciaux entre l'Occident et l'Orient et la prospérité retrouvée d'Éphèse à cette période. Au même moment, aucune contamination n'est enregistrée dans les dépôts portuaires de Rome. Ce contraste pourrait être au moins en partie imputable aux troubles que connut Rome à partir du 9e s. avec les raids sarrasins et les luttes de pouvoir qui suivirent entre le 10e et le 13e s.

- **Perspectives**

Dans le cadre de cette thèse, les principaux résultats que nous avons acquis concernent globalement la période romaine et notamment la fin de l'Antiquité, ainsi que la période médiévale. Nous nous sommes donc focalisés sur une fenêtre temporelle cruciale qui est celle de la fin de la période romaine, aussi bien en Méditerranée orientale qu'occidentale. Nous pourrions désormais mener ce type d'étude sur des périodes plus anciennes, de telle sorte qu'il serait possible de percevoir la phase tout aussi capitale de l'émergence de Rome et d'Éphèse. Pour mener à bien une telle entreprise, il est fondamental d'enquêter sur des archives portuaires adéquates.

Les dernières découvertes concernant le système portuaire de Rome ont révélé l'emplacement du port d'Ostie, le port d'origine de la Rome antique, à l'aide de carottages sédimentaires. Ces derniers ont permis de montrer que les premières vases portuaires à s'être déposées ont eu lieu au plus tôt au 4e s. av. J.-C. (Goiran *et al.*, 2014). L'analyse des concentrations en plomb, mais surtout des compositions isotopiques de ce métal dans ces archives portuaires pourrait permettre d'identifier la phase de croissance de la civilisation

romaine durant la période républicaine. Cette fenêtre chronologique est d'autant plus importante qu'elle constitue une période charnière dans l'expansion des Romains en Méditerranée, et plus précisément en Sardaigne, en Sicile, en Espagne ou encore en Tunisie à la suite des guerres puniques du 3e et 2e s. av. J.-C, probablement motivées en partie par le contrôle des ressources métallifères de ces régions.

De la même manière, nous pourrions également déceler les clés du succès d'Éphèse au cours du 1er millénaire av. J.-C. à partir de l'étude géochimique des dépôts sédimentaires du port de Koressos et du Port Sacré qui ont récemment été découverts.

Dans un futur proche, il s'agira également de poursuivre certains travaux engagés au cours de cette thèse dont l'étude du port antique de Naples. Les quatre missions d'échantillonnage effectuées à Naples depuis 2011 n'ont pour le moment pas permis de prélever l'intégralité de la coupe stratigraphique de ces dépôts portuaires, ni même d'obtenir quelques échantillons de fistules du grand aqueduc de l'*Acqua Augusta* qui alimentait de nombreuses cités telles que Pompéi, Nola, Acerrae, Atella, Naples, Pouzzoles, Misène ou encore Cumes. Ce port est particulièrement attrayant en raison de sa situation géographique en Méditerranée centrale, de part et d'autre du bassin méditerranéen, et de son contexte historique. En effet, Naples fut soumise à différentes influences, à la fois grecques et romaines, au cours de son histoire. Cette situation permettra de compléter les résultats obtenus à Rome et à Éphèse sur les stratégies économiques et commerciales employées à l'époque romaine et plus spécifiquement sur les flux de métaux. Par ailleurs, ce site apparaît d'autant plus complémentaire des deux autres que le port antique de Naples est localisé dans un site naturel distinct des systèmes deltaïques étudiés ; il est en effet logé dans une petite baie abritée du golfe de Naples. Il semble donc intéressant de confronter notre modèle d'évolution paléo-environnementale de la colonne d'eau portuaire développé sur des deltas, à celui que l'on pourra observer dans une baie qui s'est colmatée par des apports terrigènes.

Ces thématiques de recherches pourraient aussi être appliquées au port antique d'Utique, qui est localisé dans le delta de la Medjerda en Tunisie, sur lequel nous avons commencé à travailler au cours de ces dernières années. Actuellement l'Utique phénicienne reste en grande partie incomprise de nos contemporains et suscite de multiples questionnements quant à son origine, ses fondateurs, son implantation, son statut, ses relations avec Carthage, sa décadence puis son abandon et de manière plus générale quant à son rôle

dans l'expansion phénicienne en Méditerranée occidentale. Parmi ces questions, la date de fondation d'Utique est probablement la plus importante, car elle s'inscrit dans le débat ancien sur l'expansion phénicienne en Occident, entre les partisans d'une chronologie « haute », basée sur les sources classiques (12e s. av. J.-C.), et les tenants de la chronologie « basse », fondée sur les découvertes archéologiques (8e s. av. J.-C.) (Krings, 1995). Alors que la littérature attribue à Utique une origine aux alentours du 12e s. av. J.-C., les recherches archéologiques ont mis au jour des vestiges remontant au plus tôt au 6e s. av. J.-C. Une fois que la localisation des bassins portuaires sera confirmée au niveau de la façade nord du promontoire d'Utique (Delile *et al.*, sous presse ; Delile *et al.*, soumis.), les premiers niveaux de contamination des sédiments par les métaux lourds devraient permettre d'apporter des éléments de réponse nouveaux quant à la date de fondation de la ville.

Enfin, il serait particulièrement intéressant dans les années à venir de poursuivre ce type d'étude en complétant les analyses isotopiques du plomb avec celles d'autres systèmes isotopiques capables également de tracer les sources géochimiques des minerais utilisés par les activités métallurgiques. Á cet égard, nous pouvons notamment citer l'usage depuis les années 2000 d'isotopes stables tels que ceux de l'argent, du zinc ou du cuivre pour identifier les sources métallifères (Bird, 2011). La signature isotopique de ces métaux en tant que traceurs géochimiques se présente sous la forme de rapports avec $^{65}Cu/^{63}Cu$ ($\delta^{65}Cu$) pour le cuivre, $^{66}Zn/^{64}Zn$ ($\delta^{66}Zn$) pour le zinc et $^{109}Ag/^{107}Ag$ ($\varepsilon^{109}Ag$) pour l'argent.

Bibliographie

Abadie-Reynal, C. 2003. « La gestion des eaux de ruissellement et des eaux usées à Zeugma à l'époque romaine ». In *La ville et ses déchets dans le monde romain : rebuts et recyclages*, édité par P. Ballet, P. Cordier, et N. Dieudonné-Glad, 320. Archéologie et histoire romaine. Poitiers, 19-21 septembre 2002: Montagnac, Ed. M. Mergoil.

Adamo, P., M. Arienzo, M. Imperato, D. Naimo, G. Nardi, et D. Stanzione. 2005. « Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port ». Chemosphere 61 (6): 800-809.

Albarède, F., A.-M. Desaulty, et J. Blichert-Toft. 2012. « A Geological Perspective on the Use of Pb Isotopes in Archaeometry ». *Archaeometry* 54 (5): 853–867.

Albarède, F. et M. Juteau. 1984. « Unscrambling the lead model ages ». Geochimica et Cosmochimica Acta 48: 207-12.

Albarède, F. 2001. *La Géochimie*. Géosciences. Paris: Gordon and Breach.

———. 2003. *Geochemistry: An Introduction*. Cambridge University Press.

Alfonso, S, F Grousset, L Massé, et J.-P Tastet. 2001. « A European lead isotope signal recorded from 6000 to 300 years BP in coastal marshes (SW France) ». *Atmospheric Environment* 35 (21): 3595-3605.

Altherr, R., H. P. Meyer, A. Holl, F. Volker, C. Alibert, M. T. McCulloch, et V. Majer. 2004. « Geochemical and Sr-Nd-Pb isotopic characteristics of Late Cenozoic leucite lamproites from the East European Alpine belt (Macedonia and Yugoslavia) ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147: 58-73.

Amoros, C., et G.E. Petts. 1993. *Hydrosystèmes fluviaux*. 1 vol. Collection d'écologie 24. Paris, France.

Amov, B. 1999. « Lead isotope data for ore deposits from Bulgaria and the possibility for their use in archaeometry ». *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 16: 5-19.

Amov, B., V. Arnaudov, M. Pavolova, P. Dragov, P. Baldjieva, et S. Evstatieva. 1981. « Lead isotope data on the paleozoic granitoids and ore mineralizations from the Western Balkan Mountains and the Tran District (West Bulgaria). 1, Isotopic ratios and geochronology ». *Geologica Balkan* 11: 3-26.

Ansari, A.A., I.B. Singh, et H.J. Tobschall. 2000. « Importance of geomorphology and sedimentation processes for metal dispersion in sediments and soils of the Ganga Plain: identification of geochemical domains ». *Chemical Geology* 162 (3–4): 245-

266.

Arakel, A.V., et T. Hongjun. 1992. « Heavy Metal Geochemistry and Dispersion Pattern in Coastal Sediments, Soil, and Water of Kedron Brook Floodplain Area, Brisbane, Australia ». *Environmental Geology and Water Sciences* 20 (3): 219-231.

Arnaud, F. 2004. « Signature climatique et anthropique dans les sédiments holocènes des lacs du Bourget et d'Anterne (Nord-Ouest des Alpes). Paléohydrologie et contamination au plomb. ». Université des Sciences et Techniques de Lille 1.

Arnaud, F., M. Revel, E. Chapron, M. Desmet, et N. Tribovillard. 2005. « 7200 Years of Rhône River Flooding Activity in Lake Le Bourget, France: a High-resolution Sediment Record of NW Alps Hydrology ». *The Holocene* 15 (3): 420-428.

Arnaud, F., J. Serralongue, et T. Winiarski. 2011. « Une pollution métallique antique en haute vallée de l'Arve ». *ArchéoSciences* (34): 197-201.

Arnaud, F., J. Serralongue, T. Winiarski, M. Desmet, et M. Paterne. 2006. « Pollution au plomb dans la Savoie antique (II–IIIe s. apr. J.-C.) en relation avec une installation métallurgique de la cité de Vienne ». *Comptes Rendus Geoscience* 338 (4): 244-252.

Arnaud-Fassetta, G. 2002. « Geomorphological records of a "flood-dominated regime" in the Rhône Delta (France) between the 1st century BC and the AD 2nd century. What correlations with the catchment paleohydrology? » *Geodinamica Acta* 15: 79−92.

———. 2008. « La géoarchéologie fluviale ». *EchoGéo* (4): 1-15.

Arribas, A., et R. M. Tosdal. 1994. « Isotopic Composition of Pb in Ore Deposits of the Betic Cordillera, Spain: Origin and Relationship to Other European Deposits ». *Economic Geology* 89: 1074-1093.

Aufderheide, A. C., G. Rapp, L. E. Wittmers, J. E. Wallgren, R. Macchiarelli, G. Fornaciari, F. Mallegni, et R. S. Corruccini. 1992. « Lead Exposure in Italy: 800 BC-700 AD ». *International Journal of Anthropology* 7 (2): 9-15.

Augagneur, S. 1996. « Étude de la composition isotopique du plomb dans une série séculaire de vins : mise en évidence de la pollution d'origine anthropique ». Université Bordeaux 1.

Balachandran, K. K., C. M. Lau-Raj, M. Nair, T. Joseph, P. Sheeba, et P. Venugopal. 2005. « Heavy metal accumulation in a flow restricted, tropical estuary ». *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65: 361-370.

Ball, D.F. 1964. « Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils ». *Journal of Soil Science* 15 (1): 84–92.

Ballet, P., P. Cordier, et N. Dieudonné-Glad. 2003. *La ville et ses déchets dans le monde*

romain: rebuts et recyclages. Archéologie et histoire romaine. Poitiers, 19-21 septembre 2002: Montagnac, Ed. M. Mergoil.

Balls, P.W., R.E. Laslett, et N.B. Price. 1994. « Nutrient and trace metal distributions over a complete semi-diurnal tidal cycle in the forth estuary, Scotland ». *Netherlands Journal of Sea Research* 33 (1): 1-17.

Barles, S. 2005. *L'invention des déchets urbains, France, 1790-1970*. 1 vol. Seyssel: Champ vallon.

Barnes, I. L., W. R. Shields, T. J. Murphy, et R. H. Brill. 1974. « Isotopic analysis of Laurion lead ores ». In *Archaeological Chemistry*, 1:254. Advances in chemistry series, 138. Dallas: American Chemical Society.

Barnes, I. L., R. H. Brill, E.C. Deal, et G.V. Piercy. 1986. « Lead isotope studies of some of the finds from the Serce Liman shipwreck ». In *Proceedings of the 24th International Archaeometry Symposium*. Smithsonian Institution Press. Washington D.C.: J.S. Olin & M.J. Blackman.

Baron, S., M. Lavoie, A. Ploquin, J. Carignan, M. Pulido, et J.-L. De Beaulieu. 2005. « Record of Metal Workshops in Peat Deposits: History and Environmental Impact on the Mont Lozère Massif, France ». *Environmental Science & Technology* 39 (14): 5131-5140.

Baron, S., J. Carignan, S. Laurent, et A. Ploquin. 2006. « Medieval lead making on Mont-Lozère Massif (Cévennes-France): Tracing ore sources using Pb isotopes ». *Applied Geochemistry* 21: 241-252.

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

Bass, G. F. 1967. *Cape Gelidonya: a bronze age shipwreck*. Transactions of the American Philosophical Society 8. Philadelphia: American Philosophical Society.

Begemann, F., S. Schmitt-Strecker, E. Pernicka, et F. Lo Schiavo. 2001. « Chemical Composition and Lead Isotopy of Copper and Bronze from Nuragic: Sardinia ». *European Journal of Archaeology* 4: 43-85.

Bellotti, P., G. Calderoni, F. Di Rita, M. D'Orefice, C. D'Amico, D. Esu, D. Magri, M. Preite Martinez, P. Tortora, et P. Valeri. 2011. « The Tiber River Delta Plain (central Italy): Coastal Evolution and Implications for the Ancient Ostia Roman Settlement ». *The Holocene* 21 (7): 1105-1116.

Bellotti, P., G. Calderoni, M. Gabriella Carboni, L. Di Bella, P. Tortora, P. Valeri, et V. Zernitskaya. 2007. « Late Quaternary landscape evolution of the Tiber River delta plain (Central Italy): new evidence from pollen data, biostratigraphy and 14C dating ». *Zeitschrift für Geomorphologie* 51 (4): 505-534.

Berger, J.-F., J.-P. Bravard, J. L. Brochier, O. Franc, P.-G. Salvador, et A. Verot-Bourrely. 2006. « La géo-archéologie fluviale dans la vallée du Rhône (Seyssel-Donzère). Bilan de 25 ans de recherche ». In XXXe Colloque International de l'Association Française pour l'Etude de l'Âge du Fer. Saint-Romain-en-Gal.

Bernard-Griffiths, J., G. Gruau, G. Cornen, B. Azambre, et J. Macé. 1997. « Continental Lithospheric Contribution to Alkaline Magmatism: Isotopic (Nd, Sr, Pb) and Geochemical (REE) Evidence from Serra De Monchique and Mount Ormonde Complexes ». *Journal of Petrology* 38 (1): 115-132.

Bilitza, U. V. 1973. « Die ägäische Küste Anatoliens: eine küstenmorphologische Studie unter Berücksichtigung des Problems der eustatischen Terrassen ». Bochum: Ruhr-Universität.

Billon, G., B. Ouddane, J. Laureyns, et A. Boughriet. 2001. « Chemistry of Metal Sulfides in Anoxic Sediments ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (17): 3586-3592.

Birch, G. et S. Taylor. 1999. « Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia ». *The Science of the Total Environment* (227): 123-138.

Bird, G. 2011. « Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developments and challenges in the use of Pb isotopes ». *Environment International* 37 (4): 802-819.

Bird, G., P. A. Brewer, M. G. Macklin, M. Nikolova, T. Kotsev, M. Mollov, et C. Swain. 2010a. « Quantifying sediment-associated metal dispersal using Pb isotopes: Application of binary and multivariate mixing models at the catchment-scale ». *Environmental Pollution* 158: 2158-2169.

———. 2010b. « Pb isotope evidence for contaminant-metal dispersal in an international river system: The lower Danube catchment, Eastern Europe ». *Applied Geochemistry* 25: 1070-1084.

Blackman, D. J. 1973a. « The Harbours of Phaselis ». *International Journal of Nautical Archaeology* 2 (2): 355–364.

———. 1973b. « Evidence of sea level change in ancient harbours and coastal installations ». In *Marine Archaeology*, Butterworths. London: Blackman, D.J.

———. 2005. « Archaeological evidence for sea level changes ». *Zeitschrift für*

Geomorphologie 137: 61–70.

Blázquez Martínez, José María, et José Remesal Rodríguez, éd. 2003. *Estudios sobre el Monte Testaccio (Roma). III*. Barcelona, Espagne: Publicacions de la Universitat de Barcelona.

Blichert-Toft, J., A. Agranier, M. Andres, R. Kingsley, J.-G. Schilling, et F. Albarède. 2005. « Geochemical Segmentation of the Mid-Atlantic Ridge North of Iceland and Ridge–hot Spot Interaction in the North Atlantic ». *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6 (1): 1-27.

Blichert-Toft, J., B. Zanda, D. S. Ebel, et F. Albarède. 2010. « The Solar System primordial lead ». *Earth and Planetary Science Letters* 300 (1–2): 152-163.

Blundell, A., J. A. Hannam, J. A. Dearing, et J. F. Boyle. 2009. « Detecting atmospheric pollution in surface soils using magnetic measurements: A reappraisal using an England and Wales database ». *Environmental Pollution* 157: 2878-2890.

Bode, M. 2008. « Archäometallurgische Untersuchungen zur Blei-/Silbergewinnung im Germanien der frühen Römischen Kaiserzeit ». Thèse de Doctorat en Science naturelles, University of Münster.

Bode, M., A. Hauptmann, et K. Mezger. 2009. « Tracing Roman lead sources using lead isotope analyses in conjunction with archaeological and epigraphic evidence: a case study from Augustan/Tiberian Germania ». *Archaeology and Anhtropological Sciences* 1: 177-194.

Bodergat, A. M., M. Rio, et A. M. Andréani. 1991. « Composition chimique et ornementation de Cyprideis torosa (Crustacea, Ostracoda) dans le domaine paralique ». *Oceanologica acta* 14 (5): 505–514.

Bodergat, A. M., K. Oki, K. Ishizaki, et M. Rio. 2002. « Volcanisme, activité anthropique et circulation des masses océaniques : leur influence respective sur la distribution des populations d'ostracodes dans la baie de Kagoshima (île de Kyushu, Japon) ». *Comptes Rendus Geoscience* 334 (14): 1053-1059.

Boni, M., et V. Koeppel. 1985. « Ore-lead isotope pattern from the Iglesiente-Sulcis Area (SW Sardinia) and the problem of remobilization of metals ». *Mineralium Deposita* 20: 185-193.

Börner, N., B. De Baere, Q. Yang, K. P. Jochum, P. Frenzel, M. O. Andreae, et A. Schwalb. 2013. « Ostracod shell chemistry as proxy for paleoenvironmental change ». *Quaternary International* 313–314: 17-37.

Bouchet, R. A. 2014. « Structure de la lithosphère continentale de l'Ouest USA : contribution

des isotopes du Plomb,du Néodyme, et de l'Hafnium. » Lyon, École normale supérieure: Université Claude Bernard Lyon 1.

Bouchet, R. A., J. Blichert-Toft, M. R. Reid, A. Levander, et F. Albarède. 2014. « Similarities between the Th/U map of the western US crystalline basement and the seismic properties of the underlying lithosphere ». *Earth and Planetary Science Letters* 391: 243-254.

Le Boudec, A. 2013. « Nouvelles méthodes d'extraction du Molybdène et géochimie d'un grand gisement fossilifère Cambrien, le Lagerstätte de Sirius Passet ». École Normale Supérieure de Lyon – Université de Lyon.

Boulvain, F., et A. C. Da Silva. 2010. « Utilisation de la susceptibilité magnétique en sédimentologie ». Université de Liège, Faculté des Sciences, Département de Géologie [en ligne]. http://www2.ulg.ac.be/geolsed/sedim/compl_sedim.htm#III. Utilisation de la susceptibilité magnétique.

Boust, D., J. C. Fisher, B. Ouddane, F. Petit, et M. Wartel. 1999. « Fer et manganèse : réactivité et recyclages ». Programme scientifique Seine-Aval. Région Haute-Normandie: Agence de l'Eau Seine-Normandie. http://seine-aval.crihan.fr/web/SilverpeasWebFileServer/2987434497Ifr_Seine_aval_09.pdf?ComponentId=kmelia106&SourceFile=1161364851869.pdf&MimeType=application/pdf&Directory=Attachment/Images/&logicalName=2987434497Ifr_Seine_aval_09.pdf.

Boutron, C., K. Rosman, C. Barbante, M. Bolshov, F. Adams, S. Hong, et C. Ferrari. 2004. « L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires : le cas du plomb ». *Comptes Rendus Geoscience* 336 (10): 847-867.

Bowman, A. Keir, et A. Wilson, éd. 2011. *Settlement, urbanization and population*. 1 vol. Royaume-Uni, Etats-Unis, Nouvelle-Zélande: Oxford University Press.

Bozkaya, G. 2011. « Sulphur- and lead-isotope geochemistry of the Arapuc¸andere lead–zinc–copper deposit, Biga Peninsula, northwest Turkey ». *International Geology Review* 53 (1): 116–129.

Brännvall, M.-L., R. Bindler, O. Emteryd, M. Nilsson, et I. Renberg. 1997. « Stable Isotope and Concentration Records of Atmospheric Lead Pollution in Peat and Lake Sediments in Sweden ». *Water, Air, and Soil Pollution* 100 (3-4): 243-52.

Bränvall, M.-L., R. Bindler, O. Emteryd, et I. Renberg. 2001. « Four Thousand Years of Atmospheric Lead Pollution in Northern Europe: a Summary from Swedish Lake Sediments ». *Journal of Paleolimnology* 25 (4): 421-435.

Bravard, J. P., P. Lesueur, et L. Marion. 2000. « La dynamique des flux, la rétention et le

renouvellement des sédiments ». In *Fonction et valeurs des zones humides*, 107-128. Technique et ingénierie. Série Environnement. Paris: Dunod.

Bravard, J.-P., J. Burnouf, et A. Verot. 1989. « Géomorphologie et archéologie dans la région lyonnaise : questions et réponses d'un dialogue interdisciplinaire ». *Bulletin de la Société préhistorique française* 86 (10-12): 429-440.

Bravard, J.-P., et J.-L. Peiry. 1999. « The CM pattern as a tool for the classification of alluvial suites and floodplains along the river continuum ». In *Floodplains: interdisciplinary approaches*, 163: 259-268. Geological Society Special Publication. London: Marrott S.B. and Alexander J.

Bravard, J.-P., et F. Petit. 1997. *Les cours d'eau, dynamique du système fluvial*. Armand Colin. Paris.

Bravard, J.-P., et P.-G. Salvador. 2009. « Géoarchéologie des plaines alluviales ». In *La géologie : Les sciences de la Terre appliquées à l'archéologie*, Errance, 91-126. Archéologiques. Paris.

Bravard, Jean-Paul. 1983. « Les sédiments fins des plaines d'inondation dans la vallée du Haut-Rhône ». *Revue de géographie alpine* 71 (4): 363–379.

Bravard, J.-P., C. Amoros, et C. Jacquet. 1986. « Reconstitution de l'environnement des sites archéologiques fluviaux par une méthode interdisciplinaire associant la géomorphologie, la zoologie et l'écologie ». *Revue d'Archéométrie* 10: 43-55.

Bravard, J.-P., C. Cammas, P. Nehlig, P. Poupet, P.-G. Salvador, et J. Wattez. 2009. *La géologie: les sciences de la Terre appliquées à l'archéologie*. Archéologiques. Paris: Errance.

Bravard, J.-P., J.-L. Peiry, et P. Gadiolet. 1991. « La formation de la plaine alluviale Holocène du Rhône à l'amont de Lyon ». *Physio-Géo* 22: 167-172.

Brevard, O., B. Dupré, et C. J. Allègre. 1982. « Metallogenic Provinces and thé Remobilization Process Studied by Lead Isotopes: Lead-Zinc Ore Deposits from thé Southern Massif Central, France ». *Economic Geology* 77: 564-575.

Brewer, P. A., et M. P. Taylor. 1997. « The spatial distribution of heavy metal contaminated sediment across terraced floodplains ». *Catena* 30: 229-249.

Brill, R. H., et W. R. Shields. 1972. *Lead Isotopes in Ancient Coins*. Special Publications of the Royal Numismatic Society, 8.

Brown, A. G., C. Ellis, et R. Roseff. 2010. « Holocene sulphur-rich palaeochannel sediments: diagenetic conditions, magnetic properties and archaeological implications ». *Journal of Archaeological Science* 37 (1): 21-29.

Brown, A. G., J. Bennett, et E. Rhodes. 2009. « Roman Mining on Exmoor: a Geomorphological Approach at Anstey's Combe, Dulverton ». *Environmental Archaeology* 14 (1): 50-61.

Brown, A. G., L. S. Basell, S. Robinson, et G. C. Burdge. 2013. « Site Distribution at the Edge of the Palaeolithic World: A Nutritional Niche Approach ». *PLoS ONE* 8 (12): 1-14.

Brown, H. G. 2011. « A Study of Lead Ingot Cargoes from Ancient Mediterranean Shipwrecks ». Texas A&M University.

Brückner, H., J. C. Kraft, et İ. Kayan. 2008. « Vom Meer umspült, vom Fluss begraben. Zur Paläogeographie des Artemisions ». In *Die Archäologie der ephesischen Artemis*, Gestalt und Ritual eines Heiligtums, 21−33.

Brückner, H., M. Müllenhoff, M. Handl, et K. van der Borg. 2002. « Holocene landscape evolution of the Büyük Menderes alluvial plain in the environs of Myous and Priene (Western Anatolia Turkey). » *Zeitschrift für Geomorphologie* Supplement Band 127: 47–65.

Brückner, H. 1997. « Geoarchäologische Forschungen in derWesttürkei e das Beispiel Ephesus ». *Passauer Schriften zur Geographie* 15: 39−51.

———. 2005. « Holocene shoreline displacements and their consequences for human societies: the example of Ephesus in western Turkey ». In *Sea Level Changes in Eastern Mediterranean during Holocene: Indicators and Human Impacts*, 137:11−22. Zeitschrift für Geomorphologie. Athens, 16-17 October 2003: Fouache, E., and Pavlopoulos, K.

Brückner, H., A. Vött, A. Schriever, et M. Handl. 2005. « Holocene Delta Progradation in the Eastern Mediterranean– Case Studies in Their Historical Context ». *Méditerranée* (104): 95−106.

Cadoux, A., J. Blichert-Toft, D. L. Pinti, et F. Albarède. 2007. « A unique lower mantle source for Southern Italy volcanics ». *Earth and Planetary Science Letters* 259 (3–4): 227-238.

Çakmakoğlu, A. 2007. « Pre – neogene tectonostratigraphy of Dilek Peninsula and the area surrounding Söke and Selçuk ». *Bulletin of the Mineral Research and Exploration* 135: 1−17.

Calmano, W., J. Hong, et U. Förstner. 1993. « Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential ». *Water Science and*

Technology 28 (8-9): 223−235.

Canals, A., et E. Cardellach. 1997. « Ore lead and sulphur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain) ». *Mineralium Deposita* 32: 243-249.

Carbonel, P. 1980. « Les ostracodes et leur intérêt dans la définition des écosystèmes estuariens et de plateforme continentale: essais d'application à des domaines anciens ». Thèse de doctorat, France: Université de Bordeaux I.

Castanet, C., C. Camerlynck, M.A. V., M. Garcin, et J. Burnouf. 2007. « Approche géophysique, sédimentologique et géomorphologique intégrée pour la caractérisation des dynamiques fluviales de la Loire survenues durant les derniers 25000 ans (Val d'Orléans, Loiret) ». In Bondy, France: 6e colloque GEOFCAN, 99−102

Cebriá, J. M., J. López-Ruiz, M. Doblas, L. T. Martins, et J. Munha. 2003. « Geochemistry of the Early Jurassic Messejana–Plasencia Dyke (Portugal–Spain); Implications on the Origin of the Central Atlantic Magmatic Province ». *Journal of Petrology* 44 (3): 547-568.

Cesare, B., M. T. Gómez-Pugnaire, et D. Rubatto. 2003. « Residence Time of S-type Anatectic Magmas Beneath the Neogene Volcanic Province of SE Spain: a Zircon and Monazite SHRIMP Study ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146 (1): 28-43.

Chamerlain, V. E., et N. H. Gale. 1980. « The isotopic composition of lead in Greek coins and galena from Greece and Turkey ». In *Proceedings of the 16th International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection*, 139‑155. Edinburgh: Slater, E. A., Tate, J. O., National Museum of Antiquities of Scotland.

Chaput, J.-L. 1997. *Initiation à la géomorphologie*. 1 vol. Universités. Géographie. Paris, France: Ellipses.

Charlatchka, R., et P. Cambier. 2000. « Influence of Reducing Conditions on Solubility of Trace Metals in Contaminated Soils ». *Water, Air, and Soil Pollution* 118 (1-2): 143−168.

Chen, C.-W., C.-M. Kao, C.-F. Chen, et C.-D. Dong. 2007. « Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan ». Chemosphere 66 (8): 1431−1440.

Chiffoleau, J.-F., D. Cossa, D. Auger, et I. Truquet. 1994. « Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime ». *Marine Chemistry*

47 (2): 145−158.

Childe, V. Gordon. 1936. *Man makes himself.* The Library of Science and Culture. London: Watts.

Church, S. E., S. A. Wilson, R. B. Vaughn,, et D. L. Fey. 1994. *Geochemical and Lead-isotopic Studies of River and Lake Sediments, Upper Arkansas River Basin, Twin Lakes to Pueblo, Colorado*. U.S. Geological Survey.

Clocchiatti, R., A. Del Moro, A. Gioncada, J. L. Joron, M. Mosbah, L. Pinarelli, et A. Sbrana. 1994. « Assessment of a Shallow Magmatic System: The 1888–90 Eruption, Vulcano Island, Italy ». *Bulletin of Volcanology* 56 (6-7): 466-486.

Clozel-Leloup, B., H. Theveniaut, V. Laperche, P. Jezequel, et V. Pedroletti. 2001. « Utilisation du signal magnétique des sols comme outils de cartographie de terrain de pollution métallique : Test méthodologique ». Rapport BRGM RP-51425-Fr.

Çoban, H., Z. Karacık, et Ö. Işık Ece. 2012. « Source contamination and tectonomagmatic signals of overlapping Early to Middle Miocene orogenic magmas associated with shallow continental subduction and asthenospheric mantle flows in Western Anatolia: A record from Simav (Kütahya) region ». *Lithos* 140–141: 119-141.

Conticelli, S., M. D'Antonio, L. Pinarelli, et L. Civetta. 2002. « Source Contamination and Mantle Heterogeneity in the Genesis of Italian Potassic and Ultrapotassic Volcanic Rocks: Sr–Nd–Pb Isotope Data from Roman Province and Southern Tuscany ». *Mineralogy and Petrology* 74 (2-4): 189-222.

Conticelli, S., L. Guarnieri, A. Farinelli, M. Mattei, R. Avanzinelli, G. Bianchini, E. Boari, et *al.* 2009. « Trace elements and Sr–Nd–Pb isotopes of K-rich, shoshonitic, and calc-alkaline magmatism of the Western Mediterranean Region: Genesis of ultrapotassic to calc-alkaline magmatic associations in a post-collisional geodynamic setting ». *Lithos* 107 (1–2): 68-92.

Cook, N. J., et M. Chiaradia. 1997. « Sources of base metal mineralisation in the Baia Borsa orefield, N. W. Romania: constraints from lead isotopes ». In *Proceedings 4th Biennial SGA Meeting, Turku, Finland*, 813–816. Mineral Deposits, Papunen.

Cooke, C. A., M. B. Abbott, et A. P. Wolfe. 2008. « Late-Holocene Atmospheric Lead Deposition in the Peruvian and Bolivian Andes ». *The Holocene* 18 (2): 353−359.

Cooke, C. A., Prentiss H. Balcom, H. Biester, et A. P. Wolfe. 2009a. « Over Three Millennia of Mercury Pollution in the Peruvian Andes ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106 (22): 8830−8834.

Cooke, C. A., A. P. Wolfe, et W. O. Hobbs. 2009b. « Lake-sediment Geochemistry Reveals 1400 Years of Evolving Extractive Metallurgy at Cerro De Pasco, Peruvian Andes ». *Geology* 37 (11): 1019−1022.

Cubizolle, H. 2009. *Paléo-environnements*. Collection U. Géographie. Paris, France: A. Colin.

Darkot, D., et S. Erinç. 1954. *Geographical observations in the south-west of Anatolia*. Review of the Geographical Institute of the University of Istanbul.

Darling, A. S. 1990. « Non-Ferrous Metals ». In *An Encyclopaedia of the History of Technology*, 47–145. London: I. McNeil.

Dayton, J. E., et A. Dayton. 1986. « Uses and limitations of lead isotopes in archaeology ». In 13‑41. Smithsonian Institution Press. Washington D.C.: Olin, J. S. & Blackman, M. J.

Dearing, J. A. 1999. « Environmental Magnetic Susceptibility. Using the Bartington MS2 System ». *Chi Publishing* 32 (7): 54.

Dearing, J. A., K. L. Hay, S. M. J. Baban, A. S. Huddleston, E. M. H. Wellington, et P. J. Loveland. 1996. « Magnetic susceptibility of soil: an evaluation of conflicting theories using a national data set ». *Geophysical Journal International* 127 (3): 728−734.

De Graauw, A. 2013. « Ancient Ports and Harbours ». Catalogue. http://www.ancientportsantiques.com/.

Degryse, P., J. Schneider, N. Kellens, M. Waelkens, et P. Muchez. 2007. « Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos (South-West Turkey): a combined lead and strontium isotope study on iron artefacts and ores ». *Archaeometry* 49 (1): 75-86.

Degryse, P., J. Schneider, J. Poblome, M. Waelkens, U. Haack, et P. Muchez. 2005. « A geochemical study of Roman to early Byzantine Glass from Sagalassos, South-west Turkey ». *Journal of Archaeological Science* 32: 287-299.

Delile, H., A. Abichou, A. Gadhoum, J.-P. Goiran, E. Pleuger, J.-P. Monchambert, A. Wilson, et al. soumis. « The geoarchaeology of Utica (Tunisia): the palaeo-geography of the Mejerda delta and hypotheses concerning the location of the ancient harbour ». *Geoarchaeology*.

Delile, H., J.-P. Goiran, et J.-P. Bravard. sous presse. « Contribution du SIG à la reconstitution des processus de progradation de la Majerda : Quels enjeux pour le port d'Utique ? » In Actes du premier colloque organisé par l'Association pour l'Étude du Quaternaire en Tunisie, Tunis.

Delile, H., I. Mazzini, J. Blichert-Toft, J.-P. Goiran, F. Arnaud-Godet, F. Salomon, et F. Albarède. 2014a. « Geochemical investigation of a sediment core from the Trajan basin at Portus, the harbor of ancient Rome ». *Quaternary Science Reviews* 87: 34−45.

Delile, H., J. Blichert-Toft, J.-P. Goiran, S. Keay, et F. Albarède. 2014b. « Lead in Ancient Rome's City Waters ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (18): 6594-6599.

Delile, H., J. Blichert-Toft, J.-P. Goiran, F. Stock, H. Brückner, et F. Albarède. 2015. « The geochemistry of the harbor sediment at Ephesus provides a record of disturbances in the Mediterranean in late Antiquity and the medieval period ». *Journal of Archaeological Science* 53: 202-215.

Del Moro, A, A Gioncada, L Pinarelli, A Sbrana, et J. L Joron. 1998. « Sr, Nd, and Pb isotope evidence for open system evolution at Vulcano, Aeolian Arc, Italy ». *Lithos* 43 (2): 81-106.

Desaulty, A.-M., P. Telouk, E. Albalat, et F. Albarède. 2011. « Isotopic Ag–Cu–Pb Record of Silver Circulation Through 16th–18th Century Spain ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108 (22): 9002−9007.

Desbat, A. 2003. « La gestion des déchets en milieu urbain : l'exemple de Lyon à la période romaine ». In *La ville et ses déchets dans le monde romain : rebuts et recyclages*, édité par P. Ballet, P. Cordier, et N. Dieudonné-Glad, 320. Archéologie et histoire romaine. Poitiers, 19-21 septembre 2002: Montagnac, Ed. M. Mergoil.

Desenfant, F., E. Petrovský, et P. Rochette. 2004. « Magnetic Signature of Industrial Pollution of Stream Sediments and Correlation with Heavy Metals: Case Study from South France ». *Water, Air, and Soil Pollution* 152 (1-4): 297−312.

De Vivo, B., K. Torok, R.A. Ayuso, A. Lima, et L. Lirer. 1995. « Fluid inclusion evidence for magmatic silicate/saline/CO 2 immiscibility and geochemistry of alkaline xenoliths from Ventotene Island, Italy ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (14): 2941-2953.

De Vleeschouwer, F., G. Le Roux, et W. Shotyk. 2010. « Peat as an archive of atmospheric pollution and environmental change: A case study of lead in Europe ». *PAGES news* 18 (1): 20−22.

De Vleeschouwer, François, Laëtitia Gérard, Catherine Goormaghtigh, Nadine Mattielli, Gaël Le Roux, et Nathalie Fagel. 2007. « Atmospheric lead and heavy metal pollution records from a Belgian peat bog spanning the last two millenia: human impact on a

regional to global scale ». *The Science of the total environment* 377 (2-3): 282−295.

Dickin, A. P., J. L. Brown, R. N. Thompson, A. N. Halliday, M. A. Morrison, R. Hutchison, et M. J. O'Hara. 1984. « Crustal Contamination and the Granite Problem in the British Tertiary Volcanic Province [and Discussion] ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 310 (1514): 755-780.

Dickin, A. P., et N. W. Jones. 1983. « Relative Elemental Mobility During Hydrothermal Alteration of a Basic Sill, Isle of Skye, N.W. Scotland ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 82 (2-3): 147-153.

Dickin, A. P. 1981. « Isotope Geochemistry of Tertiary Igneous Rocks from the Isle of Skye, N.W. Scotland ». *Journal of Petrology* 22 (2): 155-189.

Dickin, A. P., et R. A. Exley. 1981. « Isotopic and Geochemical Evidence for Magma Mixing in the Petrogenesis of the Coire Uaigneich Granophyre, Isle of Skye, N.W. Scotland ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 76 (1): 98-108.

Dobosi, G., P. D. Kempton, H. Downes, A. Embey-Isztin, M. Thirlwall, et P. Greenwood. 2003. « Lower Crustal Granulite Xenoliths from the Pannonian Basin, Hungary, Part 2: Sr–Nd–Pb–Hf and O Isotope Evidence for Formation of Continental Lower Crust by Tectonic Emplacement of Oceanic Crust ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 144 (6): 671-683.

Dodson, J., X. Li, M. Ji, K. Zhao, X. Zhou, et V. Levchenko. 2009. « Early bronze in two Holocene archaeological sites in Gansu, NW China ». *Quaternary Research* 72 (3): 309−314.

Doe, B. R., et R. E. Zartman. 1979. « Plumbotectonics, The Phanerozoic ». In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, J. Wiley & Sons, 22-70. New York: Barnes, I. L.

Domergue, C. 1990. *Les mines de la péninsule Ibérique dans l'antiquité romaine*. Collection de l'Ecole française de Rome 127. Rome, Italie: École française de Rome.

———. 2008. *Les mines antiques: la production des métaux aux époques grecque et romaine*. 1 vol. Antiqua (Paris) 11. Paris, France: Picard.

———. 2013. « MINES, Antiquité gréco-romaine ». *Encyclopædia Universalis [en ligne]*. http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/mines-antiquite-greco-romaine/.

Domergue, C., P. Quarati, A. N., Gobain Obejero, et P. R. Trincherini. 2012. « Les isotopes du plomb et l'identification des lingots de plomb romains des mines de Sierra Morena. Questions de méthode: l'exemple des lingots de l'épave Cabrera 4 ». *Pallas* 90: 243−

256.

Downes, H. 1987. « Tertiary and Quaternary volcanism in the Massif Central, France ». *Geological Society, London, Special Publications* 30: 517-530.

Downes, H., P. D. Kempton, D. Briot, R. S. Harmon, et A. F. Leyreloup. 1991. « Pb and O isotope systematics in granulite facies xenoliths, French Massif Central: implications for crustal processes ». *Earth and Planetary Science Letters* 102 (3–4): 342-357.

Du Laing, G., J. Rinklebe, B. Vandecasteele, E. Meers, et F.M.G. Tack. 2009. « Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review ». *Science of The Total Environment* 407 (13): 3972−3985.

Du Laing, G., B. De Meyer, E. Meers, E. Lesage, A. Van de Moortel, F. M. G. Tack, et M. G. Verloo. 2008. « Metal Accumulation in Intertidal Marshes: Role of Sulphide Precipitation ». *Wetlands* 28 (3): 735−746.

Dupré i Raventos, X., et J. A. Remolà Vallverdù. 2000. *Sordes urbis: la eliminación de residuos en la ciudad romana*. Bibliotheca italica 24. Roma, 15-16 de novembre 1996: « L'Erma » di Bretschneider.

Durali-Müller, S. 2005. « Roman lead and copper mining in Germany their origin and development through time, deduced from lead and copper isotope provenance studies ». Frankfurt: Johann Wolfgang Goethe-Universität.

Dušanić, S. 2004. « Roman mining in Illyricum: Historical aspects ». In *Dall' Adriatico al Danubio. L'Illyrico nell'éta grecaé romana.*, 247−270. Pise.

Eisele, J., W. Abouchami, S. J. G. Galer, et A. W. Hofmann. 2003. « The 320 Kyr Pb Isotope Evolution of Mauna Kea Lavas Recorded in the HSDP-2 Drill Core ». *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4 (5): 1−32.

Eiseman, C. J. 1979. « The Porticello shipwreck: lead isotope data ». *International Journal of Nautical Archaeology* 8 (4): 339‑340.

Eisma, D. 1962. « Beach ridges near Selçuk, Turkey ». *Tijdschrift Koninklijk Nederlandsch Aardrijkskundig Genootschap* 79: 234‑246.

———. 1978. « Stream deposition and erosion by the eastern Shore of the Aegean ». In *The Environmental History of the Near and the Middle East since the Last Ice Age*, London ; New York : Academic Press, 234−246. Brice, W.C.

Elbaz-Poulichet, F., J.-M. Garnier, D. M. Guan, J.-M. Martin, et A. J. Thomas. 1996. « The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the surface plume of stratified estauries : Example of the Rhône River (France) ». *Estuarine,*

coastal and shelf science 42 (3): 289−310.

Elbaz-Poulichet, F., P. Holliger, J. M. Martin, et D. Petit. 1986. « Stable lead isotopes ratios in major french rivers and estuaries ». Science of The Total Environment 54: 61-76.

Elbaz-Poulichet, F., P. Holliger, W. W. Huang, et J.-M. Martin. 1984. « Lead Cycling in Estuaries, Illustrated by the Gironde Estuary, France ». *Nature* 308 (5958): 409−414.

Elmaleh, A., A. Galy, T. Allard, R. Dairon, J.A. Day, F. Michel, N. Marriner, C. Morhange, et F. Couffignal. 2012. « Anthropogenic accumulation of metals and metalloids in carbonate-rich sediments: Insights from the ancient harbor setting of Tyre (Lebanon) ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 82: 23−38.

Erinç, S. 1954. *Über die Entstehung und morphologische Bedeutung des Tmolosschutts*. Review of the Geographical Institute of the University of Istanbul 2.

———. 1978. « Changes in the physical environment in Turkey since the end of the last glacial ». In *The Environmental History of the Near and the Middle East Since the Last Ice Age*, London ; New York : Academic Press, 87−108. Brice, W.C.

Evin, J., et C. Oberlin. 1998. « la méthode datation par le radiocarbone ». In *La datation en laboratoire*, Errance, 75−118. Archéologiques. Paris: Evin, J.

Fernández Caliani, J.C., F. Ruiz Muñoz, et E. Galán. 1997. « Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain ». *Science of The Total Environment* 198 (2): 181−200.

Flemming, N. C. 1969. « Archaeological Evidence for Eustatic Change of Sea Level and Earth Movements in the Western Mediterranean During the Last 2,000 Years ». *Geological Society of America Special Papers* 109: 1−98.

———. 1978. « Holocene Eustatic Changes and Coastal Tectonics in the Northeast Mediterranean: Implications for Models of Crustal Consumption ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 289 (1362): 405−458.

Flemming, N. C. 1971. *Cities in the Sea*. Doubleday. New York.

Fondrillon, M., et A. Laurent. 2009. « Le sol urbain. Le point de vue de l'archéologue ». In *La géologie : Les sciences de la Terre appliquées à l'archéologie*, by J.-P. Bravard, C. Cammas, P. Nehlig, P. Poupet, P.-G. Salvador, et J. Wattez, 2e éd. revue et augmentée, 80−84. Archéologiques. Paris: Ed. Errance.

Forel, B., I. Jouffroy-Bapicot, F Monna, C. Petit, J.-P. Guillaumet, M. Gabillot, C. Mordant, et J.-F. Piningre. 2006. « Les Éduens, producteurs de métal et pollueurs ». *Les*

Dossiers de l'Archéologie 316: 28−29.

Forel, B., F. Monna, C. Petit, O. Bruguier, R. Losno, P. Fluck, C. Begeot, H. Richard, V. Bichet, et C. Chateau. 2010. « Historical mining and smelting in the Vosges Mountains (France) recorded in two ombrotrophic peat bogs ». *Journal of Geochemical Exploration* 107 (1): 9−20.

Förstner, U. 2004. « Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers: An Interdisciplinary Approach ». *Lakes & Reservoirs: Research & Management* 9 (1): 25–40.

Foss, C. 1979. Ephesus after antiquity: a late antique, byzantine and turkish city. 1 vol. Cambridge university press.

Francalanci, L., S. R. Taylor, M. T. McCulloch, et J. D. Woodhead. 1993. « Geochemical and Isotopic Variations in the Calc-alkaline Rocks of Aeolian Arc, Southern Tyrrhenian Sea, Italy: Constraints on Magma Genesis ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113 (3): 300-313.

Frontin. 1944. *Les aqueducs de la ville de Rome*. Traduit par Pierre Grimal. 1 vol. Paris, France: Les Belles Lettres.

———. 1980. *The Stratagems and the Aqueducts of Rome*. Édité par M. B. Mac Elwain. Traduit par C. E. Bennett et C. Herschel. The Loeb classical library. Etats-Unis, Royaume-Uni: Cambridge (Mass.) : Harvard university press ; London : W. Heinemann.

Fulignati, P., V. S. Kamenetsky, P. Marianelli, A. Sbrana, et S. Meffre. 2011. « First insights on the metallogenic signature of magmatic fluids exsolved from the active magma chamber of Vesuvius (AD 79 "Pompei" eruption) ». *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 200 (3–4): 223-233.

Gale, N. H. 1978. « Lead isotopes and Aegean metallurgy ». In *Thera and the Aegean World I*, Thera and the Aegean World, 1:529-545. London.

———. 1980. « Some aspects of lead and silver mining in the Aegean ». In *Thera and theAegean World II*, Thera and the Aegean World, 2:161-195. London.

Gale, N. H., E. T. C. Spooner, et P. J. Potts. 1981. « The lead and strontium isotope geochemistry of metalliferous sediments associated with Upper Cretaceous ophiolitic rocks in Cyprus, Syria, and the Sultanate of Oman ». *Canadian Journal of Earth Sciences* 18: 1290‑1302.

Gale, N. H., et Z. A. Stos-Gale. 1982a. « Bronze Age copper sources in the Mediterranean: a

new approach ». *Science* 216: 11-18.

———. 1982b. « Thorikos, Perati and Bronze Age silver production in the Laurion, Attica ». *Miscellanea Graeca* 5: 97-103.

———. 1981. « Cycladic lead and silver metallurgy ». *The Annual of the British School at Athens* 76: 169-224.

———. 1984. « Cycladic metallurgy ». In *The Prehistoric Cyclades*, 255-276. Department of Classical Archaeology, Edinburgh: Mc Gillivray, J. A., Barber, R. L. N.

———. 1986. « Oxhide copper ingots in Crete and Cyprus and the Bronze Age metals trade ». *The Annual of The British School at Athens* 81: 81-100.

———. 1987. « Oxhide ingots from Sardinia, Crete and Cyprus and the Bronze Age copper trade: new scientific evidence ». In *Nuragic Sardinia and the Mycenaean world*, 159‑198. Studies in Sardinian archaeology, 3 BAR international series, 387. Oxford: Miriam S. Balmuth.

Gale, N. H., Z. A. Stos-Gale, et J. L. Davis. 1984. « The provenance of lead used at Ayia Irini, Keos ». *Hesperia* 53: 389-406.

Gale, N. H., Z. A. Stos-Gale, et G. R. Gilmore. 1985. « Alloy types and copper sources of Anatolian copper alloy atrefacts ». *Anatolian Studies* 35: 143-174.

Gale, N. H., Z. A. Stos-Gale, J. Houghton, et R. Speakman. 1997. « Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry data base 4, ores from Cyprus ». *Archaeometry* 39: 237-246.

Gale, N. H., Z. A. Stos-Gale, P. Lilov, et T. Todorov. 1991. « Recent studies of eneolithic copper ores and artefacts in Bulgaria ». In *Le Premier or de l'humanité en Bulgarie*, 49–75. Paris: Mohen, J. P. et Eluere, C., Musée des antiquités nationales (Saint-Germain-en-Laye, Yvelines).

Gale, N. H., Z. A. Stos-Gale, G. Maliotis, et N. Annetts. 1997. « Lead Isotope Data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Data Base 4, Ores from Cyprus ». *Archaeometry* 39 (1): 237–246.

Galien, C. 2003. *De alimentorum facultatibus*. Traduit par Owen Watkins Powell. Cambridge, Royaume-Uni, Etats-Unis.

Galop, D., M. Tual, F Monna, J. Domini, A. Beyrie, et F. Marembert. 2001. « Cinq millénaires de métallurgie en montagne basque. Les apports d'une démarche intégrée alliant palynologie et géochimie isotopique du plomb ». *Sud-ouest européen* (11): 3‑15.

Gambrell, R. P., J. B. Wiesepape, W. H. Patrick Jr, et M. C. Duff. 1991. « The Effects of pH, Redox, and Salinity on Metal Release from a Contaminated Sediment ». *Water, Air, and Soil Pollution* 57-58 (1): 359−367.

Garcia-Alix, A., F. J. Jimenez-Espejo, J. A. Lozano, G. Jimenez-Moreno, F. Martinez-Ruiz, L. Garcia Sanjuan, G. Aranda Jimenez, E. Garcia Alfonso, G. Ruiz-Puertas, et R. Scott Anderson. 2013. « Anthropogenic impact and lead pollution throughout the Holocene in Southern Iberia ». *Science of the total environment* 449: 451−460.

Garçon, M., C. Chauvel, E. Chapron, X. Faïn, M. Lin, S. Campillo, S. Bureau, M. Desmet, M.-C. Bailly-Maître, et L. Charlet. 2012. « Silver and lead in high-altitude lake sediments: Proxies for climate changes and human activities ». *Applied Geochemistry* 27 (3): 760−773.

Geldmacher, J., V. R. Troll, C. H. Emeleus, et C. H. Donaldson. 2002. « Pb-isotope Evidence for Contrasting Crustal Contamination of Primitive to Evolved Magmas from Ardnamurchan and Rum: Implications for the Structure of the Underlying Crust ». *Scottish Journal of Geology* 38 (1): 55-61.

Gelichi, S. 2000. « L'eliminazione dei rifiuti nelle città romane del nord italia tra antichità ed alto medioevo ». In *Sordes urbis : la eliminación de residuos en la ciudad romana : actas de la Reunión de Roma*, édité par X. Dupré Raventos, et J.-A. Remolà, 150. Bibliotheca italica. Rome, 15-16 de novembre 1996: « L'Erma » di Bretschneider.

Georgiev, S., P. Marchev, C. A. Heinrich, A. Von Quadt, I. Peytcheva, et P. Manetti. 2009. « Origin of Nepheline-normative High-K Ankaramites and the Evolution of Eastern Srednogorie Arc in SE Europe ». *Journal of Petrology* 50 (10): 1899-1933.

Ghilardi, M. 2007. « Dynamiques spatiales et reconstitutions paléogéographiques de la plaine de Thessalonique (Grèce) à l'Holocène ». Thèse de Doctorat de Géomorphologie, Université Paris XII Val-De-Marne.

Ghilardi, M., S. Kunesch, M. Styllas, et Eric Fouache. 2008. « Reconstruction of Mid-Holocene sedimentary environments in the central part of the Thessaloniki Plain (Greece), based on microfaunal identification, magnetic susceptibility and grain-size analyses ». *Geomorphology* 97: 617‑630.

Gibson, S. A. 1990. « The geochemistry of the Trotternish sills, Isle of Skye: crustal contamination in the British Tertiary Volcanic Province ». *Journal of the Geological Society* 147 (6): 1071-1081.

Gilbert, G. C. 1917. *Hydraulic-mining débris in the Sierra Nevada*. Washington, Government

printing office, Etats-Unis.

Gilfillan, S. C. 1965. « Lead poisoning and the fall of Rome ». *Journal of occupational medicine.: official publication of the Industrial Medical Association* 7: 53−60.

———. 1990. *Rome's ruin by lead poison*. Long Beach, CA: Wenzel Press.

Gilg, H. A., A. Lima, R. Somma, H. E. Belkin, B. De Vivo, et R. A. Ayuso. 2001. « Isotope Geochemistry and Fluid Inclusion Study of Skarns from Vesuvius ». *Mineralogy and Petrology* 73 (1-3): 145-176.

Gille, B. 1966. *Histoire de la métallurgie*. 1 vol. Que sais-je ? 96. Paris: Presses universitaires de France.

Girard, J., M. Munoz, B. Cauuet, M. Polve, S. Aries, et L. Callegarin. 2011. « Mines d'argent du Montaigu (Hautes- Pyrénées, France). Une filière aquitaine de l'argent ? Étude isotopique du plomb ». *ArchéoSciences, revue d'archéométrie* (34): 235-241.

Glodny, J., et R. Hetzel. 2007. « Precise U–Pb ages of syn-extensional Miocene intrusions in the central Menderes Massif, western Turkey ». Geological Magazine 144 (02): 235−246.

Gocht, T., K.-M. Moldenhauer, et W. Püttmann. 2001. « Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany) ». *Applied Geochemistry* 16 (15): 1707−1721.

Goiran, J.-P., et C. Morhange. 2003. « Géoarchéologie des ports antiques de Méditerranée : problématiques et études de cas ». *Topoï* 11: 645−667.

Goiran, J.-P., F. Salomon, H. Tronchère, H. Djerbi, P. Carbonel, C. Ognard, et C. Oberlin. 2011b. « Géoarchéologie des ports de Claude et de Trajan, Portus, delta du Tibre ». *MEFRA* 123 (1): 157−236.

Goiran, J.-P. 2001. « Recherches géomorphologiques dans la région littorale d'Alexandrie en Égypte ». Thèse de Doctorat de Géographie, Université de Provence (Aix-Marseille).

Goiran, J.-P., K. P. Pavlopoulos, E. Fouache, M. Triantaphyllou, et R. Etienne. 2011a. « Piraeus, the Ancient Island of Athens: Evidence from Holocene Sediments and Historical Archives ». *Geology* 39: 531−534.

Goiran, J.-P., F. Salomon, I. Mazzini, J.-P. Bravard, E. Pleuger, C. Vittori, G. Boetto, *et al.* 2014. « Geoarchaeology confirms location of the ancient harbour basin of Ostia (Italy) ». *Journal of Archaeological Science* 41: 389−398.

Goiran, J.-P., H. Tronchère, F. Salomon, P. Carbonel, H. Djerbi, et C. Ognard. 2010.

« Palaeoenvironmental reconstruction of the ancient harbors of Rome: Claudius and Trajan's marine harbors on the Tiber delta ». *Quaternary International* 216 (1–2): 3−13.

Groh, S. 2006. « Neue Forschungen zur Stadtplanung in Ephesos ». *Jahreshefte Österr. Archäol. Inst.* 75: 47–116.

Grund, A., 1906. "Vorläufiger Bericht über physiogeographische Untersuchungen in den Deltagebieten des Großen und Kleinen Mäanders". *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften* 115, 1757-1769

Grygar, T., I. Světlík, L. Lisá, L. Koptíková, A. Bajer, D. S. Wray, V. Ettler, *et al.* 2010. « Geochemical tools for the stratigraphic correlation of floodplain deposits of the Morava River in Strážnické Pomoraví, Czech Republic from the last millennium ». *CATENA* 80 (2): 106−121.

Guénette-Beck, B. 2005. « Minerais, métaux, isotopes: Recherches archéométriques sur les mines de plomb et d'argent en Valais, Suisse ». Thèse de Doctorat, Université de Lausanne.

Guillerme, A. 1983. *Les temps de l'eau: la cité, l'eau et les techniques: : Nord de la France, fin IIIe-début XIXe siècle*. 1 vol. Seyssel, France: Champ vallon.

Güldali, N. 1979. Geomorphologie der Türkei. Erläuterungen zur geomorphologischen Übersichtskarte der Türkei. 1:2 000 000. Wiesbaden, Allemagne: Reichert.

Gulson, B. L., et K. J. Mizon. 1979. « Lead isotopes as a tool for gossan assessment in base metal exploration ». Journal of Geochemical Exploration 11 (3): 299-320.

Guo, T., R.D. DeLaune, et W.H. Patrick Jr. 1997. « The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment ». *Environment International* 23 (3): 305−316.

Hacquard, G., J. Dautry, et O. Maisani. 1952. *Guide romain antique*. 1 vol. Classiques Hachette. Paris, France: Hachette.

Hahne, H. C. H., et W. Kroontje. 1973. « Significance of pH and Chloride Concentration on Behavior of Heavy Metal Pollutants: Mercury(II), Cadmium(II), Zinc(II), and Lead(II)1 ». *Journal of Environment Quality* 2 (4): 444.

Hartnett, M., et A. Berry. 2010. « Transport of lead in the Mersey Estuary: The development of a novel approach to deriving partition coefficients ». *Advances in Engineering Software* 41: 84−91.

Heers, J. 2010. *La ville au Moyen-Âge en Occident : Paysages, pouvoir et conflits*. Hachette.

Pluriel. Paris.

Heier, K. S. 1979. « The Movement of Uranium during Higher Grade Metamorphic Processes ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 291 (1381): 413−421.

Henrottay, J. 1973. « La sédimentation de quelques rivières belges au cours des sept derniers siècles ». *Bulletin de la Société Géographique de Liège* 9: 101−115.

Hess, G. 1985. « Akkumulation und Erosion in westtürkischen Flüssen während des Mittelalters ». *Kieler Geographische Schriften* 62: 199−206.

Hippocrate. 1972. *Hippocrates: Epidemics I & III*. Traduit par William Henry Samuel Jones. Vol. 1. The Loeb classical library. London, Royaume-Uni, Etats-Unis: W. heinemann.

Hirao, Y., J. Enomoto et H. Tachikawa. 1995. « Lead isotope ratios of copper, zinc and lead minerals in Turkey in relation to the provenance study of artefacts ». In *Essays on Ancient Anatolia and its Surrounding Civilisations*, 89–114. Harrassovitz Verlag. Wiesbaden: Takahito, P., Mikasa, H. I. H.

Hirao, Y., M. Koshikawa, M. Honda, K. Shima, K. Kubatsu, et E. Fukuda. 1984. « Lead distribution in River Tamagawa ». *Chikyukagaku* 18: 1–13.

Hochella, M. F., J. N. Moore, C. V. Putnis, A. Putnis, T. Kasama, et D. D. Eberl. 2005. « Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex : Implications for metal transport and bioavailability ». *Geochimica et cosmochimica acta* 69 (7): 1651−1663.

Hodge, A. Trevor. 1981. « Vitruvius, Lead Pipes and Lead Poisoning ». *American Journal of Archaeology* 85 (4): 486−491.

———. 2002. *Roman aqueducts & water supply*. London: G. Duckworth.

Hohensinner, S., M. Herrnegger, A. P. Blaschke, C. Habereder, G. Haidvogl, T. Hein, M. Jungwirth, et M. Weiβ. 2008. « Type-specific reference conditions of fluvial landscapes: A search in the past by 3D-reconstruction ». *Catena* 75 (2): 200−215.

Holmes, A. 1931. « Tectonic Geology of the Mediterranean: Review ». *The Geographical Journal* 78 (2): 161−163.

Hong, S., J.-P. Candelone, et C. F. Boutron. 1997. « Changes in zinc and cadmium concentrations in Greenland ice during the past 7760 years ». *Atmospheric Environment* 31 (15): 2235−2242.

Hong, S., J.-P. Candelone, C. C. Patterson, et C. F. Boutron. 1996a. « History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in

Greenland Ice ». *Science* 272 (5259): 246−249.

———. 1994. « Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations ». *Science* 265 (5180): 1841−1843.

Hong, Sungmin, Jean-Pierre Candelone, Michel Soutif, et Claude F. Boutron. 1996b. « A reconstruction of changes in copper production and copper emissions to the atmosphere during the past 7000 years ». *Science of The Total Environment* 188 (2–3): 183‑193. doi:10.1016/0048-9697(96)05171-6.

Hopkins, J. N. N. 2007. « The Cloaca Maxima and the Monumental Manipulation of Water in Archaic Rome ». *The water of Rome* (4): 1−15.

Höppner, B., M. Bartelheim, M. Huijsmans, R. Krauss, K. P. Martinek, E. Pernicka, et R. Schwab. 2005. « Prehistoric copper production in the Inn valley (Austria), and the earliest copper in central Europe ». *Archaeometry* 47 (2): 293-315.

Horner, J., F. Neubauer, W. H. Paar, W. Hansmann, V. Koeppel, et K. Robl. 1997. « Structure, mineralogy, and Pb isotopic composition of the As-Au-Ag deposit Rotgülden, Eastern Alps (Austria): significance for formation of epigenetic ore deposits within metamorphic domes ». *Mineralium Deposita* 32: 555-568.

Hürkamp, K., T. Raab, et J. Völkel. 2009. « Two and three-dimensional quantification of lead contamination in alluvial soils of a historic mining area using field portable X-ray fluorescence (FPXRF) analysis ». *Geomorphology* 110 (1–2): 28−36.

Hunt Ortiz, M. A. 2001. « El depósito de la Ría de Huelva: Datos isotópicos para la determinación de su procedencia ». In , 487–496. Colección abierta. Sevilla: Gómez Tubío, B. M., Pardo Rodríguez, M. L., Respaldiza, M. A., Universidad de Sevilla : Fundación El Monte.

———. 2003. « Prehistoric mining and metallurgy in south west Iberian Peninsula ». Oxford : Archaeopress: Université de Séville.

Jansen, G. C. M. 2000. « Systems for the disposal of waste and excreta in roman cities. The situation in Pompeï, Herculanum and Ostia ». In *Sordes urbis : la eliminación de residuos en la ciudad romana : actas de la Reunión de Roma*, édité par X. Dupré Raventos, et J.-A. Remolà, 150. Bibliotheca italica. Rome, 15-16 de novembre 1996: « L'Erma » di Bretschneider.

Jarcho, S. 1964. « Lead in the bones of prehistoric lead-glaze potters ». *American antiquity* 30 (1): 94−96.

Joel, E. C., T. Taylor, R. A. Ixer, et M. Goodway. 1997. « Lead isotope analysis and the Great

Orme mine ». In *Proceedings of a conference on the application of scientific techniques to the study of archaeology (Liverpool, July 1995)*, 129-137. Oxbow monograph, 64. Sinclair, A., Slater, E., Gowlett, J.

Johnson, R. A., et D. W. Wichern. 2007. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. 6e éd. Upper Saddle River: Prentice-Hall.

Jouffroy-Bapicot, I., B. Forel, F. Monna, et C. Petit. 2008. « Paléométallurgie dans le Morvan : l'apport des analyses polliniques et géochimiques ». In *Le peuplement de l'arc alpin*, CTHS, 323−334. Paris.

Jouffroy-Bapicot, I., C. Petit, F. Monna, B. Forel, C. Gourault, et J.-P. Guillaumet. 2009. « La lecture des archives naturelles: Une histoire de la métallurgie autour de Bibracte ». *L'archéologie* (104): 40−43.

Jouffroy-Bapicot, I., M. Pulido, S. Baron, D. Galop, F. Monna, M. Lavoie, A. Ploquin, C. Petit, J.-L. de Beaulieu, et H. Richard. 2007. « Environmental Impact of Early Palaeometallurgy: Pollen and Geochemical Analysis ». *Vegetation History and Archaeobotany* 16 (4): 251−258.

Jourdan, F., A. Marzoli, H. Bertrand, M. Cosca, et D. Fontignie. 2003. « The Northernmost CAMP: 40Ar/39Ar age, petrology and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of the Kerforne Dike, Brittany, France ». *Geophysical monograph* 136: 209-226.

Kaplan, M., C. Picard, M. Zimmermann, et F. Micheau. 1994. Histoire médiévale: IVe-Xe siècle. 1 vol. Grand amphi. Rosny, France: Bréal.

Kasprzyck, M., et Y. Labaune. 2003. In *La ville et ses déchets dans le monde romain : rebuts et recyclages*, édité par P. Ballet, P. Cordier, et N. Dieudonné-Glad, 320. Archéologie et histoire romaine. Poitiers, 19-21 septembre 2002: Montagnac, Ed. M. Mergoil.

Kayan, I. 1999. « Holocene stratigraphy and geomorphological evolution of the Aegean coastal plains of Anatolia ». *Quaternary Science Reviews* 18: 541−548.

Kemp, A. C., C. K. Sommerfield, C. H. Vane, B. P. Horton, S. Chenery, S. Anisfeld, et D. Nikitina. 2012. « Use of lead isotopes for developing chronologies in recent salt-marsh sediments ». *Quaternary Geochronology* 12: 40−49.

Kempter, H., et B. Frenzel. 1999. « The local nature of anthropogenic emission sources on the elemental content of nearby ombrotrophic peat bogs, Vulkaneifel, Germany ». *The Science of the Total Environment* 241 (1): 117−128.

Kempton, P. D., H. Downes, et A. Embey-Isztin. 1997. « Mafic Granulite Xenoliths in Neogene Alkali Basalts from the Western Pannonian Basin: Insights into the Lower

Crust of a Collapsed Orogen ». *Journal of Petrology* 38 (7): 941-970.

Kerr, A. C., P. D. Kempton, et R. N. Thompson. 1995. « Crustal Assimilation During Turbulent Magma Ascent (ATA); New Isotopic Evidence from the Mull Tertiary Lava Succession, N. W. Scotland ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 119 (2-3): 142-154.

Kinnaird, J. A., R. A. Ixer, B. Barreiro, et P. A. M. Nex. 2002. « Contrasting sources for lead in Cu-polymetallic and Zn–Pb mineralisation in Ireland: constraints from lead isotopes ». *Mineralium Deposita* 37: 495–511.

Kirbihler, F. 2013. « Les nauclères, l'entretien du port et l'implication des gens de mer dans la vie civique éphésienne ». In *Gens de mer: ports et cités aux époques ancienne, médiévale et moderne*, 111−126. Histoire. Rennes : Presses universitaires de Rennes.

Kirbihler, F. 2009. « Territoire civique et population d'Éphèse (Ve s. av. J.-C.-IIIe s. ap. J.-C.) ». In L'Asie Mineure, du territoire civique au territoire régional, 301‑333. Rennes: H. Bru, F. Kirbihler, and St. Lebreton, Presses Universitaires de Rennes.

Knibbe, D. 1998. *Ephesus: Geschichte einer bedeutenden antiken Stadt und Portrait einer modernen Grossgrabung im 102. Jahr der Wiederkehr des Beginnes österreichischer Forschungen (1895-1997)*. Frankfurt, Allemagne: Lang.

Knighton, A.D. 1991. « Channel bed adjustment along mine-affected rivers of northeast Tasmania ». *Geomorphology* 4 (3–4): 205−219.

Köeppel, V. 1997. « Bleiisotope ». In *Hand- buch der Lagerstätten der Erze, Industrieminerale und Energierohstoffe Österreichs — Erläuterungen zur Metallo-genetischen Karte von Österreich 1:500.000 unter Einbe-ziehung der Industrieminerale und Energierohstoffe. Arch Lagerst forsch Geol B-A 19*, 485-495. Weber, L.

Kraft, J. C., G. Rapp, H. Brukner, et I. Kayan. 2011. « Results of the struggle at ancient Ephesus: natural processes 1, human intervention 0 ». *Geological Society of London Special Publications* 352: 27−36.

Kraft, J. C., H. Brückner, et I. Kayan. 1999. « Palaeogeographies of Ancient Coastal Environments in the Environs of the Feigengarten Excavation and the "Via(e) Sacra(e)" to the Artemision at Ephesus ». In *Steine und Wege. Festschrift fur Dieter Knibbe zum 65. Geburtstag*, 91−100. Sonderschriften 32. P. Scherrer *et al.*, Österreichisches archäologisches Institut.

Kraft, J. C., H. Brückner, İ. Kayan, et H. Engelmann. 2007. « The geographies of ancient

Ephesus and the Artemision in Anatolia ». *Geoarchaeology* 22 (1): 121–149.

Kraft, J. C., I. Kayan, et H. Brückner. 2001. « The geological and paleogeographical environs of the Artemision ». In *Der Kosmos der Artemis von Ephesos*, 123−133. Sonderschriften, 37. Vienna: U. Muss, Österreichisches Archäologisches Institut.

Kraft, J. C., I. Kayan, H. Brückner, et G. Rapp. 2000. « A Geological Analysis of Ancient Landscapes and the Harbors of Ephesus and the Artemision in Anatolia ». In *Jahreshefte des Österreichischen Archäologischen Institutes in Wien*, 175−233. 69.

Kraft, J. C., G. (Rip) Rapp, I. Kayan, et J. V. Luce. 2003. « Harbor Areas at Ancient Troy: Sedimentology and Geomorphology Complement Homer's Iliad ». *Geology* 31 (2): 163−166.

Krahn, L., et A. Baumann. 1996. « Lead isotope systematics of epigenetic lead-zinc mineralization in the western part of the Rheinisches Schiefergebirge, Germany ». *Mineralium Deposita* 31: 225-237.

Kramers, J. D., et I. N. Tolstikhin. 1997. « Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust ». *Chemical Geology* 139 (1–4): 75−110.

Krings, V., éd. 1995. *La civilisation phénicienne et punique: manuel de recherche*. 1 vol. Handbuch der Orientalistik 20. Leiden, Pays-Bas.

Lacroix, M., G. Kite, et P. Droogers. 2000. « Using Datasets from the Internet for Hydrological Modeling: An Example from the Kucuk Menderes Basin, Turkey ». Working Paper 40. IWMI Research Report. International Irrigation Management Institute.

Lair, G J, F. Zehetner, M. Fiebig, M. H. Gerzabek, C. A. M. van Gestel, T. Hein, S. Hohensinner, *et al.* 2009. « How do long-term development and periodical changes of river-floodplain systems affect the fate of contaminants? Results from European rivers ». *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)* 157 (12): 3336−3346.

Lambert, I. B., et K. S. Heier. 1967. « The vertical distribution of uranium, thorium, and potassium in the Continental Crust ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31 (3): 377−390.

Laperche, V., M. C. Dictor, B. Clozel-Leloup, et P. Baranger. 2004. « Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sols pollués ». Guide méthodologique de plomb BRGM/RP-52881-FR. Rapport final. Orléan: BRGM.

Laurent, A., et M. Fondrillon. 2010. « Mesurer la ville par l'évaluation et la caractérisation du

sol urbain : l'exemple de Tours ». *Revue archéologique du Centre de la France* (Tome 49): 307−343.

Lavoie, M. 2011. « 2000 ans de perturbations humaines dans la dynamique de la végétation au mont Lozère (France) ». *Le naturaliste canadien* 135 (1): 24−28.

Lebedev, V. A., I. V. Chernyshev, A. V. Chugaev, Yu V. Gol'tsman, et E. D. Bairova. 2010. « Geochronology of Eruptions and Parental Magma Sources of Elbrus Volcano, the Greater Caucasus: K-Ar and Sr-Nd-Pb Isotope Data ». *Geochemistry International* 48 (1): 41-67.

Leblanc, M., J. A. Morales, J. Borrego, et F. Elbaz-Poulichet. 2000. « 4,500-Year-Old Mining Pollution in Southwestern Spain: Long-Term Implications for Modern Mining Pollution ». *Economic Geology* 95 (3): 655−662.

Lee, C. S. L., Shi-Hua Qi, G. Zhang, C.-L. Luo, L. Y. L. Zhao, et X.-D. Li. 2008. « Seven thousand years of records on the mining and utilization of metals from lake sediments in central China ». *Environmental science & technology* 42 (13): 4732−4738.

Le Gall, J. 1953. *Le Tibre, fleuve de Rome dans l'Antiquité*. Vol. 1. Paris: Presses universitaires de France.

Le Guen, M., J.-J. Orgeval, et J. Lancelot. 1991. « Lead Isotope Behaviour in a Polyphased Pb-Zn Ore Deposit: Les Malines (Cévennes, France) ». *Mineralium Deposita* 26 (3): 180-188.

Leguay, J.-P. 2003. « Le problème de l'évacuation des ordures au Moyen-Âge : pérennité des usages antiques et nouveautés (5e-15e s. ap.) ». In *La ville et ses déchets dans le monde romain : rebuts et recyclages*, édité par P. Ballet, P. Cordier, et N. Dieudonné-Glad, 320. Archéologie et histoire romaine. Poitiers, 19-21 septembre 2002: Montagnac, Ed. M. Mergoil.

Le Roux, G., A. Véron, et C. Morhange. 2002. « Caractérisation géochimique de l'anthropisation dans le port antique de Sidon ». *Archaeology & history in Lebanon* (15): 37−41.

Le Roux, G., A. Véron, et C. Morhange. 2003. « Geochemical evidences of early anthropogenic activity in harbour sediments from Sidon ». *Archaeology & history in Lebanon* 18: 115−119.

Le Roux, G., A. Véron, et C. Morhange. 2005. « Lead Pollution in the Ancient Harbours of Marseilles ». *Méditerranée* (104): 31−35.

Lescuyer, J. L., J. M. Leistel, et E. Marcoux. 1998. « Late Devonian-Early Carboniferous

peak sulphide mineralization in the Western Hercynides ». *Mineralium Deposita* 33: 208‑220.

Lessler, M. A. 1988. « Lead and Lead Poisoning from Antiquity to Modern Times ». *Ohio Journal of Science* 3: 78−84.

Lévêque, C. 1996. *Ecosystèmes aquatiques*. Hachette Supérieur. Les Fondamentaux. Paris.

Lewis, J. 1985. « Lead Poisoning: A Historical Perspective ». *EPA Journal* 11: 15.

Lima, A. L., B. A. Bergquist, E. A. Boyle, M. K. Reuer, F. O. Dudas, C. M. Reddy, et T. I. Eglinton. 2005. « High-resolution historical records from Pettaquamscutt River basin sediments: 2. Pb isotopes reveal a potential new stratigraphic marker ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (7): 1813−1824.

Livy, T. 1997. *History of Rome*. Loeb Classical Library. Cambridge.

Lo Cascio, E. 2001. « La population ». *Pallas* (55): 179−198.

Longfield, S. A., et M. G. Macklin,. 1999. « The influence of recent environmental change on flooding and sediment fluxes in the Yorkshire ». *Hydrological processes* 13: 1051−1066.

Ludwig, K. R., B. Vollmer, B. Turi, K. R. Simmons, et G. Perna. 1989. « Isotopic constraints on the genesis of base-metal ores in Southern and Central Sardinia ». *European Journal of Mineralogy* 1: 657-666.

Macchiarelli, R., et A. C. Aufderheide. 1990. « Skeletal lead content at Grottaperfetta, Rome, 1st-2nd century AD ». *Rivista di antropologia* 68: 231−240.

MacKenzie, A. B., et I. D. Pulford. 2002. « Investigation of contaminant metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios ». *Applied Geochemistry* 17 (8): 1093−1103.

Mackie, A., A. Townshend, et H. A. Waldron. 1975. « Lead concentrations in bones from Roman York ». *Journal of Archaeological Science* 2 (3): 235−237.

Macklin, M. G. 1996. « Fluxes and Storage of Sediment-Associated Heavy Metals in Floodplain Systems: Assessment and River Basin Management Issues at a Time of Rapid Environmental Change ». *Floodplain Processes* 13: 441−459.

Macklin, M. G., et J. Lewin. 1989. « Sediment transfert and transformation of an alluvial valley floor : the river South Tyne, Northumbria, U.K. » *Earth Surface Processes and Landforms* 14: 233−246.

Macklin, M. G., et K. Klimek. 1992. « Dispersal, storage and transformation of

metalcontaminated alluvium in the upper Vistula basin, southwest Poland ». *Applied Geography* 12 (1): 7−30.

Madinabeltia, S. G., J. S. Zalduegul, F. J. Larrea, M. Carracedo, et J. I. G. Ibarguchi. 2003. « Estudio de la composición isotópica del Pb en galenas del distrito minero de Linares-La-Carolina (Jaén, Espana) ». *Geogaceta* 34: 31-34.

Magdelaine, C. 2003. « Ville, déchets et pollution urbaine chez les médecins grecs ». In *La ville et ses déchets dans le monde romain : Rebuts et recyclages*, édité par P. Ballet, P. Cordier, et Nadine Dieudonné-Glad, 320. Archéologie et histoire romaine. Poitiers, 19-21 septembre 2002: Montagnac, Ed. M. Mergoil.

Malissard, A. 1994. *Les Romains et l'eau: fontaines, salles de bains, thermes, égouts, aqueducs*. Realia. Paris: Les Belles lettres.

Manacorda, D. 2000. « Sui « Mondezari » di Roma tra antichità e età moderna ». In *Sordes urbis : la eliminación de residuos en la ciudad romana : actas de la Reunión de Roma*, édité par X. Dupré Raventos, et J.-A. Remolà, 150. Bibliotheca italica. Rome, 15-16 de novembre 1996: « L'Erma » di Bretschneider.

Marcoux, E. 1986. « Isotopes du plomb et paragèneses métalliques, traceurs de l'histoire des gîtes minéraux ». Université de Clermont-Ferrand II.

———. 1998. « Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt ». *Mineralium Deposita* 33: 45-58.

Marcoux, E., G. Luminita, M. Lupulescu, et J. P. Milesi. 2002. « Lead isotope signatures of epithermal and porphyry-type ore deposits from the Romanian Carpathian Mountains ». *Mineralium Deposita* 37: 173-84.

Marcoux, E., Y. Moëlo, P. Picot, et J. C. Baubron. 1988. « Evolution minéralogique et isotopique (Pb) du filion sulfuré complexe des Borderies (Massif central français) - Implications métallogéniques ». *Mineralium Deposita* 23: 58-70.

Marcoux, E., E. Pascual, et J. Onézime. 2002. « Hydrothermalisme anté-Hercynien en Sud-Ibérie : apport de la géochimie isotopique du plomb ». *Comptes Rendus Geoscience* 334: 259–265.

Marriner, N. et C. Morhange. 2007. « Geoscience of ancient Mediterranean harbours ». *Earth-Science Reviews* 80 (3): 137–194.

Marriner, N. 2007. « Paléoenvironnements littoraux du Liban à l'Holocène - Géoarchéologie des ports antiques de Beyrouth, Sidon et Tyr 5000 ans d'interactions nature-culture ». Université Aix-Marseille I.

Marriner, N., C. Morhange, M. Boudagher-Fadel, M. Bourcier, et P. Carbonel. 2005.

« Geoarchaeology of Tyre's ancient northern harbour, Phoenicia ». *Journal of Archaeological Science* 32 (9): 1302−1327.

Marriner, N., C. Morhange, et C. Doumet-Serhal. 2006b. « Geoarchaeology of Sidon's ancient harbours, Phoenicia ». *Journal of Archaeological Science* 33 (11): 1514−1535.

Marriner, N., C. Morhange, C. Doumet-Serhal, et P. Carbonel. 2006a. « Geoscience Rediscovers Phoenicia's Buried Harbors ». *Geology* 34 (1): 1−4.

Marron, D. C. 1989a. « Physical and chemical characteristics of a metal-contaminated overbank deposit, West-Central South Dakota, U.S.A. » *Earth Surface Processes and Landforms* 14: 419−432.

———. 1989b. « The transport of mine tailings as suspended sediments in the Belle Fourche River, West-Central South Dakota, U.S.A. » *Sediment and Environment* (184): 19−26.

Marron, D. C. 1992. « Floodplain Storage of Mine Tailings in the Belle Fourche River System: A Sediment Budget Approach ». *Earth Surface Processes and Landforms* 17 (7): 675–685.

Martin-Bagnaudez, J. 1995. Les Croisades: une tranche d'histoire méditerranéenne. 1 vol. Petite encyclopédie moderne du christianisme 1995. Paris: Desclée De Brouwer.

Martinez Cortiza, A., E. García-Rodeja, X. Pontevedra Pombal, J. C. Nóvoa Muñoz, D. Weiss, et A. Cheburkin. 2002. « Atmospheric Pb 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* 292 (1-2): 33−44.

Martínez-Cortizas, A., X. Pontevedra-Pombal, J. C. Nóvoa Muñoz, et E. García-Rodeja. 1997. « Four Thousand Years of Atmospheric Pb, Cd and Zn Deposition Recorded by the Ombrotrophic Peat Bog of Penido Vello (Northwestern Spain) ». *Water, Air, and Soil Pollution* 100 (3-4): 387‑403. doi:10.1023/A:1018312223189.

Martínez-García, M. J., J. M. Moreno, J. Moreno-Clavel, N. Vergara, A. García-Sánchez, A. Guillamón, M. Portí, et S. Moreno-Grau. 2005. « Heavy metals in human bones in different historical epochs ». *Science of The Total Environment* 348 (1–3): 51−72.

Martin-Kilcher, S. 2003. « Dépôts en milieu urbain et amphores : évacuation organisée – réutilisation – déchets ». In *La ville et ses déchets dans le monde romain : rebuts et recyclages*, édité par P. Ballet, Pierre Cordier, et N. Dieudonné-Glad, 320. Archéologie et histoire romaine. Poitiers, 19-21 septembre 2002: Montagnac, Ed. M. Mergoil.

Martino, M., A. Turner, M. Nimmo, et G. E. Millward. 2002. « Resuspension, reactivity and

recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK ». *Marine Chemistry* 77 (2–3): 171−186.

Martín-Puertas, C., F. Jiménez-Espejo, F. Martínez-Ruiz, V. Nieto-Moreno, M. Rodrigo, M. P. Mata, et B. L. Valero-Garcés. 2010. « Late Holocene climate variability in the southwestern Mediterranean region: an integrated marine and terrestrial geochemical approach ». *Climate of the Past* 6 (6): 807−816.

Martín-Puertas, C., B. L. Valero-Garcés, M. Pilar Mata, A. Moreno, S. Giralt, F. Martínez-Ruiz, et F. Jiménez-Espejo. 2011. « Geochemical Processes in a Mediterranean Lake: a High-resolution Study of the Last 4,000 Years in Zoñar Lake, Southern Spain ». *Journal of Paleolimnology* 46 (3): 405−421.

Mason, P. R. D., H. Downes, M. F. Thirlwall, I. Seghedi, A. Szakács, D. Lowry, et D. Mattey. 1996. « Crustal Assimilation as a Major Petrogenetic Process in the East Carpathian Neogene and Quaternary Continental Margin Arc, Romania ». *Journal of Petrology* 37 (4): 927-959.

Mattioli, M., G. Serri, E. Salvioli-Mariani, A. Renzulli, P. M. Holm, P. Santi, et G. Venturelli. 2003. « Sub-volcanic Infiltration and Syn-eruptive Quenching of Liquids in Cumulate Wall-rocks: The Example of the Gabbroic Nodules of Stromboli (Aeolian Islands, Italy) ». *Mineralogy and Petrology* 78 (3-4): 201-230.

Mazzini, I., C. Faranda, M. Giardini, C. Giraudi, et L. Sadori. 2011. « Late Holocene palaeoenvironmental evolution of the Roman harbour of Portus, Italy ». *Journal of Paleolimnology* 46 (2): 243–256.

McLennan, S. M. 2001. « Relationships Between the Trace Element Composition of Sedimentary Rocks and Upper Continental Crust ». Geochemistry, Geophysics, Geosystems 2 (4): 24.

Meriç, R. 1985. « Zur Lage des ephesischen Außenhafens Panormos ». In *Lebendige Altertumswissenschaft. Festschrift H. Vetters*, Komitee Festschrift Hermann Vetters, 30−32. Wien.

Michard Vitrac, A., F. Albarede, et C. J. Allègre. 1981. « Lead Isotopic Composition of Hercynian Granitic K-feldspars Constrains Continental Genesis ». *Nature* 291 (5815): 460-464.

Michel, F. 2007. « Économie du plomb ». *Géochronique, magazine des géosciences* (102): 28−32.

Millard, A. 2006. « Comment on Martínez-García *et al.* “Heavy metals in human bones in

different historical epochs” ». *Science of The Total Environment* 354 (2–3): 295−297.

Miller, J. R., P. J. Lechler, K. A. Hudson-Edwards, et M. G. Macklin. 2002. « Lead isotopic fingerprinting of heavy metal contamination, Rio Pilcomayo basin, Bolivia ». *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 2 (3): 225−233.

Miller, J. R. 1997. « The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites ». *Journal of Geochemical Exploration* 58 (2–3): 101−118.

Miller, J. R., et P. J. Lechler. 1998. « Mercury partitioning within alluvial sediments of the Carson river valley, Nevada: Implications for sampling strategies in tropical environments ». In *Environmental Geochemistry in the Tropics*, édité par Prof Dr Julio C. Wasserman, Prof Dr Emmanuel V. Silva-Filho, et Prof Dr Roberto Villas-Boas, 211−233. Lecture Notes in Earth Sciences 72. Springer Berlin Heidelberg. http://link.springer.com/chapter/10.1007/BFb0010916.

Miller, J. R., P. J. Lechler, G. Mackin, D. Germanoski, et L. F. Villarroel. 2007. « Evaluation of particle dispersal from mining and milling operations using lead isotopic fingerprinting techniques, Rio Pilcomayo Basin, Bolivia ». *Science of The Total Environment* 384 (1–3): 355−373.

Miller, J. Russell, et S. M. Orbock Miller. 2007. *Contaminated Rivers: A Geomorphological-Geochemical Approach to Site Assessment and Remediation*. Springer.

Mitchell, J. 1932. « The Origin, Nature, and Importance of Soil Organic Constituents having Base Exchange Properties ». *Agronomy Journal* 24 (4): 256−275.

Mohen, J. P. 2013. « Bronze et Fer, âges ». *Encyclopaedia Universalis*. http://www.universalis-edu.com.bibliotheque-nomade2.univ-lyon2.fr/encyclopedie/bronze-et-fer-ages/.

Mohen, J.-P. 1990. *Métallurgie préhistorique: introduction à la paléométallurgie*. Collection Préhistoire. Paris.

Mohen, J.-P., et C. Eluère, éd. 1991. *Découverte du métal: Introduction à la paléo-métallurgie*. Millénaires 2. Paris: Picard.

Molleson, T., D. Eldridge, et N. H. Gale. 1986. « Identification of lead sources by stable isotope ratios in bones and lead from Poundbury Camp, Dorset ». *Oxford Journal of Archaeology* 5 (2): 249−253.

Monna, F., C. Petit, J. P. Guillaumet, I. Jouffroy-Bapicot, C. Blanchot, J. Dominik, R. Losno, H. R., J. Lévêque, et C. Chateau. 2004a. « History and environmental impact of mining activity in Celtic Aeduan territory recorded in a peat bog (Morvan, France) ».

Environmental science & technology 38 (3): 665−673.

Monna, F., C. Petit, J.-P. Guillaumet, I. Jouffroy-Bapicot, H. Richard, C. G. Tamas, B. Cauuet, J. Dominik, et R. Losno. 2005. « Du plomb chez les gaulois du Morvan ». *UB Sciences* (1): 100−104.

Monna, F., D. Galop, L. Carozza, M. Tual, A. Beyrie, F. Marembert, C. Chateau, J. Dominik, et F. E. Grousset. 2004b. « Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit ». *The Science of the total environment* 327 (1-3): 197−214.

Monna, F., K. Hamer, J. Lévêque, et M. Sauer. 2000. « Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany) ». *Journal of Geochemical Exploration* 68 (3): 201−210.

Monna, F., J. Lancelot, I. W. Croudace, A. B. Cundy, et J. T. Lewis. 1997. « Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas ». Environmental Science & Technology 31 (8): 2277–2286.

Monna, F., D. Ben Othman, et J. M. Luck. 1995. « Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals ». Science of The Total Environment 166 (1–3): 19-34.

Montgomery, J., J. Evans, S. Chenery, V. Pashley, et K. Killgrove. 2010. « Gleaming, white, and deadly": using lead to track human exposure and geographic origins in the Roman period in Britain ». *Roman Diasporas, Journal of Roman Archaeology* Suppl 78: 199−226.

Moorbath, S., H. Welke, et N. H. Gale. 1969. « The significance of lead isotope studies in ancient, high-grade metamorphic basement complexes, as exemplified by the Lewisian rocks of Northwest Scotland ». *Earth and Planetary Science Letters* 6 (4): 245−256.

Morhange, C. 1994. « La mobilité des littoraux provençaux: Eléments d'analyse géomorphologique ». Thèse de Doctorat en Géographie, Aix-en-Provence: Université de Provence.

Morhange, C., F. Blanc, M. Bourcier, P. Carbonel, A. Prone, S. Schmitt- Mercury, D. Vivent, et A. Hesnard. 2003. « Bio-sedimentology of the late Holocene deposits of the ancient harbor of Marseilles (southern France Mediterranean sea) ». *The Holocene* 13: 593–

604.

Morhange, C., J.-P. Goiran, M. Bourcier, P. Carbonel, J. Le Campion, J.-M. Rouchy, et M. Yon. 2000. « Recent Holocene paleoenvironmental evolution and coastline changes of Kition, Larnaca, Cyprus, Mediterranean Sea ». *Marine Geology* 26: 205–230.

Morhange, C., J. Laborel, et A. Hesnard. 2001. « Changes of relative sea level during the past 5000 years in the ancient harbor of Marseilles, Southern France ». P*alaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 166: 319–329.

Morrisson, C. 1988. « La grande rupture avec L'Orient ». In Les croisades, 211‑230. Points. Histoire. Delort, R., Ed. du Seuil.

Murozumi, M, T. J. Chow, et C. Patterson. 1969. « Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33 (10): 1247−1294.

Naizet, F. 2003. « Les déchets et leur traitement : éléments de terminologie à l'usage des archéologues ». In *La ville et ses déchets dans le monde romain : rebuts et recyclages*, édité par P. Ballet, P. Cordier, et N. Dieudonné-Glad, 320. Archéologie et histoire romaine. Poitiers, 19-21 septembre 2002: Montagnac, Ed. M. Mergoil.

Needleman, L., et D. Needleman. 1985. « Lead Poisoning and the Decline of the Roman Aristocracy ». *Classical Views* 4 (1): 63−94.

Neumann, E.-R., J. Martí, J. Mitjavila, et E. Wulff-Pedersen. 1999. « Origin and Implications of Mafic Xenoliths Associated with Cenozoic Extension-related Volcanism in the Válencia Trough, NE Spain ». *Mineralogy and Petrology* 65 (1-2): 113‑139.

Niederschlag, E., E. Pernicka, TH. Seifert, et M. Bartelheim. 2003. « The dermination of lead isotope ratios by multiple collector ICP-MS: a case study of early bronze age artefacts and their possible relation with ore deposits of the Erzgebirge ». *Archaeometry* 45 (1): 61‑100.

Ngole, V.M. 2011. « Using soil heavy metal enrichment and mobility factors to determine potential uptake by vegetables ». Plant, Soil and Environment 57 (1): 75-80.

Nichols, G. 2009. *Sedimentology and Stratigraphy*. John Wiley & Sons.

Nicolle, D. 2001. The Crusades. Osprey Publishing. Essential Histories.

Nin, N., et M. Leguilloux. 2003. « La gestion des déchets à Aix-en-Provence dans l'Antiquité ». In *La ville et ses déchets dans le monde romain : rebuts et recyclages*, 320. Archéologie et histoire romaine. Poitiers, 19-21 septembre 2002: Montagnac, Ed. M. Mergoil.

Nocete, F., E. Álex, J. M. Nieto, R. Sáez, et M. R. Bayona. 2005. « An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy ». *Journal of Archaeological Science* 32 (10): 1566−1576.

Nocquet, J.-M.. 2002. « Mesure de la déformation crustale en Europe occidentale par géodésie spatiale ». Université de Nice Sophia-Antipolis.

Nriagu, J. O. 1983b. « Saturnine gout among Roman aristocrats. Did lead poisoning contribute to the fall of the Empire? » *The New England journal of medicine* 308 (11): 660−3.

Nriagu, J. O. 1983a. *Lead and lead poisoning in antiquity*. Environmental science and technology. New York: John Wiley & sons.

O'Brien, W. 2007. *Mining, Metal And Society in Early Ireland*. Bronze age studies, 6. Galway: National University of Ireland.

Orejana, D., C. Villaseca, K. Billström, et B. A. Paterson. 2008. « Petrogenesis of Permian Alkaline Lamprophyres and Diabases from the Spanish Central System and Their Geodynamic Context Within Western Europe ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 156 (4): 477-500.

Ortloff, C. R., et D. P. Crouch. 2001. « The Urban Water Supply and Distribution System of the Ionian City of Ephesos in the Roman Imperial Period ». Journal of Archaeological Science 28 (8): 843-860.

Oversby, V. M., et A. E. Ringwood. 1971. « Time of Formation of the Earth's Core ». *Nature* 234 (5330): 463−465.

Owen, J. Paige. 2008. « Geochemistry of Lamprophyres from the Western Alps, Italy: Implications for the Origin of an Enriched Isotopic Component in the Italian Mantle ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 155 (3): 341-362.

Öziş, Ü., A. Atalay, M. Becerik, et K. Özdikmen. 2008. « Ancient water supply systems of Ephesus ». In , 1‑7. Çeşme, Turkey.

Paalman, M. A. A., C. H. Van Der Weijden, et J. P. G. Loch. 1994. « Sorption of Cadmium on Suspended Matter Under Estuarine Conditions; Competition and Complexation with Major Sea-water Ions ». *Water, Air, and Soil Pollution* 73 (1): 49−60.

Palacz, Z. A. 1985. « SrNdPb isotopic evidence for crustal contamination in the Rhum intrusion ». *Earth and Planetary Science Letters* 74 (1): 35-44.

Palinkas, L. A. 1985. « Lead Isotope Patterns in Galenas from some Selected Ore Deposits in

Croatia and NW Bosnia ». *Geološki vjesnik* 38: 175-189.

Parlak, H., A. Çakır, M. Boyacıoğlu, et Ö. Ç. Arslan. 2006. « Heavy metal deposition in sediments from the delta of the Gediz River (Western Turkey): A preliminary study ». *Journal of Fisheries & Aquatic Sciences* 23: 3−4.

Paskoff, R. 1985. *Les littoraux. Impact des aménagements sur leur évolution*. Masson. Paris.

Passega, R. 1957. « Texture as characteristic of clastic deposition ». *American Association of Petroleum Geologists* 41 (9): 1952–1984.

———. 1964. « Grain size representation by CM patterns as a geologic tool ». *Journal of Sedimentary Research* 34 (4): 830−847.

Passega, R., et R. Byramjee. 1969. « Grain-Size Image of Clastic Deposits ». *Sedimentology* 13 (3-4): 233–252.

Patterson, C. 1956. « Age of meteorites and the earth ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10: 230−237.

Patterson, C. C., H. Shirahata, et J. E. Ericson. 1987. « Lead in ancient human bones and its relevance to historical developments of social problems with lead ». *Science of The Total Environment* 61: 167−200.

Pearson, G. W. et M. Stuiver. 1986. « High-precision calibration of the radiocarbon time scale, 500-2500 BC. » In *Proceedings of the 12th International 14C Conference*, 28 (2B):839−862. Radiocarbon. Stuiver, M. and Kra, R. S.

Peiry, J.-L. 1988. « Approche géographique de la dynamique spatio-temporelle des sédiments d'un cours d'eau intra-montagnard : l'exemple de la plaine alluviale de l'Arve (Haute-Savoie) ». Thèse de Doctorat Géographie et Aménagement, Université Lyon 3.

Pelletier, A. 1999. *Lugdunum: Lyon*. Éd. lyonnaises d'art et d'histoire. 1 vol. Collection Galliae civitates 1999. Lyon, France: Presses universitaires de Lyon.

Pe-Piper, G., G. Christofides, et G. Eleftheriadis. 1998. « Lead and neodymium isotopic composition of Tertiary igneous rocks of northern Greece and their regional significance ». *Acta Vulcanologica* 10: 255-263.

Pe-Piper, Georgia. 1994. « Lead isotopic compositions of Neogene volcanic rocks from the Aegean extensional area ». *Chemical Geology* 118 (1–4): 27-41.

Pernicka, E., F. Begemann, et S. Schmitt-Strecker. 1993. « Eneolithic and early Bronze age copper artefacts from the Balkans and their relation to Serbian copper ores ». *Praehistorische Zeitschrift* 68: 1-55.

Pernicka, E., T. C. Seeliger, G. A. Wagner, F. Begemann, S. Schmitt-Strecker, O. Eibner, O.

Oztunali, et I. Baranyi. 1984. « Archaometallurgische untersuchungen in Nordwestanatolien ». *Jahrbuch des Romisch-Germanisches Zentralmuseums Mainz* 31: 533-599.

Pernicka, E., et G. A. Wagner. 1985. « Die metallurgisch Bedeutung von Sifnos im altertum ». In *Silber, Blei und Gold auf Sifnos: : prähistorische und antike Metallproduktion*, 200‑211. Der Anschnitt. Beiheft, 3. Bochum: Wagner, G. A., Weisgerber, G., Vereinigung der Freunde von Kunst und Kultur im Bergbau.

Pernicka, E., G. A. Wagner, K. Assimenos, C. Doumas, F. Begemann, et W. TODT. 1983. « An analytical study of prehistoric lead and silver objects from the Aegean ». In *The Proceedings of the 22nd Symposium on Archaeometry*, 292-302. University of Bradford, Braford: Aspinall, A., Warren, S. E.

Philippson, A. 1918. *Handbuch der regionalen Geologie. Kleinasien. Winter, Heidelberg.*

———. 1920. « Zur morphologischen Karte des westlichen Asiens ». *Petermanns Geographische Mitteilungen* 66: 197−202.

Philippson, A. 1912. *Reisen und Forschungen im westlichen Kleinasien*. Vol. 172. 1 vol. Gotha, Allemagne: Petermanns Mitteilungen, Ergänzungsheft.

Pinarelli, L. 1991. « Geochemical and isotopic (Sr, Pb) evidence of crust-mantle interaction in acidic melts—The Tolfa-Cerveteri-Manziana volcanic complex (central Italy) : a case history ». *Chemical geology* 92 (1-3): 177-195.

Pirazzoli, P.A. 1976. « Sea level variations in the Northwest Mediterranean during Roman times ». *Science* 194: 519–521.

Pirazzoli, P. A. 1996. *Sea Level Changes : The Last 20,000 Years*. John Wiley & Sons. Chichester.

Pline l'Ancien. 1945. *Pliny: Natural history*. Traduit par Harris Rackham, William Henry Samuel Jones, et D. E. Eichholz. 10 vol. The Loeb classical library. Cambridge, Mass., Etats-Unis: Harvard University Press.

Pohl, W. 2002. « The Invasions and Ethnic Identity ». In *Italy in the Early Middle Ages, 476-1000*, 11−33. The Short Oxford History of Italy. Oxford: La Rocca, C., Oxford University Press.

Pomiès, C., A. Cocherie, C. Guerrot, E. Marcoux, et J. Lancelot. 1998. « Assessment of the precision and accuracy of lead-isotope ratios measured by TIMS for geochemical applications: example of massive sulphide deposits (Rio Tinto, Spain) ». *Chemical Geology* 144: 137-149.

Pompeani, D. P., M. B. Abbott, B. A. Steinman, et D. J. Bain. 2013. « Lake Sediments Record Prehistoric Lead Pollution Related to Early Copper Production in North America ». *Environmental Science & Technology* 47 (11): 5545−5552.

Pontevedra-Pombal, X., T. M. Mighall, J. C. Nóvoa-Muñoz, E. Peiteado-Varela, J. Rodríguez-Racedo, Ed. García-Rodeja, et A. Martínez-Cortizas. 2013. « Five thousand years of atmospheric Ni, Zn, As, and Cd deposition recorded in bogs from NW Iberia: prehistoric and historic anthropogenic contributions ». *Journal of Archaeological Science* 40 (1): 764−777.

Prelević, D., S. F. Foley, V. Cvetković, et R. L. Romer. 2004. « Origin of Minette by Mixing of Lamproite and Dacite Magmas in Veliki Majdan, Serbia ». *Journal of Petrology* 45 (4): 759-792.

Prelević, D., S. F. Foley, R. Romer, et S. Conticelli. 2008. « Mediterranean Tertiary lamproites derived from multiple source components in postcollisional geodynamics ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (8): 2125-2156.

Prelević, D., S. F. Foley, R. L. Romer, V. Cvetković, et H. Downes. 2005. « Tertiary Ultrapotassic Volcanism in Serbia: Constraints on Petrogenesis and Mantle Source Characteristics ». *Journal of Petrology* 46 (7): 1443-1487.

Priadi, C. R. 2010. « Caractérisation des phases porteuses : Métaux particulaires en Seine ». Université Paris Sud 11.

Procopius. 1962. *History of the wars*. Traduit par Henry Bronson Dewing. W. Heinemann, Harvard University Press. 7 vol. The Loeb classical library. Royaume-Uni, Etats-Unis.

Ramdohr, P. 1980. *The ore minerals and their intergrowths*. 2 vol. International series in earth sciences 35. Oxford, Royaume-Uni: Pergamon Press.

Reinhardt, E. G., R. T. Patterson, et C. J. Schröeder-Adams. 1994. « Geoarchaeology of the Ancient Harbor Site of Caesarea Maritima, Israel; Evidence from Sedimentology and Paleoecology of Benthic Foraminifera ». *Journal of Foraminiferal Research* 24 (1): 37−48.

Reinhardt, E. G., R. T. Patterson, J. Blenkinsop,, et A. Raban. 1998. « Paleoenvironmental evolution of the inner basin of the ancient harbor at Caesarea Maritima, Israel; foraminiferal and Sr isotopic evidence ». *Revue de Paleobiologie* 17: 1–21.

Reinhardt, E. G., et A. Raban. 1999. « Destruction of Herod the Great's harbor Caesarea Maritima, Israel, geoarchaeological evidence ». *Geology* 27: 811–814.

Remolà, J.-A. 2000. « Sobre la interpretación arqueológica de la vertederos ». In *Sordes*

urbis : la eliminación de residuos en la ciudad romana : actas de la Reunión de Roma, édité par X. Dupré Raventos, et J.-A. Remolà, 150. Bibliotheca italica. Rome, 15-16 de novembre 1996: « L'Erma » di Bretschneider.

Renberg, I., R. Bindler, et M.-L. Brännvall. 2001. « Using the Historical Atmospheric Lead-deposition Record as a Chronological Marker in Sediment Deposits in Europe ». *The Holocene* 11 (5): 511−516.

Renberg, I., M. Wik Persson, et O. Emteryd. 1994. « Pre-industrial Atmospheric Lead Contamination Detected in Swedish Lake Sediments ». *Nature* 368 (6469): 323−326.

Renfrew, C. 1972. *The emergence of civilisation: the Cyclades and the Aegean in the third millennium B.C.* 1 vol. Studies in prehistory. London: Methuen.

———. 2011. *The emergence of civilisation: the Cyclades and the Aegean in the third millennium B.C.* 1 vol. Oxford: Oxbow Books.

Renson, V., N. Fagel, N. M., S. Nekrassoff, M. Streel, et F. De Vleeschouwer. 2008. « Roman road pollution assessed by elemental and lead isotope geochemistry in East Belgium ». *Applied Geochemistry* 23 (12): 3253−3266.

Renzulli, A., G. Serri, P. Santi, M. Mattioli, et P. M. Holm. 2001. « Origin of High-silica Liquids at Stromboli Volcano (Aeolian Islands, Italy) Inferred from Crustal Xenoliths ». *Bulletin of Volcanology* 62 (6-7): 400-419.

Renzulli, A., M. Tribaudino, E. Salvioli-Mariani, G. Serri, et P. M. Holm. 2003. « Cordierite-anorthoclase hornfels xenoliths in Stromboli lavas (Aeolian Islands, Sicily): an example of a fast cooled contact aureole ». *European Journal of Mineralogy* 15 (4): 665-679.

Retief, F. P., et L. Cilliers. 2005. « Lead poisoning in ancient Rome : the Roman world ». *Acta Theologica* Supplementum 7: 147−164.

Ritson, P. I., R. Bouse, A. R. Flegal, et S. N. Luoma. 1999. « Stable lead isotopic analyses of historic and contemporary lead contamination of San Francisco Bay estuary ». *Marine Chemistry* 64: 71−83.

Robertson, A. H. F., et D. Mountrakis. 2006. « Tectonic Development of the Eastern Mediterranean Region: An Introduction ». *Geological Society, London, Special Publications* 260 (1): 1−9.

Robinson, D., et A. Wilson, éd. 2011a. *Maritime archaeology and ancient trade in the Mediterranean.* 1 vol. 6. Oxford, Royaume-Uni: Oxford Centre for Maritime Archaeology.

———. 2011b. *Maritime archaeology and ancient trade in the Mediterranean*. 1 vol. Oxford centre for maritime archaeology monograph 6. Oxford: Oxford Centre for Maritime Archaeology.

Rohl, B. M. 1996. « Lead Isotope Data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Data Base 2, Galena from Britain and Ireland ». *Archaeometry* 38 (1): 165–180.

Rohl, B. M., et S. Needham. 1998. *The circulation of metal in the British Bronze Age: the application of lead isotope analysis*. Occasional paper - British Museum. London: British Museum.

Rojay, B., V. Toprak, C. Demirci, et L. Süzen. 2005. « Plio-Quaternary evolution of the Küçük Menderes Graben Southwestern Anatolia, Turkey ». *Geodinamica Acta* 18 (3-4): 317−331.

Rosman, K. J. R., W. Chisholm, S. Hong, J.-P. Candelone, et C. F. Boutron. 1997. « Lead from Carthaginian and Roman Spanish Mines Isotopically Identified in Greenland Ice Dated from 600 B.C. to 300 A.D.† ». *Environmental Science & Technology* 31 (12): 3413−3416.

Rossi, V. 2009. « Ostracod assemblages from Holocene subsurface deposits of modern Po Delta: a palaeonvironmental proxy record ». *Bollettino della Societa Paleontologica Italiana* 48 (2): 95−103.

Rottura, A., A. Del Moro, L. Pinarelli, R. Petrini, A. Peccerillo, A. Caggianelli, G. M. Bargossi, et G. Piccarreta. 1991. « Relationships between intermediate and acidic rocks in orogenic granitoid suites: petrological, geochemical and isotopic (Sr, Nd, Pb) data from Capo Vaticano (southern Calabria, Italy) ». *Chemical Geology* 92 (1–3): 153-176.

Routhier, P. 1999. *Voyage au monde du métal: inventions et aventures*. Regards sur la science. Paris, France: Belin : Pour la science.

Reddé, M. 1986. *Mare Nostrum: les infrastructures, le dispositif et l'histoire de la marine militaire sous l'Empire romain*. 1 vol. Rome, Italie: École Française de Rome.

Rowan, J. S., S. J. A. Barnes, S. L. Hetherington, B. Lambers, et F. Parsons. 1995. « Geomorphology and pollution: the environmental impacts of lead mining, Leadhills, Scotland ». *Journal of Geochemical Exploration* 52 (1–2): 57−65.

Rudnick, R. L., et S. Gao. 2003. « Composition of the Continental Crust ». *Treatise on Geochemistry* 3: 1−64.

Rudnick, R. L. 1995. « Making Continental Crust ». *Nature* 378 (6557): 571−578.

Ruiz, F., M. Abad, A. M. Bodergat, P. Carbonel, J. Rodríguez-Lázaro, et M. Yasuhara. 2005. « Marine and brackish-water ostracods as sentinels of anthropogenic impacts ». *Earth-Science Reviews* 72 (1–2): 89−111.

Sageman, B. B., et T. W. Lyons. 2003. « Geochemistry of fine-grained sediments and sedimentary rocks ». *Treatise on geochemistry* 7: 115–158.

Salomon, F. 2013. « Géoarchéologie du delta du Tibre ». Thèse de Doctorat de Géographie, Université Lumière Lyon 2.

Salomon, F., H. Delile, J.-P. Goiran, J.-P. Bravard, et Simon Keay. 2012. « The Canale di Comunicazione Traverso in Portus: the Roman sea harbour under river influence (Tiber delta, Italy) ». *Géomorphologie* (1): 75−90.

Sanlaville, P. 1973. « Etude géomorphologique de la région littorale du Liban ». Doctorat d'état, Brest.

Santos Z., J. F., S. G. Madinabeltia, et J. I. G. Ibarguchi. 2004. « A lead isotope database: the Los Pedroches - Alcudia area (Spain); implications for archaeometallurgical connections across southwestern and southeastern iberia ». *Archaeometry* 46 (4): 625-634.

Sayre, E. V., E. C. Joel, et M. J. Blackman. 2001. « Stable lead isotope studies of black sea anatolian ore sources and related bronze age and phrygian artefacts from nearby archaeological sites. Appendix: new central Taurus ore data ». *Archaeometry* 43: 77-115.

Sayre, E. V., K. A. Yener, E. C. Joel, et I. L. Barnes. 1992. « Statistical evaluation of the presently accumulated lead isotope data from Anatolia and surrounding regions ». *Archaeometry* 34: 73-105.

Scarborough, J. 1984. « The Myth of Lead Poisoning Among the Romans: An Essay Review ». *Journal of the History of Medicine and Allied Sciences* 39 (4): 469−475.

Scherrer, P. 2007. « on Apaša nach Hagios Theologos. Die Siedungsgeschichte des Raumes Ephesos von prähistorischer bis in byzantinische Zeit unter dem Aspekt der maritimen und fluvialen Bedingungen ». *Jahreshefte Österr. Archäol. Inst.* 76: 321-351.

Scherrer, P. 1995. « The city of Ephesos: from the roman period to late antiquity ». In Ephesos metropolis of Asia: an interdisciplinary approach to its archaeology, religion, and culture, 1-25. Harvard theological studies. Helmut Koester, Trinity press international.

Schleicher, H., A. Baumann, et J. Keller. 1991. « Pb isotopic systematics of alkaline volcanic

rocks and carbonatites from the Kauserstuhl, Upper Rhine rift valley, FRG ». *Chemical geology* 93 (3-4): 231-243.

Schmidt-Wygasch, C., S. Schamuhn, J. Meurers-Balke, F. Lehmkuhl, et R. Gerlach. 2010. « Indirect Dating of Historical Land Use Through Mining: Linking Heavy Metal Analyses of Fluvial Deposits to Archaeobotanical Data and Written Accounts ». *Geoarchaeology* 25 (6): 837–856.

Schmitt, J. M. 2005. « Spéciation des métaux lourds ». Dossier scientifique. Projet ECCO spéciation.

Schumm, S. A. 2003. *The Fluvial System*. Blackburn Press.

Seeliger, T. C., E. Pernicka, G. A. Wagner, F. Begemann, S. Schmitt-Strecker, et O. Eibner. 1985. « Archaometallurgische untersuchungen in nord- und ostanatolien ». *Jahrbuch des Romisch-Germanisches* 32: 597-659.

Segard, M. 2009. « Les Alpes occidentales romaines: développement urbain et exploitation des ressources des régions de montagne (Gaule narbonnaise, Italie, provinces alpines) ». Paris, France: Aix-en-Provence.

Selvaraj, K, V. R. Mohan, et Piotr Szefer. 2004. « Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the Bay of Bengal, India: geochemical and statistical approaches ». Marine Pollution Bulletin 49 (3): 174‑185.

Settle, D. M., et C. C. Patterson. 1980. « Lead in Albacore: Guide to Lead Pollution in Americans ». *Science* 207 (4436): 1167−1176.

Shikazono, N., K. Tatewaki, K. M. Mohiuddin, T. Nakano, et H. M. Zakir. 2012. « Sources, Spatial Variation, and Speciation of Heavy Metals in Sediments of the Tamagawa River in Central Japan ». *Environmental Geochemistry and Health* 34 (1): 13−26.

Shotyk, W. 2002. « The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland ». *Science of the Total Environment* (292): 19−31.

Shotyk, W., D. Weiss, P. G. Appleby, A. K. Cheburkin, R. Frei, M. Gloor, J. D. Kramers, S. Reese, et W. O. Van Der Knaap. 1998. « History of Atmospheric Lead Deposition Since 12,370 14C Yr BP from a Peat Bog, Jura Mountains, Switzerland ». *Science* 281 (5383): 1635−1640.

Shotyk, W., D. Weiss, J.D. Kramers, R. Frei, A.K. Cheburkin, M. Gloor, et S. Reese. 2001. « Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE)

since 12,370 14C yr BP ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (14): 2337−2360.

Shriver, D. F., et P. W. Atkins. 2001. *Chimie inorganique*. De Boeck Supérieur.

Slim, H., P. Trousset, R. Paskoff, et A. Oueslati. 2004. « Le littoral de la Tunisie, Etude géoarchéologique et historique ». In , CNRS, 308. Études d'Antiquités africaines. Paris.

Slobodnik, M., K. Jacher-Sliwczynska, M. C. Taylor, J. Schneider, et Z. Dolnicek. 2008. « Plumbotectonic aspects of polymetallic vein mineralization in Paleozoic sediments and Proterozoic basement of Moravia (Czech Republic) ». *International Journal of Earth Sciences* 97: 1-18.

Spooner, E. T. C., et N. H. Gale. 1982. « Pb isotopic composition of ophiolitic volcanogenic sulphide deposits, Troodos Complex, Cyprus ». *Nature* 296: 239‑242.

Stacey, J. S., et J. D. Kramers. 1975. « Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model ». *Earth and Planetary Science Letters* 26 (2): 207−221.

Stanley, J.-D., et M. P. Bernasconi. 2006. « Holocene depositional patterns and evolution in Alexandria's Eastern Harbor, Egypt ». *Journal of Coastal Research* 22: 283–297.

Stanley, J.-D., F. Goddio, et Gerard Schnepp. 2001. « Nile Flooding Sank Two Ancient Cities ». *Nature* 412 (6844): 293−294.

Stigliani, W. M. 1991. *Chemical Time Bombs: Definition, Concepts, and Examples : Executive Report 16*. International Institute for Applied Systems Analysis - IIASA.

Stock, F., M. Knipping, A. Pint, A. G. Heiss, H. Laermanns, P. Mitchell, R. Urz, et al. « Human impact in the Roman Harbour of Ephesos ». *Earth Surface Processes and Landforms*. Soumis.

Stock, F. 2014. « Geoarchäologische und paläogeographische Forschungen in Ephesos, Türkei (Geoarchaeological and palaeogeographiscal research in Ephesos, Turkey) ». Thèse de Doctorat de Géographie, Université de Köln.

Stock, F., M. Kerschner, J. C. Kraft, A. Pint, P. Frenzel, et H. Brückner. 2014. « The palaeo-geographies of Ephesos (Turkey), its harbours and the Artemision - a geoarchaeological reconstruction for the timespan 1500 - 300 BC ». *Zeitschrift für Geomorphologie*

Stock, F., A. Pint, B. Horejs, S. Ladstätter, et H. Brückner. 2013. « In search of the harbours: New evidence of Late Roman and Byzantine harbours of Ephesus ». *Quaternary International* 312: 57−69.

Stos-Gale, Z. A. 1982. « A puzzle of the Bronze Age silver-lead on Cyprus ». In *Acts of the*

2nd International Cypriot Congress, 67-72. Nicosia.

Stos-Gale, Z. A., et N. H. Gale. 1981. « Sources of galena, lead and silver in Predynastic Egypt ». In Bulletin de Liaison du Groupe des Methodes Physiques et Chimiques de L'Archeologie Supplement, 3:285-295.

———. 1982. « The sources of Mycenaean silver and lead ». *Journal of Field Archaeology* 9: 467-485.

———. 2009. « Metal Provenancing Using Isotopes and the Oxford Archaeological Lead Isotope Database (OXALID) ». *Archaeological and Anthropological Sciences* 1 (3): 195−213.

Stos-Gale, Z. A., N. H. Gale, et G. R. Gilmore. 1984. « Early Bronze Age Trojan metal sources and Anatolians in the Cyclades ». *Oxford Journal of Archaeology* 3: 23-44.

Stos-Gale, Z. A., N. H. Gale, et U. Zwicker. 1986. « The copper trade in the South-East Mediterranean region. Preliminary scientific evidence ». In *Report of the Department of Antiquities*, 122-144. The Department of Antiquities. Nicosia.

Stos-Gale, Z. A., N. H. Gale, et N. Annetts. 1996. « Lead Isotope Data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Data Base 3, Ores from the Aegean, Part 1 ». *Archaeometry* 38 (2): 381–390.

Stos-Gale, Z. A., N. H. Gale, N. Annetts, T. Todorov, P. Lilov, A. Raduncheva, et I. Panayotov. 1998. « Lead Isotope Data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Data Base 5, Ores from Bulgaria ». *Archaeometry* 40 (1): 217–226.

Stos-Gale, Z., N. H. Gale, J. Houghton, et R. Speakman. 1995. « Lead Isotope Data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Data Base 1, Ores from the Western Mediterranean ». *Archaeometry* 37 (2): 407–415.

Strabo. 1924. *Geography*. Loeb Classical Library. Cambridge.

Strabon. 1867. *Géographie de Strabon*. Traduit par Amédée Tardieu. 4 vol. Paris, France: Hachette.

Strauss, J. 2013. « Shipwrecks Database. Version 1.0. » : oxrep.classics.ox.ac.uk/databases/shipwrecks_database/.

Stuart, F.M., M. Ellam Robert, P. J. Harrop, J.G. Fitton, et B.R. Bell. 2000. « Constraints on mantle plumes from the helium isotopic composition of basalts from the British Tertiary Igneous Province ». *Earth and Planetary Science Letters*: 273-285.

Swennen, R., et J. Van der Sluys. 2002. « Anthropogenic impact on sediment composition and geochemistry in vertical overbank profiles of river alluvium from Belgium and

Luxembourg ». *Journal of Geochemical Exploration* 75 (1–3): 93−105.

Tang, C. W.-Y., C. Ching-man Ip, G. Zhang, P. K.S. Shin, P.-y. Qian, et X.-d. Li. 2008. « The spatial and temporal distribution of heavy metals in sediments of Victoria Harbour, Hong Kong ». *Marine Pollution Bulletin* 57 (6–12): 816−825.

Tatsumoto, M., R. J. Knight, et C. J. Allegre. 1973. « Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206 ». *Science* 180 (4092): 1279−1283.

Taylor, M. P. 1996. « The variability of heavy metals in floodplain sediments: A case study from mid Wales ». *Catena* 28 (1–2): 71−87.

Televantou, C. A. 2008. « Sifnos, la citadelle d'Agios Andreas ». Athènes.

Thompson, R. N., A. P. Dickin, I. L. Gibson, et M. A. Morrison. 1982. « Elemental Fingerprints of Isotopic Contamination of Hebridean Palaeocene Mantle-derived Magmas by Archaean Sial ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 79 (2): 159-168.

Thompson, R. N., M. A. Morrison, A. P. Dickin, I. L. Gibson, et R. S. Harmon. 1986. « Two Contrasting Styles of Interaction Between Basic Magmas and Continental Crust in the British Tertiary Volcanic Province ». *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 91 (B6): 5985-5997.

Thorndycraft, V. R., D. Pirrie, et A. G. Brown. 2004. « Alluvial Records of Medieval and Prehistoric Tin Mining on Dartmoor, Southwest England ». *Geoarchaeology* 19 (3): 219–236.

Thuillier, J.-P. 2006. *Les Étrusques*. 1 vol. Grandes civilisations. Paris: Ed. du chêne.

Tomlinson, D. L., J. G. Wilson, C. R. Harris, et D. W. Jeffrey. 1980. « Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index ». *Helgolander Meeresunters* 33: 566−575.

Tornos, F., et M. Chiaradia. 2004. « Plumbotectonic Evolution of the Ossa Morena Zone, Iberian Peninsula: Tracing the Influence of Mantle-Crust Interaction in Ore-Forming Processes ». *Economic Geology* 99: 965-985.

Tornos, F., F. Ribera, T. J. Shepherd, et B. Spiro. 1996. « The geological and metallogenic setting of stratabound carbonate-hosted Zn-Pb mineralizations in the West Asturian Leonese Zone, NW Spain ». *Mineralium Deposita* 31: 27-40.

Trincherini, P. R., P. Barbero, P. Quarati, C. Domergue, et L. Long. 2001. « Where do the lead ingots of the Saintes-Maries-De-La-Mer wreck come from ? Archaeology

compared with physics ». *Archaeometry* 43 (3): 393-406.

Tronchère, Hervé. 2010. « Approche paléoenvironnementale de deux sites archéologiques dans le delta du Nil: Avaris et la branche Pélusiaque Taposiris et le lac Mariout ». Thèse de Doctorat de Géographie. Université Lumière Lyon 2.

Turner, S. P., J. P. Platt, R. M. M. George, S. P. Kelley, D. G. Pearson, et G. M. Nowell. 1999. « Magmatism Associated with Orogenic Collapse of the Betic–Alboran Domain, SE Spain ». *Journal of Petrology* 40 (6): 1011-1036.

Tylecote, R. F. 1992. *A history of metallurgy*. London: Institute of Materials.

Van den Berg, G. A., J. P. G. Loch, J. J. G. Zwolsman, et L. M. van der Heijdt. 1998. « Non-steady state behaviour of heavy metals in contaminated freshwater sediments ». *Water Science and Technology* 37 (6–7): 39-46.

Van Griethuysen, C., H. J. de Lange, M. van den Heuij, S. C. de Bies, F. Gillissen, et A. A. Koelmans. 2006. « Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes ». *Applied Geochemistry* 21 (4): 632−642.

Vannière, B., G. Bossuet, et E. Gauthier. 2000. « Susceptibilité magnétique et indices polliniques, marqueurs de l'impact anthropique et de la dynamique fluviale dans la basse vallée du Doubs (Jura, France) entre le Ier et le VIIIe siècles après J.-C. » *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 331 (3): 203−210.

Vavelidis, M., I. Bassiakos, F. Begemann, K. Patriarcheas, E. Pernicka, S. Schmitt-Strecker, et G. A. Wagner. 1985. « Geologie und Erzvorkommen ». In *Silber, Blei und Gold auf Sifnos*, 59-80. Deutschen Bergbau Museums. Bochum: Wagner, G. A. & Weisgerber, G.

Velasco, F., A. Pesquera, et J. M. Herrero. 1996. « Lead isotope study of Zn-Pb ore deposits associated with the Basque-Cantabrian basin and Paleozoic basement, Northern Spain ». *Mineralium Deposita* 31: 84-92.

Véron, A., J.-P. Goiran, C. Morhange, N. Marriner, et J.-Y. Empereur. 2006. « Pollutant Lead Reveals the pre-Hellenistic Occupation and Ancient Growth of Alexandria, Egypt ». *Geophysical Research Letters* 33 (6): 1−4.

Véron, A. 2006. « Pollutions du sol et variations climatiques récentes. Le plomb, un traceur en or ». *Echos science* (3): 12−13.

Véron, A., C. Flaux, N. Marriner, A. Poirier, S. Rigaud, C. Morhange, et J.-Y. Empereur. 2013. « A 6000-year geochemical record of human activities from Alexandria

(Egypt) ». *Quaternary Science Reviews* 81: 138−147.

Vetters, W. 1985. « Die Küstenverschiebung Kleinasiens: eine Konsequenz tektonischer Ursachen ». In *Lebendige Altertumswissenschaften. Festgabe zur Vollendung des 70. Lebensjahres von Hermann Vetters*, 33−37. Komitee Festschrift Hermann Vetters.

———. 1989. « Geologische Übersichtskarte der Umgebung von Ephesus ». Wien.

Vignes, J. L., C. Fouassier, M. Pereyre, et M. Rabinovitch. 2010. « Plomb ». *Encyclopaedia Universalis*. http://universalis.bibliotheque-nomade.univ-lyon2.fr/encyclopedie/plomb/#

Vitruve, T. N. Howe, et M. J. Dewar. 1999. *Vitruvius: ten books on architecture*. Traduit par Ingrid Drake Rowland. New York, Etats-Unis: Cambridge University Press.

Vollmer, R. 1976. « Rb-Sr and U-Th-Pb systematics of alkaline rocks: the alkaline rocks from Italy ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40 (3): 283-295.

Vollmer, R., et C. J. Hawkesworth. 1980. « Lead isotopic composition of the potassic rocks from Roccamonfina (South Italy) ». *Earth and Planetary Science Letters* 47: 91-101.

Vollmer, R. 1977. « Isotopic Evidence for Genetic Relations Between Acid and Alkaline Rocks in Italy ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 60 (2): 109-118.

Von Quadt, A., R. Moritz, I. Peytcheva, et C. A. Heinrich. 2005. « 3: Geochronology and geodynamics of Late Cretaceous magmatism and Cu–Au mineralization in the Panagyurishte region of the Apuseni–Banat–Timok–Srednogorie belt, Bulgaria ». *Ore Geology Reviews* 27: 95-126.

Voutsinou-Taliadouri, F. 1995. « A Weak Acid Extraction Method as a Tool for the Metal Pollution Assessment in Surface Sediments ». *Microchimica Acta* 119 (3-4): 243−249.

Waeles, M., R. D. Riso, et P. Le Corre. 2007. « Distribution and seasonal changes of lead in an estuarine system affected by agricultural practices: The Penze´ estuary, NW France ». *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 74: 570−578.

Wagner, G. A., W. Gentner, H. Gropengiesser, et N. H. GALE. 1980. « Early Bronze Age lead-silver mining and metallurgy in the Aegean: the ancient workings on Siphnos ». In *Scientific Studies in Early Mining and Extractive Metallurgy*. Occasional paper, 20. London: Craddock, P. T., British Museum.

Wagner, G. A., E. Pernicka, T. C. Seeliger, O. Oztunali, I. Baranyi, F. Begemann, et S. Schmitt-Strecker. 1985. « Geologische untersuchungen zur fruhen metallurgie in NW-Anatolien ». *Bulletin of the Mineral and Exploration Institute of Turkey* (100-101): 45-81.

Wagner, G. A., E. Pernicka, M. Vavelidis, I. Baranyi, et I. Bassiakos. 1986.

« Archaometallurgische Untersuchungen auf Chalkidiki ». *Der Anschnitt* 38: 166‑186.

Wagner, G. A., I. Wagner, O. Öztunali, S. Schmitt-STRECKER, et F. Begemann. 2003. « Archäometallurgischer Bericht über Feldforschung in Anatolien und bleiisotopische Studien an Erzen und Schlacken ». *Feldforschung in Anatolien und bleiisotopische Studien an Erzen und Schlacken*: 475-494.

Waldron, H A. 1973. « Lead poisoning in the ancient world. » *Medical History* 17 (4): 391−399.

Waldron, H. A. 1983. « On the post-mortem accumulation of lead by skeletal tissues ». *Journal of Archaeological Science* 10 (1): 35−40.

Wang, Z.-L. et C.-Q. Liu. 2003. « Distribution and partition behavior of heavy metals between dissolved and acid-soluble fractions along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, eastern China ». *Chemical Geology* 202 (3–4): 383−396.

White, W. M, F. Albarède, et P. Télouk. 2000. « High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS ». *Chemical Geology* 167 (3–4): 257−270.

Whitehouse, M. J. 1989. « Pb-isotopic evidence for U-Th-Pb behaviour in a prograde amphibolite to granulite fades transition from the Lewisian complex of north-west Scotland: Implications for Pb-Pb dating ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 717−724.

Wilson, A. 2011. « Developments in Mediterranean shipping and maritime trade from the Hellenistic period to AD 1000 ». In Maritime archaeology and ancient trade in the Mediterranean, 33‑59. Oxford centre for maritime archaeology monograph 6. Robinson, D., and Wilson, A.

Wilson, A. 2007. « The Metal Supply of the Roman Empire ». In *Supplying Rome and the Roman Empire*, 1:227. Journal of Roman archaeology, Supplementary series, 69. Sienne: Portsmouth, Rhode Island.

Wiplinger, G. 2013. « Der Değirmendere Aquädukt von Ephesos und seine Zukunft ». Wissenschaftlicher Jahresbericht des Österreichischen Archäologischen Instituts 24. Babesch, Annual Papers on Mediterranean Archaeoly. Wien: Österreichisches Archäologisches Institut.

———. 2010. « Die Wasserversorgung von Ephesos in byzantinischer zeit ». In Byzanz : das Römerreich im Mittelalter. Teil 2, Schauplätze, Verlag des Römisch-Germanischen Zentralmuseums, 593‑613. Mainz: Daim, F., Drauschke, J.

Wiplinger, G., et G. Wlach. 1996. *Ephesos: 100 Jahre österreichische Forschungen*. Wien,

Autriche: Böhlau.

Witt-Eickschen, G., H. A. Seck, K. Mezger, S. M. Eggins, et R. Altherr. 2003. « Lithospheric Mantle Evolution Beneath the Eifel (Germany): Constraints from Sr–Nd–Pb Isotopes and Trace Element Abundances in Spinel Peridotite and Pyroxenite Xenoliths ». *Journal of Petrology* 44 (6): 1077-1095.

Wu, Y.-S., G.-C. Fang, W.-J. Lee, J.-F. Lee, C.-C. Chang, et C.-Z. Lee. 2007. « A review of atmospheric fine particulate matter and its associated trace metal pollutants in Asian countries during the period 1995-2005 ». Journal of hazardous materials 143 (1-2): 511‑515.

Wyzga, B., et D. Ciszewski. 2010. « Hydraulic controls on the entrapment of heavy metal-polluted sediments on a floodplain of variable width, the upper Vistula River, southern Poland ». *Geomorphology* 117: 272–286.

Yang, S. Y., H. S. Jung, M. S. Choi, et C. X. Li. 2002. « The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments ». Earth and Planetary Science Letters 201 (2): 407‑419.

Yener, K. A., E. V. Sayre, E. C. Joel, H. Ozbal, I. L. Barnes, et R. H. Brill. 1991. « Stable lead isotope studies of Central Taurus Ore sources and related artifacts from Eastern Mediterranean Chalcolithic and Bronze Age sites ». *Journal of Archaeological Science* 18: 541-577.

Zartman, R. E., et B. R. Doe. 1981. « Plumbotectonics—the model ». Tectonophysics 75 (1–2). Evolution of the Upper Mantle: 135-162.

Zevi, F. 2001. « Histoire et topographie des ports de Rome ». In , 55:267‑284. Pallas. Rome.

Zhang, J., et C. L. Liu. 2002. « Riverine Composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China—Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes ». Estuarine, Coastal and Shelf Science 54 (6): 1051‑1070.

Zhang, W., L. Yu, S. M. Hutchinson, S. Xu, Z. Chen, et X. Gao. 2001. « China's Yangtze Estuary: I. Geomorphic influence on heavy metal accumulation in intertidal sediments ». *Geomorphology* 41: 195−205.

Zhang, C., L. Wang, S. Zhang, et X. Li. 1998. « Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China ». Applied Geochemistry 13 (4): 451‑462.

Zourarah, B., M. Maanan, et M. Robin. 2009. « Sedimentary records of anthropogenic contribution to heavy metal content in Oum Er Bia estuary (Morocco) ». *Environmental Chemistry Letters* 7: 67−78.

Liste des figures

Figure 1.1 : Représentation graphique des découvertes métallurgiques depuis la Préhistoire (d'après Mohen, 1990 ; Mohen et Eluère, 1991, modifié). 22
Figure 1.2 : Exemples d'artefacts romains composés de plomb : tablette, balle, tuyau, lingots, bijoux, estampille (d'après K. Killgrove, http://www.poweredbyosteons.org/2012/01/lead-poisoning-in-rome-skeletal.html). 26
Figure 1.3 : Illustrations de la *Cloaca Maxima* à sa confluence avec le Tibre (A) (d'après Piranesi, 1778) et au niveau de sa section augustéenne couverte (d'après Hopkins, 2007) 31
Figure 1.4 : Photographies d'œufs d'helminthes retrouvés dans les carottages du port antique d'Alexandrie : (A) *Trichuris* sp., (B) *Ascaris* sp. et (C) *Fasciola* sp. (Photographies M. Le Bailly)..... 32
Figure 1.5 : Concentrations en plomb mesurées sur l'émail dentaire (ppm) de squelettes exhumés en Grande-Bretagne (d'après Montgomery *et al.*, 2010). 35
Figure 1.6 : Carte des districts miniers du bassin méditerranéen exploités à l'époque romaine. La taille des cercles indique l'importance relative de la production des districts (d'après Domergue, 2008)..... 41
Figure 1.7 : Les routes commerciales romaines en Méditerranée occidentale. Cette carte a été réalisée sur la base de 24 épaves républicaines contenant des produits en plomb (d'après Brown, 2011, modifié). 42
Figure 1.8 : Schéma des trois dimensions de l'hydrosystème et des flux bidirectionnels associés aux plans transversal et vertical (Amoros et Petts, 1993). 44
Figure 1.9 : Le continuum fluvial mettant en évidence la transformation progressive des caractères géomorphologiques du système fluvial (Nichols, 2009)..... 47
Figure 1.10: Évolution du rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ de trois carottes prélevées dans les baies de Barnegat (sud de New York), d'Osaka et de Hong Kong (d'après Kemp *et al.*, 2012 ; Hosono *et al.*, 2010 ; Tang *et al.*, 2008, modifié). 53
Figure 1.11 : Comparaison de la topographie de la plaine inondable de la Vils (A) (Bavière orientale, Allemagne) en fonction de la distribution spatiale des concentrations en Pb (mg.kg) (B), mesurées par l'analyse fluorescence de rayon X (FPXRF) (d'après Hürkamp *et al.*, 2009, modifié). 57
Figure 1.12 : Spéciations dominantes de différents couples redox en fonction des valeurs du potentiel électronique d'un milieu (d'après Albarède, 2003, modifié par Le Boudec, 2013)..... 61
Figure 1.13 : Datation relative de deux niveaux sédimentaires de l'Ourthe en Belgique par les déchets métalliques médiévaux issus de l'exploitation minière (d'après Henrottay, 1973). 67
Figure 1.14 : Isochrone du plomb pour les météorites et les sédiments pélagiques. La pente de cette isochrone indique un âge commun de 4,55 milliards d'années (d'après Paterson, 1956)..... 72

Figure 1.15 : Représentation graphique du modèle d'évolution isotopique du Pb à un stade (d'après F. Monna, cours de Géochimie, http://www.fabricemonna.com/wp-content/uploads/2011/05/L2-geochimie-2.ppt). 73
Figure 1.16 : Diagramme $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs $^{207}Pb/^{204}Pb$ des courbes de croissance des principaux réservoirs de plomb terrestre (la jeune croûte supérieure, l'ancienne croûte supérieure, la jeune croûte inférieure, l'ancienne croûte inférieure, le manteau supérieur et le mélange d'érosion) et de la géochrone de Patterson (T= 4,55 10^{-9} ans). Chacune des graduations présente sur ces lignes indique un âge modèle avec un intervalle de temps de 100 Ma (d'après Kramers et Tolstikhin, 1997, modifié). Les données permettant de tracer ces courbes d'évolution du modèle de Kramers et Tolstikhin sont disponibles à l'adresse suivante : http://www.geo.unibe.ch/isotopegeology/pbnd.htm. 75
Figure 1.17 : (a) Production mondiale de plomb au cours des cinq derniers millénaires (Settle et Patterson, 1980) ; (b) variation de la concentration du plomb dans la glace du centre du Groënland (Summit) de 7700 à 500 ans avant nos jours (Hong *et al.*, 1994) (d'après Boutron *et al.*, 2004). 79
Figure 1.18: Composition isotopique du plomb piégé dans les glaces du Groënland (Summit). Les points noirs caractérisent les échantillons de glaces mesurés dont les étiquettes indiquent leur âge modèle selon qu'ils soient antérieurs (signe -) ou postérieurs à l'an 0. Les ellipses noires marquées par une lettre représentent les champs isotopiques du plomb des principales régions minières exploitées durant la période gréco-romaine : A, mer Égée ; B, îles britanniques ; E, Allemagne et Autriche ; L, Laurion (Grèce) ; S, Espagne (S_1 : district de Cabo de Gata ; S_2 : district de Mazarron ; S_3 : district de Carthagène ; S_4 : district de Rio Tinto) ; Sa, sédiments de l'océan Atlantique prélevés au niveau de la frange occidentale du Sahara. Les carrés noirs représentent le bruit de fond naturel du plomb atmosphérique à l'Holocène (d'après Rosman *et al.*, 1997). 81
Figure 1.19: Diagrammes géochimique et pollinique de la séquence tourbeuse du Port-des-Lamberts dans le Morvan (d'après Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2008). 89
Figure 1.20 : Carte des paléo-pollutions au plomb observées en Europe à partir de tourbières (d'après De Vleeschouwer *et al.*, 2010). 91
Figure 1.21: Évolution quantitative et qualitative de la contamination au plomb du port antique d'Alexandrie (Égypte) entre 4000 BC et 1000 AD (d'après Goiran, 2001). 95
Figure 2.1 : Localisation des deux ports romains étudiés dans le cadre de cette thèse. 105
Figure 2.2 : Prélèvement de séquences sédimentaires à l'aide d'un carottier mécanique rotatif (petit carottier à chenilles). 106
Figure 2.3 : Mesure de la texture sédimentaire par un tamisage humide. 107
Figure 2.4 : Matériel technique nécessaire à la préparation de la granulométrie laser : (A) bain à sable thermostaté, (B) centrifugeuse adaptée aux tubes de 50 mL et (C) agitateur rotatif (Plate-forme OMEAA, Bron). 109
Figure 2.5 : Les principes de base du diagramme C/M de Passega (d'après Salomon, 2013). 110
Figure 2.6 : Diagramme de l'image C/M de Passega et Byramjee (1969) élaboré pour le Mississippi (modifié par Salomon, 2013). 112
Figure 2.7 : Relation entre les formes fluviales du chenal et de la plaine d'inondation et l'image CM des dépôts alluviaux (d'après Bravard *et al.*, 1986). 113

Figure 2.8 : Représentation graphique des corrélations positives et négatives de la susceptibilité magnétique avec respectivement l'aluminium et le calcium dans les sédiments du lac du Bourget (d'après Arnaud *et al.*, 2005). 116
Figure 2.9 : Modèle conceptuel sur l'origine des particules sédimentaires, relative à ses trois principales sources (boîtes labellisées par des caractères gras) et leurs facteurs de contrôle (caractères en italiques) (d'après Sageman et Lyons, 2003). 122
Figure 2.10 : Spectromètres (A) de masse à source plasma (ICP-MS), modèle Agilent 7500cx, et (B) d'émission optique (ICP-AES), modèle ICAP 6000, du parc analytique de l'ENS Lyon. 125
Figure 2.11 : Élution du plomb sur une résine anionique AG1-X8 100-200 mesh..... 129
Figure 2.12 : Schéma des différents éléments composant un MC-ICP-MS. Le faisceau d'ions est représenté en rouge (d'après Thermo, modifié par Bouchet, 2014). 130
Figure 2.13 : Carte de densité des échantillons composant la base de données des isotopes du plomb. Chaque pixel mesure une superficie de 0.5°*0.5°. L'échelle sur la carte correspond au nombre d'échantillons. La répartition des échantillons n'est pas homogène puisque certaines régions concentrent la majorité de la base de données (voir texte). .. 138
Figure 2.14 : (A) Carte des âges modèles du Pb (Ma), complétée par (B) celle de ses écarts-types (1σ) et (C) l'histogramme de fréquences de ces âges modèles. 140
Figure 2.15 : (A) Carte des valeurs du paramètre μ (U/Pb), complétée par (B) celle de ses écarts-types (1σ) et (C) l'histogramme de fréquence de ces valeurs. 143
Figure 2.16 : (A) Carte des valeurs du paramètre κ (Th/U), complétée par (B) celle de ses écarts-types (1σ) et (C) l'histogramme de fréquence de ces valeurs. 144
Figure 2.17 : Courbe de calibration dendrochronologique des dates ^{14}C pour l'Âge du Fer (d'après Pearson et Stuiver, 1986, modifié). 149
Figure 1 Article 1 (Salomon *et al.*, 2012) : Localisation générale de Portus, l'ancien port maritime de Rome en marge du Tibre. 155
Figure 2 Article 1 (Salomon *et al.*, 2012) : Résultats des prospections géomagnétiques (Keay et al., 2005) et données archéologiques situées entre les bassins portuaires de Claude et de Trajan : synthèse des carottages réalisés à proximité du Canale Traverso. 157
Figure 3 Article 1 (Salomon *et al.*, 2012) : Synthèse des données paléoenvironnementales obtenues pour les bassins de Portus par détermination de l'ostracofaune. 157
Figure 4 Article 1 (Salomon *et al.*, 2012) : Résultats de susceptibilité magnétique pour le carottage CT-1. 158
Figure 5 Article 1 (Salomon *et al.*, 2012) : Le Canale Traverso, analyse de la carotte CT-1.160
Figure 6 Article 1 (Salomon *et al.*, 2012) : Le chenal d'accès au port de Trajan, analyse de la carotte TR-XIV. 161
Figure 7 Article 1 (Salomon *et al.*, 2012) : Transect longitudinal du Canale Traverso au chenal d'accès au basin de Trajan. Présentation des diagrammes CM pour les carottages CT-1 et TR-XIV. 163
Figure 8 Article 1 (Salomon *et al.*, 2012) : Compilations des données disponibles à Portus pour comprendre chronologiquement la relation entre le remblaiement du port, la lame d'eau disponible et le tirant d'eau des bateaux. 165
Figure 1 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Map of the Portus area with the Claudius and Trajan harbors and connecting waterways showing the location of core TR14 analyzed in this work and of core CT1 analyzed by Salomon *et al.* (2012). 171

Figure 2 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Stratigraphic log of core TR14 showing the ^{14}C ages, the grain-size distributions with their implications for the hydraulic regime of the harbor, and the distributions of ostracods with inferred environmental conditions. 173
Figure 3 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Geochemical correlation between the TR14 and CT1 cores. 174
Figure 4 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Geochemical logs of elemental concentrations of core TR14 organized by nature of the flux. 175
Figure 5 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Principal Component Analysis of elemental concentrations in the TR14 core. Groups of elements and sedimentary episodes can be clearly related to stratigraphy. 176
Figure 6 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : (A) Factor analysis of elemental concentrations in the TR14 core for 4 factors and varimax rotation. (B) Log of the four factors showing the succession of different regimes. 177
Figure 7 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Principal Component Analysis of elemental concentrations and autoecological groups in the harbor deposits. The left panel corresponds to the correlation graphics of elements and autoecological groups. The right panel shows PCA evidence for three clearly distinct periods of harbor activity. 178
Figure 8 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Breakdown of bulk sediment concentrations into three components, clay, silt, and sand. 179
Supplementary figure 1 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : The P/C ratio records the level of oxygenation of the water column overlying the sediments. 186
Figure 1 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : Chronostratigraphic evolution of (A) the raw isotopic ratios of the cores TR14 and CN1 and (B) the geological parameters T_{mod}, $^{238}U/^{204}Pb$ (μ), and $^{232}Th/^{238}U$ (κ) derived from the raw isotope ratios as described in the main text. 188
Figure 2 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : (A) Lead isotope ratios ($^{207}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$) and (B) geological parameters (κ vs. T_{mod}) for the leached samples from cores TR14 (red) and CN1 (blue), the modern Tiber bedload (yellow), and Rome *fistulæ* (green).189
Figure 3 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : Al/Pb vs. $^{207}Pb/^{206}Pb$ showing the TR14 (red) and CN1 (blue) core leachates, the modern Tiber bedload (yellow), and the Rome *fistulæ* (green). 190
Figure 4 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : TR14 downcore behavior of the isotopic contrast (ΔPb isotope ratios) between the residue and the leachate. 191
Supplementary figure S1 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : Map of the Portus area with the Claudius and Trajan Harbors and connecting waterways showing the location of the cores TR14 and CN1 analyzed in this work. 193
Supplementary figure S2 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : Maps showing the locations of (A) the Roman lead pipes (*fistulæ*) and (B) the modern Tiber bedload samples. The precise location of the LP1 *fistulæ* is not known. 194
Supplementary figure S3 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : Map of Europe showing pixels from the database that best agree with the raw Pb isotope compositions of the *fistulæ*. Squares correspond to potential sources for Pb used in the fistulæ of Rome's water distribution system. 195
Supplementary figure S4 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : Geolocalized database of Pb isotopic compositions in ores (>6,000 samples) with grid cells (pixels) of 0.25° × 0.25°. The map of Pb model ages (A) reflects the tectonic age of the crustal segments, whereas the map of $^{232}Th/^{238}U$ (κ) (B) reflects the crustal depth. 196
Supplementary figure S5 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : (A) Lead isotope ratios ($^{207}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{206}Pb$) and (B) geological parameters (κ vs. T_{mod}) for th residues from core TR14 (black circles). 197

Figure 4.1 : Les principales caractéristiques hydro-géomorphologiques du delta du Küçük Menderes (d'après Kraft *et al.*, 2011). 206
Figure 4.2 : Carte géologique simplifiée du bassin versant du Küçük Menderes (KMG) (d'après Rojay *et al.*,2005, modifié). 208
Figure 4.3 : Configuration de la baie marine dans l'ancien golfe d'Éphèse au milieu de l'Holocène d'après Kraft *et al.*, 2011, modifié). 210
Figure 4.4 : Évolution paléo-géographique de la zone portuaire supposée d'Éphèse entre 5000 et 300 BC (d'après Stock *et al.*, 2014). 213
Figure 4.5 : Évolution de la ligne de côte dans l'ancien golfe d'Éphèse (d'après Brückner, 2005, modifié). 214
Figure 1 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Map of the Küçük Menderes graben located on the Aegean coast of Turkey (inset) with successive positions of the shorelines and site of core EPH 276 (from Brückner, 2005, modified by Stock *et al.*, 2013 and this study).. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 2 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Factor analysis of major and trace element concentrations. Based on Principal Component Analysis, the number of factors is limited to three. (A) Component loadings. The first factor F1 shows the trade-off between an (Al, Ti)-rich detrital component (F1 > 0) and a Ca-rich carbonate component (F1 < 0). The second factor F2 is dominated by metals (Ag, Pb, Cu, Mo) and sulfur and shows the effect of anoxia. The third factor F3 is dominated by the light rare-earth elements La and Ce and testifies to the presence of heavy minerals in sand. (B) Distribution of the different factors with depth in the column. The plots are compared with the sedimentary units and the age-depth model..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 3 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : (A) Stratigraphy and sedimentology of core EPH 276 showing grain size distribution and environmental facies. (B) Plot of the grain size 99 percentile (D 99) versus the median size (D 50) for the different samples analyzed. The different color groups correspond to different sedimentation regimes (see legend). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 4 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Age-depth model for core EPH 276 deduced from the six ^{14}C dates with ranges calculated using the Clam software (Blaauw, 2010). The size of the data symbols reflects the confidence level.. 224
Figure 5 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Periodogram of magnetic susceptibility in core EPH 276 between 440 and 1100 cm. Mean sampling interval is generally ~1 cm. Four extreme values corresponding to discontinuities were removed from the data set. A fourth-order polynomial was then fitted to the data to remove the long-term trend. Peaks correspond to dominant periods, with confidence levels P in percent in parentheses. We consider that the shortest periods with P ≥ 95% correspond to dominant annual varves, while longer periods correspond to climatic effects or to de-trending artifacts. The periodogram is interpreted as indicating an average sedimentation rate of 20 cm per year.. 225
Figure 6 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Downcore variations of calcium and metal concentrations normalized to aluminum. White- and gray-shaded bands delineate the stratigraphic units A-E, with unit A being deepest and unit E shallowest. Note the

discontinuities at ~1080 and ~550 cm depth, notably the increase in S and chalcophile elements at the latter. 225
Figure 7 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Downcore variations of calcium and metal concentrations normalized to sulfur (see caption of Fig. 6 for details). Two major discontinuities are again observed at ~1080 and ~550 cm depth, which attest to sudden changes in sediment oxygenation. The 1080 cm discontinuity reflects the improved oxygenation of the harbor in the early 1st century AD. Most elements show a negative excursion between 550 and 520 cm indicating that the rise in sulfur precedes the rise in Ca and most other metals; exceptions are Zn and Co, which are in phase with S. Although a slow trend towards anoxia can be seen in sediments below the 550 cm level, the rate of ventilation is greatly reduced after this episode. 226
Figure 8 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Downcore variations of Pb/Alnorm, T_{mod}, μ ($^{238}U/^{204}Pb$), and κ (Th/U) compared with variations in Ca/Al and Mo/Al. Pb/Al is normalized to the upper continental crust average of McLennan (2001). Major T_{mod} discontinuities are observed between units C and D, and at the base of unit E. A major discontinuity in both μ and κ is observed between units A and B. The variability within unit E reflects an anthropogenic component of uncertain origin. 227
Supplementary figure S1 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Abundances of the first-row transition elements (left) and of other metals (right) normalized to the upper crust average of Rudnick and Gao (2003). The different panels correspond to the five sedimentary units (A to E) as identified by sedimentology. Units B and C are smooth, which indicates the predominance of detrital input. Unit A and, to a much greater extent, units D and E show excesses of Mo, Pb, and Ag, which reflect the prevalence of anoxic conditions. Units D and E also show excesses of Cr and Cu. In unit E, the decoupling of Pb from the other elements attests to the addition of anthropogenic Pb (likely present-day gasoline).. 224
Figure 4.6 : Graphique mettant en relation la taille des particules (D 50), les conditions redox (Mo/Al) (triangle) et l'enrichissement en plomb (EF Pb) (cercle) dans la carotte EPH 276. 237
Figure 4.7 : Évolution des rapports Xmétal/Al, S/Al et Ca/Al, ainsi que de la proportion de particules argileuses dans les sédiments entre 440 et 640 cm (unités C et D) de profondeur. La bande jaune symbolise le temps de monté du souffre entre 562 et 543 cm de profondeur, alors que la bande bleue caractérise ce même temps entre 527 et 512 cm de profondeur pour les rapports Xmétal/Al et la fraction argileuse. 238
Figure 4.8 : Évolution des fractions lessivée et résiduelle des isotopes du plomb, ainsi que du facteur d'enrichissement (FE) du plomb dans la carotte EPH 276. Les bandes grises correspondent aux unités A et D. 241
Figure 4.9 : Photographie d'une portion de l'unité A (1148-1175 cm de profondeur) de la carotte EPH 276. 243
Figure 4.10 : Photographies des laminations (A) ocres (989-1000 cm) et (B) beiges (679-700 cm) présentes dans les unités B et C de la carotte EPH 276. 245
Figure 4.11 : Répartition des concentrations élémentaires en fonction à la fois (A) des fractions argileuse, limoneuse et sableuse et (B) des différentes classes limoneuses.... 246

Figure 4.12 : Évolution des populations d'ostracodes et de foraminifères dans la carotte EPH 276 (modifiée d'après Stock *et al.*, 2014, soumis). 247
Figure 4.13 : Photographies des laminations carbonatées situées à la base de (A) l'unité D (450-475 cm) de la carotte EPH 276. La photographie B est un agrandissement du dépôt compris entre 458 et 471 cm de profondeur. 249
Figure 4.14 : Évolution chronostratigraphique des trois paramètres géologiques T_{mod} (Ma), μ et κ dans la carotte EPH 276. 251
Figure 4.15 : Graphique opposant le modèle d'âge du Pb (T_{mod}) (Ma) à kappa (κ) pour les fractions lessivée et résiduelle des échantillons de la carotte EPH 276. Les groupes de points numérotés de 1 à 5 en blanc sont ceux indentifiés sur la figure 4.22. Les enveloppes ont été définies en fonction de la densité des échantillons. 252
Figure 4.16 : Requêtes effectuées dans la base de données cartographiée des isotopes du Pb afin d'identifier les sources géologiques potentielles des minerais de Pb des groupes 1, 3 et 4. 255
Figure 4.17 : Comparaison de l'histoire d'Éphèse et du commerce maritime en Méditerranée avec le facteur d'enrichissement en Pb et de son âge modèle entre 400 et 1800 AD. ... 257

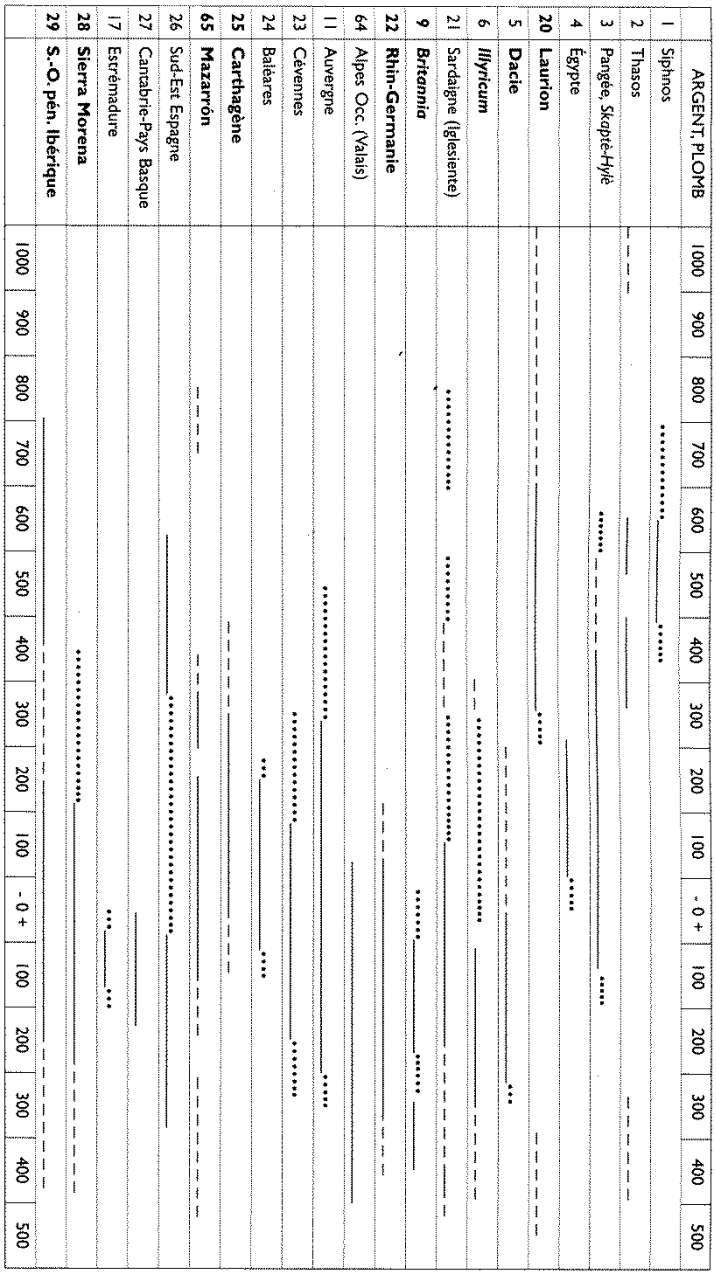
Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Caractéristiques des principaux minéraux de plomb (d'après Guénette-Beck, 2005)..... 38
Tableau 1.2 : Caractéristiques des trois isotopes radiogéniques du plomb. 70
Tableau 2.1 : Protocole de lessivage du plomb anthropogénique 127
Tableau 2.2 : Protocole de purification chimique du plomb. 129
Tableau 1 Article 1 (Salomon *et al.*, 2012) : Résultats des datations par le radiocarbone. 158
Tableau 1 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : ^{14}C dating of the cores TR14 and CT1. Ages were calibrated according to the IntCal09 and Marine09 (marked by an asterix) radiocarbon calibration curves (Reimer *et al.*, 2009). 172
Tableau 2 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Correlation table of elements and granulometric size classes (sand, silt, and clay). 179
Supplementary Table 1 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Proportions of clay, silt, and sand of the functional harbor level samples (800–300 cm)..... ...182
Supplementary Table 2 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Ostracod species frequency in the TR14 samples…….....183
Supplementary Table 3 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : Major and trace element concentration data for the TR14 core samples analyzed in this study. 184
Supplementary Table 4 Article 2 (Delile *et al.*, 2014a) : CaO and Sr concentration data for the CT1 core samples analyzed in this study. 185
Supplementary Table S1 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : ^{14}C dating of the cores TR14 and CN1. 198
Supplementary Table S2 Article 3 (Delile *et al.*, 2014b) : Summary of the analytical data of this study (Pb isotopic compositions and geological parameters) for the TR14 and CN1 cores, modern Tiber bedload, and Rome *fistulæ*. 199
Tableau 1 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Depth range of the sedimentary units and probable age assignment.. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Supplementary Table S1 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Major and trace element data for the core samples. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Supplementary Table S2 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Lead isotope data for the core samples. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Supplementary Table S3 Article 4 (Delile *et al.*, 2015) : Radiocarbon results for core EPH 276.. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Tableau 4.1 : Exemples de valeurs seuils du facteur d'enrichissement (EF) permettant de différencier le plomb d'origine naturelle ou anthropique. 239
Tableau 4.2 : Exemples de concentrations de plomb (ppm) mesurées dans des sédiments non contaminés par les activités humaines. 240
Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs absolues (3e colonne) et relatives (4e colonne) des âges modèles du plomb (calculés à partir des compositions isotopiques du plomb) entre les fractions lessivées (T $(Ma)_L$) et résiduelles (T $(Ma)_R$) dans les différentes unités de la

carotte EPH 276. Toutes les données inscrites dans ce tableau sont des moyennes calculées pour chaque unité, à l'exception des unités B et C qui ont été fusionnées..... 241

Annexes

Annexe 1 : Périodes d'activité des mines d'argent et de plomb exploitées durant la période romaine.



Annexe 1 : Périodes d'activité des mines d'argent et de plomb exploitées durant la période romaine. Les traits continus indiquent une activité certaines, les traits discontinus une exploitation probable ou intermittente et les pointillés une activité possible. Les provinces marquées en caractères gras renvoient aux mines et districts miniers les plus importants et/ou

les mieux documentés. Les références bibliographiques sur lesquelles repose ce tableau sont détaillées dans l'ouvrage de C. Domergue (2008) à la page 81.

Annexe 2 : Photographie de la carotte TR 14 entre 0 et 5 m de profondeur

Annexe 3 : Photographie de la carotte CN1 entre 0 et 5 m de profondeur

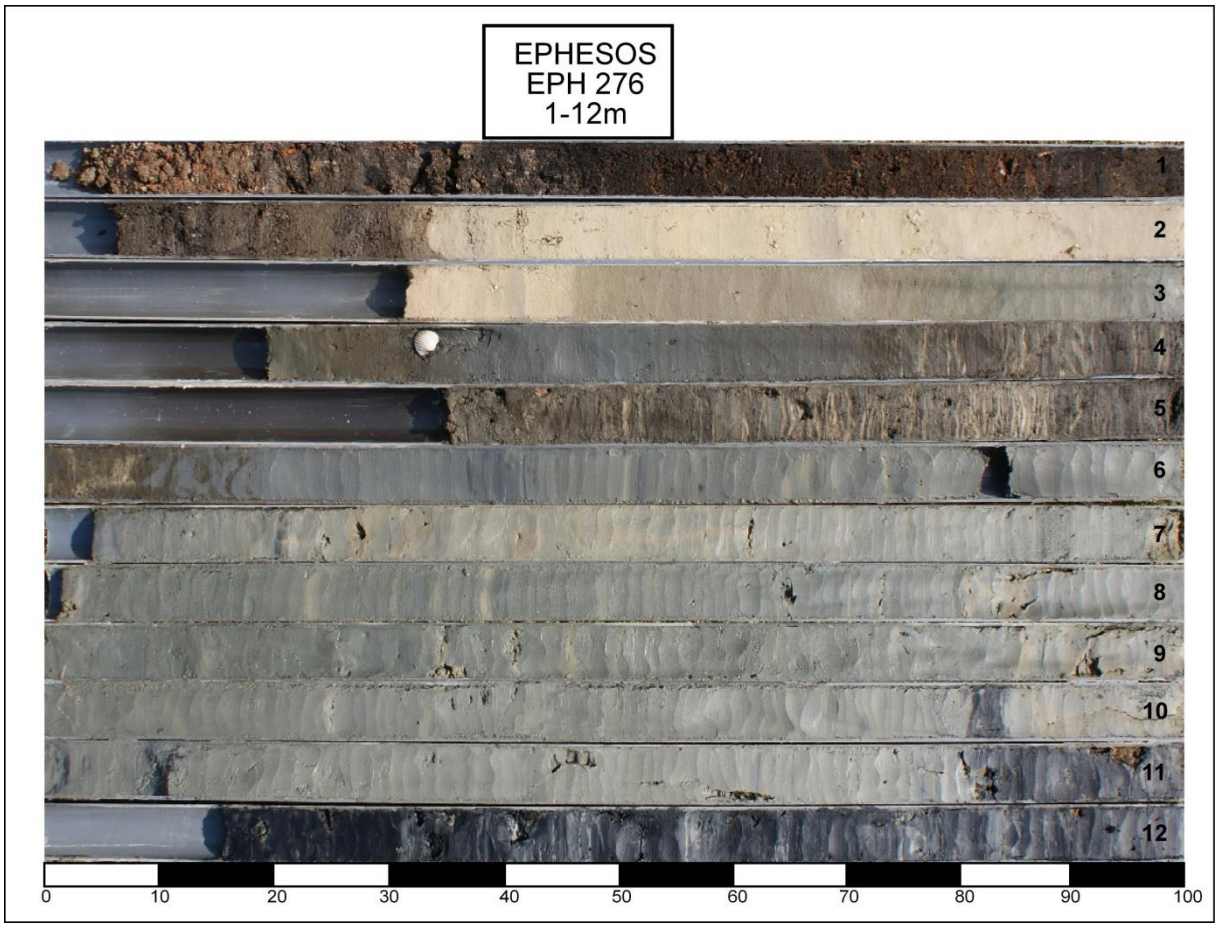
Annexe 4 : Photographie de la carotte CN1 entre 5 et 10 m de profondeur

Annexe 5 : Photographie de la carotte CN1 entre 10 et 13 m de profondeur

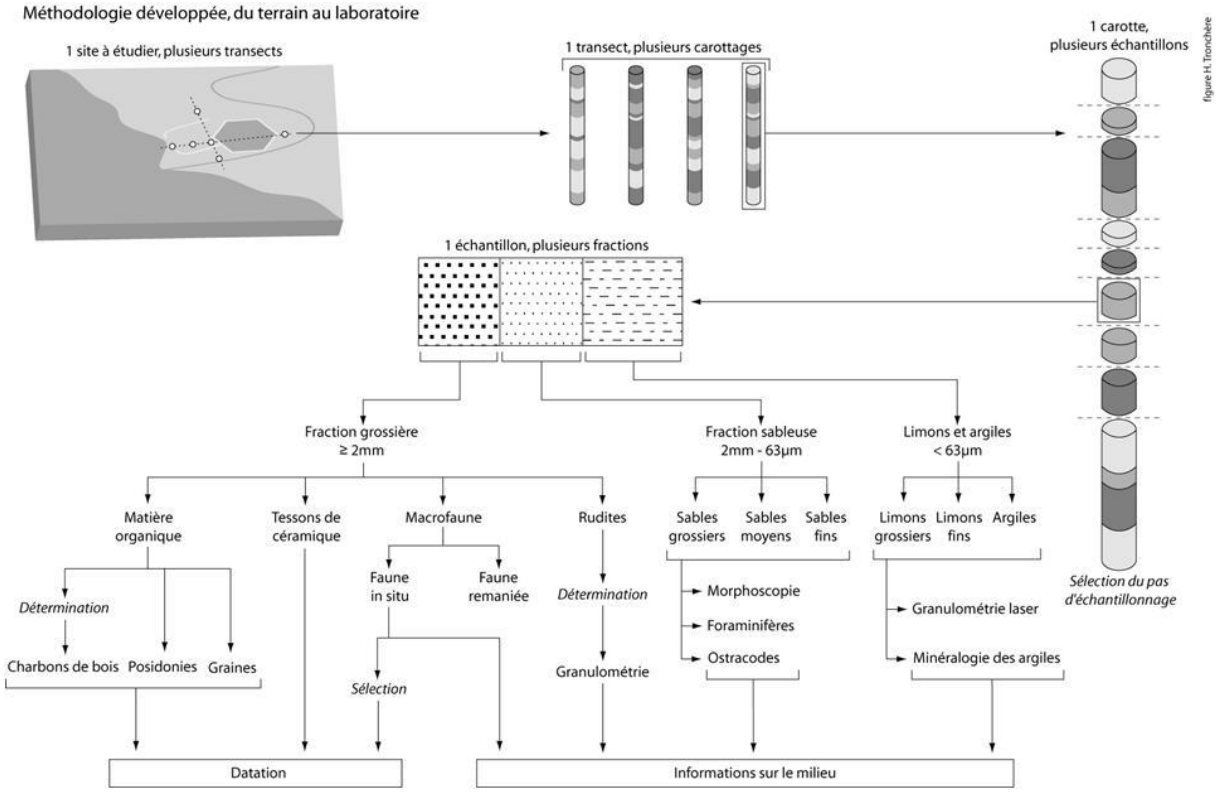
Annexe 6 : Photographie de la carotte CT1 entre 0 et 5 m de profondeur

Annexe 7 : Photographie de la carotte CT1 entre 5 et 10 m de profondeur

Annexe 8 : Photographie de la carotte EPH 276



Annexe 9 : Méthodologie d'étude d'une carotte portuaire (d'après H. Tronchère, 2010).



Annexe 10 : Programme de calcul Mathlab utilisé pour les traitements statistiques multivariés (ACP, CAH et FA).

```
% Analyse hierarchique, analyse en composantes principales, analyse
% factorielle
clear all
close all
[filename, pathname] = uigetfile('*.xlsx');
disp(['File open: ',pathname,filename])
[A0,vbls,raw]=xlsread([pathname,filename],1);
[m,n]=size(A0);
u=cell2mat(raw(2:m+1,1));
for i=1:m
sz(i,:)=sprintf('%3.0f',u(i,:));
end
[Selection,ok] = listdlg('ListString',sz,'PromptString','Choisisse les
échantillons');
z=A0(Selection',1);
x=A0(Selection',2:n);
vbls=raw(1,2:n);
[m,n]=size(x);
sz=sz(Selection,:);
% cluster analysis
figure(1)
Y=pdist(zscore(x),'euclidean');% analyse sur données réduites
Z = linkage(Y,'average');%);
[H,T,perm] = dendrogram(Z,0,'colorthreshold','default','labels',sz);
set(H,'LineWidth',3);
title(filename,'FontSize',18)
%h=gca;set(h,'Rotation',30);
disp('Ordre des points:')
for k=1:m
    spt=sprintf('%3.0f',T(perm(k)));
    spt=deblank(spt);
    disp([spt,char(9),sz(perm(k),:)])
end
disp('Press bar when finished')
pause
% Correlations
disp('Correlations coefficients:')
Ro=tril(corrcoef(x));
Ro1=reshape(Ro-eye(n,n),n*n,1);
[Romax,kk]=sort(abs(Ro1), 'descend');
[l,c] = ind2sub([n,n],kk);
k=1;
while Romax(k)>0.6
    s1=[char(vbls(l(k))),',',char(vbls(c(k))),'=
',num2str(Ro(l(k),c(k)),'%6.2f')];
    s2=[char(vbls(l(k+1))),',',char(vbls(c(k+1))),'=
',num2str(Ro(l(k+1),c(k+1)),'%6.2f')];
    s3=[char(vbls(l(k+2))),',',char(vbls(c(k+2))),'=
',num2str(Ro(l(k+2),c(k+2)),'%6.2f')];
    s4=[char(vbls(l(k+3))),',',char(vbls(c(k+3))),'=
',num2str(Ro(l(k+3),c(k+3)),'%6.2f')];
    disp([s1,char(9),s2,char(9),s3,char(9),s4]);
    k=k+4;
```

```
end
nf=input('Nombre de facteurs:'); % nombre de facteurs retenus
if nf==[]
    nf=3;
end
% PCA
[coefsPCA,scorePCA,latent] = princomp(zscore(x));
latent =100*latent/sum(latent)
figure(2)
hc=biplot(coefsPCA(:,1:3),'scores',scorePCA(:,1:3),'varlabels',vbls);
rotate3d on
xlabel(['Component 1:', sprintf('%5.1f',latent(1)),'%'],'FontSize',18)
ylabel(['Component 2:', sprintf('%5.1f',latent(2)),'%'],'FontSize',18)
zlabel(['Component 3:', sprintf('%5.1f',latent(3)),'%'],'FontSize',18)
coefsPCA;
disp('Drag with the mouse for rotation and press bar when finished')
pause
rotate3d off
%factor analysis
figure(3)
[L,coefsFac,var,scoreFac,E] = factan(x,nf);
disp('factor loadings')
hf=biplot(coefsFac(:,1:3),'scores',scoreFac(:,1:3),...
    'varlabels',vbls);
rotate3d on
xlabel(['Component 1:', sprintf('%5.1f',latent(1)),'%'],'FontSize',18)
ylabel(['Component 2:', sprintf('%5.1f',latent(2)),'%'],'FontSize',18)
zlabel(['Component 3:', sprintf('%5.1f',latent(3)),'%'],'FontSize',18)
disp('Drag with the mouse for rotation and press bar when finished')
pause
rotate3d off
%_____________________________________________________
% plot factors
nfig=4
figure(nfig)
load('MyColormaps','mycmap')
set(nfig,'Colormap',mycmap)
for i=1:nf
    hold on
    for j=1:n
        r=coefsFac(j,i);
        ir=round(1+0.5*(1+r)*63);
text(i,r,vbls(j),'HorizontalAlignment','center','Rotation',0,'FontSize',14,
'Color',mycmap(ir,:));
    end
end
hold off
axis([0,nf+1,-1.1,1.1])
axis('square')
h=gca;
set(h,'FontSize',18,'XTick',[0:1:nf+1])
figure(5)
for i=1:nf
    k=i;
    h=subplot(1,nf,k);
    y=scorePCA(:,i);
    y=y-mean(y);
    [u,v]=interpol0(z,y);
    nint=length(u);
    u=[u(1);u;u(nint)];
    v=[0;v;0];
```

```
    ii=(v>=0);
    fill(v(ii),u(ii),'b','EdgeColor','none')
    hold on
    ii=(v<=0);
    fill(v(ii),u(ii),'r','EdgeColor','none')
    pp=get(h,'pos');
    pp(1)=pp(1)-0.008;
    set(h,'pos',pp);
    v=axis;
    plot(y,z,'-k')
    plot(y,z,'ok','MarkerSize',5,'MarkerFaceColor','w')
    if i==1
        ylabel('Depth (cm)','FontSize',18);
        set(gca,'XAxisLocation','top','YDir','reverse')
    else
        set(gca,'YTickLabel','','XAxisLocation','top','YDir','reverse')
    end
    hold off
    xlabel(['PCA ',num2str(i,'%i')],'FontSize',18);
end
% factors
figure(6)
for i=1:nf
    k=i;
    h=subplot(1,nf,k);
    y=scoreFac(:,i);
    y=y-mean(y);
    [u,v]=interpol0(z,y);
    nint=length(u);
    u=[u(1);u;u(nint)];
    v=[0;v;0];
    ii=(v>=0);
    fill(v(ii),u(ii),'b','EdgeColor','none')
    hold on
    ii=(v<=0);
    fill(v(ii),u(ii),'r','EdgeColor','none')
    pp=get(h,'pos');
    pp(1)=pp(1)-0.008;
    set(h,'pos',pp);
    v=axis;
    plot(y,z,'-k')
    plot(y,z,'ok','MarkerSize',5,'MarkerFaceColor','w')
    if i==1
        ylabel('Depth (cm)','FontSize',18);
        set(gca,'XAxisLocation','top','YDir','reverse')
    else
        set(gca,'YTickLabel','','XAxisLocation','top','YDir','reverse')
    end
     hold off
    xlabel(['Factor ',num2str(i,'%i')],'FontSize',18);
end
figure(7)
nn=10;
for i=1:nn
    h=subplot(1,nn,i);
    hold on
    if i~=11
        y=x(:,i);
        y=y-mean(y);
    else
        y=x(:,i);
```

```
    end
    [u,v]=interpol0(z,y);
    nint=length(u);
    u=[u(1);u;u(nint)];
    v=[0;v;0];
    ii=(v>=0);
    fill(v(ii),u(ii),'b','EdgeColor','none')
    hold on
    ii=(v<=0);
    fill(v(ii),u(ii),'r','EdgeColor','none')
    pp=get(h,'pos');
    pp(1)=pp(1)-0.008;
    set(h,'pos',pp);
    v=axis;
    plot(y,z,'-k')
    plot(y,z,'ok','MarkerSize',5,'MarkerFaceColor','w')
    if i==1
        ylabel('Depth (cm)','FontSize',18);
        set(gca,'XAxisLocation','top','YDir','reverse')
    else
        set(gca,'YTickLabel','','XAxisLocation','top','YDir','reverse')
    end
    hold off
    xlabel(vbls(i),'FontSize',18);
end
figure(8)
k=0;
for i=nn+1:n
    k=k+1;
    h=subplot(1,n-nn,k);
    y=x(:,i);
    y=y-mean(y);
    [u,v]=interpol0(z,y);
    nint=length(u);
    u=[u(1);u;u(nint)];
    v=[0;v;0];
    ii=(v>=0);
    fill(v(ii),u(ii),'b','EdgeColor','none')
    hold on
    ii=(v<=0);
    fill(v(ii),u(ii),'r','EdgeColor','none')
    pp=get(h,'pos');
    pp(1)=pp(1)-0.008;
    set(h,'pos',pp);
    v=axis;
    plot(y,z,'-k')
    plot(y,z,'ok','MarkerSize',5,'MarkerFaceColor','w')
    if i==1
        ylabel('Depth (cm)','FontSize',18);
        set(gca,'XAxisLocation','top','YDir','reverse')
    else
        set(gca,'YTickLabel','','XAxisLocation','top','YDir','reverse')
    end
    hold off
    xlabel(vbls(i),'FontSize',18);
end
```

Annexe 11 : Programme de calcul Mathlab utilisé pour obtenir l'âge modèle du Pb (T_{mod}), le rapport $^{238}U/^{204}Pb$ (μ) et le rapport $^{232}Th/^{238}U$ à partir des rapports bruts $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, et $^{208}Pb/^{204}Pb$.

Après avoir ouvert le logiciel Mathlab, il faut lancer simultanément les deux codes suivants :

- **AgeminPb**

```
global x y
A=dlmread('output.txt');
%A=A(:,3:5);
[m,n]=size(A);
FF=zeros(m,1);
mu=zeros(m,1);dmu=zeros(m,1);kappa=zeros(m,1);dkappa=zeros(m,1);
Tmod=zeros(m,1);
xstar=18.7500;
ystar=15.63;
zstar=38.81;
kappastar=3.90;
mustar=9.66;
l8=0.155125;
l5=0.98485;
l2=0.049475;
T0=4.43;
for i=1:m
    x=A(i,1);y=A(i,2);z=A(i,3);

    Tmod(i) = fsolve(@agemodelPb,0.2);
    T1=Tmod(i);
    dmu(i)=(x-xstar+mustar*(exp(l8*T1)-1))/(exp(l8*T0)-exp(l8*T1));
    mu(i)=mustar+dmu(i);
    dkappa(i)=(z-zstar+mustar*kappastar*(exp(l2*T1)-1)-
kappastar*dmu(i)*(exp(l2*T0)-exp(l2*T1)))/(exp(l2*T0)-exp(l2*T1))/mu(i);
    kappa(i)=kappastar+dkappa(i)
    FF(i)=agemodelPb(T1);

end
B=[A,Tmod,mu,kappa,FF]
dlmwrite('output.txt',B,'delimiter',' ')
```

- **AgemodelPb**

```
function F = agemodelPb(T)
global x y T0
xstar=18.7500;
ystar=15.63;
mustar=9.66;
l8=0.155125;
```

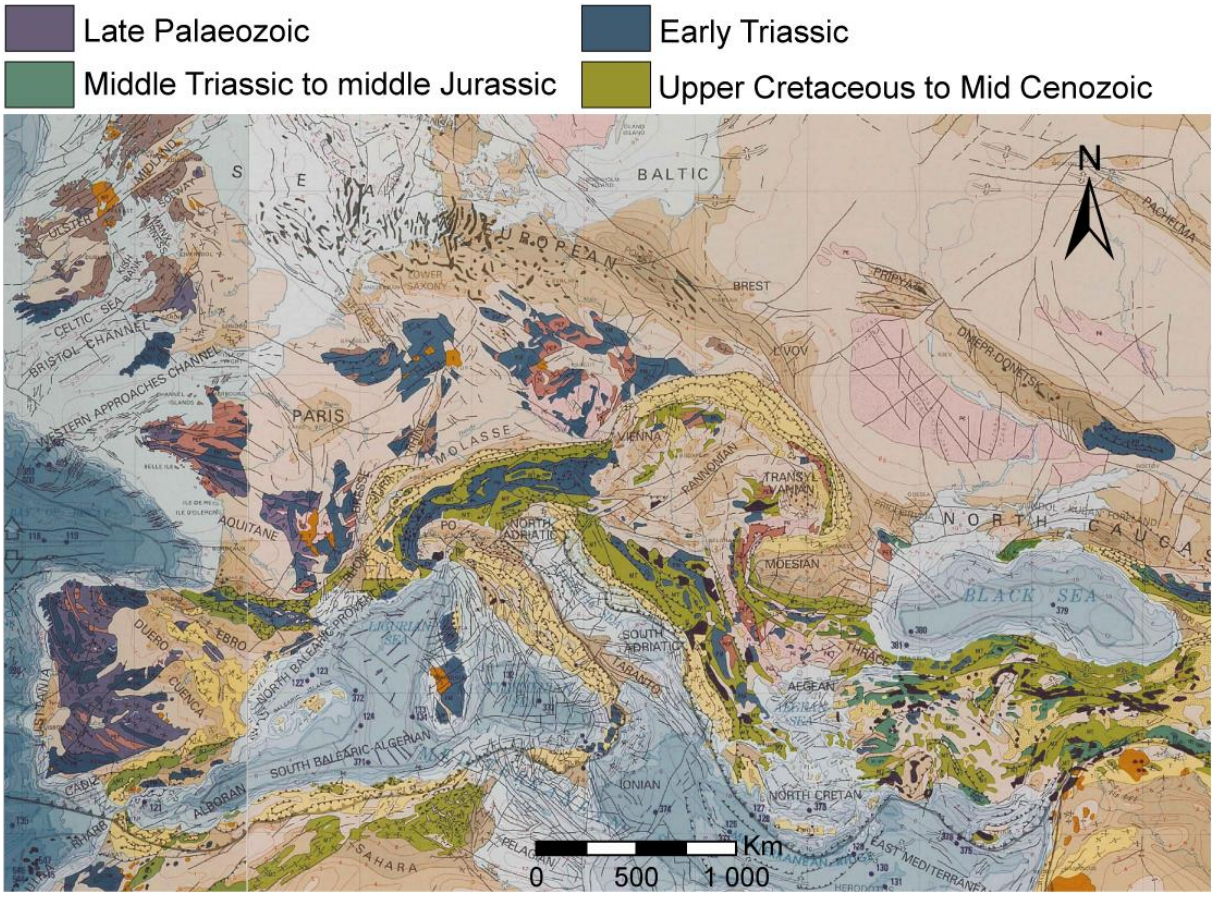
```
l5=0.98485;
T0=4.43;
p0=(exp(l5*T0)-exp(l5*T))/(exp(l8*T0)-exp(l8*T))/137.88;
p1=(exp(l5*T)-1)/(exp(l8*T)-1)/137.88;
F=y-ystar-p0*(x-xstar)-mustar*(exp(l8*T)-1)*(p0-p1);
```

Annexe 12 : Programme de calcul Mathlab utilisé pour cartographier les paramètres T_{mod}, μ et κ.

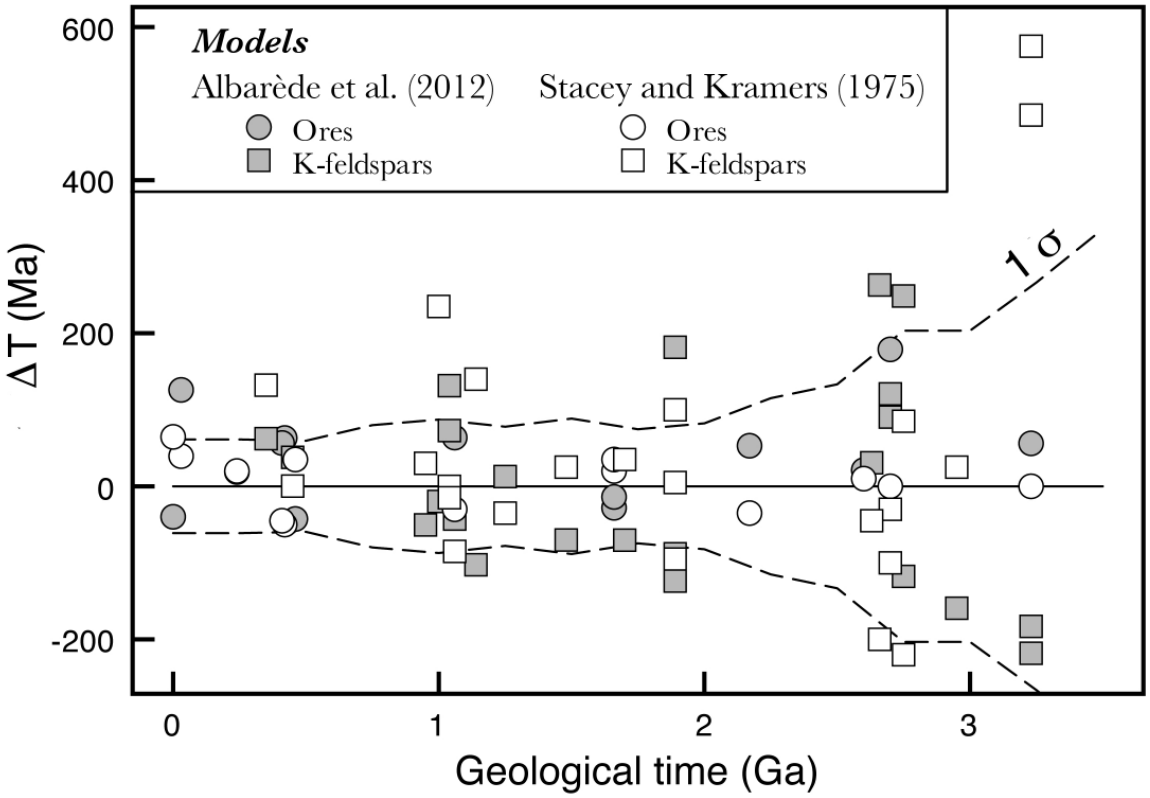
```
clear all%nettoyer toutes les variables et fermer toutes les figures avant
de travailler
close all

m=load('data.txt');%charger tes donn?es en fichier texte
xi=linspace(-10,45,110);%grille des coordonn?es qui va de -10 ? 45 avec 110
intervalles et comme 45--10=55, si on veut 0.5? pour chaque pixel, c'est
55*2=110
yi=linspace(30,60,60);%grille latitude
[XI,YI]=meshgrid(xi,yi);%cr?ation d'une grille 2D ? partir grilles latitude
yi et longitude xi

T=bin2mat(m(:,1),m(:,2),m(:,3),XI,YI);%fonction qui moyenne T par pixel
Ts=bin2mat(m(:,1),m(:,2),m(:,3),XI,YI,@std);%fonction qui regarde l'?cart-
type (1 sigma=93% de confiance) (environ 50 Ma) de T
%T2s=2.*Ts;
mu=bin2mat(m(:,1),m(:,2),m(:,4),XI,YI);%fonction qui moyenne mu par pixel
mus=bin2mat(m(:,1),m(:,2),m(:,4),XI,YI,@std);
%mu2s=2.*mus;
kappa=bin2mat(m(:,1),m(:,2),m(:,5),XI,YI);%fonction qui moyenne kappa par
pixel
kappas=bin2mat(m(:,1),m(:,2),m(:,5),XI,YI,@std);
%kappa2s=2.*kappas;

figure(1)%cr?ation d'une figure
pcolor(XI,YI,T);%coloration des pixels suivant les valeurs de T
shading flat%enlever les lignes de la grilles
axis([-10,45,30,60])%cadre coordonn?es g?o
%hold on %les trois lignes qui suivent dessinent les lignes de c?tes
%load coastdata
%plot(coastdata(:,1),coastdata(:,2),'k')
axis on%dessiner le cadre exterieur/coordonn?es g?o
colorbar%dessine l'?chelle de couleur
caxis([-100,500])%gamme de l'?chelle de couleur
load('EchelleT','mycmap')
fig=gcf;
set(fig,'Colormap',mycmap)
%colormap jet %enlever le commentaire si tu veux une ?chelle sans le violet

figure(2)%figure pixel mu
pcolor(XI,YI,mu);
shading flat
axis([-10,45,30,60])
axis on
colorbar
caxis([9.4,9.9])

figure(3)%figure pixel kappa
```

```
pcolor(XI,YI,kappa);
shading flat
axis([-10,45,30,60])
axis on
colorbar
caxis([3.7,4.1])

figure(4)%figure ?cart-type de T
pcolor(XI,YI,Ts);
shading flat
axis([-10,45,30,60])
axis on
colorbar
caxis([0,200])

figure(5)
pcolor(XI,YI,mus);
shading flat
axis([-10,45,30,60])
axis on
colorbar
caxis([0,0.1])

figure(6)
pcolor(XI,YI,kappas);
shading flat
axis([-10,45,30,60])
axis on
colorbar
caxis([0,0.1])

xedges=linspace(-10,45,110);
yedges=linspace(30,60,60);
nXBins = length(xedges);
nYBins = length(yedges);
vXLabel = 0.5*(xedges(1:(nXBins-1))+xedges(2:nXBins));
vYLabel = 0.5*(yedges(1:(nYBins-1))+yedges(2:nYBins));
dat=([m(:,1),m(:,2)]);
histd=hist2d(dat,xedges,yedges);

figure(7)%carte de densit?
pcolor(vXLabel, vYLabel,histd')
shading flat
axis([-10,45,30,60])
axis on
colorbar
figb=gcf;
load('EchelleDensite','mycmapb')
set(figb,'Colormap',mycmapb)
caxis([0,20])

%pour exporter les figures:
%fichier->param?tre export
%taille en point, 600 par 400
%resolution 600 dpi
```

Annexe 13 : Carte géologique du bassin méditerranéen et des régions avoisinantes (d'après l'Exxon Tectonic Map of the world, modifié).

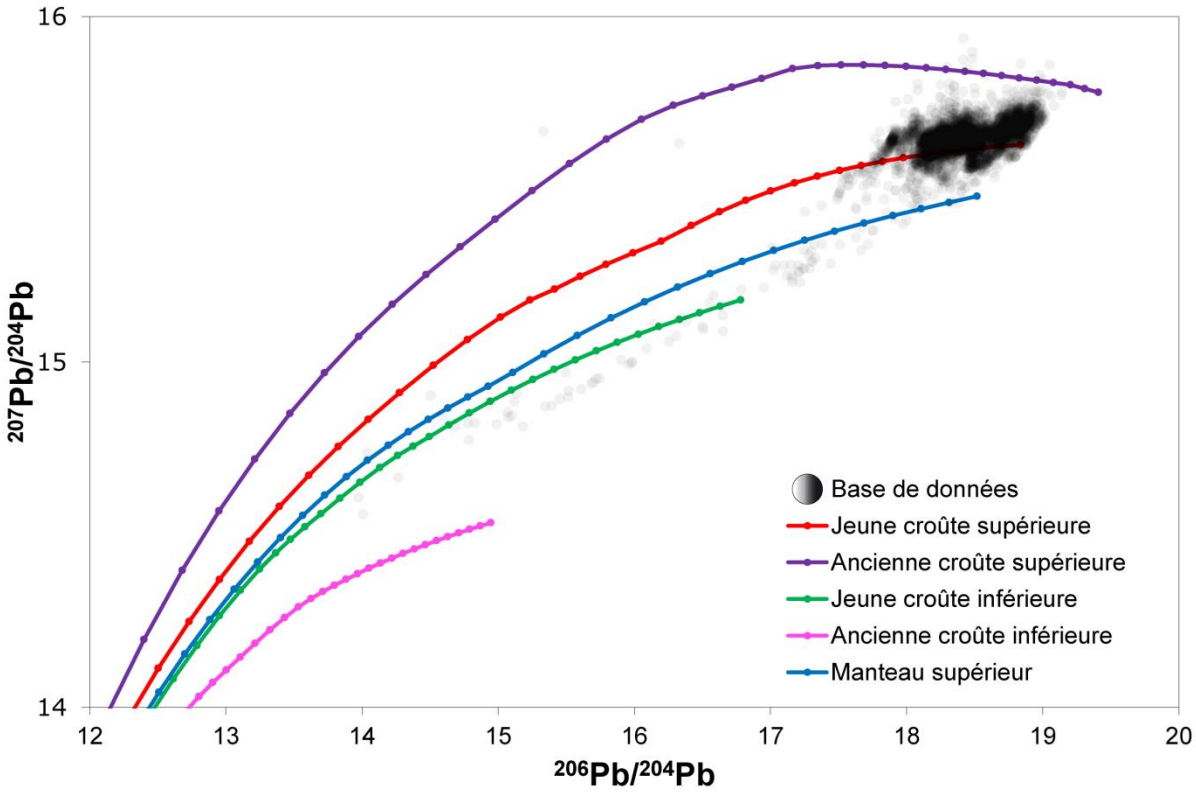


Annexe 14 : Comparaison des âges géologiques et des âges modèles à partir des modèles de J.S. Stacey et J.D. Kramers (1984) et de F. Albarède *et al.* (2012) (basé sur le modèle d'Albarède et Juteau, 1984). Les deux lignes en pointillées correspondent aux valeurs des écart-types à 1 sigma calculées tous les 250 Ma (d'après R.A. Bouchet *et al.*, 2014).

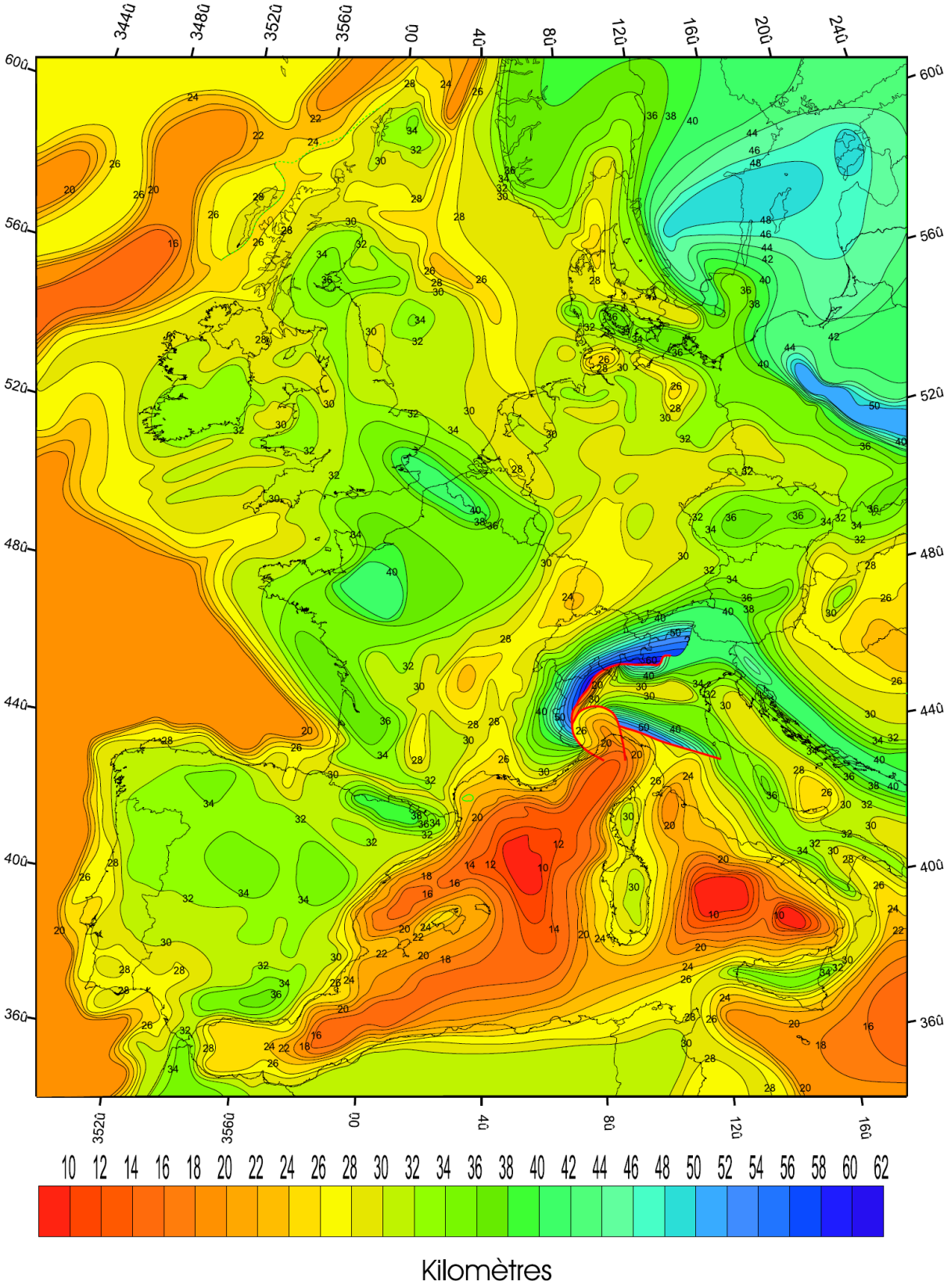


Annexe 15 : Recherche de l'origine crustale des échantillons de la base de données à partir des cinq lignes d'évolution de J.D. Kramers et I.N. Tolstikhin (1997) dans un diagramme $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs $^{207}Pb/^{204}Pb$.

La position de la très grande majorité de la base de données au niveau de la courbe d'évolution de la jeune croûte supérieure confirme son origine issue de la croûte supérieure.



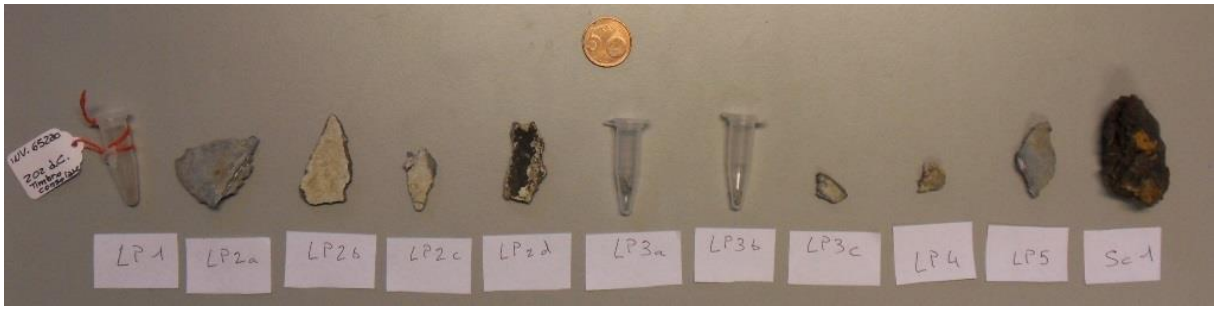
Annexe 16 : Carte de la profondeur du Moho (limite croûte-manteau en Europe (d'après Nocquet, 2002).



Annexe 17 : Programme de calcul Mathlab élaboré pour interroger la base de données sur l'origine géologique du plomb anthropogénique mesuré.

```
clear all
close all
%c=['rygcb'];
c=[1 0 0;1 1 0;0 1 0;0 1 1;0 0 1];
X0=[0.054123    0.847492    2.089750    1 1 1   1];
[m0,n0]=size(X0);
dx=0.4;dy=0.4;% ajuster la taille du carré (en degrés)

A=xlsread('database_ore_Pb.xlsx',3); %ajuster le nom du fichier, le chiffre
est le numero de la feuille dans le carnet
[m,n]=size(A);
s2=zeros(m,1);
X=[ones(m,1)./A(:,3),A(:,4)./A(:,3),A(:,5)./A(:,3)];
s=1.5e-4*mean(X);

for k=1:m0
openfig('Europe.fig','new')
lon2=getm(gca,'MapLonlimit');lonmin=lon2(1);lonmax=lon2(2);
lat2=getm(gca,'MapLatlimit');latmin=lat2(1);latmax=lat2(2);

    ss=(X-ones(m,1)*X0(k,(1:3)))./(ones(m,1)*s);
    for j=1:m
        u=ss(j,:);
        s2(j)=u*u';
    end
    [s2,ii]=sort(s2,1,'ascend');
    lon=A(ii,2);
    lat=A(ii,1);
    is2=find(sqrt(s2/3)<10);
    s2ok=sqrt(s2(is2)/3);
    lon=lon(is2);
    lat=lat(is2);
    [s2ok,iok]=sort(s2ok,'descend');
    lon=lon(iok);
    lat=lat(iok);
    npts=length(lat);
    hold on

    X1=[lon-dx/2,lon+dx/2,lon+dx/2,lon-dx/2,lon-dx/2];
    Y1=[lat-dy/2,lat-dy/2,lat+dy/2,lat+dy/2,lat-dy/2];
    cc=c(ceil(s2ok/2),:);
    [xx,yy] = mfwdtran(Y1,X1);
    p=patch('XData',xx','YData',yy');
    set(p,'EdgeColor','none','FaceColor','flat','FaceVertexCData',cc)
    fz=num2str(X0(k,4),'%5.1f');
    fT=num2str(X0(k,5),'%4.0f');
    fmu=num2str(X0(k,6),'%5.2f');
    fkappa=num2str(X0(k,7),'%5.2f');
    title(['z= ',fz,'cm T= ',fT,' Ma \mu= ',fmu,' \kappa=
',fkappa],'FontSize',18);

end
```

Annexe 18 : Photographie des échantillons de fistules de plomb



Annexe 19 : Localisation des aqueducs d'Éphèse (document personnel communiqué par G. Wiplinger)

Table des matières

SOMMAIRE.....11

INTRODUCTION GÉNÉRALE 13

Chapitre 1. Les pollutions métalliques dans les environnements aquatiques actuels et anciens. Définition du contexte historique et scientifique de l'étude.....19

1.1. Production et consommation des métaux de la Préhistoire à l'Antiquité tardive.....20

1.1.1. L'avènement de l'Âge des métaux par la maîtrise technologique : naissance des grandes civilisations, des premières villes et des échanges commerciaux.....20

1.1.2. Croissance urbaine, naissance des premières pollutions et contamination de la société romaine ? 25

1.1.3. De l'exploitation des métaux aux espaces de production durant l'Antiquité.....37

1.2. Évolution du comportement du plomb et de quelques métaux lourds dans les quatre dimensions de l'hydrosystème fluvial.....44

1.2.1. La dimension longitudinale contrôlée par les grands ensembles géomorphologiques.....45

1.2.2. La dimension transversale marquée par des flux bidirectionnels.....54

1.2.3. Dimension verticale.....62

1.2.4. Dimension temporelle.....64

1.3. Enregistrement multi-scalaire des paléo-pollutions au plomb dans les archives environnementales.....69

1.3.1. Les fondements de la géologie des isotopes du plomb.....70

1.3.2. Une approche globale par les glaces du Groënland.....77

1.3.3. Une approche régionale des paléo-pollutions par les dépôts sédimentaires.....82

1.3.4. Une approche locale des paléo-pollutions en contexte archéologique…….....87

1.4. Conclusions du chapitre 1 97

Chapitre 2. Les méthodes d'analyse des paléo-pollutions et des paléo environnements portuaires.....99

2.1. Sites et matériels étudiés.....100

2.1.1. Les bassins portuaires antiques comme objet d'étude.....100

2.1.2. Les bassins portuaires…….....103

2.1.3. Les carottages…….....105

2.2. Les analyses sédimentologiques.....106

2.2.1. La granulométrie.....106

2.2.2. La susceptibilité magnétique.....113

2.2.3. Les analyses ostracologiques.....116

2.3. Les analyses géochimiques.....120

2.3.1. La perte au feu.....120

2.3.2. L'analyse multi-élémentaire.....121

2.3.3. L'analyse des isotopes du plomb.....126

2.4. Les méthodes de datation au radiocarbone.....146

2.4.1. Origine du ^{14}C.....147

2.4.2. Principe de la méthode.....147

2.4.3. Principe de la calibration des âges B.P.....148

2.4.4. La mesure du ^{14}C par la spectrométrie de masse avec accélérateur (AMS).....150

Chapitre 3. *Portus*, le port impérial de la Rome antique.....151

3.1. The *Canale di Comunicazione Traverso* in *Portus*: the Roman sea harbour under river influence (Tiber delta, Italy).....152

3.2. Geochemical investigation of a sediment core from the Trajan basin at Portus, the harbor of ancient Rome.....169

3.3. Lead in ancient Rome's city waters.....186

3.4. Conclusions du chapitre 3.....201

Chapitre 4. Deux millénaires d'interactions Homme-Nature archivées dans les sédiments du bassin portuaire d'Éphèse.....205

4.1. Présentation du contexte géoarchéologique de la zone d'étude.....206

4.1.1. Cadre géographique et géologique de la zone d'étude.....206

4.1.2. Évolution paléogéographique de l'ancienne baie d'Éphèse et ses implications sur les occupations humaines.....209
4.2. Demise of a harbor: A geochemical chronicle from Ephesus.....218
4.3. Approche géomorphologique et géoarchéologique de la carotte EPH 276.....231
4.3.1. De l'activité des aqueducs d'Éphèse à la limitation de l'envasement du port....231
4.3.2. Une ou des catastrophes à l'origine de la destruction du système de distribution de l'eau.....233
4.3.3. Un plomb d'origine naturelle imputable à l'activité du système de distribution de l'eau……..234
4.4. Une hypothèse alternative d'un plomb d'origine anthropique et d'une colonne d'eau portuaire contrôlée par la progradation deltaïque du Caÿstre.....243
4.4.1. Évolution de la dynamique paléo-environnementale de la colonne d'eau du bassin portuaire romain d'Éphèse……...243
4.4.2. Enregistrement des phases de développement et de déclin de la ville d'Éphèse à travers les paléo-pollutions au plomb……..250
CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES 259
BIBLIOGRAPHIE 269
LISTE DES FIGURES 317
LISTE DES TABLEAUX 325
ANNEXES 327
TABLE DES MATIÈRES.....347

Rome et Éphèse sont deux villes portuaires emblématiques de la Méditerranée antique ; la première fut le centre de l'Empire romain et la seconde devint la capitale romaine d'Asie mineure à la fin du 1er s. av. J.-C. Leur rayonnement économique et commercial en Méditerranée reposa notamment sur leur système portuaire. Cette étude a pour vocation de retranscrire le développement économique de ces deux cités par le signal des paléo-pollutions. Pour mener à bien ces travaux, nous avons prélevé des carottes dans les archives sédimentaires des bassins portuaires sur lesquels les isotopes du plomb ont été mesurés. La reconstitution des paléo-environnements par la géochimie élémentaire a été un préalable indispensable. Sur le temps long, la dynamique des masses d'eau portuaires fut visiblement soumise à la progradation des systèmes deltaïques, ainsi qu'aux interventions humaines qui modifièrent les environnements aquatiques initialement ouverts et bien oxygénés au profit de milieux fermés en déficit de dioxygène. Ce confinement des bassins portuaires franchit un seuil irréversible pour la navigation dès lors qu'un régime épilimnique se mit en place en raison d'une trop faible profondeur de la colonne d'eau. Les niveaux de contamination au plomb ont relativement bien enregistré l'état de santé économique de Rome et d'Éphèse qui évolua notamment au gré des périodes de prospérité et de troubles. Cependant, l'évolution des conditions environnementales et les multiples dragages semblent avoir altéré une partie de ces enregistrements. Les données isotopiques du plomb, converties en paramètres géologiques (T_{mod}, μ et κ), nous ont également permis d'émettre des hypothèses sur les sources d'approvisionnement en minerais de plomb à l'origine de ces pollutions. On peut en retenir que les stratégies d'alimentation en plomb à l'époque romaine furent locales. En effet, il semble assez logique que ces deux cités aient dominé les espaces économiques environnants avec lesquelles elles étaient en contact. En revanche, alors que l'entrée dans le Moyen Âge s'accompagne du déclin de Rome, Éphèse retrouve sa prospérité passée avec l'importation de plomb hercynien d'Europe de l'Ouest produit massivement à la suite de la révolution économique médiévale.

Mots clés : géoarchéologie, ports antiques, paléo-pollutions, paléo-environnements, géochimie, sédimentologie, plomb, isotopes du Pb, Rome, Éphèse, deltas du Tibre et du Caÿstre, Italie, Turquie.

Rome and Ephesus are two iconic harbor cities of the ancient Mediterranean; the first was the center of the Roman Empire and the second became the Roman capital of Asia Minor at the end of the 1st c. BC. The economic and commercial influence of these two ports in the Mediterranean depended heavily on their harbor systems. The aim of this study is to discern the economic development of Rome and Ephesus from the geochemical signals of the pollution they were exposed to. To this end, we drilled cores through the sedimentary archives of the two ancient harbors and measured major and trace element concentrations and Pb isotope compositions. Both harbors were subject to delta progradation, Rome by the Tiber and Ephesus by the Caÿster, which changed the aquatic environments from being initially open and well oxygenated to becoming closed and anoxic. The harbor basins finally shut down for shipping when an epilimnic system came into place due to too shallow a depth of the water column. Although changing environmental conditions and multiple dredgings appear to have altered some parts of the geochemical record, the pollution levels of lead quite accurately reflect the state of the economic health of Rome and Ephesus, which evolved the most during periods of prosperity and disorder. Pb isotope data, converted into geological parameters (Tmod, μ and κ), further allowed deducing the provenance of the geological sources of lead ores at the origin of the pollution. Based on these results, it appears that lead ore supplies during the Roman period were of local origins, reflecting how Rome and Ephesus dominated the surrounding economic areas with which they were in contact. However, while the beginning of the Middle Ages is accompanied by a decline of Rome, Ephesus regains its past prosperity with the importation of Hercynian lead from western Europe. It was produced massively as a result of the medieval economic revolution that Europe experienced from the 10th century onward.

Key words: geoarcheology, ancient harbors, paleo-pollution, paleo-environments, geochemistry, sedimentology, lead, Pb isotopes, Rome, Ephesus, Tiber, Caÿster, delta, Italy, Turkey.