HAL open science

Utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens : développement méthodologique et applications archéologiques

Jean Milot

To cite this version:

Jean Milot. Utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens : développement méthodologique et applications archéologiques. Sciences de la Terre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30367 . tel-01891936

HAL Id: tel-01891936

https://theses.hal.science/tel-01891936

Submitted on 10 Oct 2018

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 Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Jean MILOT
le 19 Décembre 2016

Titre :

Utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens : développement méthodologique et applications archéologiques

---

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED SDU2E : Sciences de la Terre et des Planètes Solides

Unité de recherche :
GET, UMR 5563

Directeur/trice(s) de Thèse :

Franck Poitrasson (Directeur de recherche, GET, Toulouse)
Sandrine Baron (Chargée de recherche, TRACES, Toulouse)

Jury :
Philippe Dillmann (Directeur de recherche, IRAMAT/CEA, Paris), Rapporteur
Béatrice Luais (Chargée de recherche, CRPG, Nancy), Rapporteur
Sabine Klein (Professeure, Goethe University, Francfort), Rapporteur
Didier Béziat (Professeur, GET, Toulouse), Président du jury
Christian Rico (Maître de conférences, TRACES, Toulouse), Examinateur
Anne-Marie Desaulty (Ingénieure, BRGM, Orléans), Examinatrice
Alain Ploquin (Chargé de recherche, CRPG, Nancy), Invité

Avant propos :

Ce travail de thèse, réalisé entre les laboratoires GET (UMR 5563) et TRACES (UMR 5608) de Toulouse, a été financé par l'Université fédérale de Toulouse et la région Midi-Pyrénées. Les quelques lignes qui suivent sont destinées à rendre hommages aux personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, dans mon travail et sans lesquelles cette thèse n'aurait jamais pu aboutir.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Franck Poitrasson et Sandrine Baron, pour leur « coaching » parfait, leur disponibilité, leur soutien dans les moments difficiles, leurs conseils et la confiance qu'ils m'ont accordée pour mener à bien ce projet de recherche. Un grand merci également à Marie-Pierre Coustures et Caroline Robion-Brunner pour leurs conseils et leur implication dans mon travail, et sans qui je n'aurais tout simplement pas eu d'échantillons à analyser. Je remercie aussi Alain Ploquin pour les discussions constructives que nous avons eues au sujet de mon travail, ainsi que pour ses conseils avisés.

Je remercie également les ingénieurs et techniciens du GET pour leur assistance quotidienne et l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de ces trois années. En particulier, merci à Jo et Manu pour leur aide en salle blanche et à Jérôme pour son dévouement au bon fonctionnement du MC-ICP-MS. Merci également à Philippe, Thierry et Sophie du service MEB/Microsonde, ainsi qu'à Jeff, Ludo et Fabienne de l'atelier roche.

Je remercie également mes collègues et amis doctorants ou post-doc du GET pour leur soutient, leur bonne humeur communicative et les innombrables bons moments que nous avons passés ensemble durant ces trois ans. Merci donc à Alex, Léandre, Laetitia, Brian, Thomas, Alisson, Gillou, Antonin, Adrien, Jing, Caro, Paulo, les mouflettes, jeune Maxime, Pierre, Loïs, mes voisins de bureau Simon, Pedro et Janet et tous les autres qu'il serait trop long de nommer ici.

Un énorme merci à mon père, ma sœur et toute ma famille, qui ont toujours été là dans les périodes de doute, ainsi bien sûr qu'à Marion pour son soutien inconditionnel, son attention et sa patience à toute épreuve. Merci à mes amis de Toulouse et d'ailleurs, Tim, Olivier, Colas, les anciens de l'UPS, la bande du Lot-et-Garonne, et tous les autres qui se reconnaitrons.

Enfin, je tiens également à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour les discussions constructives que nous avons eu lors de ma soutenance.

Résumé :

L'objectif de ce travail de thèse a été de développer l'utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens, principalement ferreux. Notre approche méthodologique s'est articulée autour de trois axes majeurs. Le premier axe a consisté à étudier l'influence potentielle des processus métallurgiques sur la composition isotopique du fer des métaux produits. Pour cela, nous avons mesuré la composition isotopique du fer d'échantillons issus d'expérimentations de réduction de minerai de fer en bas fourneau, réalisées sur un site sidérurgique majeur de la période romaine (la Montagne Noire, Sud-Ouest de la France). Le second axe a eu pour objectif de valider ce nouveau traceur en mesurant la composition des isotopes du fer de minerais, scories et objets en fer issus d'un contexte archéologique connu et dont la provenance avait déjà été identifiée par des analyses élémentaires. Nous avons alors mesuré la composition des isotopes du fer de barres de fer principalement retrouvées dans des épaves romaines au large des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). Enfin, le troisième axe a eu pour vocation d'estimer la pertinence, mais aussi les limites de ce nouvel outil en l'appliquant à deux terrains archéologiques très différents, où aucune étude de traçage classique n'avait été utilisée précédemment. Ces deux terrains concernaient la sidérurgie ancienne au Togo et la production de plomb argentifère médiévale au Maroc.

Les résultats obtenus montrent que la composition isotopique du fer de la scorie et du métal produit est similaire à celle du minerai correspondant. Il n'y a donc pas de fractionnement des isotopes du fer tout au long de la chaîne opératoire de production de fer. De plus, et contrairement à certains traceurs élémentaires, les isotopes du fer ne sont pas contaminés par la paroi du four très pauvre en cet élément durant la réduction. Ceci permet ainsi d'établir des liens de provenance directs entre un objet en fer et un minerai. L'application de cette méthode de traçage à un contexte archéologique déjà largement étudié a permis de valider les hypothèses de provenance d'objets archéologiques. En outre, les isotopes du fer peuvent être plus discriminants que les éléments en trace car ils permettent notamment de différencier des productions de fer temporellement et géographiquement très proches. Le traçage est ainsi affiné. Enfin, nos résultats préliminaires suggèrent que les analyses des isotopes du fer pourraient également être appliquées à l'étude de la production de métaux non ferreux.

Cette étude offre ainsi de nombreuses perspectives, telles que l'étude de la provenance de pièces de musée étant donné la faible quantité de matière nécessaire, l'établissement d'une base de données de composition isotopique du fer de minerais archéologiques et l'élaboration d'une méthode de traçage commune aux métaux ferreux et non ferreux.

Abstract :

The objective of this work was to develop the use of iron isotopes for ancient, essentially ferrous metal tracing. Our methodological approach was based on three major directions. The first one consisted in the assessment of the potential influence of metallurgical processes on iron isotope compositions of the reduction products. For this purpose, we measured the iron isotope composition of materials from experiments of iron ore reduction in bloomery furnace performed in a major site of iron production during the Roman period (Montagne Noire, SW France). The second direction aimed at validating this new tracer through the iron isotope measurement of ores, slags and iron artefact samples from a well-defined archaeological context, and whose provenance was previously investigated by elemental analyses. We thus measured the isotopic composition of iron bars discovered in Roman shipwrecks found offshore Les-Saintes-maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). Thirdly, we estimated the relevance and limitations of our new tracing approach by applying it to the study of two different archaeological fields, on which no previous provenance study had been performed. These were the ancient iron production from North East Togo and the Medieval lead-silver production in Morocco (Anti Atlas Massif).

The results demonstrate that the isotopic composition of slags and metals produced reflect that of their corresponding ores because no iron isotope fractionation occurs along the entire *chaîne opératoire* of iron production. Moreover, and in contrast to several elemental tracers, iron isotopes are not impacted by iron contribution from the smelting device during the reduction process, which allows to establish provenance links directly between an iron artifact and a specific ore. The application of this tracing method in a well-studied archaeological context has allowed to validate the provenance assumption of several archaeological artifacts. Furthermore, iron isotopes may provide a more discriminative tracer than trace elements because a temporal and geographical distinction is possible between close iron production sites. The tracing is thus more precise. Finally, our results suggest that iron isotope analyses could also be used in the study of non-ferrous metal production.

This work offers many perspectives in provenance studies of museum pieces given the very small amount of material needed, in the setup of a database of iron isotope compositions of archaeological iron ores and the establishment of a common tracing approach for both ferrous and non-ferrous metals.

Sommaire :

Avant propos : **2**

Résumé : **4**

Abstract : **5**

Introduction générale **12**

Références bibliographiques 17

Chapitre I : Production et traçage des métaux anciens **24**

1. Production de métaux aux périodes anciennes 25

1.1 Chaîne opératoire de la métallurgie des métaux ferreux en bas fourneau 26

1.1.1 Extraction et traitements préliminaires du minerai 27

1.1.2 Réduction du minerai en bas fourneau 29

1.1.3 Opérations post-réduction et travail de forge 31

1.2 Chaîne opératoire théorique de la métallurgie de plomb argentifère 33

1.2.1 Extraction et traitement des minerais de Pb 34

1.2.2 Différentes méthodes pour l'obtention de plomb métallique 35

1.2.3 Traitements post-réduction du plomb argentifère 36

2. Méthodes actuelles de traçage des métaux anciens 37

2.1 Méthodes de traçage chimiques élémentaires 37

2.1.1 Analyse des éléments majeurs et mineurs 38

2.1.2 Analyse des éléments en traces 39

2.1.3 Méthodes statistiques 40

2.2 Méthodes de traçage isotopiques 41

2.2.1 Traçage des métaux par l'isotopie du Pb 42

2.2.2 Traçage des métaux par l'isotopie du Cu 44

2.2.3 Traçage des métaux par l'isotopie du Sn 46

2.2.4 Traçage des métaux par l'isotopie du Zn 48

2.2.5 Méthodes isotopiques pour le traçage des métaux ferreux 49

2.3 Limites du traçage des métaux 50

2.3.1 Limites du traçage des métaux ferreux par les analyses élémentaires 50

2.3.2 Limites du traçage par les analyses isotopiques 51

3. Objectifs et méthodologie de l'étude 54

3.1 Etude de la conservation du traceur 54

3.2 Validité des isotopes du fer comme outil de traçage des métaux 55

3.3 Application du traçage par les isotopes du fer dans d'autres contextes archéologiques. 56
3.3.1 Sidérurgie Gauloise dans le Tarn (Sud-Ouest de la France) 56
3.3.2 Sidérurgie ancienne en pays Bassar (Nord du Togo)..... 57
3.3.3 Exploitation ancienne de plomb argentifère dans la mine d'Imiter (Maroc)..... 57
4. Références bibliographiques 58
Chapitre II : Variabilité isotopique naturelle des minerais de fer 74
1. Notions de base sur la géochimie isotopique du fer 75
1.1 Généralités 75
1.2 Processus de fractionnement des isotopes du fer 77
2. Composition isotopique du fer de différentes roches terrestres..... 79
2.1 Composition isotopique des roches ignées terrestres 80
2.2 Variation isotopique du fer des minerais issus des systèmes hydrothermaux 85
2.2.1 Systèmes hydrothermaux océaniques 86
2.2.2 Systèmes hydrothermaux continentaux 87
2.3 Variation isotopique du fer dans des formations de fer rubané (BIF) 91
3. Les isotopes du fer : un nouveau traceur potentiel des métaux anciens 95
3.1 Variabilité isotopique potentielle de minerais exploités aux époques anciennes..... 96
3.1.1 Cas des minerais étudiés dans cette thèse 96
3.1.2 Autres minerais exploités aux époques anciennes 98
3.2 Implications pour le traçage des métaux anciens 101
4. Références bibliographiques 102
Chapitre III : Matériel et méthodes 116
1. Nature des échantillons étudiés..... 117
1.1 Expérimentations de réduction dans le massif de la Montagne Noire 117
1.1.1 Expérimentations de 1991 119
1.1.2 Expérimentations de 2009 120
1.2 Barres de fer archéologiques des Saintes-Maries-de-la-Mer (Sud-Est de la France)..... 121
1.3 Minerais, scories et barres de fer archéologiques du Tarn 125
1.3.1 Minerais et scories du secteur d'Ambialet..... 127
1.3.2 Minerais et scories du secteur de Crespin 128
1.3.3 Barres de fer Gauloises de Montans et Rabastens..... 129
1.4 Minerais, scories et objets métalliques de la région de Bassar (Togo) 130
1.5 Scories de réduction et parois de four de la mine d'Imiter (Maroc)..... 132
2. Echantillonnage et conditionnement..... 133
2.1 Echantillons non métalliques 134

2.2 Echantillons de fer métallique 135
3. Analyses isotopiques par MC-ICP-MS 136
3.1 Principe des analyses par MC-ICP-MS 136
3.2 Préparation des échantillons 138
3.2.1 Attaque acide des échantillons 138
3.2.2 Purification des échantillons 140
3.2.2.1 Purification du Fe 140
3.2.2.2 Purification du Pb 142
3.3 Analyse des isotopes du fer 143
3.3.1 Interférences et résolution de masse 143
3.3.2 Corrections du biais de masse 146
3.3.2.1 Encadrement par l'analyse d'un standard 146
3.3.2.2 Normalisation interne inter-élémentaire 147
3.3.3 Reproductibilité à long terme et incertitude analytique 150
3.4 Analyse des isotopes du plomb 151
3.4.1 Généralités 151
3.4.2 Interférences et résolution de masse 152
3.4.3 Biais de masse instrumental 152
3.4.4 Correction du biais de masse 153
3.4.5 Justesse des mesures et précision analytique 155
3.4.6 Reproductibilité totale externe sur échantillon 158
4. Références bibliographiques 159
Chapitre IV : Iron isotopes as a potential tool for ancient metal tracing 166
1. Résumé de l'article : "Iron isotopes as a potential tool for ancient metal tracing" 167
2. Article : "Iron isotopes as a potential tool for ancient metal tracing" 168
Abstract: 168
1. Introduction: 169
1.1 Ancient smelting process in the Montagne Noire massif (SW of France) 169
1.2 Tracing methods of ferrous metals 171
1.3 Natural variability of Fe isotope composition 172
2. Materials and methods: 174
2.1 Objectives of the study 174
2.2 Iron ores from the Montagne Noire massif (SW of France): 175
2.3 Experimental reconstitutions of iron ore reduction in the Montagne Noire 178
2.4 Analytical methods: 179

3. Results: 182
4. Discussion: 183
4.1 Mineralogical and chemical status of reduction experiments 183
4.2 Preservation of the Fe isotopic composition along the chaîne opératoire of iron production 185
4.3 Intra-regional variation of Fe isotopic composition of ores 189
4.4 Implications for ancient metal tracing 190
5. Conclusion: 192
6. Acknowledgements: 193
7. References: 194
Chapitre V : Application of iron isotopes for provenance studies : Roman and Gallic iron production in Southwest France. 204
1. Résumé de l'article: "Application of iron isotopes for provenance studies: Roman and Gallic iron production in Southwest France". 205
2. Article: "Application of iron isotopes for provenance studies: Roman and Gallic iron production in Southwest France" 206
Abstract: 206
1. Introduction: 207
1.1 General issues of ancient iron metal tracing 207
1.2 Potential limitations of classical tracing methods 208
1.3 Potential use of iron isotopes for ancient iron tracing 209
1.4 Objectives of the study 210
2. Materials and methods 211
2.1 Iron bars from Les-Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks 211
2.2 Gallic iron bars from the Northern part of the Montagne Noire district 216
2.3 Vestiges of iron production in the Montagne Noire mining district 217
2.4 Analytical method 218
3. Results 221
3.1 Roman iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer. 221
3.2 Gallic iron bars from the Montagne Noire district 222
3.3 Ores and slag samples from the Montagne Noire district 222
4. Discussion 226
4.1 Provenance assumptions of the bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer 226
4.2 Smelting remains and Gallic bars from the Northern part of Montagne Noire district 228
4.3 Implication for the study of iron making in the Montagne Noire district 229
5. Conclusion 230

6. Acknowledgements: 232
7. References 233
Chapitre VI : Application des isotopes du fer à l'étude de nouveaux terrains archéologiques 242
1. Sidérurgie ancienne dans la région de Bassar (Togo) 243
1.1 Contexte archéologique et géologique 243
1.2 Description des sites étudiés 246
1.2.1 Le site de réduction de Tchogma (secteur Ouest) : 247
1.2.2 Le site de réduction de Tatre (secteur Est) : 247
1.2.3 Autre sites de réduction (secteur Est) : 247
1.2.4 Gisements de minerai de fer (secteur Est) : 248
1.3 Nature des échantillons analysés 249
1.4 Résultats 251
1.5 Discussion 252
2. Production d'argent dans la mine d'Imiter (Maroc) 255
2.1 Contexte archéologique et géologique de l'étude 255
2.2 Description des vestiges archéologiques 257
2.3 Nature des échantillons collectés 259
2.4 Résultats 260
2.5 Discussion 264
3. Conclusion 267
4. Références bibliographiques 269
Conclusion générale 272
1. Rappel de la problématique 272
2. Approche méthodologique 272
3. Principaux résultats 273
4. Perspectives 275
Liste des Figures et Tableaux 278
Annexes 288

Introduction générale

La découverte et l'utilisation des métaux ont constitué une évolution majeure dans l'histoire de l'humanité. En effet, l'apparition de la monnaie ou la fabrication d'outils et d'armes pérennes ont grandement participé à l'essor des civilisations anciennes. Ainsi, l'or, l'argent, le cuivre, l'étain ou encore le fer ont été, chacun à leur époque, des produits de commerce très prisés de grande valeur économique (e.g. Domergue, 2008). La maîtrise de la production et du commerce des métaux sont alors devenus des enjeux majeurs pour les sociétés anciennes organisées autour de district miniers (e.g. Domergue et al., 1993 ; Fabre et al., 2016 ; Leroy et al., 2015), reliés par des routes commerciales aujourd'hui disparues. La restitution des anciens réseaux d'échange et de commerce des métaux permet alors de mieux comprendre l'organisation socio-économique des sociétés anciennes. Dans ce contexte, l'archéologie minière et l'archéométallurgie sont devenues des sujets de recherche majeurs en archéologie. Les problématiques abordées portent sur les modalités d'approvisionnement en matières premières des régions productrices de métaux, la restitution des procédés métallurgiques anciens, ou encore la diffusion des méthodes de production des différents métaux.

Si les méthodes d'investigation purement archéologiques ont permis des nombreuses avancées dans ces domaines de recherche, l'utilisation d'outils archéométriques semble désormais indispensable pour répondre à un certain nombre de questions. L'archéométrie se place à l'interphase de plusieurs disciplines telles que la géologie, la géochimie, la science des matériaux, l'archéologie et l'histoire (e.g. Pollard et Heron, 2008 ; Dillmann et Bellot-Gurlet, 2014). Ainsi, les techniques analytiques physico-chimiques, initialement développées pour les Sciences de la Terre, sont maintenant largement utilisées pour les problématiques de traçage des métaux. De nombreux exemples d'utilisation d'outils pétrographiques et géochimiques (microscopie optique et électronique, microsonde électronique, spectrométrie de masse…) pour la caractérisation de matériaux issus d'anciens sites de production de métal sont disponibles dans la littérature (e.g. Junk et Pernicka, 2003 ; Coustures et al., 2006 ; Paynter, 2006 ; Klein et al., 2009 ; Ettler et al., 2009 ; Ströbele et al., 2010 ; Baron et al., 2006 ; 2009 ; Rehren et al., 2013 ; Benvenuti et al., 2013, 2016). La détermination de la provenance des métaux s'appuie alors sur l'identification de traceurs

(élémentaires ou isotopiques) qui sont conservés tout au long de la chaîne opératoire de production, depuis le minerai jusqu'au semi-produit (lingot ou barre), ou jusqu'à l'objet (Tylecote et al., 1977). Néanmoins, le choix d'un traceur pertinent est intrinsèquement lié à la nature du minerai et du métal considéré. Les méthodes de traçage varient donc selon que l'on s'intéresse à la provenance de métaux ferreux (fer, acier, fonte) ou non-ferreux (cuivre, plomb, argent…). Généralement, les minerais et métaux ferreux ont une teneur relativement faible en éléments en traces, tandis qu'elle est beaucoup plus élevée dans les minerais et métaux non-ferreux (e.g. Baron et al., 2011a). Dès lors, cela implique des méthodes de traçage différentes en réponse à la nature même de la matrice des matériaux étudiés. De plus, pour le cas de la métallurgie du fer, la réduction n'implique pas de phase liquide mais plutôt « pâteuse », ce qui conduit au piégeage d'inclusions de scorie dans le métal, contrairement aux métaux non-ferreux (e.g. Hedges and Slater, 1979 ; Crew, 1991 ; Buchwald et Wivel, 1998 ; Coustures et al., 2003 ; Blakelock et al., 2009 ; Disser et al., 2014). Ainsi, les analyses élémentaires dans des inclusions de scorie sont le principal outil de traçage des métaux ferreux (e.g. Coustures et al., 2003 ; Paytner, 2006 ; Dillmann et l'Héritier, 2007 ; Desaulty et al., 2009 ; Blakelock et al., 2009 ; Benvenuti et al., 2016) tandis que les analyses isotopiques, majoritairement du plomb, sont principalement utilisées pour les études de provenance des métaux non-ferreux (e.g. Gale et Stos-Gale, 1982 ; Stos-Gale et al., 1997 ; Niederschlag et al., 2003 ; Durali-Müller et al., 2007 ; Baron et al., 2006, 2009).

Du fait de leur passage à l'état liquide lors de la réduction, les métaux ferreux incorporent de nombreux éléments chimiques et plusieurs systèmes isotopiques complémentaires ont été développés dans le but de s'affranchir des limites de l'utilisation du plomb pour le traçage des métaux (limites sur lesquelles nous reviendrons en détail plus loin dans cette thèse). Par exemple, les travaux de Klein et al. (2004 et 2009) ont utilisé avec succès les isotopes du cuivre, couplés à ceux du plomb, pour déterminer l'origine espagnole du cuivre utilisé pour la fabrication de monnaies romaines. Si les isotopes du plomb utilisés dans ces études ont permis de spécifier l'origine géographique du minerai, les isotopes du cuivre ont mis en évidence l'existence de plusieurs groupes de monnaies de compositions distinctes reflétant l'utilisation de minerai de cuivre de différentes natures. Ainsi, les isotopes du cuivre se sont avérés plus discriminants que ceux du plomb et ont permis d'affiner le traçage des objets étudiés. Un autre exemple est celui de Desaulty et al. (2011) qui ont utilisé les isotopes de

l'argent et du cuivre en plus de ceux du plomb pour estimer la contribution de l'argent et du cuivre issus d'Amérique du Sud pour la production de monnaie en Espagne. Cette étude a montré que les ajouts de plomb d'origine différente de celle des minerais, lors de la production des monnaies de cuivre et d'argent, ont modifié la composition isotopique du plomb de ces pièces par rapport à celle des minerais dont elles sont issues. Les compositions isotopiques du cuivre et de l'argent n'étant pas impactées par ces ajouts, ces deux systèmes isotopiques ont pu tracer l'origine sud-américaine des métaux utilisés. D'autres études ont estimé la variabilité isotopique naturelle de l'étain dans des minerais de cassitérite (oxyde d'étain) dans le but d'utiliser ses isotopes pour le traçage des bronzes anciens (e.g. McNaughton et Rosman, 1991 ; Haustein et al., 2010 ; Yamazaki et al., 2014 ; Mason et al., 2016). En effet, dans le cas des alliages (bronzes, bronzes au plomb, bronzes arséniés ou laitons), du plomb est souvent ajouté pour des raisons de durcissement du bronze. Par ailleurs, certains minerais et lingots de cuivre et d'étain peuvent contenir des teneurs en plomb qui se mélangent durant la confection de l'alliage. Cette contrainte de mélange induit un biais pour le traçage de ces alliages par l'isotopie du plomb. Enfin, dans le cas des métaux ferreux, les travaux de Brauns et al. (2013) ont montré l'utilité des isotopes de l'osmium pour le traçage d'objet en fer du fait de la conservation de sa composition isotopique tout au long de la chaîne opératoire métallurgique. Ces études pionnières justifient donc l'utilité de développer de nouveaux traceurs isotopiques, en complément des méthodes classiques, pour déterminer la provenance des métaux anciens et ainsi répondre à des problématiques historiques. D'un point de vue général, l'utilisation conjointe de différents traceurs représente l'avenir du traçage des métaux (e.g. Klein et al., 2009 ; Desaulty et al., 2011 ; Desaulty et Albarède, 2013 ; Baron et Coustures, 2015).

Si l'utilité des méthodes de traçage actuelles n'est plus à démontrer, leur utilisation doit cependant être replacée dans un contexte archéologique préalablement défini. En effet, l'archéologie permet de cadrer spatialement et temporellement le contexte des anciennes activités minières et métallurgiques (e.g. Baron et al., 2014). Ainsi, tout échantillon analysé doit avoir une signification archéologique. En effet, l'analyse d'un minerai qui n'aurait pas été effectivement exploité aux périodes anciennes pourrait conduire à proposer de fausses hypothèses de provenance, comme par exemple dans le cas des minerais secondaires d'oxyde de cuivre étudiées en Espagne par Klein et al. (2009). De plus, il est nécessaire de

prendre en compte l'influence potentielle des procédés métallurgiques sur la conservation des différents traceurs géochimiques ou isotopiques. Les ajouts possibles lors de la métallurgie (e.g. Baron et al., 2006, 2009 ; Mahé-Le Carlier et al., 2011), le recyclage de métaux (e.g. Boni et al., 2000 ; Pollard et al., 2015), ou encore la contribution de la paroi de four et du combustible (e.g. Coustures et al., 2003 ; Dillmann and l'Héritier, 2007; Desaulty et al., 2009 ; Leroy et al., 2012 ; Benvenuti et al., 2016) sont susceptibles de modifier la composition des traceurs considérés entre le minerai et le métal produit. L'analyse de matériaux issus de chaque étape de la chaîne opératoire de production des métaux est alors nécessaire pour vérifier la conservation des traceurs. Malgré ces précautions, chacune des méthodes de traçage actuelles présente un certain nombre de limites qui seront exposées plus tard dans cette thèse, et qui montrent une fois encore la nécessité de développer de nouveaux traceurs, en complément de ceux déjà existants.

L'objectif de cette thèse a consisté à développer l'utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens, à en estimer la validité et à appliquer cette méthode à l'étude de divers contextes archéologiques. Ce nouveau traceur pourrait alors permettre de s'affranchir de certains problèmes posés par les méthodes actuelles, tels que la détérioration de pièces archéologiques lors de l'analyse d'inclusions de scorie, les contributions élémentaires lors de la réduction, ou les recoupements de composition entre régions de production distinctes. La variabilité naturelle des isotopes du fer dans les différents types de minerais (e.g. Markl et al., 2006 ; Johnson et al., 2008 ; Halverson et al., 2011 ; Cheng et al., 2015) permet d'envisager son utilisation comme nouvel outil de traçage. De plus, contrairement à la plupart des traceurs isotopiques, le fer est présent à la fois dans les métaux ferreux et non ferreux et pourrait constituer un traceur commun aux différents types de métaux. Dans cette optique, notre approche méthodologique s'est articulée autour de trois points majeurs. Premièrement, nous avons étudié l'influence potentielle des différentes étapes de la chaîne opératoire de production du fer (traitement du minerai, réduction en bas fourneau, purification et forgeage du métal) sur la composition isotopique du fer. Pour cela, nous avons mesuré la composition isotopique d'échantillons de minerais, de scories de réduction et de métaux issus d'expérimentations archéologiques de réduction de minerai de fer, réalisée dans le massif de la Montagne Noire (Sud-Ouest de la France). Ce

district minier fut une région majeure de production de fer à l'époque romaine, entre le Ier siècle av. J.C. et le Ier siècle ap. J.C..

Le second point de notre étude a consisté à tester la validité et l'apport de notre approche de traçage en comparant nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes classiques, en contexte archéologique. En ce sens, nous avons analysé la composition isotopique du fer de plusieurs barres de fer archéologiques découvertes dans des épaves romaines au large des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, Sud-Est de la France) et dont la provenance a déjà été étudiée par des analyses élémentaires. De plus, nous avons comparé les compositions élémentaires et isotopiques de divers échantillons de minerai, scorie et métal issus des activités sidérurgiques gauloises et romaines dans le district de la Montagne Noire.

Enfin, nous avons tenté d'estimer la pertinence et les limites de l'utilisation des isotopes du fer par l'étude de différents contextes archéologiques de production de métaux ferreux et non ferreux. En premier lieux, nous avons analysé divers échantillons archéologiques provenant d'une ancienne et vaste région sidérurgique située au Togo (région de Bassar, nord du Togo). De plus, des échantillons de scorie de réduction de plomb argentifère et de paroi de four issus d'une mine d'argent située au Maroc (mine d'Imiter, Anti-Atlas, sud marocain) ont également été analysés. Notre étude nous a amené à travailler sur des terrains archéologiques clairement contraints d'un point de vue archéologique, ou tout au moins en cours de fouille. Ainsi cette approche garantit la forte plus-value archéologique de nos échantillons et la pertinence de nos analyses.

Le premier chapitre de cette thèse présente un bref condensé des connaissances actuelles sur les techniques de production de métaux ferreux en bas fourneau et non ferreux (plomb argentifère) aux périodes anciennes, ainsi que sur les méthodes de traçage actuelles utilisées et leurs limites. Le second chapitre traite de la variabilité isotopique naturelle du fer dans différents types de gisements ainsi que de l'apport des études sur les processus naturels de fractionnement des isotopes du fer pour les problématiques archéologiques. Le troisième chapitre présente les différents matériaux et échantillons étudiés lors de ce travail et les méthodes analytiques utilisées. Le quatrième chapitre présente un premier article rédigé en anglais et accepté pour publication dans le *Journal of Archaeological Science*, démontrant la

conservation de la composition des isotopes du fer tout au long de la chaîne opératoire de production du fer en bas fourneau. Le cinquième chapitre présente un second article rédigé en anglais exposant les résultats de la comparaison de notre méthode de traçage avec les méthodes classiques, dans le contexte archéologique et géologique de la Montagne Noire. Un sixième chapitre expose les premiers résultats d'études exploratoires sur la sidérurgie ancienne dans la région de Bassar au nord du Togo et l'exploitation ancienne de plomb argentifère dans la mine d'Imiter au Maroc. Enfin, la dernière partie présente les conclusions générales de cette étude et les perspectives qu'elle offre pour de futurs travaux de recherche sur le traçage des métaux anciens.

Références bibliographiques

Baron, S., Laurent, S., Carignan, J., and Ploquin, A., 2006, Medieval lead making on Mont-Lozère Massif (Cévennes, France): tracing ore sources using Pb isotopes, Applied Geochemistry, 21, 241–52.

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

Baron, S., Coustures, M.-P., Béziat, D., Guérin, M., Huez, J. and Robbiola, L., 2011a, Lingots de plomb et barres de fer des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France) : Questions de traçabilité comparée. Revue Archéologique de Narbonnaise 44, 71-98.

Baron, S., Tamas, C. G. and Le Carlier, C., 2014. How Mineralogy and Geochemistry Can Improve the Significance of Pb Isotopes in Metal Provenance Studies? Archaeometry, 56(4), 665-680.

Baron, S. et Coustures, M.-P., 2015. Apports et limites des méthodes isotopiques pour restituer la circulation des métaux aux périodes anciennes. Les Nouvelles de l'Archéologie, 138, 35-39.

Benvenuti, M., Dini, A., D'Orazio, M., Chiarantini, L., Corretti, A., Costagliola, P., 2013. The tungsten and tin signature of iron ores from Elba Island (Italy): a tool for provenance studies of iron production in the Mediterranean region. Archaeometry 55, 479-506.

Benvenuti, M., Orlando, A., Borrini, D., Chiarantini, L., Costagliola, P., Mazzotta, C., Rimondi, V., 2016. Experimental smelting of iron ores from Elba Island (Tuscany, Italy): Results and implications for the reconstruction of ancient metallurgical processes and iron provenance. Journal of Archaeological Science 70, 1-14

Blakelock, E., Martinon-Torres, M., Veldhuijzen, H.A., Young, T., 2009, Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study, Journal of Archaeological Science, 36, 1745–1757.

Boni, M., Di Maio, G., Frei, R. et Villa, M., 2000. Lead isotopic evidence for a mixed provenance for Roman water pipes from Pompeii. Archaeometry, 42, 201-208.

Brauns, M., Schwab, R., Gassmann, G., Wieland, G., Pernicka, E., 2013. Provenance of Iron Age iron in southern Germany: a new approach. Journal of Archaeological Science 40, 841-849.

Buchwald, V.F. and Wivel, H., 1998. Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects. Materials Characterization 40, 73-96.

Cheng, Y.B., Mao, J.W., Zhu, X.K. and Wang, Y., 2015. Iron isotope fractionation during supergene weathering process and its application to constrain ore genesis in Gaosong deposit, Gejiu district, SW China. Gondwana Research 27, 1283-1291.

Coustures, M.P., Béziat, D., Tollon, F., Domergue, C., Long, L., Rebiscoul, A., 2003, The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore–bar iron links: examples from two Gallo-Roman ironworking sites in France (Les Martys, Montagne Noire and Les Ferrys, Loiret), Archaeometry, 45, 599–613.

Coustures, M.-P, Rico, C., Béziat, D., Djaoui, D., Long, L., Domergue, C. and Tollon, F., 2006, La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer. Etude archéologique et archéométrique. Gallia 63, 243-261.

Crew, P., 1991. The experimental production of prehistoric bar iron, Historical Metallurgy, 25 (1), 21–36.

Desaulty A.M., Dillmann P., L'Héritier. M., Mariet C., Gratuze B., Joron J-L., Fluzin Ph., 2009, Does it come from the Pays de Bray? Examination of an origin hypothesis for the ferrous reinforcements used in French medieval churches using major and trace element analyses, Journal of Archaeological Science, 36, 2445–2462.

Desaulty, A. M., Telouk, P., Albalat, E., and Albarède, F., 2011, Isotopic Ag–Cu–Pb record of silver circulation through 16th–18th century Spain, Proceedings of the National Academy of Sciences, 108(22), 9002-7.

Desaulty, A.-M. et Albarède, F., 2013. Copper, lead and silver isotopes solve a major economic conundrum of Tudor and early Stuart Europe, Geology, 41 (2), 135-138.

Dillmann, P., L'Héritier, M., 2007, Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes, Journal of Archaeological Science, 34, 1810–1823.

Dillmann, P. et Bellot-Gurlet, L., (dir.) 2014. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes. Collection Sciences Archéologiques, édition des archives contemporaines, Paris, 360 p.

Disser, A., Dillmann, P., Bourgain, C., L'Héritier, M., Vega, E., Bauvais, S., Leroy, M., 2014. Iron reinforcements in Beauvais and Metz Cathedrals: from bloomery or finery? The use of logistic regression for differentiating smelting processes. Journal of Archaeological Science 42, 315-333.

Domergue, C., 2008. Les mines antiques. La production des métaux aux époques grecque et romaine, Paris, A. et J. Picard, 240 p.

Domergue, C., Cauuet, B., Lavielle, E., Pailler, J.-M., Sablayrolles, R., Sillieres, P., and Tollon, F., 1993. Un centre sidérurgique romain de la Montagne Noire. Le domaine des Forges (Les Martys, Aude). Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 27, 477 p.

Durali-Müller, S., Brey, G. P., Wigg-Wolf, D., and Lahaye, Y., 2007, Roman lead mining in Germany: its origin and development through time deduced from lead isotope provenance studies, Journal of Archaeological Science, 34, 1555–67.

Ettler, V., Cervinka, R. and Johan, Z., 2009. Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Príbram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions. Archaeometry, 51(6), 987-1007.

Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F. (dir.), 2016. Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 560 p.

Gale, N.H. and Stos-Gale, Z.A., 1982. Bronze Age copper sources in the Mediterranean: a new approach. Science 216, 11-19.

Halverson, G.P., Poitrasson, F., Hoffman, P.F., Nédélec, A., Montel, J.-M. and Kirby, J., 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. Earth and Planetary Science Letters 309, 100–112.

Haustein M., Gillis C., Pernicka E., 2010, Tin isotopy - a new method for solving old questions, Archaeometry, 52(5), 816–832.

Hedges, R.E.M. and Salter, C.J., 1979. Source determination of iron currency bars through analysis of slag inclusions. Archaeometry 22, 161-175.

Johnson C., Beard B., Klein C., Beukes N. and Roden E., 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 151-169

Junk, S.A. and Pernicka, E., 2003. An assessment of osmium isotope ratios as a new tool to determine the provenance of gold with platinum-group metal inclusions. Archaeometry, 45(2), 313-331.

Klein, S., Lahaye, Y., Brey, G. P., von Kaenel, H.-M., 2004, The early Roman Imperial aes coinage II: Tracing the copper sources by lead- and copper-isotope analysis - copper coins of Augustus and Tiberius, Archaeometry, 46(3), 469-480.

Klein, S., Domergue, C., Lahaye, Y., Brey, G. P., and von Kaenel, H.-M., 2009, The lead and copper isotopic composition of copper ores from the Sierra Morena (Spain), Journal of Iberian Geology, 35(1), 59–68.

Leroy, M., Merluzzo, P., Le Carlier, C., 2015. Archéologie du fer en Lorraine. Minette et production du fer en bas fourneaux dans l'Antiquité et au Moyen-Age. Fensch Vallée éditions, Knutange, 372 p.

Leroy S., Cohen S.X., Verna C., Gratuze B., Téreygeol F., Fluzin P, Bertrand L., Dillmann P., 2012, The medieval iron market in Ariège (France). Multidisciplinary analytical approach and multivariate analyses, Journal of Archaeological Science, 39, 1080-1093.

Markl, G., von Blanckenburg, F., Wagner, T., 2006. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3011-3030.

Mason, A.H., Powell, W.G., Bankoff, H.A., Mathur, R., Bulatovic, A., Filipovic, V. and Ruiz, J., 2016. Tin isotope characterization of bronze artifacts of the central Balkans. Journal of Archaeological Science, 69, 110-117.

McNaughton, N. J., and Rosman, K. J. R., 1991, Tin isotope fractionation in terrestrial cassiterites, Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 499–504.

Niederschlag, E., Pernicka, E., Seifert, T. and Bartelheim, M., 2003. The determination 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.

Paynter, S., 2006. Regional variations in bloomery smelting slag of the Iron Age and Romano-British periods. Archaeometry 48 (2), 271-292.

Pollard, A.M. and Heron, C., (dir.) 2008. Archaeological chemistry. Royal Society of Chemistry publishing, Cambridge, 456 p.

Pollard, A.M., Bray, P., Gosden, C., Wilson, A. and Hamerow, H., 2015. Characterising copper-based metals in Britain in the first millennium AD: a preliminary quantification of metal flow and recycling. Antiquity, 89 (345), 697-713.

Rehren, T., Belgya, T., Jambon, A., Kali, G., Kasztovszky, Z., Kis, Z., Kovacs, I., Maroti, B., Martinon-Torres, M., Miniaci, G., Pigott, V.C., Radivojevic, M., Rosta, L., Szentmiklosi, L and Szokefalvi-Nagy, Z., 2013. 5000 years old Egyptian beads made from hammered meteoric iron. Journal of Archaeological Science, 40, 4785-4792.

Stos-Gale, Z.A., Maliotis, G., Gale, N.H. and Annetts, N., 1997. Lead isotope characteristics of the Cyprus copper ore deposits applied to provenance studies of copper oxhide ingots. Archaeometry, 39, 83-123.

Ströbele, F., Wenzel, T., Kronz, A., Hildebrandt, L.H. and Markl, G., 2010. Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead–silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany)—an approach to process reconstruction. Archaeological and Anthropological Sciences, 2, 191-215.

Tylecote, R.F., Ghaznavi, H.A. and Boydell, P. J., 1977. Partitioning of trace elements between the ores, fluxes, slags and métal during smelting of copper. Journal of Archaeological Science, 4, 305-33.

Yamazaki, E., Nakai, S., Sahoo, Y., Yokoyama, T., Mifune, H., Saito, T., Chen, J., Takagi, N., Hokanishi, N. and Yasuda, A., 2014. Feasibility studies of Sn isotope composition for provenancing ancient bronzes. Journal of Archaeological Science, 52, 458-467.

Chapitre I : Production et traçage des métaux anciens

Ce premier chapitre expose très brièvement les méthodes de production des métaux ferreux et non ferreux (plomb argentifère notamment) ainsi que les méthodes géochimiques utilisées pour les études de provenance. La chaîne opératoire de production étant très variable selon les époques et les lieux considérés, nous nous limiterons ici, pour les ferreux, à la réduction en bas fourneaux (utilisés avant la période de la renaissance) et pour les non ferreux, au plomb argentifère et aux méthodes de production employées pendant la période médiévale.

1. ***Production de métaux aux périodes anciennes***

La chaîne opératoire de production des métaux couvre l'ensemble des traitements depuis l'extraction du minerai jusqu'à l'élaboration d'objets métalliques. Les techniques utilisées dépendent en premier lieu de la nature du métal désiré mais aussi du type de minerai disponible. En effet, l'extraction et la préparation d'un type de minerai, le processus de réduction, ou encore le travail du métal post-réduction peuvent être très différents selon le métal à produire. De plus, les méthodes d'élaboration d'un même métal ne sont souvent pas les mêmes entre différentes régions de production, différentes sphères culturelles, ou différentes périodes. Les traitements minéralurgiques (traitements du minerai avant la phase de réduction) peuvent également être fonction du type de minerai exploité. Enfin, plusieurs exemples archéologiques ont démontré la possibilité d'ajouts divers durant la réduction et des mélanges de minerais (e.g Mahé-Le Carlier et al., 2011 ; Pelton et al., 2015 ; Vasilescu et al., 2015). Par exemple, les ajouts de types métalliques (Fe, Pb) permettent une meilleure extraction du métal contenu dans le minerai, tandis que les ajouts de type alcalins permettent d'augmenter la fluidité de la scorie pour faciliter son évacuation du four.

Aux périodes anciennes, la chaîne opératoire pouvait être spatialement fragmentée du fait d'une spécialisation des différents ateliers. Cette segmentation de la production des métaux implique alors la circulation du métal sous des formes diverses. La restitution des différentes méthodes de production constitue donc un défi majeur pour la paléométallurgie. Bien que toutes les pratiques métallurgiques anciennes ne soient pas connues, un certain nombre d'études archéologiques et expérimentales ont permis de retracer les grandes étapes de la

chaîne opératoire théorique de production de certains métaux (e.g. Tylecote, 1986 ; Hauptmann et al., 1992 ; Crew, 2000 ; Ramage et Craddock, 2000 ; Pleiner, 2000 ; Cauuet, 2004, 2005 ; Hauptmann, 2007 ; Domergue, 2008 ; Fabre et al., 2016). Dans ce chapitre, nous nous intéresserons principalement aux méthodes de production de fer et à celles de production de plomb argentifère que nous avons étudiées au cours de ce travail de thèse.

1.1 Chaîne opératoire de la métallurgie des métaux ferreux en bas fourneau

On distingue deux grandes filières de réduction de minerai de fer : la filière directe et la filière indirecte, respectivement associées à l'utilisation de bas fourneaux et hauts fourneaux. Classiquement, le bas fourneau produit une éponge de fer à l'état solide, composée de fer doux (moins de 0,02% de carbone) et/ou de l'acier (de 0,02 à 2% de carbone), qui doit être débarrassé de ses impuretés (scorie) pour obtenir un métal forgeable. Le haut fourneau permet une meilleure réduction du fer et produit de la fonte (plus de 2% de carbone), à l'état liquide, qui doit être décarburée pour obtenir un métal qui puisse être forgé. Si la filière indirecte en haut fourneaux est apparue en Chine dès le premier millénaire, cette technologie ne s'est imposée en Europe qu'à la fin de l'époque médiévale (Mangin, 2004). Avant l'apparition des hauts fourneaux et de la filière indirecte à la fin de l'époque médiévale en contexte européen, le fer était produit par la filière directe. Les différentes étapes de production de fer par la filière directe sont représentées dans la figure I-1 et détaillées ci-dessous. Des explications supplémentaires sont disponibles dans Bachmann (1982), Jarrier (1993) ; Mahé le Carlier (1997) Mangin et al. (2004) ou encore Leroy et al. (2015).

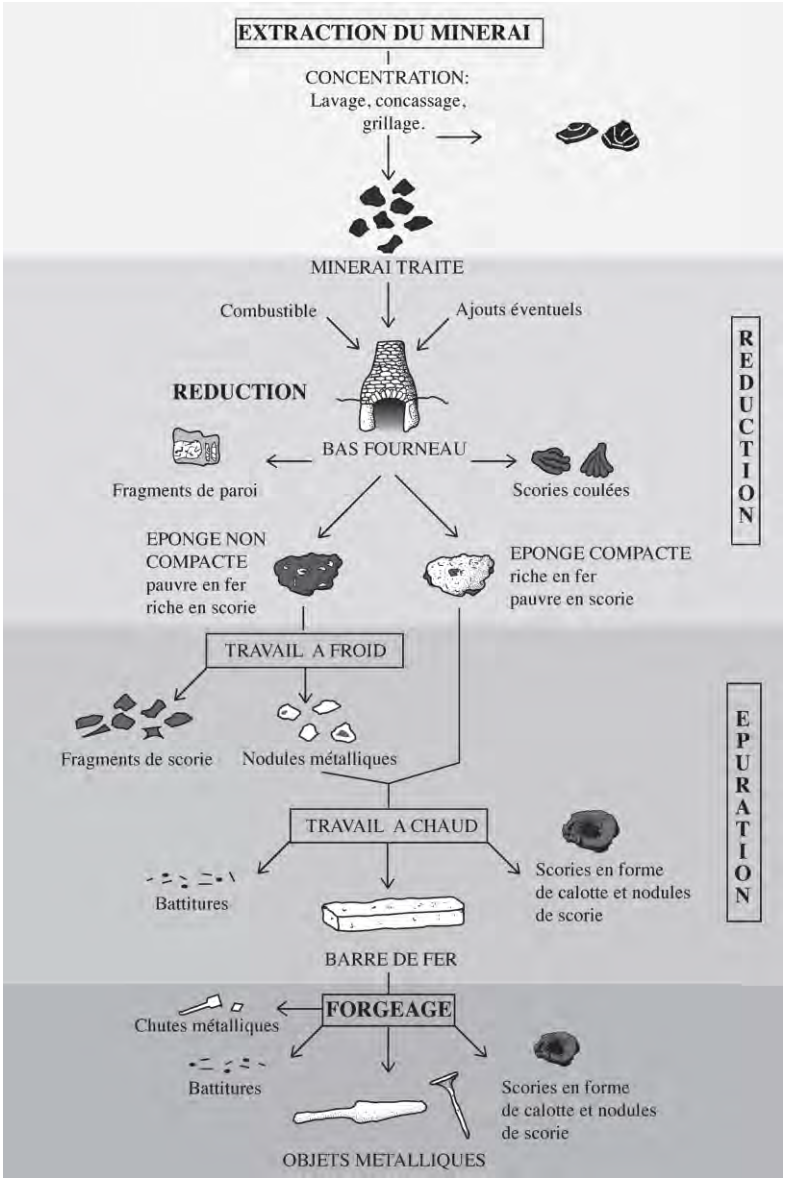

Figure I-1 : Chaîne opératoire théorique de production de fer par la filière directe en bas fourneau (d'après Coustures et Dabosi, 2016)

1.1.1 Extraction et traitements préliminaires du minerai

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (environ 4,3 %) et ses minerais sont nombreux et très divers (e.g. Serneels, 2004 ; Robb, 2005). Toutefois, seuls certains minéraux présentent un intérêt d'un point de vue minier, du fait de leurs fortes teneurs en fer. Ainsi, les oxydes et hydroxydes de fer (magnétite, hématite, goethite ou limonite) ont été les plus largement exploités aux périodes anciennes. La classification des

minerais de fer proposée par Serneels et al. (2004) comporte dix groupes principaux (Tableau I-1). De nos jours, les exploitations de minerai de fer privilégient les gisements de grand volume et de forte teneur, telles que les formations de fer rubané (BIF) en Australie ou en Afrique du Sud. A contrario, aux périodes anciennes, de nombreux gisements de faible envergure ont été exploités. Bien que la teneur en fer reste le critère principal de sélection des minerais, la facilité d'extraction était également prise en compte par les anciens mineurs. Ceci explique que contrairement aux métaux plus rares (or, argent, étain…), les exploitations anciennes de fer consistent majoritairement en des travaux miniers de surface, souvent difficilement identifiables de nos jours.

Tableau I-1 : Classification métallogénique des principaux minerais de fer (modifié d'après Serneels, 2004).

Type		Mode de gisement	Exemple classique	Exemple français
Magmatiques	1	Lentilles de magnétite/ ilménite Associés aux magmas basiques	Taberg, Suède	
		Fer natif (très rare) Associés à certains basaltes	Disko, Groenland	
Métasomatiques de contact	2	Masse de magnétite ± hématite Associés aux skarns	Magnitnaya, Russie	Suisse, Mont Chemin
Hydrothermaux	3	Filons à sidérite	Siegerland, Allemagne	Alpes, Allevard
		Filons à hématite	Harz, Allemagne	
		Filons à sulfures (non-exploités)		
		Imprégnation massive de sidérite	Erzberg, Autriche	Pyrénées, Batère
Volcano-sédimentaires exhalatifs	4	Hématite, etc. stratifiée Associés aux géosynclinaux	Lahn-Dill, Allemagne	
Sédimentaires marins	5	Oolithes ferrugineuses	Lorraine, France	Lorraine, Nancy Normandie, Soumont Anjou, Ségré Morvan, Thostes
		Placers marins de magnétites		
Sédimentaires continentaux	6	Marais et tourbières Associés aux régions périglaciaires	Lipetsk, Russie	
Altération superficielle	7	Chapeaux de fer sur filon sulfuré		Montagne Noire
		Latérites sur roches basiques	Lokris, Grèce	
		Latérites sur roches sédimentaires et formations karstiques/sidérolithiques	Delémont, Suisse	Bordures Massif Central Haute Provence
Métamorphiques rubannés BIF	8	Stratifiés Précambrien	Lake Superior, USA Absent en Europe	
Inclassables	9	Processus complexes	Dannemora, Suède	
Météorites	10	Alliages de fer et nickel natifs	Cap York, Groenland	

Les traitements préliminaires du minerai, pratiqués aux périodes anciennes sont intrinsèquement liés à la nature du minerai exploité et peuvent varier selon les époques, les régions de production et les contextes socio culturels. De manière générale, le minerai extrait était premièrement trié pour séparer le minerai riche de la gangue stérile. S'en suivait parfois une phase de lavage pour enlever un maximum d'impuretés. Selon sa nature, le minerai était ensuite grillé de façon à en éliminer l'eau, le CO_2 et le souffre. Ce traitement permettait également de déstructurer la roche et d'augmenter sa porosité. Le minerai rendu plus friable par le grillage était alors broyé, avant la phase de réduction. L'ensemble de ces traitements dits « minéralurgiques » induisent des modifications structurales et chimiques entre le minerai extrait d'un gisement et le minerai introduit dans le bas fourneau.

1.1.2 Réduction du minerai en bas fourneau

En Europe, les bas fourneaux de réduction étaient généralement constitués d'une cuve percée d'une porte et d'orifices de ventilation, surmontée d'une cheminée. Cependant, les dimensions de la cuve, de la porte, de la cheminée ou encore le nombre d'orifices de ventilation (ou de tuyères) et leur mode d'alimentation en air (forcée ou naturelle) ont pu varier spatialement et temporellement. Conjointement aux recherches archéologiques, des études expérimentales ont permis de déterminer les méthodes d'utilisation des bas fourneaux (e.g. Crew, 2000 ; Jarrier et al, 1997). Bien que les processus physico-chimiques intervenant lors de la réduction soient complexes, un modèle théorique des réactions chimiques impliquées peut être établi.

Dans un premier temps, le bas fourneau était préchauffé par combustion de bois et/ou de charbon de bois, l'augmentation de la température induisant l'augmentation du rapport CO/CO_2 par les réactions :

(1) $C + O_2 = CO_2$

(2) $C + CO_2 = 2CO$

Selon la courbe de Boudouard, la quantité de d'O_2 et de CO_2 devient négligeable quand la température atteint 1100°C (Figure I-2), induisant une pression partielle d'O_2 de l'ordre de

10^{-10} bars et la formation d'une atmosphère réductrice (Fluzin et al., 2004). La réduction des oxydes de fer peut être résumée par les réactions suivantes :

(3) $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$

(4) $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$

(5) $FeO + CO = Fe + CO_2$

Au fur et à mesure de la descente du minerai depuis le haut de la cheminée jusque dans la cuve du fourneau, la température augmente et les réactions (3), (4) et (5) deviennent successivement dominantes. Les conditions de température étant hétérogènes à l'échelle du bas fourneau, seules des gammes de températures de réduction ont pu être déterminées. L'examen pétrographique de scories de réduction a permis de déterminer une température minimum de formation de la scorie autour de 1300°C (e.g. Jarrier, 1993 ; Jarrier et al., 1997). Des cendres riches en éléments alcalins (Na_2O, K_2O) peuvent également être ajoutées durant la réduction de façon à fluidifier la scorie. Etant donné que le fer reste à l'état « pâteux » lors de la réduction en bas fourneau, on peut en déduire que la température maximale ne dépasse pas le point de fusion du fer de 1538°C. Localement, la température peut dépasser 1300°C. Dans un tel cas, le fer peut être directement réduit par le carbone selon la réaction suivante :

(6) $FeO + C = Fe + CO$

D'autres modèles plus ou moins détaillés du procédé de réduction sont disponibles dans la littérature (e.g. Bachmann, 1982 ; Jarrier, 1993 ; Mahé-Le Carlier, 1997 ; Mangin, 2004 ; Leroy et al., 2015).

Lors de cette phase de réduction, les éléments sidérophiles s'accumulent pour former un « massiot », également appelé « éponge » de fer. Les impuretés, principalement représentées par les éléments lithophiles, mais également par les éléments chalcophiles forment la scorie liquide qui entoure le massiot. Selon le type de bas fourneau, cette scorie de réduction peut être évacuée du four par le démontage de la porte, ou peut s'accumuler au fond de la cuve. On parlera alors de scorie coulée dans le premier cas et de scorie piégée dans le second. Enfin, le massiot est évacué du fourneau à la fin de la réduction.

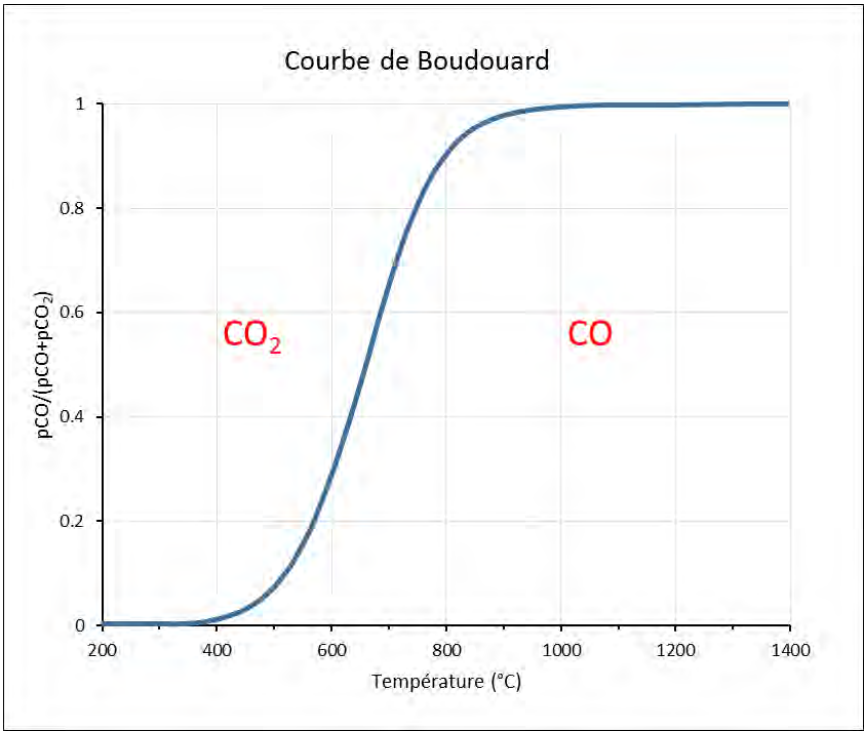

Figure I-2 : Courbe de Boudouard : la quantité de CO_2 et de O_2 devient négligeable quand la température atteint 1100°C (modifiée d'après Fluzin et al., 2004)

1.1.3 Opérations post-réduction et travail de forge

Une fois réduit, le fer se présente sous forme d'un massiot informe mêlé à des restes de scorie de réduction et de charbon de bois. Le travail post-réduction du métal couvre l'ensemble des opérations métallurgiques pratiquées sur le massiot jusqu'à l'obtention d'un objet métallique. Selon la nature du minerai, le type de bas fourneau et le protocole de réduction utilisé, les massiots de fer obtenus peuvent avoir une morphologie et une composition différentes. Certains peuvent contenir peu de cavités et être relativement purs quand d'autres sont beaucoup moins compacts et contiennent une grande proportion d'impuretés (restes de scorie de réduction ou de charbon de bois). Les opérations post-réduction sont donc adaptées à la nature du métal issu du bas fourneau (e.g. Crew, 2000 ; Serneels et al., 2004).

Les premières opérations visent à enlever un maximum d'impuretés du massiot et constituent la phase d'épuration ou de raffinage du métal. Dans le cas de massiots peu compacts et riches en impuretés, un premier martelage à froid peut être pratiqué pour

enlever les restes grossiers de scories et de charbon. Suite à cela, le massiot peut être successivement chauffé et martelé afin d'en améliorer la cohésion en fermant la porosité et en soudant le métal à lui-même (e.g. Crew, 1991). Dans le cas d'un massiot assez compact et contenant peu d'impuretés, seul ce dernier traitement peut être pratiqué. Dans le cas d'un métal riche en impuretés, la chauffe peut être prolongée de façon à faire « suer » la scorie restante (e.g. Crew, 1991). Le martelage à chaud est pratiqué dans le foyer d'une forge d'épuration et permet une première mise en forme grossière du métal. La circulation de produit de ce type est attestée par plusieurs exemples archéologiques (e.g. Berranger, 2009), bien que le métal de soit pas encore forgeable à ce stade.

Une fois que le métal a acquis une cohésion suffisante, le « pétrissage » du métal peut se faire plus intensément de façon à le rendre assez dense et malléable pour qu'il soit forgeable (e.g. Serneels et al., 2004). Selon les qualités désirées du métal, cette opération pourra être plus ou moins poussée. De plus, cette étape peut également permettre au forgeron de réajuster la teneur en carbone du métal par cémentation, si besoin est, ainsi que de l'homogénéiser. Du fait de la haute température, l'oxydation à chaud altère la surface du métal et forme des « battitures » qui sont un déchet caractéristique du travail de forge. L'ajout de sable peut limiter cette oxydation en formant par fusion une couche protectrice sur le métal (e.g. Dillmann et al., 2015). A la fin de cette opération, le métal peut être façonné sous forme de barres ou de lingots directement forgeable. Ces « semi-produits » constituent la forme privilégiée de circulation du fer aux périodes anciennes.

Suite à l'épuration du métal, le forgeron dispose de tout un panel de techniques pour fabriquer des objets en fer. Selon la qualité de la matière première et les caractéristiques de la pièce à forger, les techniques utilisées peuvent être variables. Ainsi, pour toutes les époques considérées, on peut retrouver des objets de qualités diverses. Le façonnage du fer peut faire intervenir un certain nombre de techniques, utilisées à chaud et/ou à froid, telles que la déformation du métal (pliage, emboutissage…), la découpe, l'enlèvement de matière (limage, meulage…) ou encore l'assemblage (soudure, rivetage…).

Pour de plus amples explications sur le sujet, un résumé des différentes opérations post-réduction et du travail de forge est disponible dans Serneels et al. (2004). Malgré les différentes phases d'épuration et de forgeage du métal, des inclusions de scories sont

présentes jusque dans les objets produits. L'analyse de leur composition est une méthode couramment utilisée pour le traçage des métaux ferreux anciens (e.g. Coustures et al., 2003 ; Dillmann et l'Héritier, 2007 ; Desaulty et al., 2009 ; Blakelock et al., 2009 ; Charlton et al., 2012 ; Disser et al., 2014).

1.2 Chaîne opératoire théorique de la métallurgie de plomb argentifère

La chaîne opératoire de production de plomb argentifère, principalement à partir de la galène PbS pouvant contenir jusqu'à 1% en masse d'argent, présente des différences majeures avec celle des métaux ferreux, que ce soit lors de la préparation du minerai, lors de la phase de réduction ou lors du traitement du métal post-réduction. Les méthodes de traitement de la galène argentifère sont connues dans les grandes lignes grâce à quelques exemples archéologiques comme les sites du Laurion en Grèce (e.g. Conophagos, 1980) et de Carthagène en Espagne (e.g. Rico et al., 2009). Cependant, celles d'autres minerais polymétalliques (jarosite, cuivre gris…), également riches en argent, restent encore largement méconnues. Les sources majeures d'informations à ce sujet sont des descriptions datant de l'antiquité (e.g. Pline l'Ancien, Diodore de Sicile), ou de la renaissance (Agricola, 1556 ; Biringuccio, 1540), et qui sont bien souvent insuffisantes. Suite aux innovations de la révolution industrielle, d'autres traités plus récents se sont intéressés aux réactions chimiques impliquées dans les processus métallurgiques (Schnabel, 1907 ; Fourment et Guillet, 1926), mais ces traités historiques ne concernent pas les époques considérées ici. Les études archéologiques et archéométriques des déchets métallurgiques constituent donc une source d'information indispensable pour la restitution des anciennes méthodes de production. En effet, l'analyse de la composition élémentaire des scories de réduction de plomb argentifère a permis une meilleure compréhension des procédés anciens (e.g. Ploquin et al., 2004 ; Mahé-Le Carlier et al., 2011). La figure I-3 représente les différentes étapes de production de plomb et d'argent.

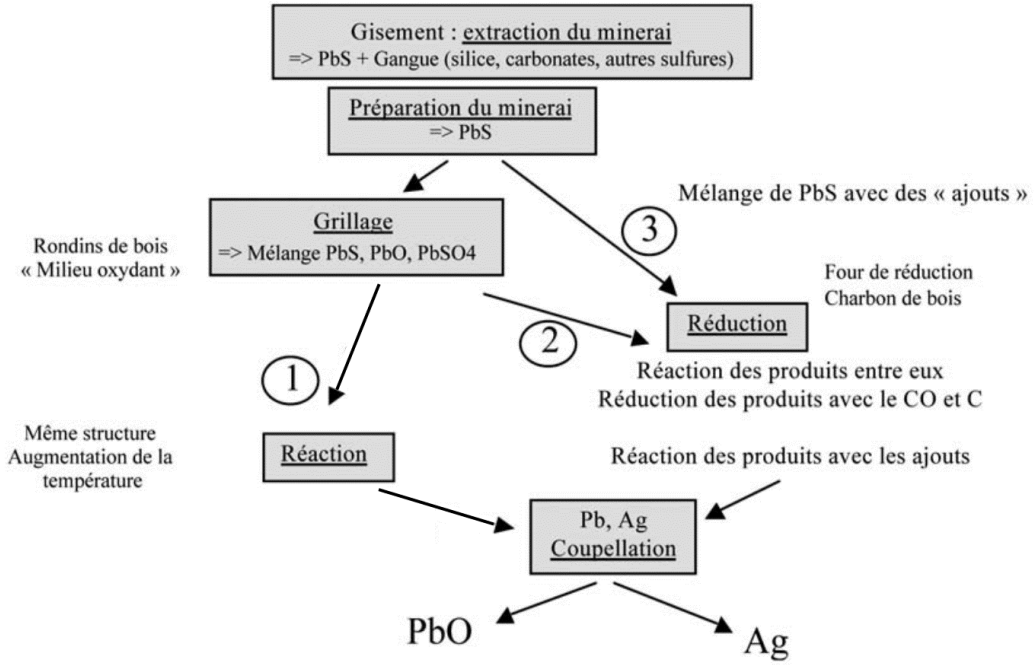

Figure I-3 : Schéma de la chaîne opératoire théorique de production de plomb et d'argent aux périodes anciennes (avant les traités métallurgiques). Le minerai peut être (1) partiellement grillé et réagir par augmentation de la température, (2) totalement grillé et réduit en bas fourneau, ou (3) directement réduit sans grillage (modifié d'après Mahé-Le Carlier et al., 2011).

1.2.1 Extraction et traitement des minerais de Pb

Contrairement au fer, les minerais de plomb sont beaucoup plus rares dans la nature et se trouvent le plus souvent dans des gisements polymétalliques d'origine hydrothermale. Le minerai de plomb le plus commun est le sulfure de plomb, ou galène (PbS), parfois argentifère. Dans les couches superficielles des gisements, l'altération supergène de la galène peut conduire à la formation de cérusite ($PbCO_3$) et d'anglésite ($PbSO_4$) qui ont également pu être exploitées aux périodes anciennes, bien qu'étant plus rares de nos jours (Baron et Cochet, 2003). Le minerai de plomb était extrait avec sa gangue, puis subissait plusieurs traitements minéralurgiques pour obtenir un minerai le plus concentré possible. Tout d'abord, un premier tri grossier consistait à enlever un maximum de gangue stérile pour ne garder que le minerai riche. Ce dernier était ensuite broyé puis enrichi dans divers types de structures, hydrauliques ou non. Par exemple, pour le site du Laurion, Conophagos (1980) décrit une succession de bassins reliés entre eux et alimentés par un courant d'eau,

bien que cette interprétation ai été remise en cause pour ce site en particulier (Van Liefferinge et al., 2014). Un autre exemple est celui des laveries de minerai du site de Carthagène où le minerai broyé y était introduit et séparé par différence de densité. La galène étant plus lourde que la gangue, elle s'accumule au fond des structures tandis que les restes de gangue sont évacués par le courant d'eau (Rico et al., 2009). Une fois enrichi de la sorte, le minerai pouvait être grillé et/ou directement réduit en bas fourneau.

1.2.2 Différentes méthodes pour l'obtention de plomb métallique

Le plomb métallique peut être obtenu de différentes manières, à partir du minerai enrichi (Figure I-3). Les méthodes utilisées ont donc varié en fonction des régions de production et des époques considérées. La chaîne opératoire présentée ici reste théorique et s'applique uniquement à la réduction de galène argentifère car il s'agit de la plus documentée pour les périodes anciennes à travers les déchets retrouvés en fouille. En effet, la relative simplicité du traitement de la galène argentifère, par rapport aux minerais polymétalliques, a permis d'établir un modèle des réactions chimiques impliquées dans sa réduction.

Un premier grillage en milieu oxydant permet l'oxydation de la galène suivant les réactions suivantes :

(1) $2\ PbS + 3\ O_2 = 2\ PbO + 2\ SO_2$

(2) $PbS + 2\ O_2 = PbSO_4$

La simple augmentation de la température pendant le grillage peut permettre d'obtenir du plomb métallique par les réactions :

(3) $PbS + 2\ PbO = 3\ Pb + 2\ SO_2$

(4) $PbS + PbSO_4 = 2\ Pb + 2\ SO_2$

Le minerai partiellement grillé par la réaction (1) peut passer par une phase de réduction en bas fourneau et en atmosphère réductrice. Pendant cette étape, les agents réducteurs CO et C permettent la transformation du PbO en Pb suivant les réactions :

(5) $PbO + C = Pb + CO$

(6) $PbO + CO = Pb + CO_2$

Une autre façon d'obtenir du plomb métallique consiste à réduire directement le minerai enrichi en bas fourneau à l'aide d'ajouts divers, sans passer par l'étape de grillage. Contrairement à l'obtention de plomb par simple grillage, la réduction en bas fourneau implique la production de scorie de réduction. Différents types d'ajouts peuvent être pratiqués pendant la métallurgie (Mahé-Le Carlier et al., 2011). Des fondants peuvent être ajoutés pour améliorer la fluidité de la scorie, et l'ajout de plomb est régulièrement pratiqué pour faciliter le transfert de l'argent dans le plomb métallique. La nature de ces ajouts dépend de celle du minerai utilisé. Des explications plus détaillées sur les processus de réduction de la galène argentifère sont disponibles dans la littérature (e.g. Baron et Cochet, 2003 ; Baron et al. 2009 ; Mahé-Le Carlier et al., 2011). Chaque méthode étant plus ou moins consommatrice de bois ou de charbon de bois, le choix d'une méthode particulière peut être lié aux modalités d'approvisionnement en combustible (Baron et Cochet, 2003 ; Allée et al., 2011). Quelle que soit la technique employée, le plomb obtenu est un « plomb d'œuvre » plus ou moins riche en argent selon la teneur du minerai exploité. Une étape de coupellation est alors nécessaire pour séparer le plomb de l'argent.

1.2.3 Traitements post-réduction du plomb argentifère

Le principal traitement post-réduction du plomb argentifère consiste à séparer le plomb de l'argent lors d'une phase de coupellation (e.g. Baron et al., 2009). Cette opération consiste en une oxydation préférentielle du plomb à haute température. Le plomb d'œuvre contenant de l'argent est chauffé entre 900 et 1000°C et passe à l'état liquide. Au contact avec l'air, le plomb va s'oxyder en litharge (PbO) à la surface du bain tandis que l'argent va rester à l'état liquide. La litharge est évacuée régulièrement de façon à concentrer l'argent dans le bain restant. Les premières litharges, généralement pauvres en argent, peuvent être réduites à nouveau pour fournir le « plomb marchand » qui sera commercialisé. Les dernières litharges qui ont pu entraîner une partie de l'argent peuvent repasser par une nouvelle phase de coupellation.

La métallurgie du plomb argentifère implique le passage du métal à l'état liquide, ce qui constitue une différence majeure avec la métallurgie des métaux ferreux. De ce fait, les semi-produits de plomb ou d'argent ne contiennent pas d'inclusions de scorie, mais d'autres

éléments métalliques ont pu s'y incorporer. Les méthodes de traçage de ce type de métaux sont donc différentes de celles utilisées pour les métaux ferreux.

2. *Méthodes actuelles de traçage des métaux anciens*

Le traçage des métaux repose sur l'indentification de traceurs censés être préservés tout au long de la chaîne opératoire de production du métal. Cela passe par une caractérisation pétrographique et chimique des minerais, scories de réduction et métaux produits de façon à couvrir toutes les étapes de la chaîne opératoire pour en évaluer l'influence potentielle sur le traceur considéré. La phase de réduction implique toute une série de processus physico-chimiques complexes qui régissent la répartition des différents éléments chimiques (lithophiles ou sidérophiles) et des isotopes d'un même élément entre la scorie de réduction et la phase métallique. Les notions d'héritage, de partage, de pollution et de contribution chimique ou isotopique sont donc importantes pour le traçage des métaux (Tylecote et al., 1977 ; Baron et al., 2011a).

Selon les types de métaux, différentes méthodes de traçage ont été mises au point. Ainsi, on peut distinguer les méthodes de chimie élémentaire, plus largement utilisées pour les études de provenance des métaux ferreux, et les méthodes isotopiques, principalement utilisées pour le traçage des métaux non ferreux.

2.1 Méthodes de traçage chimiques élémentaires

Le traçage des métaux ferreux par les analyses chimiques élémentaires consiste à analyser la composition en éléments majeurs, mineurs et traces d'inclusions de scories contenues dans des objets ou semi-produits métalliques. Le développement de techniques d'analyses chimiques ponctuelles (microsonde électronique, spectromètre de masse à torche à plasma et ablation laser LA-ICP-MS) lors les dernières décennies a permis l'analyse d'inclusions de scories de taille microscopique. La comparaison de cette composition avec celle de matériaux archéologiques (scories, minerais) issus d'anciens sites de production de métaux peut permettre d'établir des hypothèses de provenance et de restituer les anciens réseaux

d'échange des métaux. Accessoirement, des analyses élémentaires ont également été utilisées pour l'étude de métaux non-ferreux.

2.1.1 Analyse des éléments majeurs et mineurs

La première étude de provenance des ferreux utilisant des analyses élémentaires d'inclusions de scorie contenues dans des objets métalliques archéologiques date d'une quarantaine d'années environ (Hedges and Salter, 1979). La méthode utilisée consiste à mesurer la composition en éléments majeurs des inclusions de scorie contenues dans le métal. Cette composition, exprimée en pourcentage de poids d'oxyde (% de Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, K_2O, CaO, TiO_2, Cr_2O_3, V_2O_5, MnO et FeO), est mesurée à l'aide d'une microsonde électronique. L'hypothèse sous-jacente de cette approche suggère que la variabilité de composition des inclusions de scorie reflète celle des minerais (Hedges and Salter, 1979). Depuis ces travaux pionniers, de nombreuses études ont démontré que la composition des inclusions de scorie peut être largement influencée par la contribution d'autres composants du système de réduction tels que le combustible (charbon de bois) ou la paroi du four (argile réfractaire) (e.g. Buchwald et Wivel, 1998 ; Paynter, 2006 ; Rostoker et Bronson, 1990 ; Tylecote, 1986 ; Dillmann and l'Héritier, 2007 ; Mameli et al., 2014 ; Benvenuti et al., 2013, 2016). Du fait de ces contributions parfois importantes, la composition en certains éléments majeurs des inclusions de scorie se rapporte davantage à un système de production (minerai-combustible-polluants) qu'à un minerai particulier.

De nombreux exemples d'analyses des éléments majeurs dans des inclusions de scories sont disponibles dans la littérature. Certains auteurs se sont intéressés au mode de production (i.e. direct ou indirect) d'objets en fer ainsi qu'aux différents types d'opérations post-réduction (Piaskowski, 1992 ; Rostoker and Dvorak, 1990 ; Starley 1999 ; Kramar et al., 2015). D'autres ont utilisé l'analyse des éléments majeurs pour tenter de déterminer la provenance d'objets archéologiques (e.g. Buchwald et Wivel, 1998 ; Buchwald, 2005 ; Blakelock et al., 2009 ; Mameli et al., 2014).

De la même façon que les éléments majeurs, la composition en éléments mineurs, notamment métalliques, peut être mesurée par diverses méthodes analytiques (e.g.

microsonde électronique, diffraction des rayons X, LA-ICP-MS) dans le but de déterminer des sources de provenance ou de restituer les procédés métallurgiques anciens. Par exemple, Rehren et al. (2013) ont utilisé cette méthode pour démontrer l'utilisation de fer météoritique pour la fabrication de lames dans l'Egypte ancienne. On peut également citer les travaux de Benvenuti et al. (2013, 2016) qui ont mis en évidence l'importation de minerais de l'ile d'Elbe pour la production de fer en Toscane (nord de l'Italie) aux époques étrusque et romaine. Le métal produit peut alors être tracé grâce aux fortes teneurs en Sn et W de ces inclusions de scorie. En outre, cette méthode présente également l'avantage d'être également applicable aux métaux non-ferreux (e.g. Mahé-Le-Carlier et al., 2011 ; Ling et al., 2013, 2014).

2.1.2 Analyse des éléments en traces

En 2003, Coustures et al. ont développé l'analyse des éléments en traces dans les inclusions de scories pour déterminer l'origine d'objets en fer. Cette approche s'appuie sur des éléments réfractaires qui restent dans la phase vitreuse des inclusions de scories et dont les rapports ne sont pas impactés par les procédés de réduction. L'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse (LA-ICP-MS) a permis l'analyse de la composition en éléments en traces dans le verre des scories directement sur les objets, sans passer par une dissolution de l'échantillon. Les auteurs ont alors défini des couples d'éléments en traces ayant le même nombre d'électrons de valence et un rayon ionique équivalent (i.e. Ba–Sr, Rb–Cs, Hf–Zr, Th–Zr, Th–Hf, Nb–Ta et La–Ce). La similarité physico-chimique de ces éléments induit un comportement chimique identique tout au long de la chaîne opératoire métallurgique. Ainsi, bien que leurs concentrations soient affectées lors de la phase de réduction, le rapport de chacun de ces couples d'éléments reste inchangé depuis le minerai jusqu'aux inclusions de scorie contenues dans le métal, permettant de discriminer différentes sources de provenance.

De nombreuses études utilisant cette méthode de traçage sont disponibles dans la littérature. Pour exemple, on peut citer les travaux de Desaulty (2008) et Desaulty et al. (2009) qui utilisent les éléments en traces, en complément des éléments majeurs pour déterminer la provenance des renforts en fer utilisés pour la construction des églises

médiévales de Rouen et Beauvais (nord de la France). Ces études ont alors démontré que ces renforts ne provenaient pas de la région sidérurgique du pays de Bray, pourtant toute proche. Coustures et al. (2006) et Baron et al. (2011a) ont appliqué cette méthode à l'étude de la provenance de barres de fer découvertes dans des épaves Romaines au large des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, sud-est de la France). Ces travaux ont mis en évidence l'existence de plusieurs provenances pour ces barres de fer archéologiques, dont celle du district minier de la Montagne Noire.

2.1.3 Méthodes statistiques

Au-delà de la simple comparaison de compositions élémentaires des minerais, scories de réduction et inclusions de scorie contenues dans le métal, un certain nombre d'outils statistiques peuvent être utilisés pour les études de provenance des matériaux ferreux (e.g. Charlton et al., 2010, 2012 ; Leroy et al., 2012, 2014 ; Dillmann et al., 2015 ; Disser et al., 2014, 2016). Ces méthodes s'appuient sur un grand nombre d'analyses élémentaires de minerais, scories ou inclusions de scories piégées dans le métal. Un premier traitement des données permet de prendre en compte d'un grand nombre d'éléments chimiques, ainsi que de s'affranchir des effets d'enrichissement liés à la réduction de façon à ne garder que les marqueurs de composition hérités du minerai. Une normalisation par division de chacune des concentrations élémentaires par celle d'un élément chimique ou par la moyenne de plusieurs éléments, servant de standard interne, est utilisée pour obtenir une représentation invariante (Leroy et al., 2014). Suite à cela, différents outils de l'analyse statistique multivariée peuvent être utilisés pour la comparaison d'objets métalliques, la comparaison de plusieurs ensembles de production (minerai et scories), ou encore la comparaison d'un ensemble de production avec un objet ou un groupe d'objets métalliques. Parmi ces méthodes statistiques, on distingue les approches « non supervisées » telles que l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et la Classification Hiérarchique (CH), qui ne prennent pas en compte les possibles liens d'appartenance et de filiation entre les échantillons, et les approches « supervisées », notamment l'Analyse Discriminante Linéaire (ADL), qui permettent de comparer des ensembles de données de densités différentes selon qu'ils ont été acquis sur un objet (une dizaine d'analyses sur des inclusions de scorie) ou sur un

ensemble de production (une centaine d'analyses sur des scories et minerais). Des descriptions plus approfondies de ces outils statistiques et du contexte de leurs utilisations sont disponibles dans les travaux de Leroy et al. (2014), Dillmann et al. (2015) et Disser et al. (2016).

De nombreux exemples de l'utilisation d'outils statistiques pour des études de provenance de matériaux ferreux sont disponibles dans la littérature (e.g. Charlton et al., 2010, 2012 ; Leroy et al., 2012 ; Disser et al., 2014, 2016). On peut citer les travaux de Leroy et al. (2012) qui ont testé des hypothèses de provenances entre des objets et des minerais d'Ariège (sud-ouest de la France) par l'analyse des éléments en traces, combinée à des Analyses Discriminantes Linéaires (ADL). Les résultats obtenus montrent que la circulation du fer en Ariège à l'époque médiévale ne se limitait pas à cette seule aire géographique et mettent en évidence l'existence d'échanges avec d'autres régions, ce qui concorde avec les sources historiques. Un second exemple est celui de Disser et al. (2014) qui ont étudié les procédés de fabrication des renforts métalliques des Cathédrales de Beauvais et de Metz. La combinaison d'analyses élémentaires et d'analyses statistiques multivariées (ACP, CH et régression logistique) ont alors permis de différencier les renforts produits par la méthode directe et ceux produits par la méthode indirecte de réduction du fer.

2.2 Méthodes de traçage isotopiques

Contrairement aux métaux ferreux, les non-ferreux ne contiennent pas d'inclusions de scorie du fait de leur passage à l'état liquide durant la chaîne opératoire métallurgique. De ce fait, les méthodes de traçage élémentaires ne sont pas pertinentes pour les études de provenance de ces métaux et un certain nombre de systèmes isotopiques ont été développés dans cette optique. Les isotopes du Pb sont les plus largement utilisés de nos jours, mais d'autres systèmes isotopiques tels que ceux du Cu, Sn, Zn, Sr ou Os sont également utilisés. Certains de ces isotopes ont également été utilisés pour le traçage des métaux ferreux.

2.2.1 Traçage des métaux par l'isotopie du Pb

Les isotopes du plomb sont au nombre de quatre (^{208}Pb, ^{207}Pb, ^{206}Pb et ^{204}Pb) et leurs abondances naturelles moyennes respectives sont 52,4%, 22,1%, 24,1% et 1,4%. Dans la nature, on observe une forte hétérogénéité de la composition isotopique du Pb de différents minerais, principalement due au caractère radiogénique de trois des quatre isotopes naturels du Pb. En effet, si le ^{204}Pb est stable, les isotopes ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb sont produits par la décroissance radioactive des isotopes pères ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th respectivement. Les abondances relatives des isotopes du Pb vont donc varier au cours du temps car leurs isotopes pères ont des temps de demi-vie différents (e.g. Albarède et al., 2012). De plus, le comportement géochimique de l'U, du Th et du Pb étant différents, chaque réservoir terrestre (atmosphère, formation géologique, minéralisation…) verra ses rapports initiaux U/Pb et Th/Pb évoluer de manière différente selon son histoire géologique. C'est ce qu'on appelle communément « l'effet réservoir ». Ainsi, le Pb est unique par sa variabilité isotopique à l'échelle terrestre, ce qui en fait un traceur particulièrement pertinent pour les études de provenance des métaux (Baron et al., 2011b).

Les premières études de provenance utilisant les isotopes du Pb ont été réalisées dans les années 60 par spectrométrie de masse à source solide (Brill et Wampler, 1965 ; Grögler et al., 1966). Ces études pionnières ont consisté à analyser un certain nombre de pièces de monnaies, de scories et d'objets métalliques pour en déterminer l'origine. Toutefois, ces travaux n'ayant pas été accompagnés d'analyses de minerais, leurs conclusions en termes de détermination de provenance sont insuffisantes. Dans les années 1970, le rapprochement de deux équipes de recherche des Universités d'Oxford (Royaume-Uni) et d'Heidelberg (Allemagne) a permis de poser les premiers jalons de l'établissement d'une base de donnée de composition isotopique du Pb de minerais européens (OXALID). Ces travaux ont porté sur la provenance de monnaies Grecques en argent et ont permis la caractérisation isotopique de nombreux minerais en Grèce et dans toute la sphère culturelle Egéenne (e.g. Gale et al. 1980; Wagner et al. 1980; Wagner and Weisgerber 1985, 1988). Depuis ces travaux, cette base de données de compositions isotopiques en Pb de minerais a été régulièrement alimentée par plusieurs études réalisées sur des minerais européens. Ainsi la base de donnée OXALID regroupe, entre autres, les compositions isotopiques de minerais de Grèce

et de Turquie (Chamberlain et Gale, 1980) de Chypre et de Crète (Gale et al., 1997 ; Stos-Gale et al., 1997), de Bulgarie (Stos-Gale et al., 1998), de Grande Bretagne (Rohl, 1996) ou encore de Sardaigne (Gale et Stos-Gale, 1999). Bien que cette base de données permette d'avoir un point de comparaison de la composition isotopique des différents matériaux analysés, la comparaison directe de la composition d'un objet avec celle de minerais peut conduire à proposer des sources de provenance erronées. En effet, seule la mesure des matériaux couvrant l'ensemble de la chaîne opératoire (minerai, scorie de réduction et métal produit) permet de prendre en compte l'influence potentielle des procédés métallurgiques sur la composition isotopique du Pb. De plus, certains des minerais répertoriés proviennent de collections de musées et ne sont associés à aucun contexte archéologique.

Les analyses des isotopes du Pb peuvent être réalisées selon deux techniques différentes. La première est la spectrométrie de masse par thermo-ionisation (TIMS), largement développée pour les analyses isotopiques en général (e.g. Faure, 1986). La méthode classique de mesure des isotopes du Pb en archéométrie par TIMS a été développée par Barnes et al. (1973) et Arden et Gale (1974). La seconde technique, développée plus récemment, est la spectrométrie de masse à torche plasma couplé à un multi-collecteur (MC-ICP-MS) qui permet de mesurer plusieurs isotopes simultanément avec une haute résolution de masse (e.g. Rehkämper et Halliday, 1998). Cette seconde méthode permet d'améliorer la précision des mesures d'un facteur 10 par rapport à la méthode TIMS classique par le biais de corrections internes et externes. L'introduction des méthodes de double spike (Todt et al., 1996) et triple spike (Galer et Abouchami, 1998) ont alors permis de réduire les incertitudes des mesures TIMS qui servent maintenant de référence pour calibrer les mesures acquises par MC-ICP-MS.

Les différences de justesse entre les études archéométriques anciennes et celles plus récentes peuvent poser des problèmes pour la comparaison des donnés. En effet, les rapports isotopiques des matériaux de référence (notamment SRM 981 Pb) utilisés comme point de comparaison des donnés acquises, montrent des variations importantes selon que l'on utilise la méthode du TIMS sans spike, peu précise, ou les méthodes récentes (TIMS double/triple spike, MC-ICP-MS), plus précises. Ainsi, la méthode utilisée doit être prise en

compte lors de la comparaison de jeux de données, de façon à éviter toute erreur d'interprétation (Baron et al., 2014).

Une large majorité des études de provenances de métaux utilise les rapports $^{207}Pb/^{206}Pb$ et $^{208}Pb/^{206}Pb$ pour discriminer différentes sources possibles. Ces isotopes radiogéniques étant issus de la décroissance radioactive d'isotopes pères, leur quantité n'est pas stable aux échelles de temps considérées en archéologie, contrairement au ^{204}Pb qui est stable et dont la quantité est restée inchangée depuis la formation de la Terre. La méthode d'analyse par MC-ICP-MS permet une mesure plus précise du ^{204}Pb, notamment depuis le développement du dopage des échantillons au thallium (^{205}Tl et ^{203}Tl) où la mesure du standard international SRM 997 Tl est utilisé pour la correction du biais de masse (White et al., 2000 ; Thirlwall, 2002). Toutefois, bon nombre d'études utilisant le MC-ICP-MS ne se servent pas du ^{204}Pb dans leurs représentations graphiques de données isotopiques, bien qu'il soit mesuré (e.g. Niederschlag et al., 2003 ; Durali-Müller et al., 2007 ; Klein et al. 2009). Du fait de sa stabilité dans le temps, la normalisation des isotopes radiogénique du Pb par le ^{204}Pb permet de prendre en compte le facteur temporel qu'est l'âge du minerai. Cette normalisation par le ^{204}Pb sur les représentations graphiques de donnés isotopique s'avère donc particulièrement utile pour la discrimination de sources de minerai (e.g. Baron et al., 2006, 2011b ; Renzi et al., 2009 ; Desaulty et al., 2011 ; Cui et Wu, 2011 ; Albarède et al., 2012 ; Huelga-Suarez et al., 2014 ; Ling et al., 2013, 2014).

2.2.2 Traçage des métaux par l'isotopie du Cu

Les isotopes du Cu sont utilisés comme traceur de l'origine géologique de minerais (e.g. Zhu et al., 2000 ; Larson et al., 2002). L'utilisation de ces isotopes à des fins archéométriques, pour le traçage des sources de minerai utilisé aux époques anciennes ont également été proposées (Gale et al., 1999 ; Woodhead et al., 1999). Plusieurs études ont depuis utilisé cette technique avec succès.

Les travaux de Durali-Müller (2005) ont démontré que les minerais secondaires de cuivre, issus de l'altération de minerais primaires sulfurés, ont systématiquement une signature positive ($\delta^{65}Cu>0$) tandis que les minerais primaires correspondants montrent des compositions isotopiques en Cu négative ($\delta^{65}Cu<0$), ce qui peut permettre de les distinguer.

Ce fractionnement isotopique est induit par une migration préférentielle des isotopes légers du Cu vers la phase aqueuse durant l'altération et un enrichissement de la phase résiduelle en isotopes lourd du Cu. L'analyse des isotopes du Pb sur les mêmes minerais montre des compositions isotopiques très homogènes et ne permet pas une telle distinction (Durali-Müller et al., 2005). Cette étude montre alors que les isotopes du cuivre permettent une meilleure discrimination des sources de minerais que les isotopes du plomb et peuvent être utilisés pour affiner le traçage des matériaux cuivreux.

Les travaux de Klein et al. (2004, 2009) montrent également l'utilité des isotopes du Cu, en complément des isotopes du Pb, pour l'étude des sources d'approvisionnement en minerai du cuivre pour la production de monnaie à l'époque romaine. Les données isotopiques en Pb de minerais Espagnols publiées jusqu'alors montraient une lacune importante dans les diagrammes isotopiques, avec un déficit de donnés entre deux pôles de composition isotopique entre les districts du Sud-Ouest et ceux du Sud-Est de l'Espagne. Les pièces de monnaie analysées par Klein et al. (2004) ont une composition isotopique en Pb situées entre ces deux pôles. Dans un premier temps, les auteurs ont alors conclu à un mélange de minerais de différentes provenances. Par la suite, la publication de nouvelles compositions isotopiques de minerais de cuivre provenant du centre de la péninsule Ibérique a remis en question la théorie d'un mélange de minerais. Klein et al. (2009) ont alors conclu à l'utilisation d'un seul minerai de cuivre provenant du centre de l'Espagne, mettant en évidence l'importance des investigations archéologiques préalablement à toute analyse isotopique. Dans ce contexte, les isotopes du cuivre ont permis de distinguer plusieurs groupes parmi les monnaies étudiées. Cette distinction, impossible avec les isotopes du plomb, reflète l'utilisation de différents types de minerais du cuivre (sulfures primaires ou oxydes secondaires) selon l'époque de production des monnaies. Les résultats de cette étude rejoignent les conclusions de Durali-Müller et al. (2005) et montrent le fort potentiel discriminatoire des isotopes du Cu qui permettent d'affiner le traçage des matériaux cuivreux.

Cette nouvelle méthode constitue un outil de traçage supplémentaire, en plus des isotopes du Pb, qui peut s'avérer particulièrement concluant dans certains contextes bien définis. Si ce système isotopique est applicable au traçage des métaux non ferreux, il n'existe jusqu'à présent aucun traceur isotopique adéquat pour les études de provenance des métaux

ferreux. Cet exemple de l'utilisation du cuivre pour le traçage des métaux suggère alors la possibilité d'utiliser les isotopes du fer, dont la variabilité naturelle dans les minerais est attestée par plusieurs études (e.g. Markl et al., 2006 ; Cheng et al., 2015 ; Wawryk et Foden, 2015).

2.2.3 Traçage des métaux par l'isotopie du Sn

Les analyses par MC-ICP-MS ont également permis l'utilisation de l'étain (Sn) pour les études de provenance des métaux tels que l'étain bien sûr, mais surtout les bronzes. L'étain, dont le principal minerai est la cassitérite (SnO_2) est relativement rare dans la nature à l'état natif, mais était d'importance capitale aux périodes anciennes pour la fabrication d'objets en bronze (Gale 1997 ; Haustein et al., 2010). A l'état naturel, Sn possède 10 isotopes stables qui couvrent un rang de 12 unités de masse atomique (a.m.u.), de ^{112}Sn à ^{124}Sn. Sa variation isotopique naturelle est très faible et difficilement détectable (e.g. McNaughton et Rosman, 1991 ; Yamazaki et al., 2014). Le Pb contenu dans les objets en bronze pouvant provenir des minerais de cuivre ou avoir été rajouté lors de la métallurgie, la méthode de traçage par l'isotopie du Pb s'avère limitée pour la plupart des études d'alliages en bronze. Gale (1997) est le premier à suggérer l'utilisation des isotopes de l'étain pour le traçage des métaux anciens. L'utilisation de ces isotopes se justifierait du fait de la conservation de la composition isotopique du Sn lors des processus métallurgiques. En effet, l'analyse d'alliages d'étains avant et après une chauffe à 1200°C n'a révélé aucune différence de composition isotopique (Gale, 1997 ; Yi et al., 1999), bien que cette conclusion ai été remise en cause depuis (Yamazaki et al., 2014). En 1999, Begemann et al. se sont penchés sur l'approvisionnement en étain de la civilisation grecque à l'âge du bronze. La Grèce ne possédant pas de gisement d'étain, plusieurs sources d'approvisionnement telles que la Turquie, l'Egypte, les Balkans, l'Italie ou encore l'Afghanistan et l'Europe Centrale ont alors été envisagées. Toutefois, Begemann et al. (1999) n'ont pas pu déterminer de source de provenance privilégiée car aucune méthode analytique n'était assez précise pour détecter des variations minimes de composition isotopique et permettre de tracer les différentes sources de Sn.

En 2002, Clayton et al. se sont intéressés aux variations de composition isotopique de l'étain dans des cassitérites de Malaisie et dans deux types d'objets archéologiques (lingots et feuilles de métal). Si des variations de composition isotopique ont pu être détectées entre les différents matériaux, cette étude n'a pas apporté de conclusions significatives en termes de facteurs de fractionnement de l'étain du fait d'un nombre insuffisant d'échantillons analysés et d'un possible biais dû à une mauvaise méthode de purification des échantillons. En 2010, Haustein et al. ont analysé une cinquantaine de minerais d'étain (cassitérite) de la région d'Erzegebirge (Allemagne) et une trentaine provenant des Cornouailles (Angleterre). Dans cette étude, une grande attention a été portée à la dissolution et à la purification des échantillons de façon à éviter tout risque de modification dans la composition isotopique de l'étain. Leurs résultats ne montrent aucune différence de composition isotopique entre des minerais primaires en roches et les minerais secondaires en alluvions. Cependant, une variation de composition de 3,04 ‰ pour le rapport $^{122}Sn/^{116}Sn$ a pu être mesurée entre deux mines des Cornouailles. C'est la plus importante variation naturelle qui a pu être mesurée jusqu'alors, bien que d'autres variations significatives aient été mesurées depuis (Yamazaki et al., 2013). Avant cela, seul un échantillon de cassitérite, analysé par TIMS double spike par McNaughton et Rosman (1991), montrait une composition significativement différente des standards de laboratoire (0.15 ±0.02‰ /a.m.u). En parallèle, l'analyse de l'étain contenu dans le disque de Nebra, objet énigmatique fait de bronze et d'or objet et daté de 1600 avant notre ère, suggère que cet étain pourrait provenir de la région des Cornouailles (Haustein et al., 2010). Toutefois, tout comme la signification de ses symboles, l'origine géographique exacte de ce disque découvert en Europe Centrale est encore largement controversée. Si l'hypothèse de provenance de Haustein et al. (2010) reste à vérifier, cette étude démontre l'utilité des isotopes de l'étain pour le traçage des bronzes anciens. Depuis lors, plusieurs études ont utilisé les isotopes du l'étain pour étudier la provenance d'objets en bronze anciens. Par exemple, Yamazaki et al. (2014) ont étudié la provenance de bronzes retrouvés en Chine. Si les résultats obtenus n'ont pas apporté de conclusions précises en termes de provenance, les différences de composition isotopiques mesurées sur les objets étudiés sont supérieures à celles engendrées par l'évaporation des isotopes légers de l'étain lors de la production du bronze. Ainsi, cette étude conclut que ces variations reflètent celles des minerais d'étain utilisés et suggère l'intérêt de l'utilisation des

isotopes de l'étain pour les études de provenance dans le cas de variations significatives entre les sources. Un autre exemple est celui de Mason et al. (2016) qui ont tenté de déterminer l'origine d'objets en bronze des Balkans. Les résultats de cette étude montrent que les variations de composition isotopique de l'étain des objets résultent de l'utilisation de minerais de sources différentes. Cependant, l'attribution de liens de provenance doit être nuancée du fait de l'utilisation de bases de données de compositions isotopiques incomplètes, parfois hors contexte archéologique, et des possibles recouvrements entre régions distinctes. Ceci montre alors l'intérêt de travailler à une échelle réduite comme celle d'un district minier pour développer une nouvelle méthode de traçage, permettant ainsi de s'affranchir de ce type de limites. Enfin, on peut également citer les travaux de Nickel et al. (2012), qui ont analysé les différences de composition isotopique du Sn entre le métal et la couche de corrosion d'objets en bronze. Cette méthode permet de différencier les corrosions récentes de corrosions plus anciennes et a été utilisée pour démontrer l'authenticité d'un certain nombre d'objets archéologiques, notamment du disque de Nebra. Ici encore, le développement d'un nouveau système isotopique pour le traçage des métaux anciens suggère l'utilité potentielle des isotopes du fer comme traceur en archéologie.

2.2.4 Traçage des métaux par l'isotopie du Zn

Budd et al. (1999) ont proposé l'utilisation des isotopes du zinc (Zn) pour différencier les deux grands procédés de fabrication des laitons (alliage Cu-Zn). La première méthode, qui était utilisée à l'époque antique, consiste à placer de l'oxyde de zinc (calamine, ZnO), du cuivre et du charbon de bois dans un récipient clos qui est ensuite chauffé à environ 1000°C. Le zinc est alors incorporé au cuivre par cémentation en atmosphère réductrice et en milieu fermé. La seconde méthode, apparue au XVIIe siècle consiste à ajouter du Zn métal directement dans du cuivre à l'état liquide. L'hypothèse de départ suggère la vaporisation du Zn léger en milieu ouvert lors du second procédé. Le laiton ainsi produit devrait donc avoir une composition enrichie en isotopes lourds du Zn.

Cette étude expérimentale a visé à analyser la composition isotopique du Zn dans des alliages de laiton chauffés à 1100°C pendant des temps différents et à la comparer à un alliage non chauffé. Les résultats ainsi obtenus montrent une gamme de variation isotopique

comprise entre 0,18 et 2,36 ‰ mais présentent une erreur trop importante. Seuls les deux échantillons chauffés le plus longtemps montrent un fractionnement isotopique significatif par rapport à l'échantillon non chauffé (respectivement 2,18 ± 0,6 ‰ et 2,36 ± 0,4 ‰ /a.m.u.). Cependant, cette méthode n'a pas été réemployée depuis et cette étude reste anecdotique.

2.2.5 Méthodes isotopiques pour le traçage des métaux ferreux

Quelques exemples de l'utilisation d'isotopes pour le traçage de matériaux ferreux sont disponibles dans la littérature. Schwab et al. (2006) ont mesuré la composition des isotopes du Pb d'objets archéologiques en fer et de différents types de minerai de fer, en complément d'analyses chimiques élémentaires, pour déterminer la provenance de ces objets découverts sur l'oppidum Celtique de Manching, dans le Sud de l'Allemagne. Ces travaux ont montré que les différentes sources de minerai ayant pu alimenter cette région de production sont relativement bien contraintes par leurs signatures en isotopes du Pb. Cependant, la composition des isotopes du Pb est hétérogène au sein d'un même objet en fer à cause de la faible teneur en Pb commun et de la présence d'U dont la désintégration radioactive peu modifier localement la teneur en Pb radiogénique. Dans ce cas précis, il est donc impossible d'établir des liens de provenance entre ces objets et les différents gisements de fer échantillonnés par l'analyse des isotopes du Pb.

Suite à cette étude, Degryse et al. (2007, 2009) ont utilisé les isotopes du Sr en plus de ceux du Pb pour déterminer les sources d'approvisionnement en minerai de fer dans la région de Sagalassos (Sud-Ouest de la Turquie) aux époques Romaine et Byzantine. Ces travaux ont montré que bien que la composition isotopique du Pb soit relativement hétérogène dans le métal des objets en fer, celle des isotopes du Sr est homogène. L'utilisation conjointe de ces deux systèmes isotopiques semble donc être une approche prometteuse pour la détermination de sources de provenance. Cependant, la composition isotopique du Sr des objets en fer peut être largement influencée par la contribution du combustible et de la paroi de four pendant la métallurgie.

Brauns et al. (2013) ont analysé la composition isotopique du Sr et de l'Os de matériaux ferreux (minerais, scories et métaux) archéologiques et expérimentaux du Sud de l'Allemagne. Cette étude a démontré que la composition isotopique de l'Os n'est pas affectée par les procédés métallurgiques. Ces résultats, bien que très limités semblent indiquer que l'Os peut constituer un traceur pertinent pour les métaux anciens, bien que sa teneur soit très faible dans les objets métalliques. Récemment, cette méthode a également été utilisée pour l'étude de la provenance d'objets en or de Mésopotamie (Jansen et al., 2016). Les résultats obtenus ont permis d'exclure certaines sources du fait de leurs compositions isotopiques en osmium différentes de celle des objets et suggèrent une provenance d'Afghanistan ou d'Azerbaïdjan de l'or utilisé. Bien que des analyses complémentaires soient nécessaires pour valider ces hypothèses, cette étude démontre la pertinence des isotopes de l'osmium pour le traçage de l'or.

2.3 Limites du traçage des métaux

Chacune des méthodes de traçage actuelles présente un certain nombre de limites qui montrent la nécessité de développer de nouveaux traceurs, en complément de ceux déjà existants. Comme l'ont montré un certain nombre d'études (e.g. Klein et al., 2009 ; Degryse et al., 2007 ; Desaulty et al., 2011 ; Brauns et al., 2013), seul le croisement des résultats obtenus à l'aide de plusieurs traceurs peut permettre de valider des liens de provenance entre des objets et des régions de production.

2.3.1 Limites du traçage des métaux ferreux par les analyses élémentaires

Une limite majeure des méthodes de traçage élémentaire provient de la nécessité de travailler sur des inclusions de scorie et non directement sur le métal. La détection et l'analyse d'inclusions suffisamment grandes pour être analysées et suffisamment nombreuses pour être représentatives de la composition d'un objet peut nécessiter de découper ce dernier. Cette détérioration importante peut s'avérer problématique pour les études de provenance d'objets rares et de pièces de musée. Cela est d'autant plus vrai pour un métal trop épuré qui ne contiendra que peu ou pas d'inclusions de scories.

Une autre limite du traçage des métaux ferreux par les analyses chimiques d'éléments majeurs ou en traces vient des possibles recoupements de composition entre des matériaux issus de régions de production distinctes (e.g. Leroy et al., 2014, Charlton, 2015). A contrario, l'hétérogénéité de la composition élémentaire de matériaux provenant d'une même région, voire d'un même site de production peut également limiter la détermination de sources de provenance (e.g. Baron et al., 2011a). Ces limitations sont intrinsèquement liées à la variabilité des minerais sources. En effet, la composition élémentaire des différents minerais de fer peut être très variable à l'échelle d'un district minier, d'un gisement, ou même d'un filon, ce qui augmente la probabilité de recoupement de composition de minerai de région distincte. De plus, la contribution du combustible, de la paroi de four et/ou d'ajouts potentiels peut être importante pour certains éléments. Ainsi, la composition des inclusions de scorie contenues dans le métal est d'avantage héritée d'un système de production (minerai-combustible-polluants) que d'un minerai spécifique (e.g. Coustures et al., 2003; Dillmann et l'Héritier, 2007; Blakelock et al., 2009). Dans un tel cas, la provenance d'un objet doit être reliée à un atelier de production plutôt qu'à une mine spécifique. A cela s'ajoute l'influence potentielle des étapes d'épuration et de forgeage du métal sur la composition élémentaire des inclusions de scories (Blakelock et al., 2009 ; Disser et al., 2014 ; Dillmann et al., 2015), notamment par l'ajout de silice pour éviter l'oxydation du métal. Cela peut induire une hétérogénéité de composition élémentaire entre les inclusions de scorie d'un même objet. Toutefois, le choix de traceurs pertinents, seulement hérités du minerai (e.g. Desaulty et al., 2009; Benvenuti et al., 2013; Benvenuti et al., 2016) et l'analyses d'inclusions de scorie formées durant la réduction, plutôt que durant les traitements post réduction (e.g. Disser et al, 2014; Dillmann et al., 2015) peuvent permettre de lier un objet à une source géologique. Malgré ces considérations, une certaine hétérogénéité élémentaire peut persister entre les inclusions de scorie d'un objet en fer.

2.3.2 Limites du traçage par les analyses isotopiques

La variabilité isotopique du plomb peut permettre de distinguer différents types de minerais à l'échelle d'un gisement ou d'un district minier, ce qui peut être un avantage en terme de traçabilité. En effet, un district minier peut avoir été formé par un ou plusieurs épisodes de

minéralisations ayant des compositions isotopiques variables du fait de l'effet réservoir du Pb et/ou de l'âge des fluides minéralisateurs. Cette différence isotopique entre des minerais de sources hydrothermales distinctes est illustrée dans la figure la Figure I-4a) dans le cas de la mine de plomb argentifère d'Imiter dans l'Anti-Atlas marocain. Toutefois, à une échelle plus grande, cette variabilité isotopique peut induire un recoupement plus ou moins important de la composition de minerais issus de différentes régions. Par exemple, la figure I-4b) montre l'importance du recoupement de la composition des isotopes du Pb pour des minerais issus de diverses régions du monde, comme par exemple entre l'Allemagne et l'Irlande, la Tunisie et la Grèce, ou encore Chypre et le Nouveau Mexique. Ainsi, de la même manière que pour les méthodes élémentaires, les recoupements de compositions isotopiques de matériaux issus de régions distinctes constituent la principale limite des traceurs isotopiques.

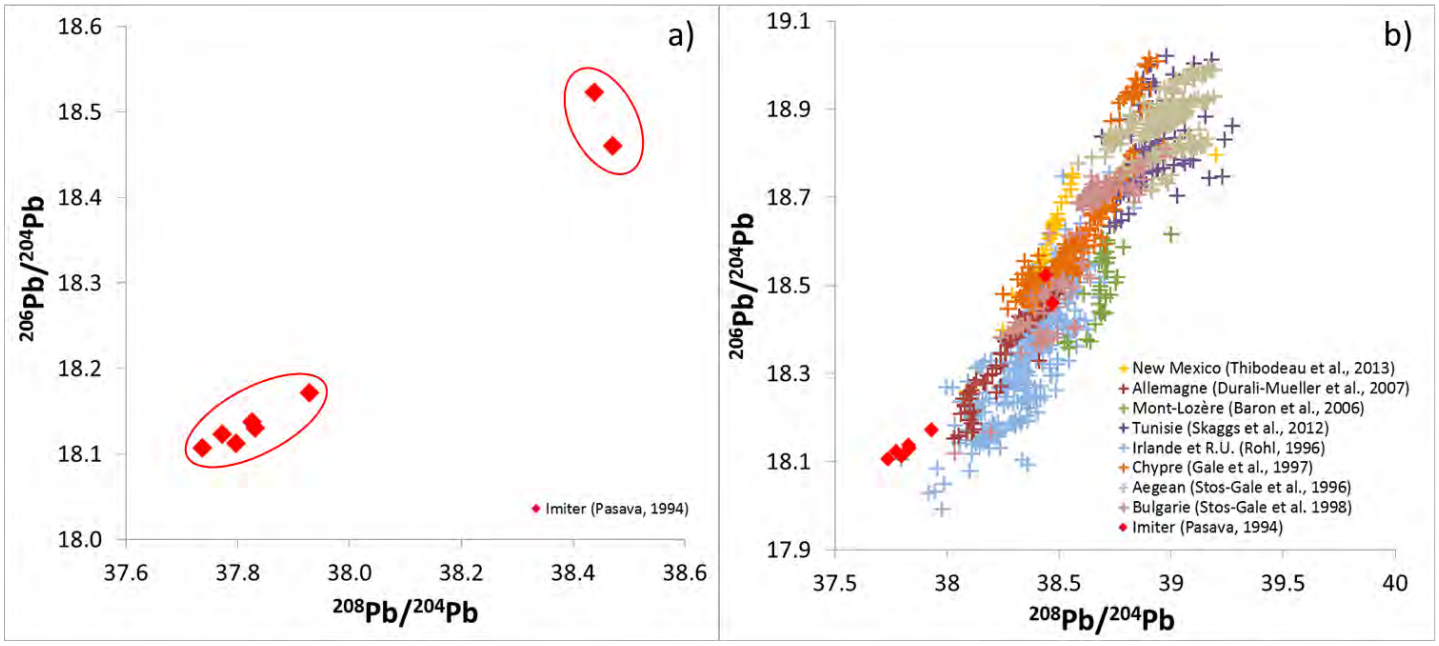

Figure I-4 : a) Composition isotopique du plomb de galènes de la mine d'argent d'Imiter au Maroc (d'après Pasava, 1994). On distingue deux groupes de composition distincte correspondant à deux évènements hydrothermaux de minéralisation. b) Composition des isotopes du Pb dans des minerais de plomb (galène) issus de différentes régions du monde (les références sont incluses dans la légende).

De plus, certains auteurs ont émis des réserves quant à la conservation de la composition isotopique du plomb lors du traitement métallurgique (réduction de minerai, coupellation, affinage du métal), ou lors de processus d'altération naturels de matériel archéologique (Budd et al., 1995 ; Pollard and Heron, 2008). Par exemple, on peut citer l'hypothèse d'une vaporisation importante du Pb hors équilibre isotopique qui pourrait déplacer la composition isotopique du métal extrait par réduction en dehors du domaine de composition isotopique du minerai de départ (Pollard and Heron, 2008). On peut également citer la possibilité d'un fractionnement isotopique du Pb induit par la corrosion aqueuse d'un objet. Néanmoins, d'autres études ont démontré que la vaporisation du Pb et la corrosion n'engendre aucun changement de la composition isotopique du Pb (e.g. Barnes et al., 1978 ; Stos-Gale et Gale, 2009 ; Snoek et al., 1999). Enfin, le mélange du plomb issu de sources différentes, notamment par l'utilisation d'ajouts lors de la réduction ou lors de la production d'alliages métalliques, peut grandement limiter le potentiel de traçage des isotopes du plomb.

Plusieurs études ont tenté d'utiliser des méthodes isotopiques pour déterminer la provenance de métaux ferreux. Les résultats de l'utilisation des isotopes du plomb montrent que les différentes sources de minerais analysées ont des compositions relativement bien contraintes par leur signature isotopique en Pb (Schwab et al., 2006 ; Degryse et al., 2007, 2009). En revanche, les objets ferreux étudiés montrent une hétérogénéité isotopique importante qui limite l'utilisation des isotopes du plomb pour le traçage des métaux ferreux (Brauns et al., 2013 ; Charlton, 2015). En ce qui concerne les isotopes du strontium, la contribution du combustible et de la paroi de four peut être importante (Brauns et al., 2013), limitant alors la détermination d'une source de minerai spécifique.

Ces limites mettent en exergue la nécessité de développer de nouveaux outils isotopiques pour les études de provenance des métaux ferreux et non ferreux. Ces nouveaux traceurs ne peuvent avoir vocation à remplacer les méthodes actuelles et doivent être utilisés en complément de traceurs classiques, élémentaires ou isotopiques. Si plusieurs systèmes isotopiques tels que le Cu et l'Ag ont été développés avec succès pour le traçage des métaux non ferreux (e.g. Klein et al, 2004, 2009 ; Desaulty et al., 2011), il n'existe à ce jour aucun traceur isotopique pour le traçage des métaux ferreux.

3. *Objectifs et méthodologie de l'étude*

Cette thèse a pour objectif de développer l'utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens. En plus d'être largement présent dans les matériaux issus de la métallurgie des métaux ferreux, le fer est également présent dans les matériaux non ferreux. C'est notamment le cas d'objets en bronze ou de scories de réduction de plomb argentifère dans lesquels une certaine quantité de fer, issue du minerai ou d'ajout volontaires, a été incorporée. Ainsi, les isotopes du fer pourraient constituer un traceur commun aux métaux ferreux et non ferreux.

De nombreuses études disponibles dans la littérature ont montré que la composition des isotopes du fer pouvait être très variable dans différents types de minerais de fer (voir Chapitre II). Ainsi, la composition isotopique des minerais est fonction de leur histoire géologique, depuis leur mise en place jusqu'à leur altération potentielle, ce qui peut permettre de les distinguer. Cette observation constitue un premier point de départ au développement des isotopes du fer comme nouvel outil de traçage en archéologie. Toutefois, la conservation de la composition des isotopes du fer tout au long de la chaîne opératoire métallurgique est une condition indispensable à leur utilisation pour le traçage des métaux anciens. De plus, il est nécessaire de comparer les résultats de cette nouvelle méthode avec ceux obtenus par des méthodes classiques pour valider ou non le potentiel de traçage des isotopes du fer et en appréhender les limites éventuelles. Suite à cela, nous pourrons essayer d'appliquer cette méthode dans le cadre de problématiques archéologiques et historiques.

3.1 Etude de la conservation du traceur

L'étude du comportement des isotopes du fer tout au long de la chaîne opératoire nécessite la collecte d'échantillons de minerai, scorie de réduction et métal produit correspondant à une opération de réduction donnée. Seule cette approche nous permet d'être sûrs d'avoir le minerai correspondant aux échantillons de scorie et de métal que nous voulons analyser. L'analyse d'échantillons archéologiques ne permet pas toujours de satisfaire cette condition car bien souvent, le minerai et/ou le métal ne sont pas retrouvés sur les anciens sites de

réduction. Les échantillons de l'ensemble de la chaîne opératoire n'étant pas forcément regroupés dans une même zone géographique. Nous avons donc choisi de travailler sur des matériaux issus d'expérimentation de réduction de minerai de fer.

Le massif de la Montagne Noire était une région majeure de production de fer à l'époque Romaine. Des batteries de bas fourneaux et de nombreux amas de scories témoignent de l'activité sidérurgique intense qui s'est developpée dans cette région entre le I^{e} siècle av. J.-C. et le I^{e} siècle ap. J.-C. (Domergue et al., 1993 ; Fabre et al., 2016). Dans les années 1990 et 2000, plusieurs expérimentations de réduction de minerai ont été réalisées dans la Montagne Noire. Le but de ces opérations était de restituer le protocole de réduction utilisé par les romains mais également d'étudier la composition minéralogique et chimique de ces matériaux expérimentaux (Jarrier, 1993 ; Jarrier et al., 1997). Ces expérimentations nous ont permis de collecter des échantillons couvrant l'ensemble de la chaîne opératoire pour une production donnée. Ainsi, l'analyse de ces échantillons nous a permis d'étudier l'influence potentielle des processus métallurgiques sur la composition des isotopes du fer, depuis le minerai jusqu'au métal. Cependant, un inconvénient de l'utilisation de matériaux expérimentaux est que le protocole de réduction utilisé n'est pas nécessairement identique à celui utilisé aux époques anciennes. Toutefois, cet inconvénient n'a pas réellement d'incidence quant à notre problématique de départ, essentiellement centrée sur la mise en évidence ou non d'un possible fractionnement des isotopes du fer entre le minerai de départ et le métal produit. L'analyse de matériaux archéologiques sera donc nécessaire par la suite pour valider notre approche, ce qui a été effectué dans le cadre de ce travail.

3.2 Validité des isotopes du fer comme outil de traçage des métaux

La validation d'hypothèses de provenance passe par la comparaison des résultats obtenus à l'aide de différents traceurs. De la même manière, la validation de notre nouvelle approche de traçage nécessite de croiser nos résultats avec ceux d'autres méthodes. Pour ce faire, nous avons analysé la composition isotopique du fer dans des objets archéologiques dont la provenance a déjà été étudiée par d'autres méthodes.

Plusieurs épaves datant de l'époque Romaine contenant des barres de fer et des lingots de plomb ont été découvertes au large de la ville des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhone, Sud-Est de la France) (e.g. Long et al., 2002). Ces épaves étant contemporaines de l'activité sidérurgique Romaine de la Montagne Noire, l'hypothèse de provenance de cette région a été testée pour plusieurs barres de fer issues d'épaves différentes par l'analyse des éléments en traces (Coustures et al., 2006, Baron et al., 2011a). Ces études ont permis de distinguer trois groupes de barres de fer à partir des mesures élémentaires réalisées dans les inclusions de scorie de ces barres. Les barres du premier groupe ont une composition en éléments en traces similaire à celle des minerais et scories archéologiques de la Montagne Noire, ce qui semble indiquer qu'elles en sont issues. Celles du second groupe ont une composition légèrement différente de la Montagne Noire et ont potentiellement une provenance différente. Enfin, les barres du troisième groupe ont une composition élémentaire clairement distincte de la Montagne Noire, indiquant une origine différente. L'analyse de la composition des isotopes du fer de barres de chacun de ces groupes nous a permis d'évaluer le potentiel de traçage de notre approche, ainsi que d'en estimer les limites dans le cadre d'une problématique archéologique.

3.3 Application du traçage par les isotopes du fer dans d'autres contextes archéologiques

3.3.1 Sidérurgie Gauloise dans le Tarn (Sud-Ouest de la France)

Le département du Tarn constitue le versant Nord du massif de la Montagne Noire. Des prospections ont révélé la présence de nombreux amas de scorie attestant des activités sidérurgiques datant de l'époque Gauloise (Coustures, 2012, 2013, 2014). Plusieurs travaux miniers anciens ayant pu alimenter des ateliers de réduction ont également été découverts dans ce secteur. Parallèlement à cela, deux dépôts de barres de fer ont été découverts dans le Tarn, dans les communes de Montans et Rabastens. La présence de céramique a permis d'estimer l'âge de ces dépôts entre -125 et -75 av. J.-C., ce qui est contemporain des activités sidérurgiques détectées dans le département. Nous avons donc testé la possibilité d'une provenance locale de ces barres en comparant leur composition en isotopes du fer avec celle de scories et minerais archéologiques issus de divers secteurs du département. Une seconde

application de l'analyse des isotopes du fer dans ce contexte a consisté à comparer la signature des barres Gauloise du Tarn (nord de la Montagne Noire) avec celle de matériaux issus des activités métallurgiques Romaines localisées dans la partie Sud de la Montagne Noire. La possibilité de distinguer deux productions à des échelles spatiale et temporelle réduites pourrait constituer un avantage majeur de notre méthode de traçage.

3.3.2 Sidérurgie ancienne en pays Bassar (Nord du Togo)

La région de Bassar, dans le Nord du Togo, a connu une tradition sidérurgique depuis l'époque médiévale jusqu'au XIXe siècle. Sur place, les multiples restes de bas fourneau, amas de scories et traces d'activité minière témoignent de l'ampleur de l'activité sidérurgique dans cette région. Dans ce contexte, un échantillonnage exploratoire de minerais, de scories de réduction et d'objets métalliques a été réalisé. La composition des isotopes du fer de ces échantillons a été mesurée pour appréhender la variabilité isotopique des différents matériaux et estimer l'applicabilité de notre méthode de traçage à ce nouveau terrain archéologique. En contexte africain, les études de provenance sont quasi inexistantes, bien que la demande de la part des archéologues et des historiens soit importante au regard des problématiques liées à l'émergence des grands royaumes africains de l'époque médiévale (e.g. Fauvelle, 2013).

3.3.3 Exploitation ancienne de plomb argentifère dans la mine d'Imiter (Maroc)

La mine d'Imiter dans l'Anti-Atlas marocain est un gisement majeur d'argent et occupe le 10ème rang mondial en terme de production. Différents types de minéralisations sont présents : de l'argent natif, des amalgames argent-mercure, des sulfosels d'argent (incluant l'imitérite) et divers sulfures tels que la galène argentifère. Ce gisement d'argent est toujours en exploitation de nos jours et il comporte de nombreuses traces d'exploitation ancienne dans les parties les plus superficielles des filons minéralisés (jusqu'à environ 50 mètres de profondeur). Bien que les activités minières anciennes n'aient pas été clairement caractérisées, plusieurs sources textuelles arabes indiquent qu'elles pourraient dater du début de la période médiévale. De plus, les premières analyses chimiques et

pétrographiques réalisées sur des scories de réduction de plomb argentifère ont révélé une teneur en fer relativement importante suggérant ainsi l'exploitation sommitale des structures minéralisées, là où les chapeaux de fer sont présents. Des analyses de la composition des isotopes du fer dans ces scories ont été réalisées pour tester notre méthode de traçage sur des matériaux non-ferreux. Bien qu'exploratoires, ces résultats préliminaires peuvent nous renseigner sur l'utilité potentielle des isotopes du fer dans ce contexte archéologique, tant d'un point de vue de la détermination de sources de provenance que de la reconstitution des anciens procédés métallurgiques utilisés à Imiter.

4. ***Références bibliographiques***

Agricola, G., 1556. De Re Metallica (A. France-Lanord, G. Klopp, Trans.). Thionville, 1992 (Translated from the Latin original edition).

Albarède, F., Desaulty, A.-M., and Blichert-Toft, J., 2012, A geological perspective on the use of Pb isotopes in archaeometry, Archaeometry, 54, 853-867.

Allée, P., Paradis, S., Boumédiène, F. and Rouaud, R., 2011. L'exploitation médiévale du plomb argentifère sur le mont Lozère : archéologie spatiale d'un territoire proto-industriel montagnard. Revue d'Archéométrie, 34, 177-186.

Arden J.W., Gale N.H., 1974. A new electrochemical technique for the separation of lead at trace levels from natural silicates, Analytical Chemistry, 46, 2–9

Barnes I.L., Murphy T.J., Gramlich J.W., Shields W.R., 1973, Lead separation by anodic deposition and isotopic ratio mass spectrometry of microgram and smaller quantities, Analytical Chemistry 45, 1881–1884

Barnes I.L., Gramlich J.W., Diaz M.G., Brill R.H., 1978. The possible change of lead isotope ratios in the manufacture of pigments: a fractionation experiment. In: Carter GF (ed) 'Archaeological chemistry II', Advances in chemistry series, 171, 273–277. American Chemical Society, Washington

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

Baron, S., Laurent, S., Carignan, J., and Ploquin, A., 2006, Medieval lead making on Mont-Lozère Massif (Cévennes, France): tracing ore sources using Pb isotopes, Applied Geochemistry, 21, 241–52.

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

Baron, S., Coustures, M.-P., Béziat, D., Guérin, M., Huez, J. and Robbiola, L., 2011a, Lingots de plomb et barres de fer des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France) : Questions de traçabilité comparée. Revue Archéologique de Narbonnaise 44, 71-98.

Baron, S., Mahé Le Carlier, C. and Ploquin, A., 2011b, Géochimie isotopique du plomb en archéologie minière et métallurgique : exemple du Mont Lozère dans les Cévennes. Revue d'Archéométrie, 34, 149-157.

Baron, S., Tamas, C. G. and Le Carlier, C., 2013. How Mineralogy and Geochemistry Can Improve the Significance of Pb Isotopes in Metal Provenance Studies? Archaeometry, 56(4), 665-680.

Begemann F, Kallas K, Schmitt-Strecker S, Pernicka E (1999) Tracing ancient tin via isotope analyses, in A. Hauptmann, Th. Rehren, E. Pernicka and Ü. Yalcin (eds.) 'The Beginnings of Metallurgy', Der Anschnitt Beiheft 9, 277–284

Benvenuti, M., Dini, A., D'Orazio, M., Chiarantini, L., Corretti, A., Costagliola, P., 2013. The tungsten and tin signature of iron ores from Elba Island (Italy): a tool for provenance studies of iron production in the Mediterranean region. Archaeometry 55, 479-506.

Benvenuti, M., Orlando, A., Borrini, D., Chiarantini, L., Costagliola, P., Mazzotta, C., Rimondi, V., 2016. Experimental smelting of iron ores from Elba Island (Tuscany, Italy): Results and

implications for the reconstruction of ancient metallurgical processes and iron provenance. Journal of Archaeological Science 70, 1-14.

Berranger, M., 2009. Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VIIe au Ier s. av. J.-C. Approches interdisciplinaires. Thèse de doctorat, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, 315p.

Biringuccio, V., 1540. De La Pirotechnica (C.S. Smith, M.T. Gnudi, Trans.). M.I.T. Press, Cambridge 1959 (Translated from the Italian original edition).

Blakelock, E., Martinon-Torres, M., Veldhuijzen, H.A., Young, T., 2009, Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study, Journal of Archaeological Science, 36, 1745–1757.

Brauns, M., Schwab, R., Gassmann, G., Wieland, G., Pernicka, E., 2013. Provenance of Iron Age iron in southern Germany: a new approach. Journal of Archaeological Science 40, 841-849.

Brill RH, Wampler JM, 1965, Isotope studies of ancient lead, American Journal of Archaeology, 69, 165–166

Buchwald, V.F., Wivel, H., 1998, Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects, Materials Characterization, 40, 73–96

Buchwald, V.F., 2005, Iron and Steel in Ancient Times, Historisk-filosofiske Skrifter, Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Copenhagen.

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

Budd, P., Lythgoe, P., MC Gill., R.A.R., Pollard, M., Scaife, B., 1999, Zinc isotope fractionation in liquid brass (Cu-Zn) alloy: potential environmental and archaeological applications, In: Pollard, A. M. (ed.) Geoarchaeology: exploration, environments, resources. Geological Society, London, Special Publications, 165, 147- 153.

Cauuet, B., 2004. L'or des Celtes du Limousin. Collection Archéologie, Culture et Patrimoine en Limousin, 124 p.

Cauuet, B., 2005. Mines d'or et d'argent antiques de Dacie. Le district d'Alburnus Maior (Rosia Montana, Roumanie). Nouvelles de l'Archéologie, 100, 38-43.

Chamberlain, V., Gale, N.H., 1980. The isotopic composition of lead in Greek coins and in galena from Greece and Turkey. In: Slater EA, Tate JO (eds) Proceedings of the 16th International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prosepection, Edinburgh 1976. The National Museum of Antiquities of Scotland, pp 139-155.

Charlton, M.F., 2015. The last frontier in 'sourcing': the hopes, constraints and future for iron provenance research. Journal of Archaeological Science 56, 210-220.

Charlton, M.F., Blakelock, E., Martinon-Torres, M., Young, T., 2012. Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate methods. Journal of Archaeological Science 39, 2280-2293.

Charlton, M.F., Crew, P., Rehren, T., Shennan, S.J., 2010. Explaining the evolution of ironmaking recipes - An example from Northwest Wales. Journal of Anthropological Archaeology 29, 352-367.

Cheng, Y.B., Mao, J.W., Zhu, X.K. and Wang, Y., 2015. Iron isotope fractionation during supergene weathering process and its application to constrain ore genesis in Gaosong deposit, Gejiu district, SW China. Gondwana Research 27, 1283-1291.

Clayton, R. E., Andersson, P., Gale, N. H., Gillis, C., and Whitehouse, M., 2002, Precise determination of the isotopic composition of tin using MC–ICP–MS, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17, 1248–56.

Conophagos, C., 1980. Le Laurion antique et la technique grecque de production de l'argent Ekdotike Hellados, Athènes, 458 p.

Coustures, M.-P, 2012. Le Fer dans le Tarn aux périodes anciennes. Rapport de prospection thématique (autorisation 134, programme 175) et Projet de prospection thématique pour 2013

Coustures, M.-P, 2013. Le Fer dans le Tarn aux périodes anciennes. Rapport de prospection thématique (autorisation 133) et de sondage (autorisation 309) et Projet de prospection thématique pour 2014

Coustures, M.-P, 2014. Le Fer dans le Tarn aux périodes anciennes. Rapport de prospection thématique (autorisation 204, année 2014) et Projet de prospection thématique pour 2015.

Coustures, M.P., Béziat, D., Tollon, F., Domergue, C., Long, L., Rebiscoul, A., 2003, The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore–bar iron links: examples from two Gallo-Roman ironworking sites in France (Les Martys, Montagne Noire and Les Ferrys, Loiret), Archaeometry, 45, 599–613.

Coustures, M.-P, Rico, C., Béziat, D., Djaoui, D., Long, L., Domergue, C. and Tollon, F., 2006, La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer. Etude archéologique et archéométrique. Gallia 63, 243-261.

Coustures, M.-P. et Dabosi, F., 2016. Le fer dans la Montagne Noire : Du minerai au commerce du métal. Questions de traçabilité. Synthèse de la deuxième partie. In Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013) (eds. Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016.

Crew, P., 1991. The experimental production of prehistoric bar iron. Historical Metallurgy, 25 (1), 21–36.

Crew, P., 2000. The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags. In Iron in the Alps: Deposits, Mines and Metallurgy from Antiquity to the XVI Century (eds. Tizzoni, C.C., Tizzoni, M.), Bienno: Proceedings of the International Conference (October 2-4, 1998), 38-48.

Cui, J. and Wu, X., 2011. An experimental investigation on lead isotopic fractionation during metallurgical processes. Archaeometry, 53(1), 205-214.

Degryse P., Schneider J., Kellens N., Waelkens M., Muchez Ph., 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., Schneider, J.C. and Muchez, P., 2009. Combined Pb–Sr isotopic analysis in provenancing late Roman iron raw materials in the territory of Sagalassos (SW Turkey). Archaeological and Anthropological Sciences, 1, 155-159.

Desaulty, A.-M., 2008, Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application aux études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand. Université de Technologie de Belfort Montbéliard, Belfort.

Desaulty A.M., Dillmann Ph., L'Héritier. M., Mariet C., Gratuze B., Joron J-L., Fluzin Ph., 2009, Does it come from the Pays de Bray? Examination of an origin hypothesis for the ferrous reinforcements used in French medieval churches using major and trace element analyses, Journal of Archaeological Science, 36, 2445–2462.

Desaulty, A. M., Telouk, P., Albalat, E., and Albarède, F., 2011, Isotopic Ag–Cu–Pb record of silver circulation through 16th–18th century Spain, Proceedings of the National Academy of Sciences, 108(22), 9002-7.

Dillmann, P., L'Héritier, M., 2007, Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes, Journal of Archaeological Science, 34, 1810–1823.

Dillmann, P., Leroy, S., Disser, A., Bauvais, S., Vega, E., Fluzin, P., 2015. Dernières avancées des études sur la production, la circulation et la datation des métaux ferreux archéologiques. Les nouvelles de l'archéologie 138, 28-34.

Disser, A., Dillmann, P., Bourgain, C., L'Héritier, M., Vega, E., Bauvais, S., Leroy, M., 2014. Iron reinforcements in Beauvais and Metz Cathedrals: from bloomery or finery? The use of logistic regression for differentiating smelting processes. Journal of Archaeological Science 42, 315-333.

Disser, A., Dillmann, P., Leroy, M., L'Héritier, M., Bauvais, S., Fluzin, P., 2016. Iron supply for the building of Metz cathedral: new methodological development for provenance studies and historical considerations. Archaeometry, doi: 10.1111/arcm.12265.

Domergue, C., 2008. Les mines antiques. La production des métaux aux époques grecque et romaine, Paris, A. et J. Picard, 240 p.

Domergue, C., Cauuet, B., Lavielle, E., Pailler, J.-M., Sablayrolles, R., Sillieres, P., and Tollon, F., 1993. Un centre sidérurgique romain de la Montagne Noire. Le domaine des Forges (Les Martys, Aude). Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 27, 477 p.

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. PhD Thesis, University Frankfurt, 147 p.

Durali-Müller, S., Brey, G. P., Wigg-Wolf, D., and Lahaye, Y., 2007, Roman lead mining in Germany: its origin and development through time deduced from lead isotope provenance studies, Journal of Archaeological Science, 34, 1555–67.

Ettler, V., Cervinka, R. and Johan, Z., 2009. Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Príbram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions. Archaeometry, 51(6), 987-1007.

Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F. (dir.), 2016. Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 560 p.

Faure, G., 1986. Principles of Isotopes Geology, London, John Wiley and Sons ed.

Fauvelle, F.-X., 2013. Le Rhinocéros d'Or. Histoires du Moyen Age africain, éditions Alma, Paris, 320 p.

Fluzin, Ph., Ploquin, A. and Dabosi, F., 2004, Approches métallurgiques et archéométriques, in Le Fer (eds. Mangin, M.), édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Fourment, M., Guillet, L., 1926. Métallurgies du Plomb, Nickel et Cobalt et Alliages de ces Métaux. J.B. Baillière and Sons.

Gale NH., 1997, The isotopic composition of tin in some ancient metals and the recycling problem in metal provenancing, Archaeometry, 39, 71–82.

Gale, N.H. and Stos-Gale, Z.A., 1999, The characterization by lead isotopes of the ore deposits of Cyprus and Sardinia and its bearing on the possibility of the lead isotope provenancing of copper alloys. In S.M.M. Young, A.M. Pollard, P. Budd and R.A. Ixer eds. Metals in Antiquity. BAR International Series 792. 120-133.

Gale NH., 1980, Some aspects of lead and silver mining in the Aegean. In: Doumas C (ed) Thera and the Aegean World II. Thera and the Aegean World, London, pp 161–196.

Gale NH., Stos-Gale ZA., Maliotis G., Annetts N., 1997, Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry data base 4, ores from Cyprus, Archaeometry, 39(1), 237-246.

Gale NH., Woodhead AP., Stos-Gale ZA., Walden A., Bowen I., 1999, Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 184, 1–9

Galer, S. J. G., and Abouchami, W., 1998, Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination, Mineralogical Magazine, 62, 491–2.

Grögler N, Geiss J, Grünenfelder M, Houtermans FG, 1966, Isotopenuntersuchungen zur Bestimmung der Herkunft römischer Bleirohre und Bleibarren. Zeitschrift für Naturforschung, 21, 1167–72.

Hauptmann, A., Begemann, F., Heitkemper, E., Pernicka, E. & Schmitt-Strecker, S., 1992. Early copper produced at Feinan, Wadi Araba, Jordan. The composition of ores and copper. Archaeomaterials, 6, 1-33.

Hauptmann, A., 2007. The Archaeometallurgy of Copper : Evidence from Faynan, Jordan. Natural Science in Archaeology, Springer, 388 p.

Haustein M., Gillis C., Pernicka E., 2010, Tin isotopy - a new method for solving old questions, Archaeometry, 52(5), 816–832.

Hedges, R.E.M., Salter, C., 1979, Source determination of iron currency bars through the analysis of slag inclusions, Archaeometry, 21, 161-175.

Huelga-Suarez, G., Moldovan, M., Suarez-Fernandez, M., Angel de Blas Cortina, M and Garcia Alonso, J.I., 2014. Isotopic composition of lead in copper ores and a copper artefact from the la profunda mine (León, Spain). Archaeometry, 56(4), 651-664.

Jansen, M., Aulbach, S., Hauptmann, A., Höfer, H.E., Klein, S., Krüger, M. and Zettler, R., 2016. Platinum group placer minerals in ancient gold artifacts - Geochemistry and osmium

isotopes of inclusions in Early Bronze Age gold from Ur/Mesopotamia. Journal of Archaeological Science, 68, 12-23.

Jarrier, C., 1993. Minéralogie, pétrologie et géochimie des résidus sidérurgiques gallo-romains (Ariège et Montagne Noire); comparaison avec les résultats des essais in situ de réduction directe du fer. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 225 p.

Jarrier, C., Andrieux, Ph., Domergue, Cl., Pieraggi, B., Ploquin, A. and Tollon, F., 1997, Elaboration du fer par réduction directe : essai de reproduction des procédés antiques, Revue de Métallurgie. CIT/Science et Génie des Matériaux, 691-704.

Junk, S.A. and Pernicka, E., 2003. An assessment of osmium isotope ratios as a new tool to determine the provenance of gold with platinum-group metal inclusions. Archaeometry, 45(2), 313-331.

Klein, S., Lahaye, Y., Brey, G. P., von Kaenel, H.-M., 2004, The early Roman Imperial aes coinage II: Tracing the copper sources by lead- and copper-isotope analysis - copper coins of Augustus and Tiberius, Archaeometry, 46(3), 469-480.

Klein, S., Domergue, C., Lahaye, Y., Brey, G. P., and von Kaenel, H.-M., 2009, The lead and copper isotopic composition of copper ores from the Sierra Morena (Spain), Journal of Iberian Geology, 35(1), 59–68.

Kramar, S., Tratnik, V., Hrovatin, I.M., Mladenovic, A., Pristacz, H., Rogan Smuc, N., 2015, Mineralogical and chemical characterization of roman slag from the archaeological site of castra (Ajdovščina, Slovenia). Archaeometry, 57(4), 704-719.

Larson, P.B., Ramos, F.C., Maher, K., Gaspar, M., Chang, Z., Meinert, L.D., Wolff, J.A., 2002. Cu Isotopes: Tracing metal sources in ore deposits. Goldschmidt Conference. Abstracts, A432.

Leroy S., Cohen S.X., Verna C., Gratuze B., Téreygeol F., Fluzin P, Bertrand L., Dillmann P., 2012, The medieval iron market in Ariège (France). Multidisciplinary analytical approach and multivariate analyses, Journal of Archaeological Science, 39, 1080-1093.

Leroy, S., Dillmann, P., Disser, A., L'Héritier, M., Bauvais, S. and Fluzin, P., 2014, Provenance et circulation des alliages ferreux. In Circulation et provenance des matériaux dans les

sociétés anciennes (eds. Dillmann, P. and Bellot-Gurlet, L.), édition des Archives Contemporaines, Paris, collection Sciences Archéologiques, 360p.

Leroy, M. and Merluzzo, P., 2004, La réduction : du minerai au métal, in Le Fer (eds. Mangin, M.), édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Leroy, M., Merluzzo, P., Le Carlier, C., 2015, Archéologie du fer en Lorraine. Minette et production du fer en bas fourneaux dans l'Antiquité et au Moyen-Age. Fensch Vallée éditions, Knutange, 372 p.

Ling, J., Hjärthner-Holdar, E., Grandin, L., Billström, K. and Persson, P.-O., 2013. Moving metals or indigenous mining? Provenancing Scandinavian Bronze Age artefacts by lead isotopes and trace elements. Journal of Archaeological Science, 40 (1), 291-304.

Ling, J., Stos-Gale, Z., Grandin, L., Billström, K., Hjärthner-Holdar, E. and Persson, P.-O., 2014. Moving metals II: provenancing Scandinavian Bronze Age artefacts by lead isotope and elemental analyses. Journal of Archaeological Science, 41, 106-132.

Long, L., Rico, C. and Domergue, C., 2002, Les épaves antiques de Camargue et le commerce maritime du fer en Méditerranée nord-occidentale (Ier siècle avant J.-C. – Ier après J.-C.). In L'Africa romana XIV, Sassari 2000, Rome, 2002, 161-188.

Mahé-Le-Carlier, C., 1997. Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Étude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse de Doctorat (multigraphiée), Institut national polytechnique de Lorraine, 395 p.

Mahé-Le-Carlier, C., Dieudonné-Glad, N. and Ploquin, A., 1998. Des laitiers obtenus dans un bas-fourneau? Études chimique et minéralogique des scories du site d'Oulches (Indre). Revue d'Archéométrie, 22, 91-101.

Mahé-Le-Carlier, C., Ploquin, A., and Fluck, P., 2011, Apport de la géochimie et de la pétrologie à la connaissance de la métallurgie primaire du plomb argentifère au Moyen Âge : les exemples du Mont Lozère (Cévennes) et de Pfaffenloch (Vosges). Revue d'Archéométrie, 34, 159-176.

Mameli, P., Mongelli, G., Oggiano, G. and Rovina, D., 2014, First finding of early medieval iron slags in Sardinia (Italy): a geochemical–mineralogical approach to insights into ore provenance and work activity. Archaeometry, 56, 406-430.

Manasse, A. and Mellini, M., 2002. Chemical and textural characterization of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy). Journal of Cultural Heritage, 3, 187-198.

Mangin M. (dir.) 2004. Le Fer, édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Markl, G., von Blanckenburg, F., Wagner, T., 2006. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3011-3030.

Mason, A.H., Powell, W.G., Bankoff, H.A., Mathur, R., Bulatovic, A., Filipovic, V. and Ruiz, J., 2016. Tin isotope characterization of bronze artifacts of the central Balkans. Journal of Archaeological Science, 69, 110-117.

McNaughton, N. J., and Rosman, K. J. R., 1991, Tin isotope fractionation in terrestrial cassiterites, Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 499–504.

Nickel, D., Haustein, M., Lampke, T. and Pernicka, E., 2012. Identification of forgeries by measuring tin isotopes in corroded bronze objects. Archaeometry, 54, 167-174.

Niederschlag, E., Pernicka, E., Seifert, T. and Bartelheim, M., 2003. The determination 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.

Paynter, S., 2006. Regional variations in bloomery smelting slag of the Iron Age and Romano-British periods. Archaeometry 48 (2), 271-292.

Pelton, A., Stamatakis, M.G., Kelepertzis, E. and Panagou, T., 2015. The origin and archaeometallurgy of a mixed sulphide ore for copper production on the island of Kea, Aegean sea, Greece. Archaeometry, 57, 318-343.

Piaskowski, J., 1992, Distinguishing between directly and indirectly smelted Iron ans Steel, Archaeomaterials, 6, 169-173.

Pleiner, R., 2000. Iron in Archaeology: the European Bloomery Smelters. Archaeologicky Ustav Aver, Praha.

Ploquin, A., Allée, Ph, Bailly-Maître, M.C., Baron, S., de Beaulieu, J.L., Carignan, J., Laurent, S., Lavoie, M., Mahé-Le Carlier, C., Peytavin, J., Pulido, M., 2004. Medieval smelting on the Mont-Lozère, Southern France, vol. I. Archaeometallurgy in Europe. Milan, 2003, pp. 635–644.

Pollard AM., Heron C., 2008, Archaeological chemistry, 2nd edn. RSC, London.

Ramage, A., Craddock, P., 2000. King Croesus' gold: Excavations at Sardis and the History of Gold Refining. Harvard University Press, 272 p.

Rehkämper M., Halliday AN., 1998, Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination, International Journal of Mass Spectrometry, 181, 123–133.

Rehren, T., Belgya, T., Jambon, A., Kali, G., Kasztovszky, Z., Kis, Z., Kovacs, I., Maroti, B., Martinon-Torres, M., Miniaci, G., Pigott, V.C., Radivojevic, M., Rosta, L., Szentmiklosi, L and Szokefalvi-Nagy, Z., 2013. 5000 years old Egyptian beads made from hammered meteoric iron. Journal of Archaeological Science, 40, 4785-4792.

Renzi, M., Montero-Ruiz, I. and Bode, M., 2009. Non-ferrous metallurgy from the Phoenician site of La Fonteta (Alicante, Spain): a study of provenance. Journal of Archaeological Science, 36, 2584-2596.

Rico, C., Fabre, J.-M. et Antilinos Marin, J.-A., 2009. Recherches sur les mines et la métallurgie du plomb-argent de Carthagène à l'époque romaine. Mélanges de la Casa de Velázquez, 39 (1), 291-310.

Robb, L.J. (dir.), 2005. Introduction to ore-forming processes. Blackwell Publishing, Oxford, UK, 386p.

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.

Rostoker, W. and Bronson, B., 1990. Pre-Industrial Iron: Its Technology and Ethnology. Archaeomaterials Monograph n°1 Philadelphia.

Rostoker, W., Dvorak, J.R., 1990, Wrought irons: distinguishing between processes, Archaeomaterials, 4, 153-166.

Serneels, V., 2004. Le fer et ses minerais, in Le Fer (eds. Mangin, M.), édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Serneels, V., Merluzzo, P. et Leroy, M., 2004. Les activités de forge : le travail du métal, in Le Fer (eds. Mangin, M.), édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Schnabel, C., 1907. Traité technique et pratique de métallurgie. Ed. Beranger, Paris.

Schwab, R., Heger, D., Höppner, B., Pernicka, E., 2006. The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach. Archaeometry 48, 433-452.

Snoek W., Plimer IR., Reeves S., 1999, Application of Pb isotope geochemistry to the study of the corrosion products of archaeological artefacts to constrain provenance, Journal of Geochemical Exploration, 66, 421–425.

Starley, D., 1999, Determining the technological origins of iron and steel, Journal of Archaeological Science, 26, 1127-1133.

Stos-Gale, Z. A., and Gale, N. H., 2009, Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID), Archaeological and Anthropological Science, 1, 195–213.

Stos-Gale ZA., Gale NH., Annetts N., Todorov T., Lilov P., Raduncheva A., Panayotov I., 1998, Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Database 5, Ores from Bulgaria, Archaeometry, 40(1), 217–226.

Stos-Gale, Z.A., Maliotis, G., Gale, N.H. and Annetts, N., 1997. Lead isotope characteristics of the Cyprus copper ore deposits applied to provenance studies of copper oxhide ingots. Archaeometry, 39, 83-123.

Ströbele, F., Wenzel, T., Kronz, A., Hildebrandt, L.H. and Markl, G., 2010. Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead–silver smelting slags from Wiesloch near

Heidelberg (Germany)—an approach to process reconstruction. Archaeological and Anthropological Sciences, 2, 191-215.

Thirlwall, M. F., 2002, Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a 207Pb/204Pb double spike demonstrates up to 400 ppm/amu systematic errors in Tl-normalisation, Chemical Geology, 184, 255–79.

Todt,W., Cliff, R. A., Hanser, A., and Hofmann, A.W., 1996, Evaluation of a 202Pb–205Pb double spike for high-precision lead isotope analysis, in Earth processes: reading the isotopic code (eds. A. Basu and S. R. Hart), 429–37, Geophysical Monograph 95, American Geophysical Union, Washington, DC.

Tylecote, R. F., Ghaz-Navi, H. A., Boydell, P. J., 1977. Partitioning of trace elements between the ores, fluxes, slags and metal during smelting of copper. Journal of Archeaological Science, 4, 305-333.

Tylecote, R.F., 1986. The Prehistory of Metallurgy in the British Isles. Institute of Metals, London.

Van Liefferinge, K., Van den Berg, M., Stal, C., Docter, R., De Wulf, A. and Verhoest, N.E.C, 2014. Reconsidering the role of Thorikos within the Laurion silver mining area (Attica, Greece) through hydrological analyses. Journal of Archaeological Science, 41, 272-284.

Vasilescu, A., Constantinescu, B., Stan, D., Radtke, M., Reinholz, U., Buzanich, G. and Ceccato, D., 2015. Studies on ancient silver metallurgy using SR XRF and micro-PIXE. Radiation Physics and Chemistry, 117, 26-34.

Wagner GA, Weisgerber G (eds) 1985, Silber, Blei und Gold auf Sifnos, prähistorische und antike Metallproduktion, Der Anschnitt, Beiheft 3. Deutsches Bergbau-Museum, Bochum

Wagner GA, Weisgerber G (eds) 1988, Antike Edel-und Buntmetallgewinnung auf Thasos, Der Anschnitt, Beiheft 6. Deutsches Bergbau-Museum, Bochum

Wagner GA., Gentner W., Gropengiesser H., Gale NH., 1980, Early bronze age lead–silver mining and metallurgy in the Aegean. In: Craddock PT (ed) Scientific studies in early mining and extractive metallurgy, British Museum Occasional Paper, 20, 63-86.

Wawryk, C.M. and Foden, J.D., 2015. Fe-isotope fractionation in magmatic-hydrothermal mineral deposits: A case study from the Renison Sn–W deposit, Tasmania. Geochimica et Cosmochimica Acta 150, 285-298.

White, W. M. F., Albarède, F., and Télouk, P., 2000, High-precision analysis of Pb isotope ratios by multiple-collector ICP–MS, Chemical Geology, 167, 257–70.

Woodhead, A.P, Gale, N.H., Stos-Gale, Z.A., 1999, An investigation into the fractionation of copper isotopes and its possible application to archaeometallurgy. In: S. Young, A.M. Pollard, P. Budd & R.A. Ixer (eds.): Metals in Antiquity, BAR International Series 792: 134-139.

Yamazaki, E., Nakai, S., Yokoyama, T., Ishihara, S., Tang, H., 2013. Tin isotope analysis of cassiterites from Southeastern and Eastern Asia. Geochemical Journal, 47, 21-35.

Yamazaki, E., Nakai, S., Sahoo, Y., Yokoyama, T., Mifune, H., Saito, T., Chen, J., Takagi, N., Hokanishi, N. and Yasuda, A., 2014. Feasibility studies of Sn isotope composition for provenancing ancient bronzes. Journal of Archaeological Science, 52, 458-467.

Yi, W. Budd, P., McGill, R. A. R., Young, S. M. M., Halliday, A. N., Haggerty, R., Scaife, B., and Pollard, A. M., 1999. Tin isotope studies of experimental and prehistoric bronzes, in The beginnings of metallurgy (eds. A. Hauptmann, E. Pernicka, T. Rehren and U. Yalcin), 285–90, Der Anschnitt, Beiheft 9.

Zhu, X.K., O'Nions, R. K., Guo, Y., Belshaw, N.S., Rickard, D., 2000, Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers, Chemical Geology, 163, 139-149.

Chapitre II : Variabilité isotopique naturelle des minerais de fer

Ce second chapitre traite de la variabilité naturelle des isotopes du fer dans différents types de roches terrestres. Nous exposerons alors ici l'apport des études des processus de fractionnement des isotopes du fer aux problématiques archéologiques de traçage des métaux.

1. Notions de base sur la géochimie isotopique du fer

1.1 Généralités

Après l'oxygène (47,2%), le silicium (28,8%) et l'aluminium (8,0%), le fer est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre (4,3 %) et le plus abondant dans le noyau terrestre. Dans l'environnement, le fer se présente souvent lié à l'oxygène, sous forme d'oxyde de Fe(II) (oxyde ferreux, FeO), d'oxyde de Fe(III) (oxyde ferrique, Fe_2O_3), ou d'oxyde mixte (oxyde magnétique ou magnétite, Fe_3O_4). Cet élément fait partie de la classe des métaux de transition (comme Cu, Zn, Cr, Mo, Cd, Tl...) et entre dans la composition de nombreux minéraux tels que des oxydes (e.g. hématite Fe_2O_3, limonite $Fe_2O_3.nH_2O$), silicates (e.g. olivines $(Fe, Mg)_2SiO_4$), sulfures (e.g. pyrite FeS_2) et carbonates (e.g. sidérite $FeCO_3$). Du fait de son omniprésence, le fer est un élément particulièrement important en sciences de la terre. En effet, l'analyse des isotopes du fer est utilisée dans de nombreux domaines de recherche tels que l'étude de phénomènes planétaires comme l'accrétion, la différenciation manteau-noyau (e.g. Zhu et al., 2001 ; Kehm et al., 2003 ; Poitrasson et al., 2004, 2009, 2013 ; Mullane et al., 2005 ; Schoenberg et von Blanckenburg, 2006), le traçage de processus hydrothermaux (e.g. Rouxel et al., 2004, 2008a ; Markl et al., 2006 ; Syverson et al., 2014 ; Moeller et al., 2015), ou encore l'étude des phénomènes d'altération et de précipitation de minéraux (e.g. Johnson et al., 2001 ; Skulan et al., 2002 ; Welch et al. 2003, Saunier et al., 2010).

Les quatre isotopes du fer ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe et ^{58}Fe sont stables et leurs abondances naturelles respectives sont 5,84%, 91,68%, 2,17% et 0,31% (Figure II-1). Depuis une quinzaine d'années, le développement de techniques analytiques de plus en plus performantes (spectrométrie de masse à multi-collection, MC-ICP-MS) a permis de mesurer la composition des isotopes du fer avec un degré de précision très supérieur à ce qu'il était possible de faire auparavant.

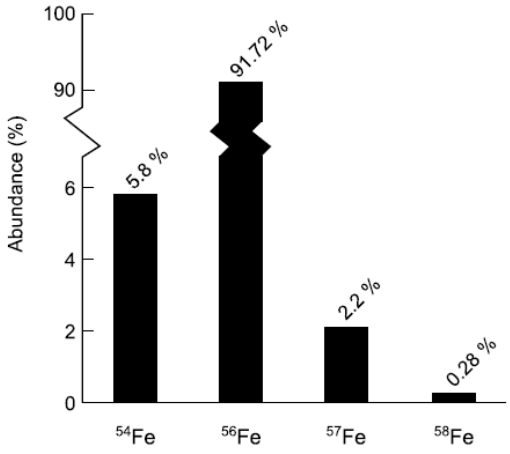

Figure II-1 : Abondance naturelle des isotopes du fer sur Terre (d'après Taylor et al., 1993).

La composition des isotopes du fer est classiquement exprimée par un indice delta, en ‰, relativement au standard international IRMM-14. Par exemple, le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$ est exprimé de la manière suivante :

$$\delta^{57}Fe = \left(\frac{^{57}Fe/^{54}Fe_{\ Sample}}{^{57}Fe/^{54}Fe_{\ IRMM\text{-}14}} - 1\right) \times 1000$$

Le fractionnement isotopique du Fe correspond à une différence de répartition des isotopes entre deux réservoirs (minéraux, solutions aqueuses, phases gazeuses…) lors d'un transfert du fer entre ces réservoirs par des processus physiques, chimiques ou biologiques. Pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$, le fractionnement isotopique entre deux réservoirs A et B est noté $\alpha_{A\text{-}B}$ suivant l'équation :

$$\alpha_{A\text{-}B} = \frac{(^{57}Fe/^{54}Fe)_A}{(^{57}Fe/^{54}Fe)_B}$$

On définit également le facteur de fractionnement entre deux réservoirs A et B comme leur différence de composition isotopique suivant les équations ci-dessous :

$$\Delta^{57}Fe_{A\text{-}B} = \delta^{57}Fe_A - \delta^{57}Fe_B \qquad \text{ou} \qquad \Delta^{57}Fe_{A\text{-}B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A\text{-}B}$$

Les variations de composition isotopique du fer reportées jusqu'à présent dans la littérature reflètent un fractionnement dépendant de la masse. Ce mode de fractionnement est défini comme étant proportionnel à la différence d'unité de masse atomique (u.m.a.) entre les isotopes considérés, contrairement au fractionnement indépendant de la masse. Ainsi, pour un élément E comportant trois isotopes différents ^{i}E, ^{j}E et ^{k}E, (de masses atomiques

respectives i<j<k), le fractionnement du $\delta^k E$ est considéré en première approximation comme proportionnel au $\delta^j E$ suivant l'expression (e.g. Johnson et al., 2004) :

$$\delta^k E = \delta^j E \times \left(\frac{k - i}{j - i}\right)$$

Cette relation peut se vérifier graphiquement. Par exemple, dans le cas du fer, la différence d'unité de masse atomique est de 2 entre les isotopes ^{56}Fe et ^{54}Fe, et de 3 entre ^{57}Fe et ^{54}Fe. Ainsi, la représentation graphique de $\delta^{56}Fe = f(\delta^{57}Fe)$ pour une série de mesure verra les points s'aligner le long d'une droite de pente 2/3.

1.2 Processus de fractionnement des isotopes du fer

Le fractionnement des isotopes du fer peut résulter de différents phénomènes naturels. Les premières études sur le sujet ont tout d'abord suggéré que les variations naturelles de composition des isotopes du fer résultaient uniquement de processus biologiques (Beard et al., 1999). Il est maintenant largement admis que des procédés purement abiotiques peuvent aussi générer d'important fractionnements des isotopes du fer (e.g. Bullen et al., 2001 ; Zhu et al., 2002). Les principaux mécanismes à l'origine de variations isotopiques sont les processus de fractionnement liés à des réactions chimiques à l'équilibre, ou cinétiques, et les changements d'état physique, à l'équilibre ou hors équilibre, tels que la vaporisation, la cristallisation ou la fusion. Les fractionnements à l'équilibre entre deux phases, aqueuses ou minérales, sont dus aux différences d'énergie de liaison des différents isotopes et de leurs ligands. Généralement, la valeur du fractionnement à l'équilibre est d'autant plus importante que la température est basse (Dauphas et Rouxel, 2006). Les fractionnements cinétiques se produisent par différence de vitesse d'échange des différents isotopes lors de réactions chimiques hors équilibre (e.g. Saunier et al., 2011). Lors d'une réaction de diffusion, les isotopes les plus légers migrent plus rapidement que les lourds (e.g. Dauphas et Rouxel, 2006). Par exemple, des fractionnements cinétiques peuvent se produire lors de la réaction de précipitation rapide d'un minéral à partir d'une solution aqueuse (e.g. Skulan et al., 2002, Johnson et al., 2002) ou lors de réactions d'origine biologique, telles que l'activité bactérienne (e.g. Beard et al., 1999 ; Johnson et al., 2008).

Selon la température considérée, différentes réactions peuvent générer un fractionnement des isotopes du fer. A haute température, les principaux phénomènes induisant des variations de composition isotopique sont la diffusion dans les liquides, solides ou gaz (e.g. Roskosz et al., 2005), l'évaporation et la condensation (e.g. Dauphas et al., 2004), ou encore la ségrégation d'une phase métallique et d'une phase silicatée (e.g. Roskosz et al., 2006). Bien que des fractionnements à l'équilibre puissent être produits par ces réactions (e.g. Polyakov et Mineev, 2000), les variations isotopiques les plus importantes sont généralement liées à des fractionnements cinétiques (Dauphas et Rouxel, 2006).

A basse température, divers phénomènes biotiques et abiotiques sont susceptibles de générer un fractionnement des isotopes du fer. Les principaux phénomènes liés à l'activité biologique sont la réduction dissimilatoire du fer (DIR) (e.g. Johnson et al., 2008), l'oxydation bactérienne du fer (e.g. Croal et al., 2004) ou encore la complexation du fer avec des ligands organiques ou des biomolécules (e.g. Brantley et al., 2004 ; Swanner et al., 2015). Les processus abiotiques tels que l'adsorption et la dissolution (e.g. Beard et al., 2010 ; Saunier et al., 2010), la précipitation (e.g. Skulan et al., 2002) et la diffusion (e.g. Rodushkin et al., 2004) peuvent également engendrer un fractionnement des isotopes du fer. Toutefois, les réactions d'oxydoréduction sont les principales génératrices de fractionnement des isotopes du fer (e.g. Moeller et al., 2015)

Des études expérimentales ont permis de déterminer les facteurs de fractionnement entre différentes espèces de fer aqueuses ou minérales. Par exemple, Johnson et al. (2002) ont déterminé un facteur de fractionnement entre les espèces aqueuses $Fe(II)_{aq}$ et $Fe(III)_{aq}$ de $\Delta_{Fe(III)-Fe(II)}$ = 4,16 ±0,10‰ (2SD) pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$ à température ambiante. Ce résultat suggère donc un enrichissement en isotopes lourds du Fe(III) par rapport au Fe(II). En 2010, Beard et al. ont déterminé un facteur de fractionnement $\Delta_{Fe(II)aq - goethite}$ = -1,6 ±0,10‰ (2SD) pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$ entre $Fe(II)_{aq}$ et la goethite à température ambiante, ce qui semble indiquer un incorporation préférentielle des isotopes légers lors de la précipitation de la goethite. D'autre part, Skulan et al. (2002) ont déterminé un facteur de fractionnement de $\Delta_{Fe(III)aq - hématite}$ = -0,15 ±0,30‰ (2SD) entre $Fe(III)_{aq}$ et l'hématite pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$, ce qui n'est pas significatif. Cette étude montre que l'hématite reflète la composition isotopique de la solution à partir de laquelle elle s'est formée et que le fractionnement isotopique du fer lors de la formation d'un minéral peut être cinétique, du fait d'un taux de

précipitation élevé. Bien que ces études soient expérimentales, les processus qu'elles décrivent sont impliqués dans la formation de nombreux minerais de fer et peuvent expliquer la variabilité isotopique naturelle observée dans certains types de roches.

2. Composition isotopique du fer de différentes roches terrestres

De nombreux travaux se sont intéressés à la composition isotopique de différents matériaux terrestres et météoritiques. La figure II-2 représente une compilation des mesures de compositions des isotopes du fer dans différents types de matériaux terrestres. Les valeurs les plus extrêmes ont été mesurées dans des eaux (δ^{57}Fe de -7,38 ±0,19 ‰ et 4,186 ±0,139 ‰, d'après Rouxel et al, 2008b et Ilina et al., 2013, respectivement), couvrant une gamme de plus de 11 ‰ pour l'indice δ^{57}Fe. Contrairement à cela, des études ont montré que la composition des isotopes du fer dans la plupart des roches magmatiques terrestres est plus homogène (la gamme de variation du δ^{57}Fe de ces roches est d'environ 0,1 ‰ selon Poitrasson, 2006). D'autres types de roches montrent des gammes de variations isotopiques plus importantes. C'est notamment le cas des formations d'origine hydrothermale (e.g. Markl et al., 2006 ; Horn et al., 2006 ; Cheng et al., 2015 ; Wawryk and Foden, 2015), ainsi que des formations de fer rubané (Banded Iron Formation, BIF) (e.g. Beard et al., 2003 ; Johnson et al., 2003, 2008 ; Steinhoefel et al., 2009 ; Halverson et al., 2011 ; Czaja et al., 2013 ; Frierdich et al., 2014). Ces deux types de formation constituent des sources majeures de minerais de fer à l'échelle planétaire. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux différents processus pouvant expliquer l'hétérogénéité isotopique des gisements hydrothermaux et des formations de fer rubané, par rapport à l'homogénéité des roches ignées terrestres.

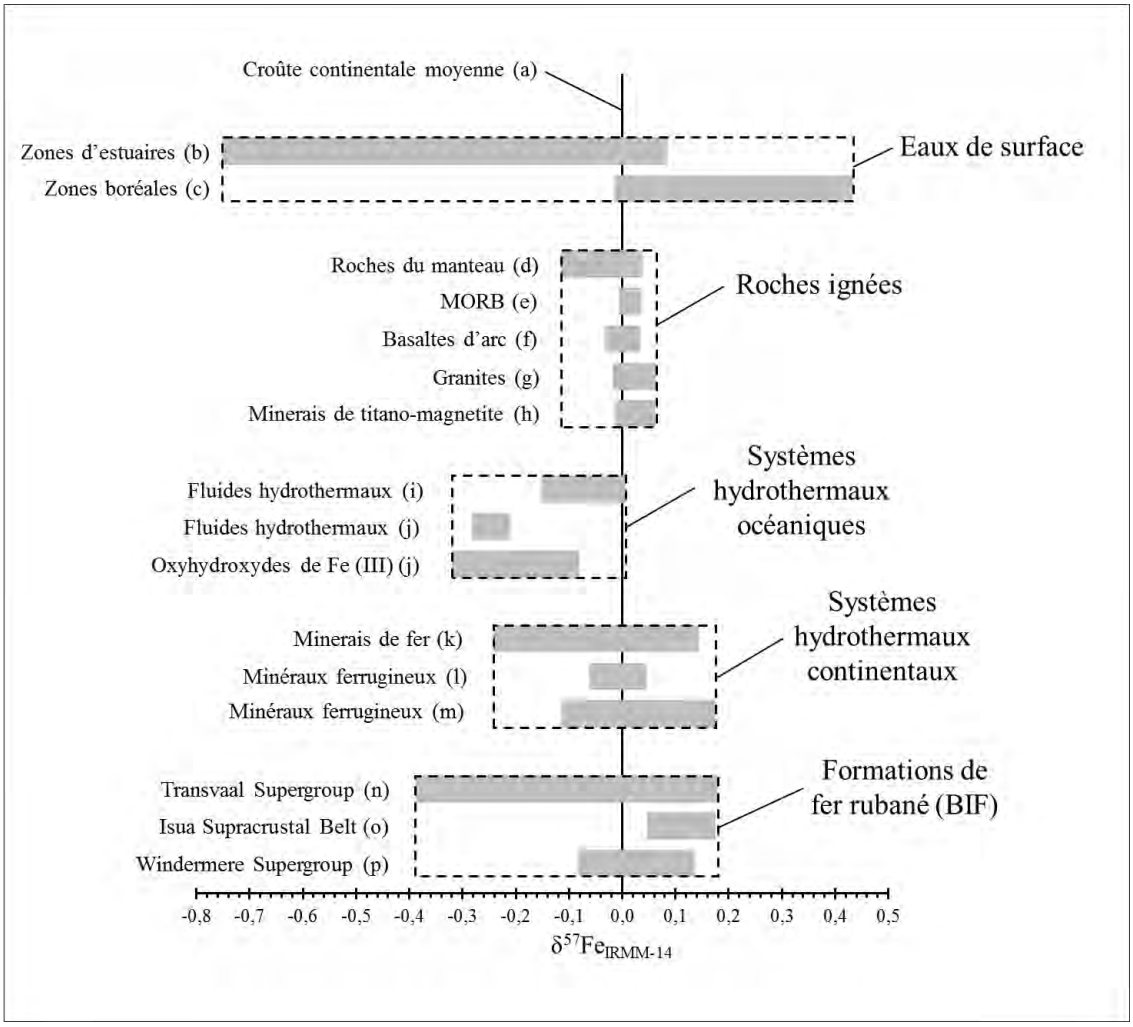

Figure II-2 : Variations isotopiques du fer dans différents matériaux naturels pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$, normalisé au standard IRMM-14. Références : (a) Poitrasson, 2006 ; (b) Rouxel et al, 2008b ; (c) Ilina et al., 2013 ; (d) Zhao et al., 2012 ; (e) Teng et al., 2013 ; (f) Sossi et al., 2016 ; (g) Foden et al., 2015 ; (h) Liu et al., 2014 ; (i) Rouxel et al., 2008a ; (j) Moeller et al., 2014 ; (k) Markl et al., 2006 ; (l) Cheng et al., 2015 ; (m) Wawryk et al., 2015 ; (n) Johnson et al., 2003 ; (o) Czaja et al., 2013 ; (p) Halverson et al., 2011.

2.1 Composition isotopique des roches ignées terrestres

Les roches ignées ou magmatiques regroupent toutes les roches formées à partir de la solidification d'un magma (roches plutoniques, volcaniques, métamorphiques et roches du manteau). Ces roches ont une composition des isotopes du fer relativement homogène, variant de -1 à +0,6 ‰ pour l'indice $\delta^{57}Fe$ (e.g. Poitrasson et Freydier, 2005 ; Zhao et al., 2012). Une étude pionnière sur le sujet a consisté à mesurer la composition isotopique du

fer dans différents types de roches terrestres et lunaires (Beard et Johnson, 1999). La méthode du TIMS avec double spike utilisée a permis d'atteindre une précision de 0,14‰ (1SD). Les résultats obtenus ont montré la grande homogénéité isotopique des roches ignées terrestres et lunaires avec une composition moyenne de 0,00 ±0,38‰ pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$. Contrairement à cela, les roches ferrugineuses sédimentaires analysées (5 nodules de fer-manganèse et 2 échantillons de fer rubané) ont montré des compositions variant de 1,35 à -1,80‰. Ces variations importantes furent alors interprétées comme résultant de processus biologiques. Néanmoins, en 2003, Beard et al. ont utilisé la méthode du MC-ICP-MS pour ré analyser certaines de ces roches ignées, précédemment citées, ainsi que 32 nouveaux échantillons, en prenant pour référence la moyenne déterminée par Beard et Johnson (1999). La nette amélioration de la précision analytique a permis de déterminer une composition moyenne des roches ignées de $\delta^{57}Fe$ = 0,00 ±0,075‰ (1SD). Cette étude a également mis en évidence de légères variations de compositions entre les différents types de roches ignées. Par exemple, la composition moyenne des roches ultramafiques de -0.06 ‰ est différente de celle des basaltes océaniques (MORB, mid-ocean ridge basalts) de 0,03‰ (Beard et al., 2003). Cependant ces différences ne sont pas significatives à un niveau de précision de 2 SD (0,1‰).

Suite à ces études pionnières, le perfectionnement des méthodes d'analyses, en particulier celle du MC-ICP-MS a permis de déceler des différences significatives de composition des roches terrestres ignées (e.g. Poitrasson et al., 2004 ; Poitrasson et Freydier, 2005 ; Weyer et Ionov, 2007 ; Dauphas et al., 2009 ; Craddock et al., 2013 ; Teng et al., 2013 ; Poitrasson et al., 2013 ; Williams and Bizimis, 2014 ; Sossi et al., 2016). C'est notamment le cas des basaltes formés au niveau des dorsales océaniques (Middle Oceanic Ridges Basalts, MORB) qui ont une composition enrichie en isotopes lourds du fer ($\delta^{57}Fe$ = 0,1 ±0,01 ‰ d'après Sossi et al., 2016) par rapport aux péridotites du manteau dont ils sont issus (environ 0,05 ‰ plus léger que les MORB d'après Sossi et al., 2016). Les deux processus pouvant expliquer ces différences de compositions isotopiques sont la fusion partielle du manteau supérieur et les processus de métasomatisme entre le mélange en fusion et les roches encaissantes (e.g. Weyer et al., 2007 ; Zhao et al., 2012 ; Poitrasson et al., 2013). D'après plusieurs auteurs, le fractionnement cinétique des isotopes du fer lors des phénomènes de métasomatisme est majoritairement responsable des différences de composition observées ici et induit une

hétérogénéité isotopique dans le manteau pouvant expliquer les variations de composition des péridotites du manteau (e.g. Zhao et al., 2010, 2012 ; Poitrasson et al., 2013).

Contrairement aux MORB dont la composition isotopique est relativement homogène (Teng et al., 2013), les basaltes d'arcs formés au niveau des zones de subduction ont une composition qui peut varier de -0,2 ‰ à 0,2 ‰ pour l'indice $\delta^{57}Fe$ (Sossi et al., 2016). Cette variabilité s'explique par la conjonction de plusieurs facteurs. La subduction du plancher océanique au niveau des arcs insulaires permet l'apport en profondeur de matériel hydraté abaissant le point de fusion des péridotites du manteau. Ce phénomène peut alors induire une augmentation de la fugacité d'oxygène dans le manteau supérieur partiellement fondu qui devient alors plus oxydé (augmentation de la proportion de Fe^{3+}) par rapport au MORB (e.g Kelley and Cottrell, 2009 ; Wallace and Edmonds, 2011 ; Evans et al., 2012). Ainsi, en plus des phénomènes de fusion partielle et de métasomatisme décrit plus haut, les changements de conditions d'oxydoréduction constituent un troisième facteur susceptible de générer un fractionnement des isotopes du fer dans les systèmes magmatiques de marges convergentes. Du fait de l'incompatibilité plus importante du Fe^{3+} par rapport au Fe^{2+}, la fusion du manteau oxydé conduit à la formation d'un magma enrichi en isotopes lourds du fer (Dauphas et al., 2009 ; Sossi et al., 2016). Bien que la gamme de variation isotopique des basaltes d'arc soit plus importante que celle des MORB, leur composition moyenne est significativement plus légère $\delta^{57}Fe = 0,04 \pm 0,10$ ‰ d'après Sossi et al. (2016). La différence de sources mantelliques, celle des magmas d'arc étant enrichie en isotopes légers du fer par rapport à celle des MORB pourrait expliquer la composition isotopique moyenne plus légère des basaltes d'arc (Nebel et al., 2013, 2015). Cependant, l'enrichissement en isotopes légers du fer par les phénomènes de fusion partielle du manteau ne peut excéder -0,05 ‰ (Nebel et al., 2015), ce qui implique l'action d'autres mécanismes susceptibles de générer les variations isotopiques observées dans les basaltes d'arc (environ 0,4 ‰). L'apport de fer léger sous forme de complexes $Fe\text{-}Cl_2$ pourrait permettre l'enrichissement en isotopes légers du fer, mais cette explication reste hypothétique et d'autre études sur le sujet seront nécessaires pour expliquer ce phénomène (Sossi et al., 2016).

Des variations de composition des isotopes du fer ont également été observées dans des granites (e.g. Poitrasson et Freydier, 2005 ; Foden et al, 2015). Différents mécanismes tels

que la cristallisation fractionnée et l'exsolution de fluides hydrothermaux sont susceptibles d'expliquer ces variations isotopiques. Par exemple, l'exsolution d'un fluide aqueux à partir d'un magma entraine préférentiellement les isotopes légers du fer, induisant l'enrichissement du magma résiduel en isotopes lourds du fer ainsi que son refroidissement (e.g. Poitrasson et Freydier, 2005). Dans un tel cas, la perte de fer dans le magma sera directement fonction de la proportion de fluide et de la solubilité des différentes espèces du fer (Sossi et al., 2016). La migration préférentielle des isotopes lourds du fer vers le magma plus froid et plus différencié le long d'un gradient thermique peut également expliquer les variations de composition isotopiques observées dans les granites (Zambardi et al., 2014). Un autre mécanisme pouvant expliquer cette variabilité est un fractionnement entre le magma et les cristaux lors de la formation du magma par fusion, ou lors de sa cristallisation fractionnée (Sossi et al., 2012, 2016). Dans un tel cas l'équilibre entre magma et minéraux joue un rôle clé dans la détermination de la composition isotopique du granite. Ces variations de composition permettent alors de distinguer les différents types de granite. Les granites de type A (alcalins) et I (source ignée) forment deux populations distinctes de composition moyenne $\delta^{57}Fe = 0,38 \pm 0,10$ ‰ et $\delta^{57}Fe = 0,18 \pm 0,08$ ‰ (1SD) respectivement. Les granites de types S (source sédimentaire) tendent à être légèrement enrichis en isotopes lourds du fer, mais recoupent les compositions des deux autres types, avec une composition récurrente autour de $\delta^{57}Fe = 0,28 \pm 0,11$ ‰ (Foden et al., 2015 ; Sossi et al., 2016).

Certaines roches ignées terrestres constituent d'importants gisements riches en fer, largement exploités de nos jours. C'est en particulier le cas des litages d'oxydes de fer, principalement de la titano-magnétite (Fe_2TiO_4), contenues dans de grandes formations intrusives mafiques d'origine magmatique. La large province ignée d'Emeishan (ELIP), située au sud-ouest de la Chine, constitue l'un des principaux exemples de ce type de formation (e.g. Ali et al., 2005 ; Zhou et al., 2008 ; Shellnutt, 2014 ; Liu et al., 2014a ; Liu et al., 2014b ; Liu et al., 2015). On peut également citer la présence de formations similaires en Afrique du Sud, avec les complexes de Ushushwana et Rooiwater (e.g. Winter, 1965 ; Reynolds, 1978). La province d'Emeishan est constituée d'intrusions mafiques à ultra-mafiques de plusieurs centaines de mètres à 5 km d'épaisseur, intercalées entre des carbonates du permien moyen et des roches sédimentaires clastiques du permien final (Chung et Jahn, 1995). Dans ce contexte, on distingue les intrusions magmatiques pauvres en titane, associées à des

gisements du cuivre, de nickel et de métaux du groupe du platine (PGE), et les intrusions de magmas riches en titane ayant conduit à la formation de gisements de d'oxydes de fer et de titane tels que la titano-magnétite. D'un point de vue pétrographique, ces oxydes se présentent sous forme de phases interstitielles entre des cumulats d'olivine, de clinopyroxènes et de plagioclases. L'olivine constitue la principale phase silicatée et représente 10 à 30% du volume des minerais de titano-magnétite. Les travaux de Liu et al. (2014) ont mis en évidence des variations significatives de compositions des isotopes du fer au sein de ces minerais. En effet, les compositions en δ^{57}Fe sont comprises entre -0,02 ± 0,10 ‰ et 0,14 ± 0,14 ‰ (intervalle de confiance à 95% pour 3 à 6 mesures par échantillon) pour les olivines, entre 0,15 ± 0,08 ‰ et 0,32 ± 0,24 ‰ pour les clinopyroxènes, et entre 0,28 ± 0,09 ‰ et 0,48± 0,12 ‰ pour les titano-magnétites. Ainsi, selon les échantillons de minerai considérés, les facteurs de fractionnement entre ces espèces minérales varient de 0,05 ‰ à 0,29 ‰ entre olivines et clinopyroxènes, de 0,14 ‰ à 0,46 ‰ entre olivines et titano-magnétites, et de 0,00 ‰ à 0,29 ‰ entre clinopyroxènes et titano-magnétites (Liu et al., 2014). D'après les auteurs, ce fractionnement hors équilibre s'explique par la cristallisation des silicates (olivines et clinopyroxènes) et de la titano-magnétite à partir de deux fluides immiscibles, respectivement riches en silice et en fer. La ségrégation continue du fluide riche en fer à partir du fluide silicaté aurait alors engendré une modification de la composition isotopique de ce dernier, induisant une différence de composition entre les minéraux silicatés et les oxydes de fer et de titane. D'un point de vu archéologique, les travaux de Killick et Miller (2014) ont mis en évidence l'utilisation de minerais de ce type dans la région de Lowveld, au nord-est de l'Afrique du Sud. Bien que cette exploitation ait perduré jusqu'à une époque relativement tardive (fin du XIXe siècle), ces minerais étaient réduits par la méthode directe en bas fourneau du fait de leur forte teneur en titane (Killick et Miller, 2014), la méthode indirecte en haut fourneau ne permettant pas une bonne séparation du titane et du fer métal.

Malgré les différences significatives de composition des isotopes du fer observées dans les roches ignées, les différents exemples cités ici montrent que cette variabilité reste limitée par rapport à celle mesurée dans les eaux de surface ou dans d'autres types de roche (Figure II-2). Aussi, en accord avec Poitrasson (2006), nous pouvons considérer que la composition moyenne des isotopes du fer dans la croûte terrestre est d'environ 0,1 ±0,03 ‰ par rapport

au standard IRMM-14. D'un point de vue archéologique, cette homogénéité isotopique relative peut représenter un avantage permettant d'établir une signature isotopique bien contrainte pour les minerais d'origine ignée exploités aux époques anciennes. En revanche, il est probable que cette signature ne soit pas distinguable de celle de minerais semblables issus d'autres régions de production de fer, limitant ainsi le potentiel de traçage des isotopes du fer dans ce cas précis.

2.2 Variation isotopique du fer des minerais issus des systèmes hydrothermaux

La circulation de fluides hydrothermaux à travers la croûte terrestre est à l'origine de la formation de champs hydrothermaux océaniques, ainsi que de la mise en place de dépôts filoniens polymétalliques continentaux. Ces fluides peuvent avoir une origine magmatique ou peuvent résulter de l'infiltration d'eaux de surface qui se sont réchauffées en profondeur. L'enrichissement en complexes métalliques des solutions salines hydrothermales peut être dû à une cristallisation fractionnée lors du refroidissement du magma dont elles sont issues, à l'exsolution à partir d'un magma père, ou à la dissolution de métaux contenus dans les roches qu'elles traversent (lessivage). La majorité du fer transporté en solution aqueuse est sous la forme ferreuse Fe(II) qui est plus soluble que la forme ferrique Fe(III). Différents ligands tels que Cl^-, OH^- ou HCO_3^- sont impliqués dans le transport du fer ferreux en solution (e.g. Robb, 2005). Les fluides hydrothermaux sont des solutions salines polymétalliques dans lesquelles les principaux solutés sont des chlorures alcalins (Saunier, 2011). Les ions chlorures étant présents en abondance dans ces fluides, ils constituent le principal ligand de nombreux métaux du fait de la grande stabilité des complexes chloro-métalliques dans les conditions hydrothermales de haute température (Helgeson and Kirkham, 1974 ; Seward et Barnes, 1997). Ainsi, $FeCl^+$ et $FeCl_2$ sont les principaux complexes impliqués dans le transport hydrothermal du fer. Yardley (2005) a démontré que la concentration en Fe dans ces solutions augmente avec la concentration en chlorure et avec la température. Ces deux facteurs constituent donc des contrôles déterminants des concentrations en métaux de transition des fluides hydrothermaux.

2.2.1 Systèmes hydrothermaux océaniques

Au niveau des dorsales océaniques, l'activité magmatique est à l'origine de la formation de champs hydrothermaux. L'exsolution de fluides de haute température à partir d'un magma entraîne leur remontée à travers la croûte océanique et la précipitation de différents minéraux formant des cheminées sur le plancher océanique. Plusieurs études ont démontré que les fluides hydrothermaux et les sulfures de fer précipités dans les cheminées ont des compositions systématiquement négatives (e.g. Beard et al., 2003 ; Severmann et al., 2004 ; Dauphas et Rouxel, 2006). Cette tendance peut s'expliquer par un fractionnement cinétique lors de l'altération du plancher océanique basaltique par les fluides hydrothermaux, avec un lessivage préférentiel du fer léger (Rouxel et al., 2008a). Toutefois la composition des fluides peut varier d'un site à l'autre. Rouxel et al. (2008a) rapportent une variation du δ^{57}Fe de -0,1 ‰ à -0,14 ‰ entre les systèmes hydrothermaux des dorsales de l'Atlantique et ceux du Pacifique Est. De plus, la composition isotopique de la pyrite et de la marcassite précipitées à l'intérieur des cheminées du champ hydrothermal de Lucky Strike (dorsale médio-océanique, Sud-Ouest des Açores) ont des compositions systématiquement plus légères que la chalcopyrite formée au même endroit (Rouxel et al., 2004, 2008a). Cela suggère une influence importante de la minéralogie des sulfures de fer sur leur composition isotopique. Les processus de séparation de phases vapeur-liquide-minéral peuvent également générer un fractionnement des isotopes du fer (Syverson et al., 2014). En outre, la spéciation du fer dans les fluides hydrothermaux et la formation de complexes aqueux peuvent également être un facteur de fractionnement des isotopes du fer (Syverson et al., 2014). Bien que les fluides hydrothermaux soient relativement chauds (jusqu'à plus de 400°C), les variations de composition des isotopes du fer dans ces systèmes sont d'avantage contrôlées par les processus de mélange de fluides lors de leur remontée que par des réactions d'échanges chimiques et isotopiques à haute température.

Les sulfures de fer sont les principaux minéraux associés aux cheminées hydrothermales. Cependant, des minéralisations riches en oxyhydroxydes de fer peuvent également y être associées (Moeller et al., 2014 ; Kiyokawa and Ueshiba, 2015). C'est notamment le cas du champ hydrothermal de Jan Mayer, entre la Norvège et le Groenland, dans lequel un fluide très différencié et riche en silice et en fer a précipité à basse température dans des failles et

des fissures du plancher océanique (Moeller et al., 2014). Selon les auteurs, l'oxydation partielle du Fe^{2+} lors du mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer est le principal mécanisme de précipitation d'oxyhydroxydes des Fe(III), bien que l'activité bactérienne ait pu jouer un rôle également. La composition isotopique de ces minéraux de fer ($\delta^{57}Fe$ entre -3,08‰ et -0,94‰) est similaire à celle du fluide précurseur ($\delta^{57}Fe$ entre -2,71‰ et -2,24‰), aux erreurs analytiques près, ou enrichie en isotopes lourds du fer, selon leur degrés d'oxydation (Moeller et al., 2014).

2.2.2 Systèmes hydrothermaux continentaux

L'hydrothermalisme continental, notamment associé à la remontée de magmas à travers la croûte terrestre, est responsable de la formation de dépôts filoniens hydrothermaux. Certains de ces gisements sont riches en minerais ferrugineux (filon d'hématite, de sidérite ou de sulfure) et peuvent être exploités pour l'extraction de fer. La mise en place de ces dépôts implique un certain nombre de processus complexes susceptibles de modifier la composition isotopique du fer. L'exsolution d'un fluide hydrothermal à partir d'un magma peut engendrer un fractionnement des isotopes du fer (e.g. Telus et al., 2012 ; Cheng et al., 2015 ; Wawryk et Foden, 2015). Lors de la remontée de fluides hydrothermaux à travers la croûte terrestre, le lessivage des roches encaissantes par des fluides riches en chlorures peut conduire à la formation de complexes $Cl\text{-}Fe(II)_{aq}$ de composition isotopique légèrement enrichie en isotopes légers (Rouxel et al., 2003). Le mélange de ces fluides hydrothermaux, relativement réducteurs, avec des eaux de surface infiltrées oxydantes, conduit à la précipitation de différents types de minerais de fer. Selon la composition chimique et isotopique, le potentiel d'oxydation, la température et les proportions de chacun des fluides, ce mélange conduira à la précipitation d'oxydes de fer, de carbonates de fer ou sulfures de fer de compositions isotopiques variables (Markl et al., 2006). Une fois mis en place, ces minerais primaires peuvent être à nouveau lessivés par l'infiltration d'eaux superficielles, ou par la circulation de nouveaux fluides hydrothermaux, et précipiter sous la forme de minerais secondaires. Entre la surface et le niveau piézométrique (limite de nappe phréatique), l'altération supergène peut conduire à la formation de chapeaux de fer. La dissolution des sulfures primaires génère des acides de type H_2SO_4 et HCO_3 qui permettent

de dissoudre les minéraux de la gangue silicatée ou carbonatée, habituellement peu soluble (Tollon et Béziat, 2004). Dans le cas de gisements polymétalliques, le fer précipite sur place sous forme d'oxyde (hématite) et d'oxyhydroxydes de Fe(III) (goethite et limonite) formant une croûte ferrugineuse à la surface des filons. Les autres métaux sont mis en solution et percolent jusqu'à la base de la nappe phréatique où ils précipitent sous forme de minerais secondaires, formant un horizon fortement enrichi en métaux de base (Tollon et Béziat, 2004). Les réactions d'oxydoréduction impliquées lors de ces phénomènes d'altération et de précipitation sont donc susceptibles de générer un fractionnement des isotopes du fer entre minerais primaires et secondaires (e.g. Markl et al., 2006 ; Cheng et al., 2015). Dans ce type de formation secondaire, le degré d'oxydation du fer est le principal facteur régissant la composition isotopique des minerais de fer (e.g. Cheng et al., 2015).

Quelques exemples de la variabilité isotopique des minerais de fer d'origine hydrothermale sont disponibles dans la littérature. Par exemple, la variation de la composition isotopique des différents minerais à l'échelle du district minier de Schwarzwald (Sud-Ouest de l'Allemagne) est comprise entre -2,3‰ et 1,3‰ pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$ (Markl et al., 2006). La figure II-3 présente une schématisation de la mise en place des différents minerais de ce district. Dans cet exemple, l'auteur explique la formation de l'hématite primaire ($\delta^{57}Fe$ entre -0,79‰ et 0,79‰) par le mélange d'eaux de surface oxydantes et de fluides hydrothermaux enrichis en fer léger ($\delta^{57}Fe$ = -0,75‰) lors du lessivage de la roche encaissante. L'apport d'eau de surface riche en CO_2 aurait conduit à la précipitation de sidérite primaire de composition isotopique légère ($\delta^{56}Fe$ de -2,01‰ à -1,12‰). La composition de ces minerais primaires est donc fonction de la composition chimique et isotopique des fluides précurseurs. L'altération de la sidérite primaire à basse température (infiltration d'eau de surface) conduit à son remplacement par de l'hématite et de la goethite secondaires de composition isotopique similaire au minéral précurseur. Ce remplacement total n'induisant pas de perte de fer, il est logique que la composition isotopique reste inchangée entre les minerais primaires et secondaires (Markl et al., 2006). En revanche, l'altération de la sidérite à haute température par oxydation partielle conduit à la formation d'hématite secondaire de composition plus lourde ($\delta^{57}Fe$ de 1,13‰ à 1,30‰). Cet écart de composition correspond aux prédictions de facteur de fractionnement à l'équilibre entre sidérite et hématite précédemment publiées (Polyakov, 1997). La

température et le mode d'altération d'un minerai a donc une incidence sur la composition isotopique du minerai secondaire qui en dérive.

Dans un autre exemple, les minerais de fer du gisement de Gaosong dans le Sud-Ouest de la Chine montrent une variation de leur composition isotopique de 0,8 ‰ pour le δ^{57}Fe (Cheng et al., 2015). D'après cette étude, la composition isotopique des différents minerais dépend de leur degré d'oxydation. En profondeur, les sulfures de fer primaire sont les moins oxydés et ont les compositions isotopiques les plus légères (δ^{57}Fe moyen de -0,213‰). Au fur et à mesure que l'on remonte vers la surface, les minerais oxydés (degré d'oxydation intermédiaire) et les chapeaux de fer (degré d'oxydation le plus élevé) ont une composition de plus en plus lourde (δ^{57}Fe moyen de -0,048‰ et 0,174‰, respectivement). Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse d'un enrichissement en isotopes lourds du fer avec l'augmentation de son degré d'oxydation (e.g. Johnson et al., 2002). Les anciens mineurs n'ayant parfois exploité les parties sommitales des gisements métallifères, comme l'atteste par exemple l'exploitation des chapeaux de fer dans le district de la Montagne Noire à l'époque romaine (Domergue et al., 1993 ; Fabre et al., 2016), on peut alors s'attendre à ce que ces minerais superficiels, généralement oxydés aient une composition isotopique enrichie en isotopes lourds. De plus, on peut exclure l'exploitation ancienne de minerais sulfurés généralement enrichis en isotopes légers (Cheng et al., 2015) car la présence de souffre dans le métal en altère la qualité (Serneels, 2004).

On peut également citer ici les travaux de Wawryk et Foden (2015), sur les fractionnements des isotopes du fer à l'échelle du gisement magmatique-hydrothermal de Sn-W de Renison (Tasmanie). Dans cette étude, la composition des isotopes du fer d'échantillons de granite, pyrrhotite, pyrite, arsénopyrite, magnétite, chalcopyrite et sidérite a été mesurée dans le but de caractériser ce gisement associée à un magma réduit de type S. Les résultats obtenus montrent que la pyrite, l'arsénopyrite, la magnétite et la chalcopyrite ont des compositions isotopiques plus lourdes (δ^{57}Fe de 0,28 ±0,1 ‰ à 1,59 ±0,01 ‰) que la pyrrhotite et à la sidérite (δ^{57}Fe de -1,00 ±0,09 ‰ à 0,05 ±0,02 ‰), en accord avec les facteurs de fractionnement théoriques à l'équilibre (e.g. Polyakov and Mineev, 2000 ; Blanchard et al., 2009 ; Polyakov and Soultanov, 2011). La comparaison de ces compositions avec celles d'autres gisements suggère qu'un fluide magmatique-hydrothermal issu d'un magma réduit permet la formation de minerais isotopiquement lourds. A l'inverse, un magma plus oxydé

aurait partiellement cristallisé en magnétite enrichie en isotopes lourds du Fe, formant un fluide magmatique-hydrothermal résiduel enrichi en isotopes légers. Ainsi, cette étude montre que ce type de gisements résulte d'interactions physico-chimiques complexes entre des magmas, des fluides et les roches encaissantes.

D'importantes variations de composition isotopique du fer ont également été observées à l'échelle du minéral. Dans le district de Schwarzwald, Horn et al. (2006) ont mesuré des compositions de $\delta^{57}Fe$ variant de -0,5 ‰ à -1,8 ‰ depuis le cœur vers la bordure d'une hématite secondaire. A l'inverse, la sidérite primaire montre une composition plus légère dans le cœur qu'en bordure. En accord avec Markl et al. (2006), la sidérite enregistre la variation de composition du fluide hydrothermal précurseur. L'hématite se formant par dissolution continue de la sidérite primaire et précipitation immédiate, sa variabilité isotopique est héritée de celle de la sidérite.

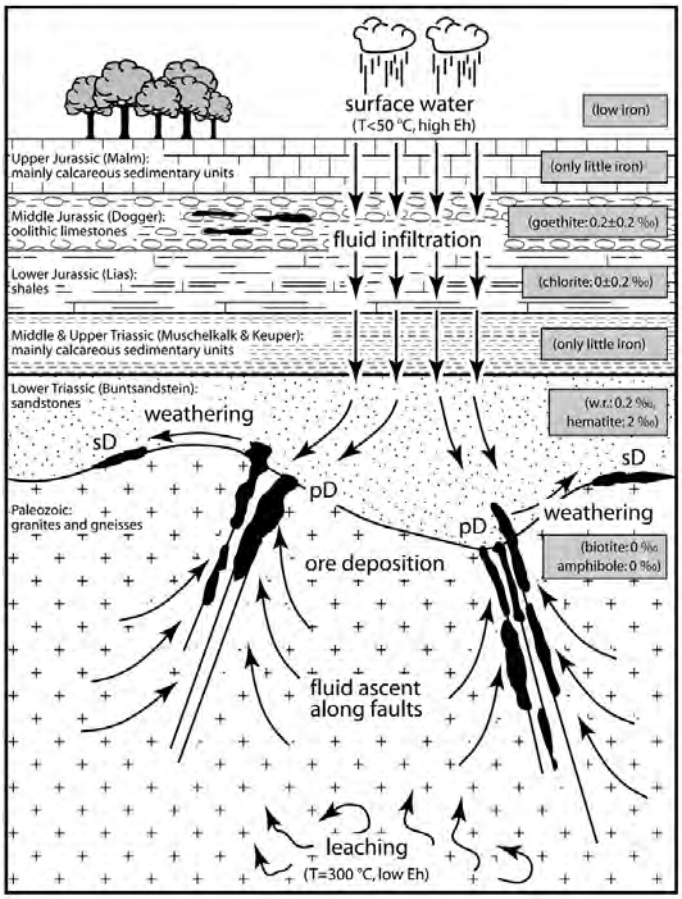

Figure II-3 : Schématisation des processus de formation et d'altération des minerais de fer dans le district de Schwarzwald (Sud-Ouest de l'Allemagne) et composition isotopes des différents minerais (d'après Markl et al., 2006). pD = dépôts primaires ; sD = dépôts secondaires.

Les exemples cités ici montrent que la composition des isotopes du fer des minerais d'origine hydrothermale varie selon leur histoire géologique. Cette variabilité constitue un atout majeur en termes de traçage des métaux anciens. En effet, elle offre la possibilité de distinguer les gisements exploités aux époques anciennes. De plus, des facteurs humains tels que l'utilisation d'un minerai particulier peut permettre de mieux contraindre la signature isotopique des sources exploitées par les anciens, par rapport à l'ensemble des sources disponibles. Ainsi, préalablement à toute étude de traçabilité utilisant les isotopes du fer, il est nécessaire de clairement identifier et caractériser le minerai exploité par les anciens afin de garantir la pertinence de leur signature isotopique.

2.3 Variation isotopique du fer dans des formations de fer rubané (BIF)

Les formations de fer rubané, ou BIF (Banded Iron Formation) constituent le principal minerai de fer sédimentaire à l'échelle planétaire. Ces roches anciennes se sont formées à l'Archéen et au Protérozoique et sont généralement classées en trois types (cf. Robb, 2005). Les BIF de type Algoma sont associés à des arcs volcaniques et sont généralement localisées dans les ceintures de roches vertes Archéennes, telles que celles d'Abitibi (Ontario, Canada). Le second type, le plus courant, est celui des Lake Superior BIF, localisés sur les plateformes continentales stables et généralement formées au Paléoprotérozoïque. Par exemple, ce second type de formation se trouve dans le bassin de Hamersley en Australie, ou celui de Transvaal en Afrique du Sud. Enfin, les BIF de type Rapitan, plus rares, sont des formations sédimentaires formées durant les périodes glacières du Néoproterozoique. Ce dernier type de BIF est lié au modèle de la terre « boule de neige » selon laquelle notre planète aurait connu des périodes de glaciation totale, induisant une stratification des océans avec une surface oxydante et un fond réducteur (e.g. Hoffman et al., 1998 ; Halverson et al., 2011). Les formations des montagnes McKenzie au Canada sont un exemple de ce type de BIF. La figure II-4 représente un schéma des conditions géologiques théoriques de genèse de ces formations ferrugineuses.

Le modèle global de formation des BIF implique la division des océans un deux parties : une couche profonde anoxique réductrice et une couche de surface oxydante. L'activité hydrothermale au niveau des dorsales océaniques (fumeurs noirs) permet l'accumulation de fer dissous Fe^{2+} dans la couche profonde anoxique. Ce fer dissous est ensuite transporté par les courants océaniques vers la surface où il est oxydé en Fe^{3+} et précipite sous forme d'un précurseur peu cristallin d'oxyhydroxyde de Fe(III) (e.g. Halverson et al. 2011). Ces oxyhydroxydes de Fe(III) s'accumulent au fond des océans puis sont déshydratés et transformés en hématite par métamorphisme d'enfouissement.

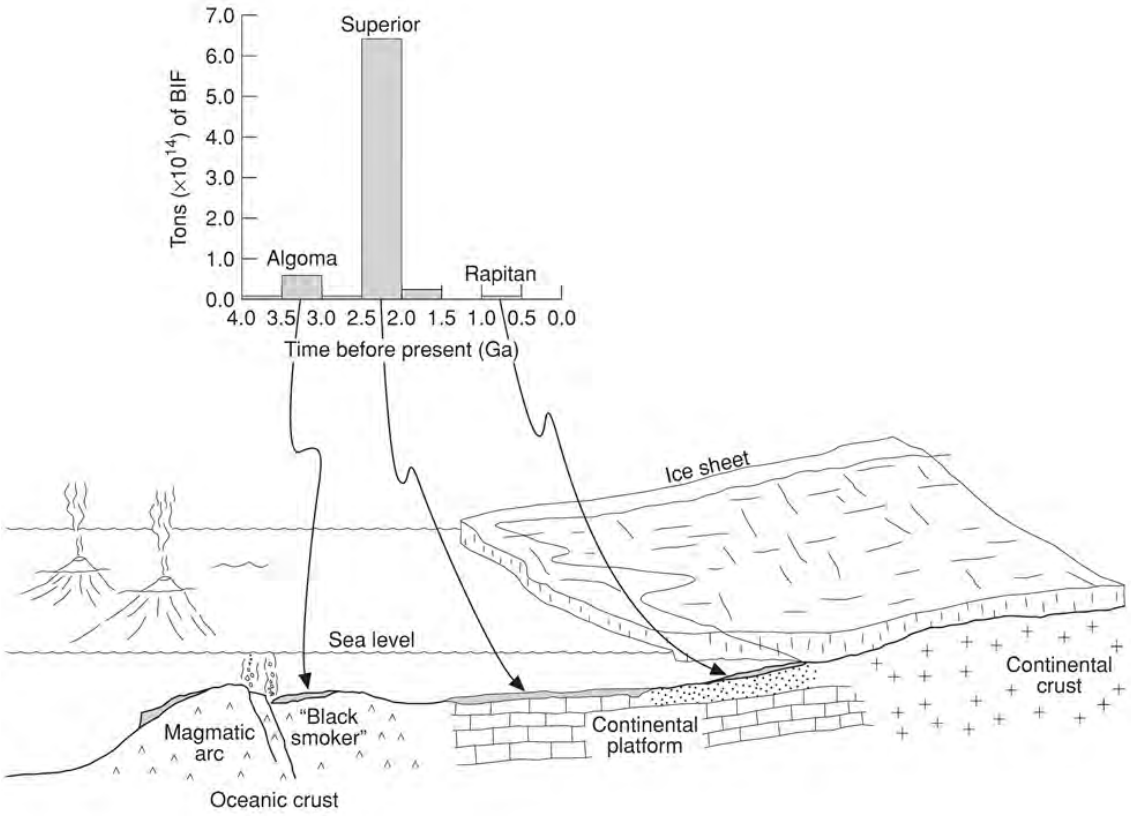

Figure II-4 : Modèle des conditions géologiques et environnementales de formation des différents types de BIF (d'après Robb, 2005). Le diagramme représente l'estimation des ressources de chacun des trois types de BIF ainsi que leurs âges de formation (d'après Holland, 1984).

En plus de leur âge de formation, les formations de fer rubané diffèrent par leurs compositions minéralogiques, chimiques et isotopiques qui résultent des contextes

géologiques auxquels elles sont associées. Quel que soit le type de BIF considéré, le fer est très majoritairement présent sous forme d'oxyde (hématite, magnétite). Cependant, d'autres minéraux de fer tels que des carbonates (sidérite), silicates (greenalite et minnesotaite) et sulfures (pyrite) peuvent être présents (Robb, 2005). Des cherts et des schistes noirs peuvent également être associés au BIF. D'après James (1954) le passage d'un faciès à oxydes de fer vers un faciès à carbonates et sulfures reflète la précipitation des minéraux de fer dans un environnement de plus en plus réducteur. Bien que ce modèle ait été modifié depuis (Klein and Beukes, 1993 ; Robb, 2005), cela montre que la minéralogie des formations de fer rubané est largement tributaire des conditions d'oxydoréduction de leur milieu de formation.

Diverses études ont révélé l'ampleur des variations de la composition isotopique du fer dans ces BIF, que ce soit à l'échelle stratigraphique (e.g. Beard et al., 2003 ; Heimann et al., 2010 ; Johnson et al., 2008 ; Tsikos et al., 2010), entre différents minéraux (e.g. Johnson et al., 2003 ; Frost et al., 2007), ou au sein d'un même minéral (e.g. Whitehouse and Fedo, 2007 ; Steinhoefel et al., 2009, 2010 ; Czaja et al., 2013 ; Li et al., 2013). Johnson et al. (2003) ont mesuré la composition isotopique du Fe dans des hématites, magnétites, carbonates de fer et pyrites (FeS_2) contenus dans un BIF Sud-Africain (Transvaal Supergroup). D'après l'auteur, les importantes variations isotopiques mesurées à l'échelle de la roche totale (-3,76 à +1,66 ‰ pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$) reflètent une combinaison de processus tels que des fractionnements à l'équilibre spécifiques pour chaque minéral, une variation de la composition isotopique du fluide à partir duquel ces minéraux ont précipité et l'impact de la transformation métabolique du Fe par les bactéries (DIR). Par la suite, Johnson et al. (2008) ont précisé que parmi les procédés biologiques et non-biologiques qui induisent des changements d'état redox ou d'énergie de liaison, la réduction microbienne a produit la majeure partie des fractionnements des isotopes du fer, supérieurs de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux processus non-biologiques. Selon cette étude, la composition fortement négative de certains minéraux de ces formations, en comparaison avec celles de BIF plus âgés et plus jeunes, révèlerait d'un maximum d'activité bactérienne aux alentours de 2,5 Ga. En accord avec cette théorie, Heimann et al., (2010) ont reporté une variation isotopique du fer de 1,5‰ à -1,5‰ pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$ dans les couches de carbonates de fer (roche totale) d'une formation rubanée d'Afrique du Sud. Les compositions fortement

négatives mesurées par Tsikos et al. (2010) dans les roches d'un BIF de la formation d'Hotazel en Afrique du Sud (δ^{57}Fe de -2,4‰ à -3,5‰) sont également interprétées comme étant le résultat de l'activité bactérienne. Enfin, on peut également citer les travaux de Czaja et al. (2013) qui ont mesuré des variations de composition de 0,6‰ à 1,6‰ pour le rapport ^{57}Fe/^{54}Fe dans des minéraux d'hématite issus de différentes strates d'une formation de fer rubané du Groenland (Isua Supracrustal Belt) datant de 3,7 à 3,8 Ga. Cette variabilité est relativement faible par rapport à celle de magnétites de BIF d'Australie et d'Afrique du Sud (Hamersley et Transvaal bassin) datées de 2,5 Ga (δ^{57}Fe de -1,8‰ à 1,8‰). Les auteurs suggèrent alors que les variations de composition des isotopes du fer observées dans le BIF du Groenland sont dues à l'oxydation partielle de $Fe(II)_{aq}$ et à la précipitation de Fe(III) plutôt qu'à l'activité bactérienne. Au contraire, les compositions plus variables des formations Australienne et Sud-Africaines reflèteraient le maximum de l'activité bactérienne dans les océans autour de 2,5 Ga, en accord avec les conclusions de Johnson et al. (2008). Ces différentes études suggèrent donc l'utilisation de la composition des isotopes du fer dans les BIF comme traceur du cycle biogéochimique du fer dans les océans anciens.

Cependant, l'étude d'une formation de fer rubané de type Rapitan (Windermere Supergroup, Canada) a conduit Halverson et al. (2011) à proposer un nouveau modèle de formation des BIF impliquant uniquement des réactions d'oxydoréduction d'origine abiotique. Ce modèle implique la séparation de la colonne d'eau par une chemiocline qui recoupe le fond en pente de l'océan (Figure II-5). Cette chemiocline serait enrichie en isotopes légers du fer dans sa partie supérieure et en isotopes lourds dans sa partie inférieure. Les variations de composition isotopique observées dans ces BIF (δ^{57}Fe de -0,7 à 1,2 ‰) reflèteraient leurs différentes profondeurs de formation. En effet, les dépôts de Fe-OH les plus proches de la côte et les moins profonds auraient une composition isotopique enrichie en fer léger du fait de leur précipitation dans la partie supérieure de la chemiocline. Au contraire, les dépôts d'hydroxydes de fer plus profonds et plus loin de la côte auraient une composition isotopique plus lourde du fait de leur précipitation sur toute l'épaisseur de la chemiocline (Figure II-5). Les variations du niveau de la mer induiraient alors un déplacement vertical de la chemiocline et une variation de la composition isotopique des oxydes de fer précipités à un endroit donné.

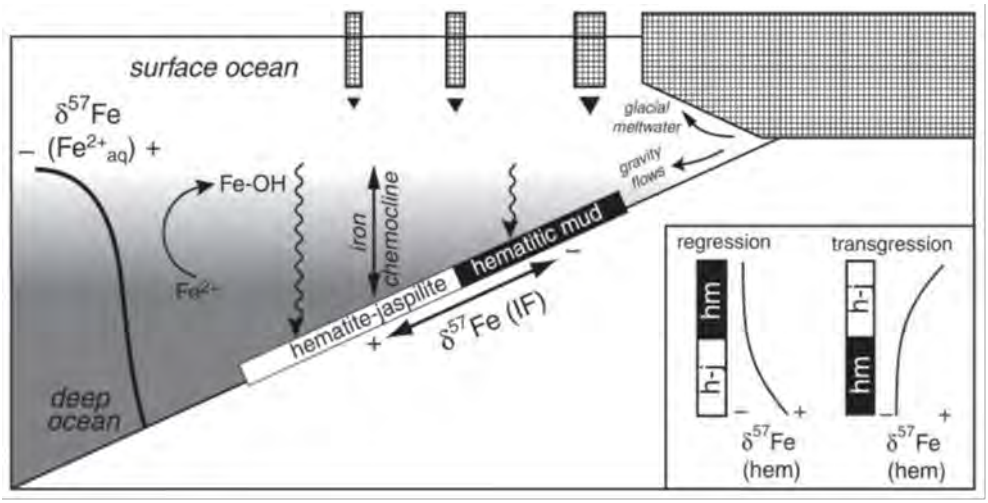

Figure II-5 : Modèle schématique de la formation des BIF de type Rapitan (d'après Halverson et al., 2011).

Bien que les processus impliqués dans la formation des BIF (biotiques ou abiotiques) soient encore sujets à controverse, les informations apportées par l'étude de ces roches peuvent nous renseigner sur la composition isotopique d'autres roches sédimentaires ferrugineuses utilisées par les anciens. D'un point de vue général, la variabilité isotopique du fer des formations ferrugineuses sédimentaires et la possibilité de distinguer les différentes sources exploitées aux périodes anciennes constitue un atout majeur des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens.

3. *Les isotopes du fer : un nouveau traceur potentiel des métaux anciens*

Les différents exemples cités dans ce chapitre montrent la variabilité naturelle importante des isotopes du fer dans différents types de minerais, d'origine hydrothermale ou sédimentaire. Contrairement aux isotopes du plomb qui sont utilisés depuis plusieurs décennies comme outil de traçage des métaux anciens (e.g. Chamberlain et Gale, 1980 ; Rohl, 1996 ; Gale et al., 1997 ; Stos-Gale et al., 1998 ; Gale et Stos-Gale, 1999), aucune base de données de composition des isotopes du fer de minerais issus de différentes régions n'existe à ce jour. En l'absence d'un tel outil, les connaissances actuelles sur les processus pouvant générer un fractionnement des isotopes du fer lors de la mise en place de

gisements de fer peuvent nous donner des indications sur la composition isotopique et sa variabilité potentielle dans certains minerais exploités aux périodes anciennes.

3.1 Variabilité isotopique potentielle de minerais exploités aux époques anciennes

3.1.1 Cas des minerais étudiés dans cette thèse

Au cours de cette thèse, nous avons étudié le district minier de la Montagne Noire dans le sud-ouest de la France, qui fut une région majeure de production de fer à l'époque romaine. Malgré la géologie complexe de la Montagne Noire, on peut regrouper les minerais de fer primaires de ce massif en trois types principaux: i) des carbonates de fer tels que la sidérite ($FeCO_3$), ii) des sulfures de fer, principalement de la pyrite (FeS_2) et de l'arsénopyrite (ou mispickel FeAsS) et iii) de la magnétite (Fe_3O_4), bien que plus rare (Béziat et al., 2016). Ces différents minerais primaires coexistent dans la Montagne Noire et sont formés de minéralisations massives et/ou filoniennes. Les minerais de fer exploités aux périodes anciennes dans ce district sont des chapeaux de fer formés par altération supergènes des minerais primaires (Tollon et Béziat, 2004). Ainsi, certains de ces chapeaux de fer sont issus de l'altération de carbonates majoritaires tandis que d'autres résultent principalement de l'altération de sulfures de fer (Béziat et al., 2016). Bien qu'aucune étude de la composition des isotopes du fer des minerais de la Montagne Noire n'ait été réalisée à ce jour, plusieurs études précédemment citées peuvent nous donner des indications quant à la variabilité isotopique potentielle des différents types de chapeau de fer. Par exemple, les travaux de Markl et al. (2006) ont montré que les minerais de sidérite de plusieurs gisements du district de Schwarzwald (Allemagne) ont une composition isotopique du fer enrichie en isotopes légers par rapport à celle des sulfures de fer. En accord avec ces observations, les travaux de Wawryk et Foden (2015) ont montré une tendance similaire entre les sidérites et les sulfures de fer de la mine de Renison (Tasmanie). Bien que l'altération de ces minerais primaires soit susceptible de modifier la composition des isotopes du fer (e.g. Cheng et al., 2015), on peut tout de même supposer que la différence de composition isotopique entre les sidérites et les sulfures de fer de la Montagne Noire, soumise aux même conditions d'altération, soit préservée dans les différents types de chapeau de fer. Ainsi, cette variabilité isotopique

pourrait permettre de distinguer les différents types de chapeaux de fer et de caractériser les divers sites sidérurgiques à l'échelle de ce district minier. Si ces hypothèses restent à vérifier, elles justifient tout de même l'utilisation des isotopes du fer pour l'étude de la production de fer ancienne dans le massif de la Montagne Noire et le traçage des métaux produits.

Les minerais de fer sédimentaires de la région de Bassar (Togo) constituent un second type de minerai étudié lors de cette thèse. Ces grès ferrugineux sont principalement constitués d'une matrice de goethite et d'hématite qui cimente des grains de quartz. Selon les gisements considérés, la proportion de goethite et d'hématite de la matrice peuvent varier. Ces roches, datées du Néoprotérozoïque (660 ±8 Ma), sont décrites comme résultant de dépôts tillitiques en période de glaciation (Sylvain et al., 1986). La minéralogie simple et la période de formation de ces minerais semble indiquer qu'ils font partie des formations de fer rubané de type Rapitan, formées lors de la glaciation totale de la terre (terre « boule de neige ») au Néoprotérozoïque (e.g. Ilyn, 2009 ; Halverson et al., 2011 ; Cox et al., 2013). Ces formations résulteraient alors de l'oxydation partielle de Fe^{2+} et de la précipitation d'hydroxydes de Fe(III). Bien qu'aucune donnée sur la composition des isotopes du fer des minerais de la région de Bassar ne soit disponible dans la littérature, les travaux de Halverson et al. (2011) nous donnent des indications sur la variabilité isotopique potentielle de ces minerais. En effet, les auteurs ont mis en évidence la variabilité isotopique importante du fer ($\delta^{57}Fe$ de -0.7 à 1.2‰) dans une formation de fer rubané de type Rapitan du Canada (Windermere Supergroup). D'après le modèle proposé par cette étude (voir la partie 2.3), les variations du niveau de la mer seraient à l'origine des différences verticales de composition des isotopes du fer observées entre les strates de fer rubané. Dans l'hypothèse d'un mode de genèse similaire des grès ferrugineux de la région de Bassar, on peut s'attendre à une variation similaire de la composition isotopique du fer entre les dépôts successifs de grès ferrugineux. Cette variabilité pourrait alors induire des différences de composition isotopique d'un gisement à l'autre de ce district minier, permettant ainsi de les différencier. D'un point de vue archéologique, la comparaison de la signature isotopique des minerais avec celle des déchets de métallurgie et d'objets en fer présents dans la région de Bassar pourrait permettre d'étudier les modalités d'approvisionnement des différents sites de réduction (utilisation d'un minerai spécifique, mélange de minerais issus de différents

gisements, différentes phases d'exploitation…), ainsi que la circulation des métaux produits (utilisation locale, exportation de la production…). Dans ce contexte, les isotopes du fer pourraient alors constituer un outil pertinent pour le traçage des métaux anciens à une échelle régionale, et donc humaine.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes également intéressés à l'exploitation ancienne de l'argent dans la mine d'Imiter (Anti-Atlas, Maroc). L'étude préliminaire de scories de réduction collectées sur ce site a montré leur forte teneur en fer. Cette concentration peut alors résulter d'ajouts volontaires lors de la réduction de la galène, ou de la présence de fer dans le minerai utilisé. Cette dernière hypothèse semble d'autant plus probable que les minerais de plomb et d'argent exploités à Imiter aux époques anciennes sont situés en surface de la minéralisation (jusqu'à 70 m de profondeur) et associés à des chapeaux de fer. Ces derniers se sont formés par altération supergène de filons polymétalliques d'origine hydrothermale. De la même façon que pour la Montagne Noire, on peut supposer que la composition des isotopes de fer de ces chapeaux de fer soit variable selon le minerai primaire dont ils dérivent. Dans ce contexte, les isotopes du fer pourraient alors permettre de déterminer les types minerais exploités par les anciens, ainsi que d'étudier leurs pratiques métallurgiques (tri du minerai, ajouts durant la réduction…). Ceci illustre alors l'utilité potentielle des isotopes du fer pour le traçage des métaux non-ferreux.

3.1.2 Autres minerais exploités aux époques anciennes

En plus des minerais sédimentaires et des chapeaux de fer présentés dans ce chapitre, de nombreux exemples archéologiques ont montré l'utilisation de minerais d'autres types aux périodes anciennes. Toutefois, aucune donnée sur la composition des isotopes du fer de ces minerais n'est disponible dans la littérature. Ici encore, les études sur les processus naturels susceptibles de générer un fractionnement des isotopes du fer peuvent nous renseigner sur la variabilité potentielle de ces minerais.

Un premier exemple est celui des concrétions ferrugineuses des milieux tourbeux, ou « bog ores », dont l'exploitation aux périodes anciennes pour la production de fer est attestée par plusieurs exemples archéologiques, notamment dans la région de Manching en Allemagne

(Schwab et al., 2006) et de Silesia en Pologne (Thelemann et al., 2016) entre le second et le premier siècle après J.C., ou encore au Danemark à partir du haut moyen-âge (Abrahamsen et al., 2003). Ces minerais de fer pédologiques se sont principalement formés dans des zones marécageuses des régions froides de l'hémisphère Nord, telles que le Canada, l'Europe Centrale ou la Scandinavie. Ces dépôts sont généralement de taille modeste, en comparaison des BIF, et sont majoritairement composés d'oxyhydroxydes de fer comme la goethite et la limonite, associés à des argiles riches en matière organique (Robb, 2005). Ces concrétions se forment à l'interface entre un aquifère peu profond oxydant et un milieu réducteur de type marécage ou tourbière. Le fer peut provenir d'apports externes ou de l'altération biochimique à pH acide de la roche mère encaissante, parfois accélérée par la présence d'acides humiques et carboniques (Thelemann et al., 2016 ; Buurman and Jongmans, 2005). Le fer s'accumule alors dans le milieu réducteur sous forme de Fe^{2+} dissous et s'infiltre jusqu'à l'interface avec l'aquifère. La circulation d'eau de surface oxydante dans cet aquifère provoque l'oxydation du fer dissous qui précipite sous forme d'oxyhydroxydes de Fe(III). Si ce phénomène reste le principal mécanisme de formation des « bog ores », la réduction de fer par des bactéries peut également être responsable de la formation de sidérite ou de magnétite dans des environnements tourbeux (e.g. Banning, 2008). Selon l'intensité et la durée de l'accumulation de minerai ferrugineux, ce type de dépôt peut se présenter sous trois formes différentes : i) des couches continues massives de roche dure, ii) des horizons avec des fragments de minerais de fer indurés, ou iii) des horizons de roches ferrugineuses peu consolidées et de faible dureté (Kaczorek and Sommer, 2003 ; Kaczorek et al., 2005).

Aucune mesure de la composition isotopique du fer dans ces concrétions ferrugineuses n'est disponible dans la littérature. On peut cependant supposer que leur mode de formation complexe génère des fractionnements des isotopes du fer. Tout d'abord, la source du fer dans les tourbières peut avoir une incidence sur la composition isotopique des concrétions ferrugineuses. En effet, on peut supposer que la dissolution d'une roche primaire magmatique apportera un fer de composition différente de celle d'une roche primaire sédimentaire. De plus, le potentiel d'oxydoréduction (Schuth et al., 2015) et le pH (Reddy et al., 2015) du milieu peuvent avoir une influence sur la composition du fer, de même que les phénomènes de complexation du fer avec des composés organiques (Swaner et al., 2015).

De la même façon que dans le cas des BIF, la réduction du fer par l'activité bactérienne peut également induire un fractionnement des isotopes du fer et un enrichissement en isotopes légers dans le minéral précipité (e.g. Johnson et al., 2008). Ces considérations suggèrent donc une variabilité isotopique importante dans ce type de minerai de fer. Toutefois, des analyses de la composition isotopique du fer dans différents « bog ores » sont nécessaires pour appréhender l'ampleur de cette variabilité.

Les minerais oolithiques sont un autre exemple de minerai de fer sédimentaire exploité aux périodes anciennes (e.g. Serneels, 2004). En France, ce minerai de fer ou « minette » formé au Jurassique est à l'origine d'une importante activité sidérurgique en Lorraine depuis l'antiquité (e.g. Leroy et al., 2015). D'autres exemples de minerais similaires se trouvent en Amérique du Nord, notamment dans le Kentucky et l'Alabama (USA). Bien que la formation de ces minerais soit encore un sujet de débat, on considère que ce minerai se serait formé par accumulation de fer d'origine continentale dans un environnement marin peu profond ou deltaïque (Robb, 2005). Ces roches sont constituées de goethite et/ou d'hématite sous forme d'oolithes ou de pellets d'environ 0,2 mm de diamètre, cimentés par des phyllosilicates de fer, de la sidérite et de la calcite en proportion variable selon le gisement considéré (e.g. Grgic et al., 2013 ; Maitte et al., 2015). L'environnement de dépôt de ces formations laisse penser que le fer y a été introduit par un système fluvial sous forme de fer dissous Fe^{2+}. La forme en couches d'oxydes de fer concentriques des oolithes suggère une formation par oxydation du fer dissous et précipitation de Fe(III) du fait de processus biochimiques, notamment l'activité bactérienne (e.g. Burkhalter, 1995 ; Grgic et al., 2013). L'âge des différents gisements de fer oolithique montre qu'ils se sont principalement formés à l'Ordovicien-Silurien ainsi qu'au Jurassique, en lien avec des périodes de dislocation des continents et un niveau des mers élevé. La succession de périodes de régression et de transgression marine aurait alors induit une alternance de phases de croissance des oolithes et de sédimentation conduisant à la formation des gisements de fer oolithique (Burkhalter, 1995 ; Robb, 2005).

Le mode de formation complexe des gisements de fer oolithique pourrait être à l'origine d'une forte variabilité isotopique de ces minerais. En premier lieu, l'origine du fer est un premier facteur pouvant contrôler la composition des isotopes du fer. Un changement de source pourrait induire une variation de la composition isotopique du minerai. De plus, de

nombreuses réactions d'oxydoréduction sont impliquées dans ce mode de formation, qu'elles soient d'origine biotique ou abiotique. Dans le cas d'une implication de l'activité bactérienne dans la formation des oolithes, on peut s'attendre à ce que ces dernières aient une composition isotopique enrichie en isotopes légers du fer (e.g. Johnson et al., 2008). Enfin, les différences de proportion de ciment ainsi que sa nature pourraient être d'autres facteurs susceptibles d'influer sur la composition isotopique du fer de ces minerais. De la même façon que pour d'autres minerais sédimentaires, seules des analyses de la composition des isotopes du fer de minerais de fer oolithique permettront d'en estimer la variabilité et de mettre évidence de possibles recoupements de composition.

3.2 Implications pour le traçage des métaux anciens

Les différents exemples archéologiques cités précédemment suggèrent la variabilité potentielle de différents types de minerais de fer. Selon leur histoire géologique, les gisements peuvent avoir des compositions des isotopiques du fer différentes permettant de les distinguer. Toutefois, si cette possibilité de distinguer différentes sources de minerai représente un avantage majeur pour le traçage des métaux anciens, une variabilité isotopique importante au sein d'un gisement peut impliquer des recoupements de composition entre des minerais issus de districts miniers ou de gisements différents, comme c'est le cas pour de nombreux traceurs géochimiques. Dans un tel cas, l'impossibilité de distinguer différentes sources par leur composition isotopique peut représenter une limite à l'utilisation des isotopes du fer comme outils de traçage en archéologie. Certains facteurs humains doivent alors être pris en compte lors des études de provenance. En effet, la sélection d'un minerai particulier peut limiter grandement la variabilité isotopique du minerai effectivement exploité aux périodes anciennes par rapport à l'ensemble des sources disponibles. L'identification des sources exploitées par les anciens permet donc d'assurer la pertinence de nos échantillons et de nos analyses isotopiques. Ceci illustre l'importance de la caractérisation archéologique des différents sites de production de métaux, préalablement à l'utilisation de traceurs géochimiques. Ainsi, les différences de composition isotopiques relatives entre les sources de minerais ayant alimenté les anciens sites de production de métaux justifient l'utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens. Le fer

pourrait alors constituer le premier traceur isotopique pour les métaux ferreux, ainsi qu'un nouveau traceur complémentaire pour les études de provenance des métaux non ferreux. C'est ce que cette thèse va tenter de démontrer sur différents sites archéologiques, en France et à l'étranger.

4. ***Références bibliographiques***

Ali, J.R., Thompson, G.M., Zhou, M.F. and Song, X.Y., 2005. Emeishan large igneous province, SW China. Lithos 79, 475–489.

Banning, A., 2008. Bog iron ores and their potential role in arsenic dynamics: an overview and a "Paleo Example". Engineering in Life Science 8, 641–649.

Beard, B.L., Johnson, C.M., 1999. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 1653-1660.

Beard B.L., Johnson C. M., Cox L., Sun H., Nealson K. H., Aguiliar C., 1999. Iron isotope biosignatures. Science, 285, 1889-1892.

Beard, B.L., Johnson, C.M., Skulan, J.L., Nealson, K.H., Cox, L., Sun, H., 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. Chemical Geology 195, 87-117.

Beard, B.L., Johnson, C.M., VonDamm, K.L., Poulson, R.L., 2003b. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. Geology 31, 629–632.

Beard B. L., Handler R. M., Scherer M. M., Wu L., Czaja A. D., Heimann A. and Johnson C. M., 2010. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. Earth and Planetary Science Letters 295, 241–250.

Béziat, D., Coustures, M.-P. and Tollon, Fr., 2016. Les minerais de fer de la Montagne Noire : minéralogie et chimie, quelques éléments de réponse aux questions d'approvisionnement et de traitements minéralurgiques, in Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013) (eds. Fabre, J.-M.,

Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016, 560 p.

Blanchard, M., Poitrasson, F., Méheut, M., Lazzeri, M., Mauri, F., Balan, E., 2009. Iron isotope fractionation between pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and siderite ($FeCO_3$): a first-principles density functional theory study. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 6565–6578.

Brantley, S.L., Liermann, L.J., Guynn, R.L., Anba,r A., Icopini, G.A. and Barling, J., 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 3189-3204.

Bullen T. D., White A. F., Childs C.W., Vivet D. V. and Schultz M. S., 2001, Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature, Geology 29, 699-702.

Burkhalter, R.M., 1995. Ooidal ironstones and ferruginous microbialites : origin and relation to sequence stratigraphy (Aalenian and Bajocian, Swiss Jura mountains). Sedimentology 42, 57-74.

Buurman, P., Jongmans, A., 2005. Podzolisation and soil organic matter dynamics. Geoderma 125, 71–83.

Chamberlain, V., Gale, N.H., 1980. The isotopic composition of lead in Greek coins and in galena from Greece and Turkey. In: Slater EA, Tate JO (eds) Proceedings of the 16th International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prosepection, Edinburgh 1976. The National Museum of Antiquities of Scotland, 139-155.

Cheng, Y.B., Mao, J.W., Zhu, X.K. and Wang, Y., 2015. Iron isotope fractionation during supergene weathering process and its application to constrain ore genesis in Gaosong deposit, Gejiu district, SW China. Gondwana Research 27, 1283-1291.

Chung, S.-L., Jahn, B.-M., 1995. Plume-lithosphere interaction in generation of the Emeishan flood basalts at the Permian-Triassic boundary. Geology 23, 889–892.

Coustures, M.-P., Dieudonné-Glad, N., Dillmann, Ph., Béziat D., 2014. Tentative chemical characterization of a Roman smelting workshop (Oulches, France): from the ore to the finished product, in Early Iron in Europe (eds. Cech, B. and Rehren, Th.), Monographies Instrumentum 50.

Cox, G.M., Halverson, G.P., Minarik, W.G., Le Heron, D.P., Macdonald, F.A., Bellefroid, E.J. and Strauss, J.V., 2013. Neoproterozoic iron formation: An evaluation of its temporal, environmental and tectonic significance. Chemical Geology, 362, 232-249.

Craddock, P.R., Warren, J.M., Dauphas, N., 2013. Abyssal peridotites reveal the nearchondritic Fe isotopic composition of the Earth. Earth Planetary Science Letters 365, 63–76.

Croal, L.R., Johnson, C.M., Beard, B.L., Newman, D.K., 2004. Iron isotope fractionation by Fe(II) oxidizing photoautotrophic bacteria. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 1227–1242.

Czaja, A.D., Johnson, C.M., Beard, B.L., Roden, E.E., Li, W. and Moorbath, S., 2013. Biological Fe oxidation controlled deposition of banded iron formation in the ca.3770 Ma Isua Supracrustal Belt (West Greenland). Earth and Planetary Science Letters, 363, 192-203.

Dauphas, N., Craddock, P.R., Asimow, P.D., Bennett, V.C., Nutman, A.P., Ohnenstetter, D., 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to present. Earth Planetary Science Letters 288, 255–267.

Dauphas, N. and Rouxel, O., 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. Mass Spectrometry Reviews, 25, 515-550.

Dauphas, N., Janney, P.E., Mendybaev, R.A., Wadhwa, M., Richter, F.M., Davis, A.M., van Zuilen, M., Hines, R. and Foley, C.N., 2004. Chromatographic separation and multicollection-ICPMS analysis of iron. Investigating mass-dependent and -independent isotope effects. Analytical Chemistry 76, 5855–5863.

Domergue, C., Cauuet, B., Lavielle, E., Pailler, J.-M., Sablayrolles, R., Sillieres, P., and Tollon, F., 1993. Un centre sidérurgique romain de la Montagne Noire. Le domaine des Forges (Les Martys, Aude). Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 27, 477 p.

Evans, K.A., Elburg, M.A., Kamenetsky, V.S., 2012. Oxidation state of subarc mantle. Geology 40, 783–786.

Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F. (dir.), 2016. Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 560 p.

Foden, J., Sossi, P.A., Wawryk, C.M., 2015. Fe isotopes and the contrasting petrogenesis of A, I- and S-type granite. Lithos 212–215, 32–44.

Frierdich, A.J., Beard B.L., Scherer, M.M. and Johnson, C.M., 2014. Determination of the Fe(II)aq–magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a multi-direction approach to equilibrium. Earth and Planetary Science Letters 391, 77–86.

Frost, C.D., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Frost, B.R., Swapp, S.M., 2007. Preservation of Fe isotope heterogeneities during diagenesis and metamorphism of banded iron formation. Contributions to Mineralogy and Petrology 153, 211–235.

Gale, N.H. and Stos-Gale, Z.A., 1999, The characterization by lead isotopes of the ore deposits of Cyprus and Sardinia and its bearing on the possibility of the lead isotope provenancing of copper alloys. In S.M.M. Young, A.M. Pollard, P. Budd and R.A. Ixer eds. Metals in Antiquity. BAR International Series 792. 120-133.

Gale NH., 1997, The isotopic composition of tin in some ancient metals and the recycling problem in metal provenancing, Archaeometry, 39, 71–82.

Grgic, D., Giraud, A. and Auvray, C., 2013. Impact of chemical weathering on micro/macro mechanical properties of oolithic iron ore. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences 64, 236-245.

Halverson, G.P., Poitrasson, F., Hoffman, P.F., Nédélec, A., Montel, J.-M. and Kirby, J., 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. Earth and Planetary Science Letters 309, 100–112.

Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., 1974. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. American Journal of Science 274, 1089-1198.

Heimann, A., Johnson, C.M., Beard, B.L., Valley, J.W., Roden, E.E., Spicuzza, M.J., Beukes, N.J., 2010. Fe, C, and O isotope compositions of banded iron formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in 2.5 Ga marine environments. Earth and Planetary Science Letters 294, 8-18.

Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., Halverson, G.P., Schrag, D.P., 1998. A Neoproterozoic Snowball Earth. Science 281 (5381), 1342–1346.

Horn, I., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Steinhoefel, G. and Markl, G., 2006. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3677–3688.

Ilina, S., Poitrasson, F., Lapitskiy, S.A., Alekhin, Y.V., Viers, J. and Pokrovsky, O.S., 2013. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 101, 96-111.

Ilyin, A., 2009. Neoproterozoic banded iron formations. Lithology and Mineral Resources, 44 (1), 78–86.

James, H.L., 1954. Sedimentary facies of iron-formation. Economic Geology 49, 235-293.

Johnson C. M., Skulan J. L., Beard B. L., Sun H., Nealson K. H. and Braterman P. S., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. Earth and Planetary Science Letters, 195, 141-153.

Johnson C. M., Beard B. L., Beukes N. J., Klein C., O'Leary J. M., 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. Contributions to Mineralogy and Petrology, 144, 523-547.

Johnson, C.M., Beard, B.L., Roden, E.E., Newman, D.K. and Nealson, K.H., 2004. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe. Reviews of Mineralogy and Geochemistry 55, 359-408.

Johnson C., Beard B., Klein C., Beukes N. and Roden E., 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 151-169

Kaczorek, D., Sommer, M., 2003. Micromorphology, chemistry, and mineralogy of bog iron ores from Poland. Catena 54, 393–402.

Kaczorek, D., Brümmer, G., Sommer,M., 2005. Content and binding forms of heavymetals. Aluminium and phosphorus in bog iron ores from Poland. Journal of Environmental Quality 38, 1109–1119.

Kehm K., Hauri E. H., Alexander C. M. O. D., and Carlson R. W., 2003, High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS, Geochimica et Cosmochimica Acta, 67, 2879–2891.

Kelley, K.A., Cottrell, E., 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas. Science 325, 605–607.

Killick, D. and Miller, D., 2014. Smelting of magnetite and magnetite-ilmenite iron ores in the northern Lowveld, South Africa, ca. 1000 CE to ca. 1880 CE. Journal of Archaeological Science, 43, 239-255.

Kiyokawa, S. and Ueshiba, T., 2015. Rapid sedimentation of iron oxyhydroxides in an active hydrothermal shallow semi-enclosed bay at Satsuma Iwo-Jima Island, Kagoshima, Japan. Sedimentary Geology 319, 98-113.

Leroy M., Merluzzo P., Le Carlier C., 2015. Archéologie du fer en Lorraine. Minette et production du fer en bas fourneaux dans l'Antiquité et au Moyen Âge. Fensch Vallée Editions, Knutange, 372 p.

Li, Y.-L., Konhauser, K.O., Kappler, A. and Hao, X.-L., 2013. Experimental low-grade alteration of biogenic magnetite indicates microbial involvement in generation of banded iron formations. Earth and Planetary Science Letters, 361, 229-237.

Liu, P.-P., Zhou, M.-F., Chen, W.-T., Boone, M., Cnudde, V., 2014a. Using multiphase solid inclusions to constrain the origin of the Baima Fe-Ti-(V) oxide deposit, SW China. Journal of Petrology 55 (5), 951–976.

Liu, P.-P., Zhou, M.-F., Luais, B., Cividini, D. and Rollion-Bard, C., 2014b. Disequilibrium iron isotopic fractionation during the high-temperature magmatic differentiation of the Baima

Fe-Ti oxide-bearing mafic intrusion, SW China. Earth and Planetary Science Letters 399, 21-29.

Liu, W., Teng, J.Z., Li Zhou, S. and Liu, A., 2015. Low-Ti iron oxide deposits in the Emeishan large igneous province related to low-Ti basalts and gabbroic intrusions. Ore Geology Reviews 65, 180-197.

Maitte, B., Jorand, F.P.A., Grgic, D., Abdelmoula, M. and Carteret, C., 2015. Remineralization of ferrous carbonate from bioreduction of natural goethite in the Lorraine iron ore (Minette) by Shewanella putrefaciens. Chemical Geology 412, 48-58.

Markl, G., von Blanckenburg, F., Wagner, T., 2006. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3011-3030.

Moeller, K., Schoenberg, R., Grenne, T., Thorseth, I.H., Drost, K. and Pedersen, R.B., 2014. Comparison of iron isotope variations in modern and Ordovician siliceous Fe oxyhydroxide deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta 126, 422–440.

Mullane E., Russell S. S., and Gounelle M., 2005. Nebular and asteroidal modification of the iron isotope composition of chondritic components. Earth and Planetary Science Letters, 239, 203–218.

Nebel, O., Sossi, P.A., Bénard, A., Wille, M., Vroon, P.Z., Arculus, R.J., 2015. Redoxvariability and controls in subduction zones from an iron-isotope perspective. Earth Planetary Science Letters, 432, 142–151.

Nebel, O., Arculus, R.J., Sossi, P.A., Jenner, F.E., Whan, T.H.E., 2013. Iron isotopic evidence for convective resurfacing of recycled arc-front mantle beneath back-arc basins. Geophysical Research Letters 40, 5849–5853.

Poitrasson, F. and Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. Chemical Geology 222, 132-147.

Poitrasson F., Halliday A. N., Lee D.-C., Levasseur S. and Teutsch N., 2004. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. Earth and Planetary Science Letters, 223, 253-266.

Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. Chemical Geology, 235, 195–200.

Poitrasson F., Roskosz M. and Corgne A., 2009. No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000 °C and 7.7 GPa: Experimental evidence and implications for planetary differentiation and accretion. Earth and Planetary Science Letters, 278, 376-385.

Poitrasson, F., Delpech, G., Grégoire, M., 2013. On the iron isotope heterogeneity of lithospheric mantle xenoliths: implications for mantle metasomatism, the origin of basalts and the iron isotope composition of the Earth. Contribution to Mineralogy and Petrology 165, 1243-1258.

Polyakov V. B. and Soultanov D. M., 2011. New data on equilibrium iron isotope fractionation among sulfides: constraints on mechanisms of sulfide formation in hydrothermal and igneous system. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 1957–1974.

Polyakov, V.B., Mineev, S.D., 2000. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 849–865.

Reddy, T.R., Frierdich, A.J., Beard, B.L. and Johnson, C.M., 2015. The effect of pH on stable iron isotope exchange and fractionation between aqueous Fe(II) and goethite. Chemical Geology 397, 118-127.

Reynolds, I.M., 1985. The nature and origin of titaniferous magnetite-rich layers in the upper zone of the Bushveld Complex. A review and synthesis. Economic Geology, 80, 1089-1108.

Robb, L.J. (dir.), 2005, Introduction to ore-forming processes. Blackwell Publishing, Oxford, UK, 386p.

Rodushkin, I., Stenberg, A., Andrén, H., Malinovsky, D. and Baxter, D.C., 2004. Isotopic fractionation during diffusion of transition metal ions in solution. Analytical Chemistry 76, 2148–2151.

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.

Roskosz, M., Luais, B., Toplis, M.J., 2005. Experimental determination of iron isotope fractionation during high temperature segregation of metal from silicate liquids: evaporation or diffusion? Lunar and Planetary Science XXXVI, 1959.

Roskosz, M., Luais, B., Watson, H.C., Toplis, M.J., Alexander, C.M.O., Mysen, B.O., 2006. Experimental quantification of the fractionation of Fe isotopes during metal segregation from a silicate melt. Earth and Planetary Science Letters, 248 (3–4), 851–867.

Rouxel O., Dobbek N., Ludden J. and Fouquet Y., 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. Chemical Geology, 202, 155-182.

Rouxel O., Fouquet Y. and Ludden J. N., 2004. Subsurface processes at the lucky strike hydrothermal field, Mid-Atlantic ridge: evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68, 2295-2311.

Rouxel O., Shanks W. C., Bach W. and Edwards K. J., 2008a. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10°N. Chemical Geology, 252, 214-227.

Rouxel, O., Sholkovitz, E., Charrette, M. and Edwards, K.J., 2008b. Iron isotope fractionation in subterranean estuaries. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 3413-3430.

Saunier G., Poitrasson F., Moine B., Gregoire M. and Seddiki A., 2010. Effect of hot desert weathering on the bulk-rock iron isotope composition of L6 and H5 ordinary chondrites. Meteoritics and Planetary Science 45, 195-209.

Saunier G., 2011, Etude expérimentale du fractionnement isotopique du fer aux conditions hydrothermales, Doctorat de l'Université de Toulouse, France.

Schoenberg R. and von Blanckenburg F., 2006, Modes of planetary-scale Fe isotope fractionation, Earth and Planetary Science Letters, 252, 342-359.

Schuth, S., Hurraß, J., Münker, C. and Mansfeldt, T., 2015. Redox-dependent fractionation of iron isotopes in suspensions of a groundwater-influenced soil. Chemical Geology 392, 74-86.

Schwab, R., Heger, D., Höppner, B., Pernicka, E., 2006. The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach. Archaeometry 48, 433-452.

Serneels, V., 2004. Le fer et ses minerais, in Le Fer (eds. Mangin, M.), édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Severmann, S., Johnson, C.M., Beard, B.L., German, C.R., Edmonds, H.N., Chiba, H., Green, D.R.H., 2004. The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14N. Earth and Planetary Science Letters 225, 63–76.

Seward, T.M. and Barnes, H.L., 1997. Metal transport by hydrothermal ore fluids, in Geochemistry of hydrothermal ore deposits, (eds. Barnes, H.L.) New York, Wiley Interscience, 435-486.

Shellnutt, J. G, 2014. The Emeishan large igneous province: A synthesis. Geoscience Frontiers, 5, 369-394.

Skulan J. L., Beard B. L., and Johnson C. M., 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 2995-3015.

Sossi, P.A., Nebel, O. and Foden, J., 2016. Iron isotope systematics in planetary reservoirs. Earth and Planetary Science Letters, 452, 295-308.

Sossi, P.A., Foden, J.D., Halverson, G.P., 2012. Redox-controlled iron isotope fractionation during magmatic differentiation: an example from the Red Hill intrusion, S. Tasmania. Contributions to Mineralogy and Petrology, 164, 757–772.

Steinhoefel, G., Horn, I. and von Blanckenburg, F., 2009. Micro-scale tracing of Fe and Si isotope signatures in banded iron formation using femtosecond laser ablation. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 5343-5360.

Steinhoefel, G., von Blanckenburg, F., Horn, I., Konhauser, K.O., Beukes, N.J., Gutzmer, J., 2010. Deciphering formation processes of banded iron formations from the Transvaal and the Hamersley successions by combined Si and Fe isotope analysis using UV femtosecond laser ablation. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 2677–2696.

Stos-Gale ZA., Gale NH., Annetts N., Todorov T., Lilov P., Raduncheva A., Panayotov I., 1998, Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Database 5, Ores from Bulgaria, Archaeometry, 40(1), 217–226.

Sylvain, J.-P., Aregba, A., Collart, J., et Godonou, K.S., 1986. Carte géologique du Togo à 1/500 000. Direction générale des Mines, de la Géologie et du Bureau National de Recherches Minières, Ministère de l'Equipement, des Mines et des Postes et Télécommunication, République Togolaise.

Syverson, D.D., Pester, N.J., Craddock, P.R. and Seyfried Jr., W.E., 2014. Fe isotope fractionation during phase separation in the NaCl–H2O system: An experimental study with implications for seafloor hydrothermal vents. Earth and Planetary Science Letters 406, 223-232.

Swanner, E.D., Wu, W., Schoenberg, R., Byrne, J., Michel, F.M., Pan, Y. and Kappler, A., 2015. Fractionation of Fe isotopes during Fe(II) oxidation by a marine photoferrotroph is controlled by the formation of organic Fe-complexes and colloidal Fe fractions. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 44-61.

Taylor, P., Maeck, R., Hendrickx, F., Debievre, P., 1993. The Gravimetric Preparation of Synthetic Mixtures of Iron Isotopes. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 128, 91-97.

Telus, M., Dauphas, N., Moynier, F., Tissot, F.L.H., Teng, F.-Z., Nabelek, P.I., Craddock, P.R., Groat, L.A., 2012. Iron, zinc, magnesium and uranium isotopic fractionation during continental crust differentiation: the tale from migmatites, granitoids, and pegmatites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 97, 247–265.

Teng, F.-Z., Dauphas, N., Huang, S., Marty, B., 2013. Iron isotopic systematics of oceanic basalts. Geochimica et Cosmochimica Acta 107, 12–26.

Thelemann, M., Bebermeier, W., Hoelzmann, P. and Lehnhardt, E., 2016. Bog iron ore as a resource for prehistoric iron production in Central Europe — A case study of theWidawa catchment area in eastern Silesia, Poland. Catena, in press.

Tollon, F. and Béziat, D., 2004. Les chapeaux de fer. in Le Fer (eds. Mangin, M.), édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Tsikos, H., Matthews, A., Erel, Y., Moore, J.M., 2010. Iron isotopes constrain biogeochemical redox cycling of iron and manganese in a Palaeoproterozoic stratified basin. Earth and Planetary Science Letters, 298, 125-134.

Wallace, P.J., Edmonds, M., 2011. The sulfur budget in magmas: evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 73, 215–246.

Wawryk, C.M. and Foden, J.D., 2015. Fe-isotope fractionation in magmatic-hydrothermal mineral deposits: A case study from the Renison Sn–W deposit, Tasmania. Geochimica et Cosmochimica Acta, 150, 285-298.

Welch S.A., Beard B.L., Johnson C.M. and Braterman P.S., 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). Geochimica et Cosmochimica Acta, 67, 4231-4250.

Weyer, S., Ionov, D.A., 2007. Partial melting and melt percolation in the mantle: the message from Fe isotopes. Earth Planetary Science Letters, 259, 119–133.

Whitehouse, M.J. and Fedo, C.M., 2007. Microscale heterogeneity of Fe isotopes in >3.71 Ga banded iron formation from the Isua Greenstone Belt, southwest Greenland. Geology 35(8), 719-722.

Williams, H.M., Bizimis, M., 2014. Iron isotope tracing of mantle heterogeneity within the source regions of oceanic basalts. Earth Planetary Science Letters, 404, 396–407.

Winter, P.E., 1965. The Ushushwana Igneous Complex. Swaziland Geological Survey Bulletin, 5, 29 p.

Yardley B.W.D, 2005. Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. Economic Geology, 100, 613-632.

Zambardi, T., Lundstrom, C.C., Li, X., McCurry, M., 2014. Fe and Si isotope variations at Cedar Butte volcano; insight into magmatic differentiation. Earth Planetary Science Letters, 405, 169–179.

Zhang, X.-Q., Song, X.-Y., Chen, L.-M., Xie, W., Yu, S.-Y., Zheng, W.-Q., Deng, Y.-F., Zhang, J.-F., Gui, S.-G., 2012. Fractional crystallization and the formation of thick Fe-Ti-V oxide layers in the Baima layered intrusion, SW China. Ore Geology Reviews, 49, 96-108.

Zhao, X., Zhang, H., Zhu, X., Tang, S., Yan, B., 2012. Iron isotope evidence for multistage melt–peridotite interactions in the lithospheric mantle of eastern China. Chemical Geology, 292–293, 127–139.

Zhao, X.M., Zhang, H.F., Zhu, X.K., Tang, S.H., Tang, Y.J., 2010. Iron isotopic variations in spinel peridotite xenoliths from North China Craton: implications for mantle metasomatism. Contributions to Mineralogy and Petrology, 160 (1), 1–14.

Zhou, M.-F., Arndt, N.T., Malpas, J., Wang, C.Y., Kennedy, A.K., 2008. Two magma series and associated ore deposit types in the Permian Emeishan large igneous province, SW China. Lithos, 103, 352-368.

Zhu X. K., Guo Y., O'Nions R. K., Young E. D. and Ash R. D., 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. Nature, 412, 311–313.

Zhu, X.K., Guo, Y.,Williams, R.J.P., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., deWaal, E.C.,Weser, U., Burgess, B.K., Salvato, B., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth and Planetary Science Letters, 200, 47–62.

Chapitre III : Matériel et méthodes

Le Chapitre ci-dessous détaille la nature des échantillons analysés ainsi que les différents contextes archéologiques dont ils sont issus. La description de ces échantillons est reprise en détail dans les chapitres suivants. Nous expliquerons également ici les divers protocoles chimiques et méthodes analytiques que nous avons utilisés au cours de cette thèse.

1. Nature des échantillons étudiés

1.1 Expérimentations de réduction dans le massif de la Montagne Noire

Le massif de la Montagne Noire, dans le sud-ouest de la France, fut une région majeure de production de fer durant la période romaine, où l'activité sidérurgique a atteint son apogée à la période impériale, entre le I^{e} siècle av. J.C. et le I^{e} siècle ap. J.C. (e.g. Domergue et al., 1993 ; Jarrier, 1993 ; Coustures et al., 2003 ; Fabres et al., 2016). De nombreux ferriers et anciens ateliers de réduction ont donc été découverts dans cette région. En outre, plus de 160 sites à scories ont été répertoriés pour une production totale estimée à environ 100 000 tonnes de fer produit sur une période de 3 siècles (Rico, 2016). Le site du « Domaine des forges », dans la commune actuelle des Martys (Aude, Sud-Ouest de la France) est un site majeur de production sidérurgique à l'époque romaine dans la Montagne Noire.

Sur la base des observations archéologiques réalisées dans ce district minier, plusieurs séries d'expérimentations de réduction de minerai de fer en bas fourneau ont été réalisées dans la Montagne Noire, entre 1991 et 2009, dans le but de restituer les protocoles anciens de production de fer. Les protocoles utilisés pour chacune de ces expérimentations ont été décrits en détail dans Jarrier (1993), Jarrier et al. (1997) ou encore Béziat et al. (2016) et sont détaillés dans le tableau III-1. Dans cette thèse nous avons analysé des échantillons de minerai, de scorie de réduction et de métal collectés lors de deux expérimentations réalisées en 1991 et 2009. L'analyse de ces matériaux qui couvrent l'ensemble de la chaîne opératoire de production de fer nous a permis d'estimer l'influence potentielle des procédés métallurgiques sur la composition des isotopes du fer.

Tableau III-1: Récapitulatif des opérations expérimentales de réduction de minerai de fer menées entre 1991 et 2009 dans le massif de la Montagne Noire (d'après Béziat et al., 2016).

N°	opération	date	Argile réfractaire	Ventilation	Charbon de bois	minerai	Rapport charges	Écoulement scorie	Durée	Produits et observations
1		Octobre 1991		2 gros soufflets dans la porte	1010 l 140 kg ? 1450 l = environ 200 kg	100 kg minerai archéologique	0.71 ?	non	11h30	Fondant : 41 l de + 6 h à + 9h30 Massiau de 47 kg
2		Octobre 1991		2 gros soufflets dans la porte	780 l 108 kg ?	112 kg minerai archéologique	1.04 ?	8 coulées (26 kg) entre + 1h10 et + 7h40	10h45	Fondant : 67 l Massiau de 67 kg
3		Octobre 1991		2 gros soufflets dans la porte	730 l 101 kg ?	126 kg minerai archéologique	1.25 ?	5 coulées (17.6 kg) entre + 1h et + 10h15	11h15	Fondant : 144 l Massiau de 62 kg
4	Opé 1	Juin 1999	Raugeolle	Ventilateur aux 3 tuyères	118 kg	77 kg	0.65		8h30	Massiau forgé
5	Opé 2	Juin 1999	Raugeolle	Ventilateur aux 3 tuyères	100 kg	64 kg	0.64		8h40	Massiaux très hétérogènes
6	Opé 3	Juin 1999	Raugeolle	Ventilateur aux 3 tuyères	92 kg	64 kg	0.7		8 h	
7	Opé 4	Juin 1999	Raugeolle	Ventilateur aux 3 tuyères	112 kg	66 kg	0.59		7h45	
8	Opé 5	Juin 1999	Raugeolle	Ventilateur aux 3 tuyères	78 kg	62 kg	0.79		4h20	
9	Opé 6	Juin 1999	Raugeolle	Ventilateur aux 3 tuyères	80 kg	74 kg	0.92		5h45	
10		18/19 septembre 1999	Raugeolle	Ventilateur aux 3 tuyères		Salsigne 118 kg		Entre +2h30 et + 3h (7kg)	4h 30	Matériaux produits triés Structure en feuillets (photo ?)
11		15 juin 2000	Raugeolle	Ventilateur aux trois tuyères	142 kg	Salsigne 162 kg	1.14	Coulées à +5h	6h	Métal peu abondant
12		17 juin 2000	Raugeolle	Ventilateur aux trois tuyères	175 kg	Salsigne 192 kg	1.1	Coulées à + 3h15 et + 5h	8h30	Obturation de la cheminée durant 6' à + 2h Métal peu abondant
13		18 juin 2000	Raugeolle	Ventilateur aux trois tuyères, remplacé par souffleurs	130 kg	Salsigne 100 kg	0.77	Petite coulée à + 6 h	9 h	Charbon calibré Métal peu abondant
14		21 juin 2000	Raugeolle	Ventilateur aux trois tuyères	115 kg	Salsigne 100 kg	0.87	Petite coulée à + 5 h	8 h	
15		5/6 juin 2004	locale	Naturelle 3 tuyères + trou de porte	140 kg	Pas de minerai				Essai ventilation naturelle
16		6 juin	locale	Ventilateur aux 3 tuyères	138 kg ?	Salsigne grillé 100 kg	0.73 ?	Quelques gouttes à +7 h		Arrêt ventilation à + 6h20
17		11/12 novembre 2004	locale	Ventilateurs : 3 + 1 dans la porte	38 kg	Salsigne grillé 143 kg	3.76	Importante entre +2h40 et 3h10 (14 kg)	3h30	Métal peu abondant et dispersé + un petit massiau
18		8 -9avril 2005	locale					Importante coulée de scorie		Structure en feuillets Pas de métal compact
19		13 /14 mai 2006	locale	Ventilateurs : 3 +1 dans la porte	76 kg	Salsigne grillé 259 kg	3.41	Intermittents entre +2 et 4h. Important après 5 h	6h40	Pas de prise de temp. Pas de massiau compact
20	Opé 1	8/9 Novembre 2007	Ceradel GT 5001 W	Naturelle 3 tuyères + porte	68 kg	Salsigne grillé 100 kg	1.48	Coulée à + 8h 40	14h20	Agrégats non rassemblés
21	Opé 2	10/11 novembre 2007	Ceradel GT 5001 W	Naturelle 3 tuyères + porte	78 kg	Salsigne grillé 100 kg	1.28	Coulée à +15 h	18h30	Agrégats non rassemblés
22	Opé 3		Ceradel GT 5001 W	Naturelle 3 tuyères + porte	105 kg	Salsigne grillé 150 kg	1.43	Petites coulées de + 11h50 à +13h30	23h20	Agrégats non rassemblés
23		21 octobre 2009	Ceradel GT 5001 W	Naturelle 3 tuyères + porte	62 kg	Salsigne grillé 120 kg	1.94	Coulées de + 5h30 à + 7h	10h15	Agrégats non rassemblés

1.1.1 Expérimentations de 1991

Les expérimentations de réduction de minerai de fer de 1991 ont été réalisées sur le site du Domaine des forges, dans la commune des Martys. Pour cela, deux bas fourneaux de réductions ont été reconstruits à partir des restes d'anciens fourneaux sur la base des observations archéologiques faites lors de la fouille du site (Figure III-1). Les minerais utilisés lors de ces expérimentations étaient ceux qui avait été découverts sur ce site sidérurgique et correspondaient à de la matière première qui avait été utilisée par les artisans Romains. Ces minerais de provenance locale ont été triés, grillés et calibrés. L'étude chimique et minéralogique a montré qu'il s'agissait de chapeaux de fer, ou gossans, formés par l'altération de minerais primaires principalement carbonatés, tels que la sidérite ($FeCO_3$), issus du versant sud du massif de la Montagne Noire (Domergue, 1993 ; Jarrier et al., 1997 ; Béziat et al., 2016). D'un point de vue minéralogique, ils sont principalement constitués de goethite, associée à de rares minéraux accessoires de carbonates de fer. La composition simple de ce minerai s'explique par le fait que les Romains avaient utilisé les chapeaux de fer les plus évolués et les plus riches en fer. Ainsi, les disparités minéralogiques visibles dans les minerais primaires sont gommées dans ces gossans. L'altération avancée de ces minerais tend également à effacer les différences de composition chimiques. Toutefois, leur comparaison avec les chapeaux de fer du versant Nord de la Montagne Noire a montré qu'ils sont caractérisés par une faible teneur en baryum ainsi qu'en éléments en trace métalliques. Pour notre étude, 4 échantillons de ces minerais dits « archéologiques » ont été prélevés.

Plusieurs échantillons de scories de réduction issus des expérimentations de 1991 ont également été collectés pour d'autres études. Ces scories coulées évacuées lors de la réduction sont massives et ont une morphologie cordée. D'un point de vue minéralogique, elles sont majoritairement composées de fayalite (Fe_2SiO_4), de dendrites de wüstite (FeO), ainsi que de quelques spinelles et de feldspathoïdes (e.g. Jarrier, 1993 ; Jarrier et al., 1997). Deux échantillons de scories coulées issus des expérimentations de 1991 ont été analysés au cours de cette thèse.

Le métal produit lors de ces expérimentations se présente sous forme d'un massiot compact qui a pu être travaillé à la forge de façon à obtenir une barre de fer (Figure III-1). Ces pièces sont constituées d'un acier eutectoïde ou hypereutectoïde avec une teneur en carbone

généralement comprise entre 0,8 et 1%, mais pouvant atteindre de 1,7% localement. Pour notre étude, deux échantillons de ces barres de fer ont été prélevés.

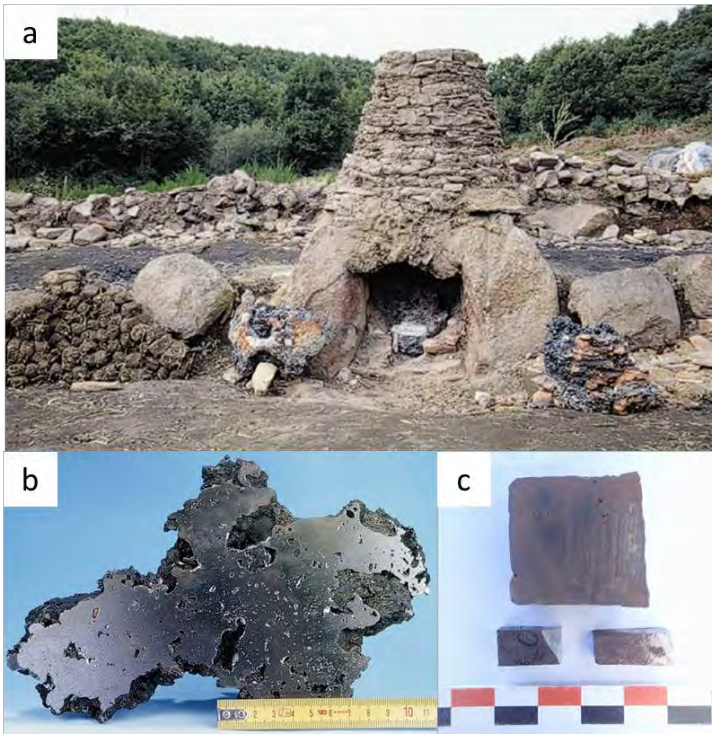

Figure III-1 : a) Bas fourneau de réduction expérimental utilisé en 1991 (photo : C. Domergue). b) Massiot de fer obtenu en 1991 avant épuration (photo : C. Jarrier). c) Sections de la barre de fer obtenue après épuration du massiot.

1.1.2 Expérimentations de 2009

Plusieurs autres expérimentations ont été conduites en 2009 sur la plateforme expérimentale de Lastours, au Sud-Est du site du Domaine des forges. La construction des fours de Lastours s'était alors inspirée de nouvelles découvertes archéologiques faites sur le site de Montrouch entre 1993 et 1995, non loin du Domaine des Forges (Béziat et al., 2016). Contrairement aux expérimentations de 1991 qui avaient utilisé un mode de ventilation forcée, celles de 2009 avaient adopté un mode de ventilation naturelle par trois tuyères placées à la base de la cheminée.

La principale différence avec les opérations de réduction réalisées au Domaine des Forges concernait la nature du minerai utilisé. Ce dernier provenait des haldes de la mine de

Salsigne, dans le sud de la Montagne Noire, exploitée pour l'or jusqu'à une période récente. Avant les opérations de réduction, ce minerai avait été grillé et broyé par les expérimentateurs de façon à obtenir un minerai le plus proche possible de celui découvert aux Martys. Tout comme celui découvert au Domaine des forges, ce minerai était un chapeau de fer riche en oxyhydroxydes de fer (goethite et limonite). Cependant, ce gossan s'est formé par l'altération d'un minerai primaire à sulfures de fer dominant, principalement la pyrite (FeS_2) et l'arsénopyrite (FeAsS) parfois englobées par de grands cristaux de sidérite. Les minéraux accessoires qu'il contient sont majoritairement des grains de quartz et quelques sulfures de fer. En comparaison des chapeaux de fer découverts au Domaine des forges, ceux de Salsigne montrent des teneurs relativement élevées en As et en Cu, ainsi que, dans une moindre mesure, en Ti, Zn, Pb, Ni et Bi (Béziat et al., 2016). Ces teneurs élevées proviennent du caractère polymétallique de la plupart des minéralisations à sulfures dominant dont sont issus ces chapeaux de fer. Pour notre étude, deux échantillons de ces minerais de Salsigne ont été collectés.

Les scories coulées produites en 2009 sont sensiblement comparables à celles obtenues en 1991. Elles sont massives, en forme de cordées et principalement composées de fayalite et de wüstite. Trois échantillons de scories issues de ces expérimentations ont été prélevés lors de notre étude. En revanche, le métal produit en 2009 est très différent du massiot produit en 1991. En effet, il consiste en plusieurs fragments de fer vacuolaire et peu consolidé, incorporés dans la scorie de réduction. Ainsi, cette expérimentation n'a pas permis d'obtenir un massiot bien consolidé, facilement séparable de la scorie, et le métal produit n'a pas pu être travaillé à la forge. Nous avons tout de même collecté deux échantillons de métal produit lors de cette expérimentation.

1.2 Barres de fer archéologiques des Saintes-Maries-de-la-Mer (Sud-Est de la France)

Au début des années 1990, plusieurs épaves antiques ont été découvertes au large de la ville actuelle des Saintes-Maries-de-la-Mer (Boûches-du-Rhône, Sud-Est de la France). Depuis lors, les nombreuses campagnes de fouilles archéologiques sous-marines ont permis de répertorier près d'une trentaine d'épaves romaines dans ce secteur (e.g. Long, 1997; Long et

al., 2002 ; voir Figure III-2). Les datations effectuées ont permis de dater ces épaves entre le Ier siècle avant J.-C. et le Ier siècle après J.-C., ce qui est contemporain de la production de fer dans la Montagne Noire. La cargaison de ces anciens navires comporte entre 20 et 150 tonnes de fer sous forme de demi-produits (barres), ainsi que des lingots de plomb et de cuivre, ou encore des blocs de marbres (e.g. Long, 1997; Long et al., 2002, 2005; Pagès et al., 2008; Pagès et al., 2011 ; voir Figure III-2). Les études morphologiques des barres de fer des Saintes-Maries-de-la-Mer (e.g. Long, 1997; Long et al., 2002) ont permis de déterminer 8 types de barres de formes standards (Figures III-3 et Tableau III-2) : 2 formes longues (1L et 4L), 2 formes de longueur intermédiaire (1M et 2M) et 4 formes courtes (3C, 4C, 5C et 6C). Certaines de ces barres, en particulier les longues sont formées par l'assemblage de plusieurs morceaux de fer (Pagès et al., 2008, 2011). Les caractéristiques morphologiques des différents types de barres sont présentées dans la figure III-2. Du fait de leur variété et de leur nombre important, l'étude des barres de fer des Saintes-Maries-de-la-Mer constitue une véritable « fenêtre ouverte » sur le commerce du fer en Méditerranée à l'époque romaine (Baron et al., 2011). Des études antérieures de provenance ont émis l'hypothèse que certaines de ces barres sont originaires du district minier de la Montagne Noire (Coustures et al., 2006 ; Baron et al., 2011). Ainsi, la mesure de la composition des isotopes du fer de ces barres et la comparaison de nos résultats avec ceux des études antérieures nous offrent un moyen de tester la validité de notre méthode de traçage.

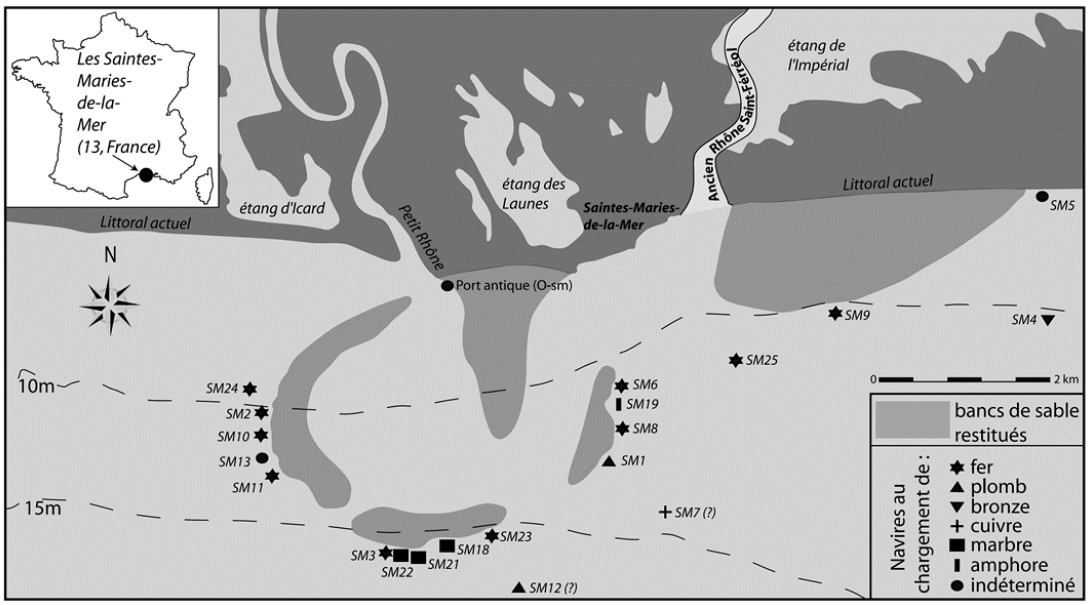

Figure III-2 : Localisation des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (d'après Pagès et al., 2008).

Figure III-3 : Barres de fer des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer. De gauche à droite, ces barres sont de type 1L, 1M, 2M et 4C pour les trois dernières.

Tableau III-2 : Caractéristiques morphologiques des différents types de barres des Saintes-Maries-de-la-Mer (d'après Pagès et al., 2011).

Type	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Poids (g)
1L	900–1400	35–50	15–25	8000–11000
1M	500–700	35–50	15–25	2000–4000
2M	400–700	20–40	20–40	2000–5000
3C	300–400	35–45	30–40	1500–4500
4C	200–300	45–75	35–65	2000–7000
4L	1000–1900	45–75	35–65	22000–33000
5C	250–350	45–55	30–40	2500–3500
6C	250–350	90–120	30–50	4000–8000

Les barres sélectionnées pour notre étude proviennent des épaves SM2, SM6, SM9 et SM10 (Figure III-2) et ont des formes variables (1L, 2M, 4C et 6C). La composition du métal de ces demi-produits peut varier d'une barre à l'autre, ainsi qu'au sein d'une même barre. De plus, certaines barres ont été formées par l'assemblage de deux loupes de fer tandis que d'autres l'ont été à partir d'une seule loupe (Pagès et al., 2008, 2011). Les barres de type 1L sont principalement composées d'acier à 0,4% de carbone en moyenne et ont systématiquement été produites en assemblant deux loupes de fer. Les barres 4C sont également composées d'acier, mais sont formées d'une seule loupe de fer et sont généralement moins bien épurées que les barres 1L. Les barres de type 2M représentent le demi-produit de base, très majoritairement composées de ferrites à 0,02 % de carbone et formées d'une seule loupe moyennement compactée et épurée. Enfin, le type 6C correspond à des barres également composées de ferrite, formées d'une seule loupe correctement épurée et compactée (Pagès et al., 2008).

Les possibles hétérogénéités du métal de ces barres pourraient induire des variations de leur composition isotopique. De ce fait, hormis pour deux de ces barres, au moins deux échantillons de métal ont été prélevés pour estimer l'homogénéité de leur composition isotopique. Dans le cas des barres de type 1L formées par un assemblage de deux loupes de fer, deux échantillons de métal ont été prélevés de part et d'autre de la soudure pour

vérifier l'homogénéité isotopique au sien de chacune des parties de ces barres et déceler les différences de composition potentielles entre les deux loupes.

1.3 Minerais, scories et barres de fer archéologiques du Tarn

Le département du Tarn constitue le versant Nord du massif de la Montagne Noire. Depuis 2012, plusieurs campagnes de prospections archéologiques ont permis de répertorier d'anciens sites d'activités sidérurgiques, caractérisés par la présence de nombreux amas de scories de réduction de fer. Les secteurs concernés sont ceux des Monts de Lacaune, de Montredon-Labessonnié, d'Alban, d'Ambialet et de Crespin (Coustures, 2012, 2013 et 2014 ; voir Figure III-4). Les premières études suggèrent une exploitation du fer datant de l'époque gauloise. En outre, conjointement à ces vestiges, plusieurs travaux miniers anciens ont été découverts dans le département du Tarn, bien qu'ils ne soient pas encore précisément datés à ce jour (les analyses radiocarbone sont en cours). Cette activité sidérurgique ancienne dans le département du Tarn peut être rattachée à la découverte de deux dépôts de barres de fer dans les communes de Montans et de Rabastens. Les tessons de céramiques contenus dans ces dépôts ont permis d'estimer l'âge de ces barres qui serait compris entre 125 et 75 av. J.-C. (Martin et Ruffat, 1998).

Le district minier de la Montagne Noire se situe à cheval entre la Gaule dite « chevelue » (occupée par les Gaulois jusqu'à la conquête de Jules César en -52 av. J.-C.) et la province de la Narbonnaise (occupée par les Romains depuis -118 av. J. -C.) (e.g. Christol et al., 2010). Les départements actuels de l'Aveyron et du Tarn étaient l'ancien territoire détenus par les Rutènes, un peuple gaulois puissant qui pratiquait le commerce des métaux. Lors de la création de la province romaine de la Narbonnaise, le territoire des Rutènes a été coupé en deux parties dont une a été annexée par les romains (Figure III-4). Par conséquent, les activités sidérurgiques qui se sont déroulées dans la Montagne Noire après la création de la Narbonnaise sont réparties entre deux contextes politiques et culturels différents que sont le monde gaulois et le monde romain. Ainsi, ce territoire minier est tout à fait intéressant car il présente une coexistence d'activités sidérurgiques gauloises et romaines contemporaines. A l'échelle du même district minier, on peut alors distinguer la production de fer romaine,

représentée par certaines barres des épaves des Saintes-Maries-de-la-Mer datées du Ier siècle avant J.-C. au Ier siècle après J.-C. (Baron et al., 2011) et la production de fer gauloise représentée par les barres de Montans et Rabastens datées de 125 à 75 av. J.-C. (Martin et Ruffat, 1998). Ce contexte archéologique, à la charnière entre deux sphères culturelles, est donc tout à fait propice à l'application de notre nouvel outil isotopique pour en estimer la puissance et les apports réels, mais également les limites. Cette nouvelle méthode de traçage pourrait en effet permettre de caractériser et de distinguer des productions Romaines et Gauloises à l'échelle du même district minier. Au cours de cette thèse, nous avons collecté des échantillons de minerais de fer et de scories de réduction, issus de plusieurs sites de réduction de fer ou de mines anciennes, dans les secteurs d'Ambialet et de Crespin dans le Tarn (Figure III-5).

Figure III-4 : Carte de la Gaule avant la conquête de Jules César en -52 av. J.C. Les pointillés rouges repèrent grossièrement le territoire des Rutènes (modifiée d'après Feitscherg, 2005).

1.3.1 Minerais et scories du secteur d'Ambialet

Les échantillons de minerais des différents sites du secteur d'Ambialet sont principalement constitués de goethite, cristallisée dans d'anciens plans de clivage de carbonates. On trouve également des plages d'oxydes de fer et de manganèse ainsi que quelques cristaux de chalcopyrite ($CuFeS_2$). Ceci indique que ces minerais se sont formés lors de l'altération d'un minerai primaire essentiellement carbonaté. Les minéraux accessoires sont principalement des muscovites. Les minerais de ce secteur peuvent se distinguer d'un site à l'autre par leur composition chimique, notamment par leur teneur en fer, en cuivre ou en argent. Toutefois, les minerais retrouvés sur les sites de réduction peuvent correspondre à des rebuts, ce qui pourrait expliquer leurs teneurs relativement faibles en fer et le fait qu'ils n'aient pas été utilisés. Au total, trois échantillons de minerais provenant du secteur d'Ambialet ont été analysés lors de cette thèse (Coustures, 2013).

Figure III-5 : Principaux sites archéologiques, secteurs sidérurgiques anciens et circuits possibles de diffusion du fer autours du district minier de la Montagne Noire.

Les scories sont composées de dendrites de wüstite et de plages de fayalite contenues dans une matrice vitreuse. La limite entre les coulées ayant formé ces scories peut être marquée par un liseré d'hématite ou de magnétite. Quelques billes métalliques, essentiellement composées de fer, peuvent également être présentes dans ces scories. Les analyses chimiques de ces échantillons montrent une teneur en fer relativement élevée (entre 65 % et 73 % en poids de Fe_2O_3), par rapport aux scories de réduction romaines du site du Domaine des forges (50 % en poids de Fe_2O_3 d'après Jarrier 1993). On note également la teneur en manganèse relativement élevée de ces scories. Certaines d'entre elles se distinguent des autres par leurs fortes teneurs en CaO, ainsi qu'en strontium et en baryum (Coustures, 2013). Pour notre étude, 5 échantillons de scories de réduction ont été collectés dans ce secteur.

1.3.2 Minerais et scories du secteur de Crespin

Dans le secteur de Crespin, seuls une mine et un atelier de réduction ont été échantillonnés pour notre étude. Les deux échantillons de minerai considérés ici proviennent de ces deux sites. Ces minerais ont une minéralogie comparable à celle des minerais d'Ambialet, dominée par la goethite. La composition chimique de ces échantillons de minerais montre des différences de teneur en fer dans ces minerais entre celui de la mine (60,5% en poids de Fe_2O_3) et celui de l'atelier de réduction (55,5 % en poids de Fe_2O_3) qui peut être un rebus. On constate également une forte teneur en baryum et en terres rares dans le minerai issu de la mine par rapport à celui de l'atelier. Enfin, les deux échantillons sont remarquables par leur forte teneur en cuivre (514 et 3400 ppm ; voir Coustures, 2013).

Les deux échantillons de scories collectés dans ce secteur pour notre étude proviennent du même site de réduction. De la même façon que les scories d'Ambialet, celles de Crespin sont principalement composées de wüstite, en dendrite ou en phases plus larges, et de plages de fayalite, contenues dans une matrice vitreuse. La limite des coulées successives est marquée par un liseré d'hématite et de magnétite. La teneur en fer de ces scories est également relativement élevée (64 et 69 % en poids de Fe_2O_3) comparativement aux scories archéologiques du site des Martys (Domaine des forges). Comme pour les minerais de ce

secteur, les teneurs en cuivre de ces scories sont très élevées (263 et 3150 ppm ; voir Coustures, 2013).

1.3.3 Barres de fer Gauloises de Montans et Rabastens

Les barres de fer d'époque Gauloise de Montans (8 barres) et de Rabastens (2 barres) sont environ deux fois plus longues et plus lourdes que les autres barres répertoriées pour cette époque (e.g. Berranger, 2009). Du fait de leurs proportions hors norme, par rapport au « *currency bars* » définies par Berranger (2009), et de l'absence d'exemples similaires dans la moitié sud de la Gaulle, ces semi-produits constituent des pièces archéologiques particulièrement rares et sont exposées dans la « salle des trésors » dans le musée archéologique de Montans. De ce fait, lors d'une présentation orale suivie d'une réunion, nous avons dû démontrer au Service Régional de l'Archéologie la pertinence de notre approche analytique. Le caractère peu invasif de notre méthode ainsi que la démonstration des apports potentiels de notre nouvelle méthode de traçage nous ont permis d'obtenir l'autorisation de prélèvements par le Conservateur Général de l'Archéologie Midi-Pyrénées. Ces barres n'ont donc jamais été analysées et aucune donnée sur la composition de leur métal (acier ou ferrite) n'est disponible dans la littérature. Lors de cette étude, nous avons prélevé au minimum un échantillon de métal sur chacune de ces barres de façon à déceler les différences potentielles de composition des isotopes du fer entre ces barres. Toutefois, deux prélèvements ont été réalisés sur trois d'entre elles pour vérifier l'homogénéité du métal un sein d'une même barre. La morphologie de ces barres ainsi que les points de prélèvement de nos échantillons sont présentés dans la figure III-6.

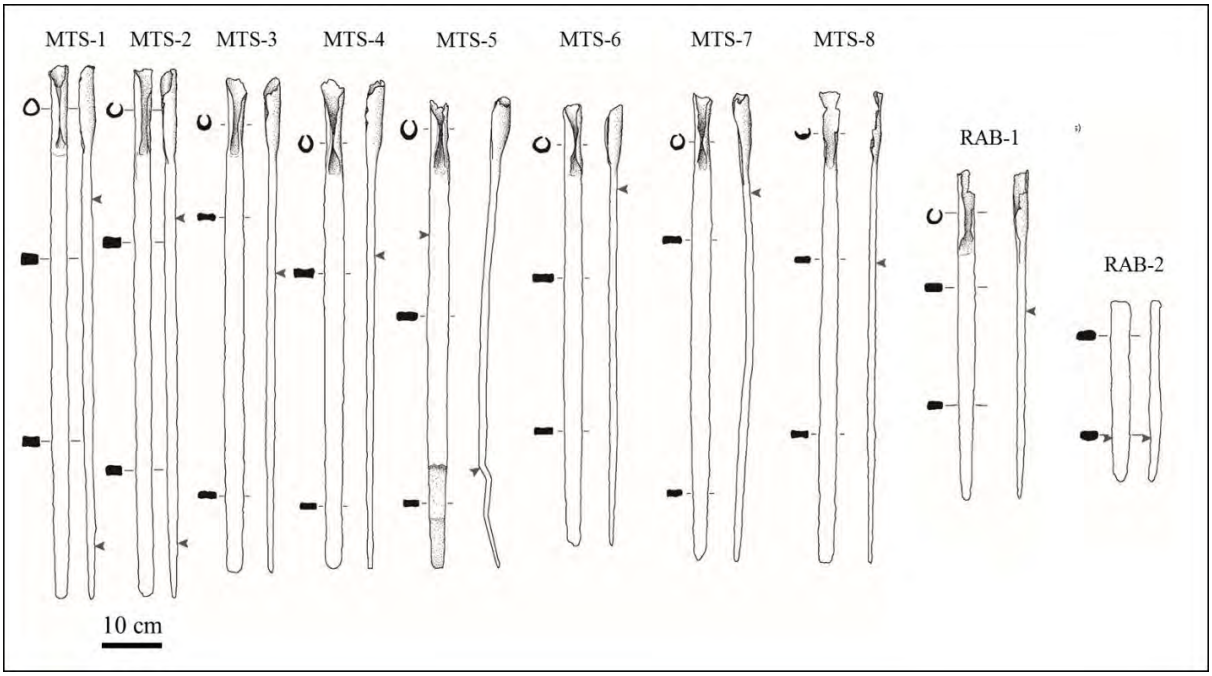

Figure III-6 : Morphologie des barres de fer de Montans (MTS-1 à MTS-8) et de Rabastens (RAB-1 et RAB-2). Un échantillon de métal a également été prélevé sur un fragment de barre de fer issu du dépôt de Montans et qui n'est pas représenté ici. Les flèches grises indiquent les points de prélèvement de nos échantillons de métal.

1.4 Minerais, scories et objets métalliques de la région de Bassar (Togo)

La région de Bassar, située au Nord du Togo, comporte de nombreux restes d'activités sidérurgiques anciennes. En effet, les nombreux amas de scories de réduction de fer, les restes de bas fourneaux et les travaux miniers anciens témoignent d'une tradition sidérurgique qui aurait perduré depuis l'époque médiévale jusqu'au début du XXe siècle (e.g. De Barros, 1986). La région se divise en deux secteurs (Est et Ouest) correspondant à deux massifs riches en minerais de fer sédimentaires, le long desquels s'alignent de nombreux anciens sites de réduction (Figure III-7). Depuis 2013, le projet ANR « SIDERENT » (sous la direction Caroline Robion-Brunner, CNRS, TRACES, France) a pour objectif d'étudier les modalités d'approvisionnement en minerai et en combustible qui ont permis à cette activité sidérurgique de perdurer pendant plusieurs siècles, ainsi que d'en évaluer les impacts environnementaux associés. Plusieurs campagnes de prospection et de fouilles archéologiques ont été organisées dans cette région depuis 2013 (Robion-Bruner, 2014, 2015a, 2015b).

En lien avec ce projet, il a donc été possible de collecter un certain nombre d'échantillons de minerais de fer, de scories de réduction et d'objets métalliques (morceau de loupe de fer, objet ethnologique) issus des secteurs Ouest et Est. Ces échantillons proviennent des sites de Tchogma et Tabale pour le secteur Ouest, et de Tatre, Apetandjor, Kissawaye, Malokou et Bidjilib pour le secteur Est (Figure III-7). Les minerais analysés sont des grès ferrugineux principalement constitués d'une matrice de goethite et d'hématite cimentant des grains de quartz. Les proportions de goethite et d'hématite peuvent varier d'un échantillon à l'autre. Leurs compositions chimiques sont très similaires, hormis un possible enrichissement en phosphates dans certains minerais. Les échantillons de scories de réduction sont principalement composés de fayalites et de dendrites de wustite. Certaines peuvent également contenir quelques leucites, hercynites et spinelles titano-alumineux. En ce qui concerne les échantillons de fer, aucune étude sur la composition du métal (teneur en carbone) n'a été réalisée pour l'instant.

La composition isotopique du fer de ces matériaux a été mesurée dans le but d'appréhender la variabilité ou l'homogénéité des minerais, scories et objets métalliques des différents secteurs et d'estimer la pertinence de l'utilisation des isotopes du fer pour l'étude de la sidérurgie ancienne dans la région de Bassar. Etant donné le faible nombre d'échantillons analysés jusqu'à présent, par rapport à la quantité des vestiges archéologiques présents dans la région de Bassar, les résultats obtenus restent exploratoires.

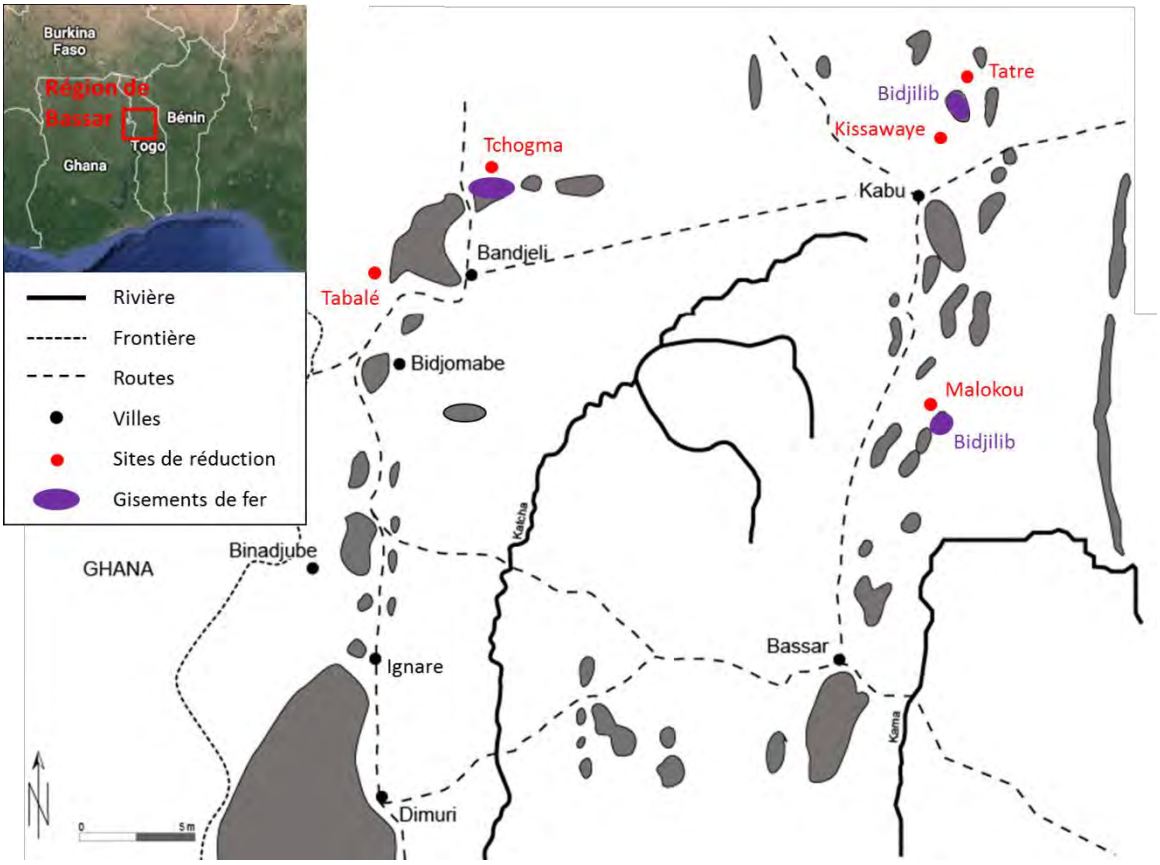

Figure III-7 : Localisation des différents sites archéologiques et gisements de fer dont sont issus nos échantillons (modifié d'après Robion-Bruner, 2014).

1.5 Scories de réduction et parois de four de la mine d'Imiter (Maroc)

L'un des objectifs de cette thèse est d'appliquer l'analyse des isotopes du fer au traçage des métaux non ferreux de manière à développer un traceur isotopique commun aux deux grands types de métaux. De plus, l'utilisation des isotopes du fer dans ce contexte archéologique pourrait permettre de dépasser les limites que présentent les isotopes du plomb pour le traçage des métaux anciens, tels qu'expliqués au début de cette thèse (voir Chapitre I). Pour cela, nous nous sommes intéressés à la mine de d'argent d'Imiter, située dans l'Anti-Atlas marocain (Cheilletz et al., 2002). Ce gisement, exploité de nos jours, comporte de nombreux restes de travaux miniers anciens. Bien qu'ils ne soient pas datés avec précision, plusieurs sources textuelles anciennes suggèrent que cette mine aurait été exploitée au début de la période médiéval (Ibn Khurdãdbah, IXème S.; Al Mas'udi, Xème S.). Depuis 2012, le projet « Sijilmasa : oasis, ville, carrefour », financé par le Ministère des

Affaires Etrangères et dirigé par François-Xavier Fauvelle (CNRS, TRACES, France) et Larbi Erbati (INSAP, Maroc), s'intéresse au commerce transsaharien et plus particulièrement au port sahélien de Sijilmasa (Sud-Est du Maroc) qui constituait le point de passage majeur pour les caravanes marchandes à l'époque médiévale.

Dans ce projet, le volet « Mines et métallurgie » (dirigé par Sandrine Baron, CNRS, TRACES, France), nous a permis d'effectuer des prospections de surface sur le site d'Imiter et collecter des échantillons de scories de réduction et de parois de four. Ces scories ont une structure massive et vitreuse et sont principalement constituées d'une matrice de verre silicaté contenant des minéraux résiduels de quartz et de feldspath altérés ainsi que de minéraux néoformés de leucite ($KAlSi_2O_6$), ilménite ($FeTiO_3$), fayalite (Fe_2SiO_4) magnétite (Fe_3O_4) et des dendrites de wüstite (FeO). Certaines de ces scories contiennent des billes de plomb, d'argent ou de cuivre, ainsi que des billes contenant à la fois de plomb et de l'argent en phases distinctes. La mesure de la composition des isotopes du fer de ces échantillons a pour objectif d'estimer la variabilité isotopique des scories d'Imiter dans la perspective d'utiliser les isotopes du fer comme outil de traçage pour de futures études de provenance dans ce contexte de métallurgie de l'argent. Ici encore, le nombre d'échantillons collectés est largement insuffisant pour caractériser l'ensemble du site, et les résultats obtenus sont aussi préliminaires.

2. ***Echantillonnage et conditionnement***

Les modes de collecte et de préparation de nos échantillons peuvent varier selon le type d'échantillon considéré, bien que leur mode d'analyse soit le même. La méthode de mesure isotopique au spectromètre de masse à multi collection (MC-ICP-MS) en voie liquide, nécessite une quantité très réduite d'échantillon. De ce fait, il est important de s'assurer que les mesures effectuées sur nos échantillons sont représentatives de l'ensemble du matériau étudié.

2.1 Echantillons non métalliques

Les échantillons non métalliques (minerais et scories de fer ou de plomb) peuvent être très hétérogènes et avoir des compositions minéralogique, chimique et isotopique très variables. Ces échantillons sont donc broyés, pulvérisés et mélangés de façon à ce qu'un prélèvement de quelques milligrammes soit représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Il s'agit de faire une analyse chimique multi élémentaire (ou globale). Cette méthode permet de caractériser la matrice totale d'un échantillon.

Selon le volume de l'échantillon, le broyage des échantillons est réalisé à l'aide d'un marteau pilon (faible volume) ou dans une broyeuse électrique (volume important). Pour éviter toute contamination entre les échantillons, les échantillons broyés au marteau pilon sont placés entre plusieurs couches de papiers. L'objectif est d'obtenir des fragments de 2 mm de diamètre environ de façon à faciliter la pulvérisation. L'opération de broyage est répétée plusieurs fois si nécessaire. Le marteau pilon est nettoyé à l'alcool et rincé abondamment à l'eau entre chaque utilisation. Pour les échantillons passés au broyeur électrique, le nettoyage entre chaque échantillon est assuré par le broyage de sable très pur (sable de Fontainebleau). Ce nettoyage peut être répété en changeant le sable, jusqu'à ce que sa couleur reste blanche, ce qui signifie que la broyeuse est propre. Suite au broyage, la pulvérisation consiste à réduire en poudre les échantillons préalablement broyés. Pour cela, on utilise un pulvérisateur électrique à bol en agate. Une fois l'échantillon réduit en poudre, le bol en agate est nettoyé en broyant du sable de Fontainebleau. Le sable est régulièrement changé jusqu'à ce que sa couleur reste blanche lors du broyage. Le bol et le broyeur en agate sont ensuite nettoyés à l'alcool, rincés à l'eau puis séchés avant la pulvérisation d'un nouvel échantillon. Certaines scories de réduction de plomb peuvent contenir des billes métalliques qui doivent être enlevées lors de la pulvérisation pour éviter toute dégradation du matériel.

Une fois pulvérisé, chaque échantillon doit être mélangé avant tout prélèvement de façon à garantir son homogénéité. En effet, lors d'un stockage de longue durée, les particules les plus denses de l'échantillon pulvérisé peuvent migrer au fond du récipient, tandis que les plus légères resteront en surface. Ainsi, le prélèvement de la couche de surface en vue d'analyses pourrait induire un biais entre la composition mesurée et celle de la totalité de l'échantillon.

Au cours de cette thèse, nous avons également analysé un échantillon de galène issu de la mine d'Imiter. A l'aide d'un outil en téflon, un petit morceau de galène a été décroché de sa gangue dolomitique en vue d'être analysé.

2.2 Echantillons de fer métallique

Les échantillons de métal ne pouvant être broyés, la multiplication des prélèvements pour un même objet est la seule façon de s'assurer de son homogénéité isotopique. Chaque prélèvement est réalisé à l'aide d'une scie diamantée, classiquement utilisée pour les prélèvements de métal dans des météorites (Poitrasson et al., 2005).

La plupart des échantillons métalliques analysés durant cette thèse proviennent d'objets archéologiques et sont généralement recouvert d'une couche de corrosion pouvant atteindre plusieurs millimètres d'épaisseur. L'oxydation du fer pouvant générer un fractionnement des isotopes du fer (e.g. Bullen et al., 2001), il est nécessaire d'enlever la couche de corrosion avant d'effectuer tout prélèvement. La corrosion est donc décapée à l'aide de la scie diamantée sur environ 1 cm^2, généralement sur un angle de l'objet, de façon à atteindre le métal sain. Une première encoche de 2 à 3 millimètres de profondeur est ensuite pratiquée sur la zone décapée avec la scie diamantée. Il est important d'humidifier régulièrement la lame de la scie pour éviter la surchauffe et la détérioration du matériel. Une seconde encoche, perpendiculaire à la première est ensuite réalisée jusqu'au détachement d'un petit morceau de métal. Généralement, les prélèvements effectués n'excèdent pas quelques milligrammes (entre 3 et 5 mg). Certains objets peuvent être relativement riches en inclusions de scorie, ce qui pourrait fausser la composition du métal, dans l'hypothèse d'une différence de composition isotopique entre le métal et la scorie. Il est donc important d'effectuer nos prélèvements dans une zone où le métal est le plus dense. L'utilisation de radiographies peut s'avérer utile pour repérer les zones d'un objet où le métal est le plus dense et la corrosion la plus fine.

Entre chaque prélèvement, il est important de nettoyer la lame diamantée de la scie pour éviter toute contamination entre les échantillons prélevés. Ce nettoyage est assuré en découpant un morceau de roche habituellement utilisé pour affuter les scies diamantées.

L'opération peut être répétée de façon à ce que toutes les faces de la lame aient été nettoyées.

3. Analyses isotopiques par MC-ICP-MS

3.1 Principe des analyses par MC-ICP-MS

Les analyses des isotopes du fer et du plomb présentées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse à torche à plasma et multi collection (Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, MC-ICP-MS) Thermofinnigan Neptune (Thermo Fischer Scientific), au laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET, UMR 5563, Toulouse, France). Ce spectromètre de masse permet de mesurer le rapport masse sur charge de chaque isotope simultanément et à haute résolution. La multi collection permet de s'affranchir des variations de sensibilité de la machine entre les mesures successives de masses différentes lorsque cela est fait de façon séquentielle, améliorant ainsi la précision des mesures. Le principe du MC-ICP-MS repose sur la séparation physique des différents isotopes au sein d'un même faisceau ionique du fait de l'action conjointe d'un filtre d'énergie (Analyseur électrostatique ESA) et d'un filtre de masse (aimant) placés en suivant (Figure III-8). Le fonctionnement du Neptune peut être résumé comme suit.

Les échantillons sont placés dans un passeur automatique relié à un nébuliseur en PFA. Chaque échantillon est introduit dans une chambre de nébulisation sous forme d'aérosol par le nébuliseur avec un débit compris entre 50 et 100 µL/min, selon les réglages. Un flux constant d'argon transporte la fraction la plus fine de l'aérosol jusqu'à la torche à plasma d'argon à couplage inductif où l'échantillon mélangé à l'argon est ionisé. A la sortie de la torche, la distribution en énergie des ions varie généralement de 0,5 à 5 eV (données Thermo, Georg 2006). Cette dispersion trop importante ne permet pas à l'aimant seul de bien séparer les différents isotopes. L'ESA placé en amont permet alors une première déviation des ions qui sont triés selon leur énergie cinétique. Les ions sont ensuite triés une nouvelle fois au niveau du secteur magnétique (aimant), en fonction de leur rapport masse sur charge. A la sortie de l'aimant, chaque isotope aura alors une trajectoire propre selon sa

masse. Ainsi séparés, les différents isotopes sont recueillis dans des cages de Faraday distinctes, générant un signal électrique amplifié qui permet ensuite le calcul des abondances respectives de chaque isotope pour un élément donné. La position des cages peut être modulée pour optimiser le signal généré par chaque isotope. Ces cages permettent de mesurer simultanément l'abondance d'isotopes présentant un écart de masse maximum de 15%. Pour une mesure juste et précise des rapports isotopiques, le signal requis pour l'isotope le plus faible doit être d'au moins 300 mV, pour le Fer notamment (Poitrasson et Freydier, 2005).

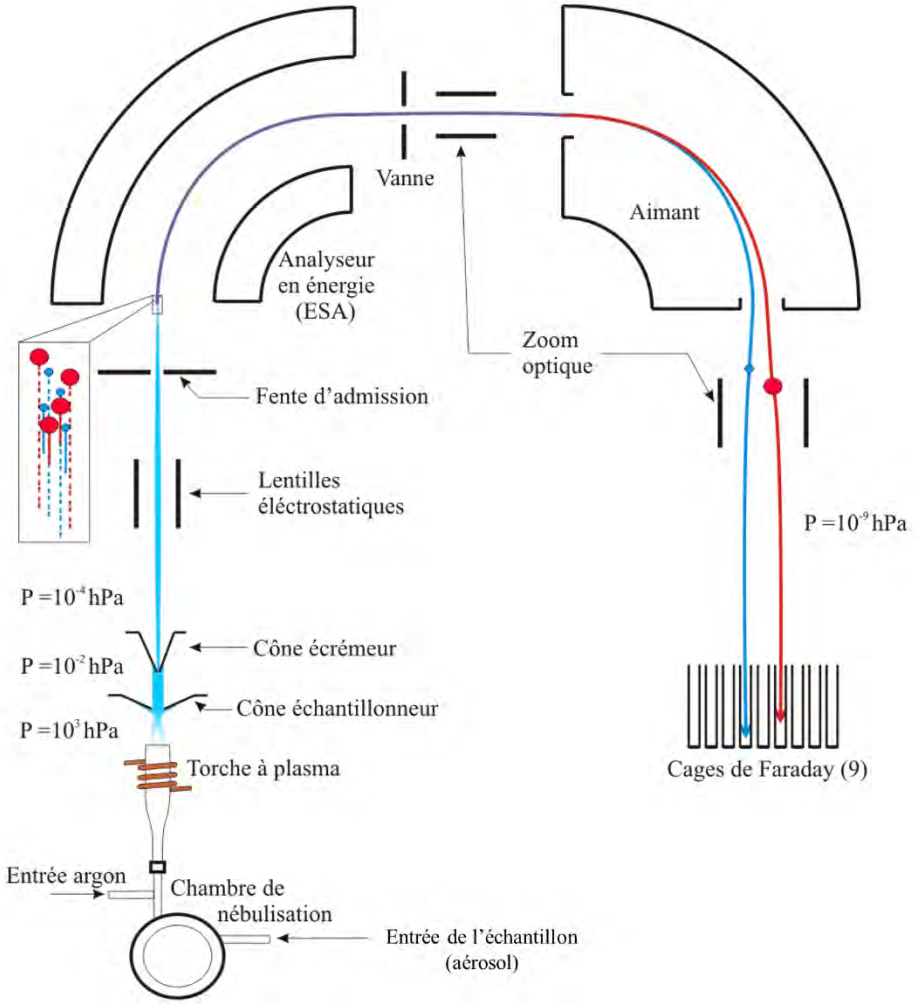

Figure III-8 : Représentation schématique du MC-ICP-MS Neptune (Thermo Fisher Scientific). Les ronds bleus et rouges représentent respectivement des isotopes légers et lourds d'un même élément. Leurs trajectoires à la sortie de l'aimant dépendent de leurs masses respectives (d'après Zambardi, 2011).

3.2 Préparation des échantillons

L'analyse des isotopes du Fe et du Pb au MC-ICP-MS nécessite la mise en solution de nos échantillons. Pour cela, l'attaque acide permet de les dissoudre à l'aide de différents acides très concentrés et à haute température. Une seconde étape de préparation des échantillons consiste à séparer l'élément à analyser (ici le Fe ou le Pb) du reste des éléments présents dans la solution d'attaque.

3.2.1 Attaque acide des échantillons

La mise en solution d'un échantillon se déroule en plusieurs phases successives d'attaque acide sur plaque (120°C) et d'évaporations (50°C pour le plomb et 100°C pour le fer). Les acides utilisés, leur quantité et la température d'évaporation dépendent de la nature des échantillons et de l'élément chimique que l'on souhaite conserver tout le long de notre protocole. Par exemple, les échantillons ferreux sont plus facilement dissous dans l'HCl concentré (6N) que les échantillons non ferreux. Ces derniers sont dissous à l'aide d'un mélange de HCl 6N, d'HNO_3 15N et d'HF Suprapur. De plus, les échantillons contenant du Pb doivent être évaporés à 50°C maximum car le plomb est très volatile et pourrait être perdu à une température plus élevée. Le fer étant très peu volatile, les échantillons dédiés à l'analyse du fer peuvent être évaporés à 100°C, voire à plus haute température. Ainsi, trois protocoles d'attaque acide ont été déterminés selon la nature des échantillons. De façon à éviter toute contamination de nos échantillons, tous les acides utilisés pour la phase d'attaque sont bi-distillés.

Attaque acide de scories et minerais ferreux :

- Pesée de l'échantillon sur papier à pesée
- Placement de l'échantillon pesé dans un savillex de 7 mL
- Ajout de 2 mL HCl 6N, 120°C, 24 à 48 heures
- Evaporation sur plaque à 100°C
- Reprise dans 2 mL HCl 6N et 1 mL HF Suprapur, 120°C, 24 à 48 heures (jusqu'à dissolution totale)
- Evaporation sur plaque à 100°C

- Reprise dans 1 mL HCl 6N, 120°C, 24 heures
- Dillution éventuelles dans HCl 6N, en fonction de la concentration souhaitée (de 200 à 1000 ppm)

Attaque acide des échantillons de fer métallique :

- Pesée de l'échantillon sur papier à pesée
- Placement de l'échantillon pesé dans un savillex de 7 mL
- Ajout de 2 mL HCl 6N, 120°C, 24 à 48 à heures (jusqu'à dissolution totale)
- Evaporation sur plaque à 100°C
- Reprise dans 1 mL HCl 6N, 120°C, 24 heures
- Dillution dans HCl 6N, en fonction de la concentration souhaitée (de 200 à 1000 ppm)

Attaque acide scories de plomb argentifères et de plomb métallique

- Pesée de l'échantillon sur papier à pesée
- Placement de l'échantillon pesé dans un savillex de 7 mL
- Ajout de 2 mL HNO_3 15N et 1 mL HF Suprapur, 120°C, 48 heures
- Evaporation sur plaque à 50°C
- Reprise dans 2 mL HNO_3 15N et 1 mL HF Suprapur, 120°C, 24 heures
- Evaporation sur plaque à 50°C
- Reprise dans 3 mL HCl 6N, 120°C, 24 à 48 heures (jusqu'à dissolution totale)
- Evaporation sur plaque à 50°C
- Reprise dans HBr 0,8N, le volume est adapté selon la concentration voulue

Plusieurs blancs d'attaque sont préparés de façon à vérifier si une contamination éventuelle s'est produite durant les manipulations de nos échantillons et déceler toute pollution accidentelle liée aux acides utilisés. Pour cela, au moins deux béchers vides par série d'attaques sont soumis au même protocole d'attaque acide que les échantillons. Tout au long de cette étude, la quantité de fer maximale mesurée dans les différents blancs d'attaque a été de 15 ng de fer ce qui représente environ 0,015 % de la quantité de fer présente dans nos échantillons. Dans le cas du plomb, la quantité maximale mesurée dans un blanc d'attaque a été de 1,3 ng ce qui correspond à 0,09 % de la quantité de plomb

contenue dans l'échantillon le moins concentré. Dans les deux cas, la contribution de Fe et de Pb lors des attaques acides est négligeable par rapport à la teneur totale de nos échantillons.

Certains échantillons de minerai de fer contiennent suffisamment de plomb pour pouvoir en analyser la composition isotopique. A l'inverse, des échantillons de scorie de réduction de plomb argentifère contiennent une certaine quantité de fer qui peut être analysée au MC-ICP-MS. L'analyse de la composition isotopique du Fe et du Pb pour les mêmes échantillons peut permettre de confronter ces deux traceurs et d'en estimer les limites et les avantages. Dans ce cas de figure, les échantillons sont divisés en deux aliquotes en fin d'attaque acide, chacune étant dédiée à l'analyse de l'un des deux éléments. L'une des deux devra être évaporée puis reprise dans HCl 6N ou HBr 0,8N, selon l'élément considéré.

3.2.2 Purification des échantillons

3.2.2.1 Purification du Fe

La purification des échantillons consiste à séparer le fer des autres éléments présents dans la solution après attaque acide. La méthode utilisée est une chromatographie sur résine anionique BioRad AG1-X4 en milieu acide, selon le protocole détaillé dans Poitrasson et Freydier (2005).

Dans un premier temps, environ 0,5 mL de résine sont placés dans des colonnes en téflon de 0,4 cm de diamètre intérieur, retenus par un frité en téflon au bout de la colonne. La résine est ensuite lavée par ajouts successifs d'HCl à différentes molarités (6N et 0,05N). Une fois les colonnes propres, l'échantillon est introduit dans la colonne. En milieu à forte molarité (HCl 6N), le fer est fixé par la résine sous forme de chlorures de fer, tandis que la majorité des autres éléments constituant la matrice de l'échantillon passent au travers. A base molarité (HCl 0,05N), le fer se libère de la résine puis est récupéré dans un nouveau bécher en téflon. Tous les acides utilisés doivent être bi-distillés de façon à éviter toute pollution de nos échantillons. De plus, il est important de laisser s'écouler la totalité de l'acide introduit dans la colonne avant d'en ajouter une nouvelle fois pour une meilleure résolution de la chromatographie. Le protocole utilisé est détaillé ci-dessous.

- Lavage des colonnes
  - Ajout de 5 mL de HCl 6N
  - Ajout de HCl 0,05N jusqu'à ras bord
- Pré conditionnement et chargement
  - Ajout de 1mL de HCl 6N
  - Chargement de l'échantillon : de 0,1 mL à 0,5 mL selon la concentration finale désirée. Si besoin on rajoute du HCl 6N pour que le volume total chargé soit de 0,5 mL
- Elution de la matrice
  - Ajout de 0,5 mL de HCl 6N
  - Ajout de 0,5 mL de HCl 6N
  - Ajout de 0,5 + 1,5 mL de HCl 6N
  - Changement de bécher
- Récupération du fer
  - Ajout de 0,5 mL de HCl 0,05N
  - Ajout de 0,5 + 1 mL de HCl 0,05N
  - Mise à évaporation sur plaque à 100°C pendant 12 heures (jusqu'à évaporation totale)
  - Reprise dans HCl 0,05N, volume adapté selon la concentration finale voulue.

De la même façon que pour la phase d'attaque de nos échantillons, des blancs de chromatographie sont préparés de façon à déceler toute pollution accidentelle lors de la phase de purification de nos échantillons. Pour cela, une à deux colonnes par série sont soumises au même protocole de chromatographie sans que des échantillons y soient chargés. Au cours de nos travaux, la quantité de fer contenue dans les blancs de chromatographie n'a pas excédé 3,5 ng de fer ce qui représente une contribution d'environ 0,0035% de la quantité de fer présente dans nos échantillons.

3.2.2.2 Purification du Pb

De la même façon que pour le fer, la purification du plomb est réalisée par une chromatographie sur résine anionique. Cependant, le type de résine, la forme des colonnes et les acides utilisés sont différents. Dans une colonne en téflon, on place 0,2 mL de résine anionique BioRad AG1-X8, retenu par un fritté en téflon au fond de la colonne. La résine est tout d'abord rincée à l'eau ultra pure et en HCl 6N bi-distillé puis préconditionnée en HBr 0.8 N bi-distillé avant d'y charger notre échantillon. En milieu bromhydrique (HBr 0,8 N), le plomb est retenu par la résine sous forme de bromure de plomb. Le changement d'acide (HCl) provoque la libération du plomb qui est récupéré dans un bécher propre. Ici encore, tous les acides utilisés sont bi-distillés et l'acide introduit dans la colonne doit s'être totalement écoulé avant d'en ajouter une nouvelle fois. La phase de purification du plomb de nos échantillons suit le protocole détaillé ci-dessous.

- Lavage des colonnes
  - Ajout d'eau Milli-Q ultrapure à ras bord
  - Ajout de HCl 6N jusqu'à ras bord
  - Ajout d'eau Milli-Q ultrapure à ras bord
  - Ajout de HCl 6N jusqu'à ras bord
  - Ajout de 0,5 mL d'eau Milli-Q ultrapure
  - Ajout de 0,5 mL HCl 6N
- Préconditionnement et chargement
  - Ajout de 0,5 mL de HBr 0,8N
  - Chargement de l'échantillon : selon la concentration souhaitée, on peut charger jusqu'à 1 mL d'échantillon en plusieurs fois.
- Elution de la matrice
  - Ajout de 0,5 mL de HBr 0,8N
  - Ajout de 0,5 mL de HBr 0,8N
  - Ajout de 0,5 mL de HBr 0,8N
  - Changement de bécher
- Récupération du plomb
  - Ajout de 0,1 mL de HCl 6N

- Ajout de 0,1 mL de HCl 6N
- Ajout de 0,6 mL de HCl 6N
- Ajout de 2 à 3 gouttes de HNO_3 15N directement dans le bécher pour libérer le Pb des bromures de plomb
- Mise à évaporation sur plaque à 50°C pendant 12 à 24 heures (jusqu'à évaporation totale)
- Reprise dans HNO_3 0,3N, volume adapté selon la concentration finale voulue

Les blancs d'attaque subissent le même protocole de purification que les échantillons normaux. En plus de cela, des blancs de chimie sont créés de façon à déceler toute contamination durant la purification. Aucun échantillon n'est chargé dans les colonnes destinées à la préparation de ces blancs. Pour une conservation optimale, nos échantillons sont conservés au réfrigérateur avant d'être analysés au MC-ICP-MS. La quantité maximale de plomb mesurée dans les blancs d'attaque a été de 0,13 ng, correspondant à 0,009 % de la quantité de plomb de l'échantillon le moins concentré, ce qui est négligeable au regard des teneurs en plomb i) de la matrice d'attaque et ii) de celle chargée dans les colonnes respectivement.

3.3 Analyse des isotopes du fer

3.3.1 Interférences et résolution de masse

Des recombinaisons d'éléments au sein du faisceau ionique peuvent former des molécules qui auront potentiellement une masse identique à celle des isotopes que l'on cherche à mesurer. De plus, certains ions élémentaires présents dans le faisceau peuvent avoir une masse similaire à celle des isotopes de l'élément mesuré. On parle alors d'interférence isobarique. Dans le cas du fer, de telles interférences sont dues à la présence d'éléments de masse atomique proche, notamment ^{54}Cr sur ^{54}Fe et ^{58}Ni sur ^{58}Fe. Des recombinaisons entre argon, oxygène, azote et hydrogène peuvent également interférer sur plusieurs isotopes du fer. C'est notamment le cas de $^{40}Ar^{14}N$ sur ^{54}Fe, $^{40}Ar^{16}O$ sur ^{56}Fe, $^{40}Ar^{16}O^{1}H$ sur ^{57}Fe et $^{40}Ar^{18}O$ sur ^{58}Fe (Figure III-9a).

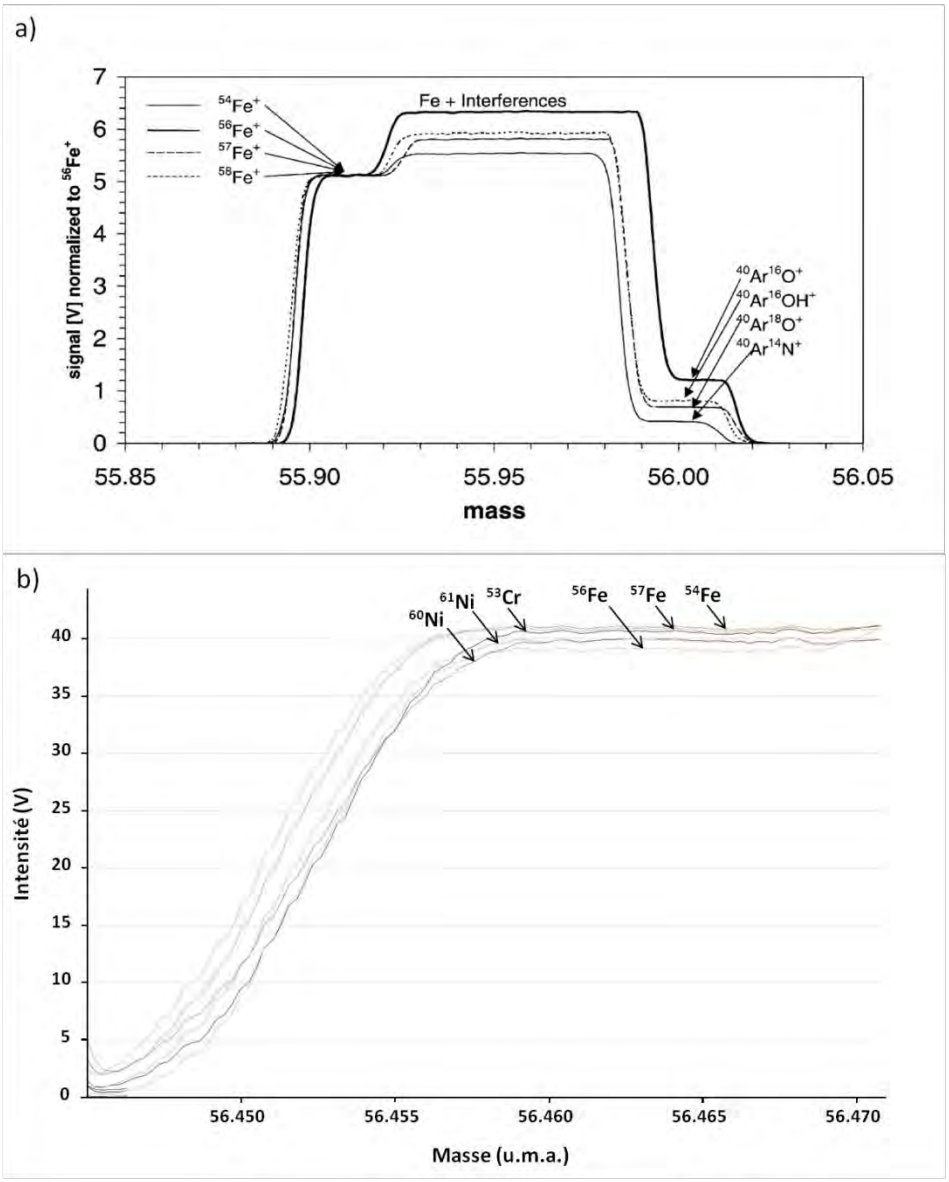

Figure III-9 : a) Exemple d'interférences isobariques sur les différents isotopes du fer lors d'un balayage de masse. Le signal est normalisé sur le signal de l'isotope ^{56}Fe. Le plateau de gauche correspond au signal réel des isotopes du fer. Le plateau de droite correspond au signal des différentes interférences polyatomiques. Enfin, le plateau central correspond à la somme des signaux des isotopes du fer et de leurs interférences respectives (d'après Weyer and Schwieters, 2003). b) Détail du plateau correspondant au signal du fer (normalisé sur le signal de l'isotope ^{56}Fe). En plus des isotopes ^{56}Fe, ^{57}Fe et ^{54}Fe, les isotopes ^{53}Cr, ^{60}Ni et ^{61}Ni sont également mesurés pour la correction des interférences isobariques (scan réalisé sur une solution de Fe-Cr-Ni à 1 ppm en haute résolution, Septembre 2014).

Les éléments proches du fer pouvant produire des interférences isobariques sont majoritairement éliminés lors de la purification des échantillons. Lors des analyses, la mesure de ^{53}Cr et ^{60}Ni grâce à la multicollection nous permet d'estimer la quantité de ^{54}Cr et ^{58}Ni en utilisant leurs abondances isotopiques naturelles et de corriger leurs interférences respectives (Figure III-9b). Pour les interférences polyatomiques, la haute résolution des mesures isotopiques nous permet de déceler les infimes différences de masse entre les isotopes du fer et les molécules recombinées. Le pic du signal est alors décomposé en différents plateaux correspondants au signal de chacun des isotopes du fer d'une part, et à celui de leurs interférences d'autre part (Figure III-10). La mesure doit donc être faite au niveau des plateaux correspondant aux isotopes du fer. Cette capacité du MC-ICP-MS à différencier les isotopes du fer de leurs interférences lors d'une mesure est régie par la résolution de masse. Elle peut être calculée par la relation :

$$R_{masse} = \frac{m}{\Delta m}$$

où *m* représente la masse (en unité de masse atomique) du centre du plateau correspondant au signal de l'isotope considéré et *Δm* représente la différence entre les masses à 5% et 95% de la hauteur totale du plateau. Le Neptune dispose de trois fentes de largeurs différentes (initialement 250, 50 et 25 µm, mais ces valeurs varient au cours du temps du fait de l'usure des fentes), positionnées avant l'ESA et correspondant à trois résolutions de masse différentes (basse, moyenne et haute). Plus la largeur de la fente utilisée est fine, plus la résolution de masse sera élevée, mais plus l'intensité du signal sera faible. Dans le cas du fer, les mesures isotopiques peuvent être réalisées en moyenne ou haute résolution.

Préalablement à toute session analytique, les réglages du MC-ICP-MS consistent dans un premier temps à optimiser l'intensité du signal généré par une solution de 1 ppm de fer. Le réglage de la position de la torche ou de différentes lentilles permet de dévier le faisceau ionique de façon à obtenir un signal le plus stable et le plus intense possible. A l'aide d'une solution de Fe-Cr-Ni à 1 ppm, la seconde phase de réglage consiste à modifier les paramètres du Neptune pour obtenir un plateau correspondant au signal des différents isotopes du fer le plus large possible et une résolution de masse maximale. En moyenne résolution, les réglages sont considérés comme satisfaisants pour une largeur de plateau de 140 ppm minimum et une résolution de masse supérieure à 6500. Selon l'intensité du signal du ^{57}Fe

pour la solution de Fe à 1 ppm, les échantillons à analyser sont plus ou moins dilués de façon à ce que le signal du ^{57}Fe soit d'environ 900 mV ±10%. Ainsi, le signal du ^{56}Fe ne dépassera pas 50 V ce qui permet d'éviter toute détérioration de la machine. Avant toute analyse utilisant le passeur automatique, ces conditions sont vérifiées en mesurant la concentration de chaque échantillon.

3.3.2 Corrections du biais de masse

Le biais de masse correspond aux fractionnements isotopiques générés par l'instrument de mesure. Il dépend à la fois des réglages de la machine et de la qualité de préparation de nos échantillons. Le biais de masse varie lentement tout au long d'une session analytique et peut être corrigé de différentes manières. Dans le cas du fer, les trois corrections que nous avons appliquées sont i) l'encadrement par l'analyse d'un standard, ii) la correction interne par mesure d'un élément proche du fer et iii) la méthode de la régression linéaire définie par Maréchal et al. (1999).

3.3.2.1 Encadrement par l'analyse d'un standard

La correction du biais de masse instrumental par encadrement (Standard Sample Braketting, SSB) consiste à analyser un standard isotopique international avant et après l'analyse de chaque échantillon. La correction par encadrement implique l'hypothèse que le biais de masse de l'échantillon est égal à la moyenne des biais des standards qui l'encadrent. Dans le cas du fer, le standard isotopique utilisé est IRMM-14.

La Figure III-9 présente les rapports isotopiques (ln ^{57}Fe/^{54}Fe vs ln ^{56}Fe/^{54}Fe) mesurés pour le standard IRMM-14 ainsi que pour le standard maison (Hématite de Milhas, Pyrénées) tout au long de nos différentes sessions analytiques. Les mesures doivent s'aligner sur une pente théorique correspondant à l'équation :

$$ts=\frac{(M^{56}{}_{Fe}/M^{54}{}_{Fe})}{(M^{57}{}_{Fe}/M^{54}{}_{Fe})}$$

où *M* représentent les masses respective des isotopes ^{57}Fe, ^{56}Fe et ^{54}Fe en unité de masse atomique. La pente de cette ligne de 2/3 représente la pente théorique de fractionnement dépendant de la masse. Les variations de composition mesurées pour le standard IRMM-14 et pour l'Hématite de Milhas sont donc dues au biais de masse instrumental lors de nos analyses. Pour chaque série d'analyses, l'Hématite de Milhas, dont la composition est connue, est mesurée tous les 5 à 6 échantillons de façon à vérifier la précision, la justesse et la reproductibilité analytique du Neptune.

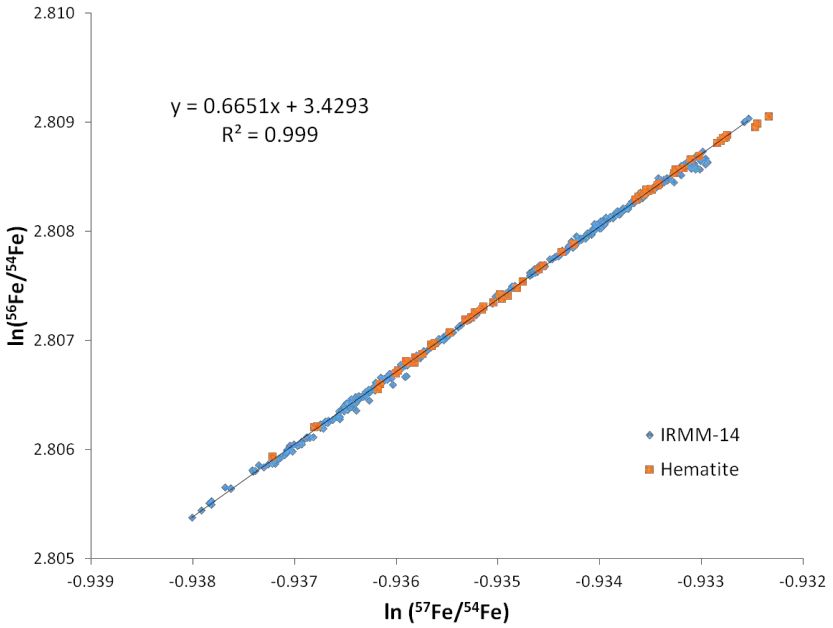

Figure III-10 : Représentation graphique de ln($^{56}Fe/^{54}Fe$) en fonction de ln($^{57}Fe/^{54}Fe$) pour le standard IRMM-14 et l'hématite de Milhas mesurés au cours de 2 sessions analytiques à 6 mois d'intervalle. Les mesures suivent une pente de 0,66 correspondant à la pente théorique entre les deux rapports. Les variations mesurées le long de la droite pour un échantillon donné sont dues au biais de masse instrumental.

3.3.2.2 Normalisation interne inter-élémentaire

La méthode de correction interne inter-élémentaire consiste à analyser un élément de masse très proche de celle du fer, ici le nickel, pour corriger le fractionnement instrumental

du fer au sein d'une même solution. Cette méthode est dérivée de celle de la régression décrite par Maréchal et al. (1999).

Une solution de Ni est ajoutée dans chaque échantillon et standard (IRMM-14 et hématite de Milhas) à analyser. Les compositions de l'IRMM-14 et de l'hématite de Milhas sont reportées dans un diagramme ln (^{57}Fe/^{54}Fe) = f(ln (^{61}Ni/^{60}Ni) dans la Figure III-11. Les données de l'IRMM-14 et de l'hématite s'alignent sur deux droites distinctes de même pente. La valeur de la pente (t) est déterminée par la régression linéaire des mesures du standard IRMM-14 selon l'expression :

$$t = \frac{f_{Fe}}{f_{Ni}} = \left(\frac{\ln(M^{57}{}_{Fe}/M^{54}{}_{Fe})}{\ln(M^{61}{}_{Ni}/M^{60}{}_{Ni})}\right)$$

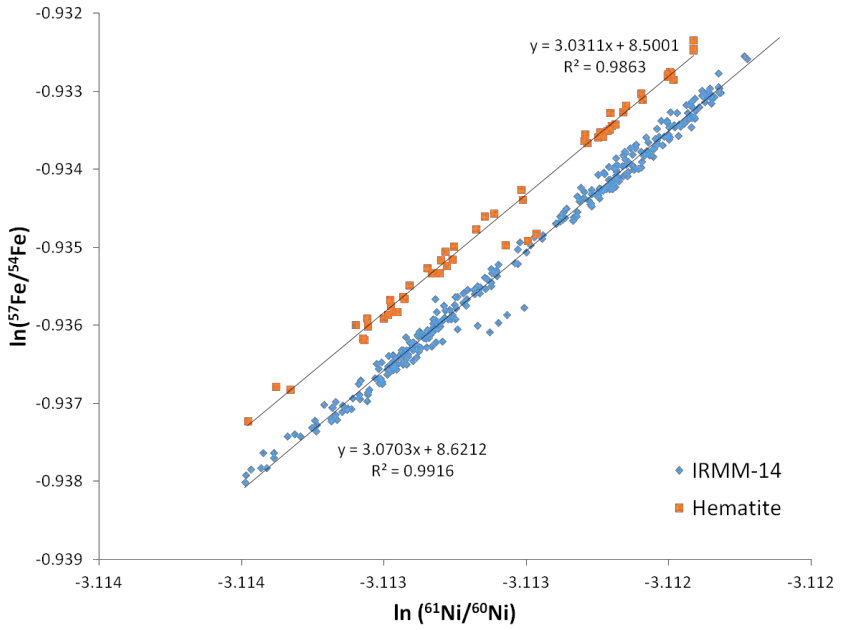

Figure III-11 : Mesures des rapports ln(^{57}Fe/^{54}Fe) et ln(^{61}Ni/^{60}Ni) du standard IRMM-14 et de l'hématite de Milhas dopés au Ni, au cours de 2 sessions analytiques à 6 mois d'intervalle.

Les droites distinctes pour les mesures de l'IRMM-14 et de l'hématite indiquent que leurs compositions isotopiques en Fe sont différentes. Les pentes similaires de ces deux droites montrent qu'il n'y a pas de biais de masse supplémentaire induit par la matrice de nos

échantillons. En revanche, la pente observée pour chacune des deux régressions linéaires est différente de celle prédite pour la loi exponentielle (3,265). Ceci indique alors que les facteurs de fractionnement du biais de masse ne sont pas les même pour Fe et Ni. La loi exponentielle au premier ordre du fractionnement de masse décrite par Maréchal et al. (1999) permet d'écrire les relations suivantes :

$$\left(\frac{^{57}\mathrm{Fe}}{^{54}\mathrm{Fe}}\right)_{\text{théorique}} = \left(\frac{^{57}\mathrm{Fe}}{^{54}\mathrm{Fe}}\right)_{\text{mesuré}} \times \left(\frac{M^{57}{}_{\mathrm{Fe}}}{M^{54}{}_{\mathrm{Fe}}}\right)^{f\,\mathrm{Fe}}$$

$$\left(\frac{^{61}\mathrm{Ni}}{^{60}\mathrm{Ni}}\right)_{\text{théorique}} = \left(\frac{^{61}\mathrm{Ni}}{^{60}\mathrm{Ni}}\right)_{\text{mesuré}} \times \left(\frac{M^{61}{}_{\mathrm{Ni}}}{M^{60}{}_{\mathrm{Ni}}}\right)^{f\,\mathrm{Ni}}$$

où M représente la masse des différents isotopes et f Fe et f Ni sont les facteurs de fractionnement du Fe et du Ni.

A partir de la méthode de la régression de Maréchal et al. (1999), on applique une correction selon l'expression suivante (Poitrasson et Freydier, 2005) :

$$\frac{^{57}\mathrm{Fe}}{^{54}\mathrm{Fe}} = 10^3 \times$$

$$\left(\frac{\exp\left(\left(\ln\left(\frac{^{57}\mathrm{Fe}}{^{54}\mathrm{Fe}}\right)_{\text{r IRMM-14}} + \ln\left(\frac{^{57}\mathrm{Fe}}{^{54}\mathrm{Fe}}\right)_{\mathrm{s}} - \mathrm{ms} \times \ln\left(\frac{^{61}\mathrm{Ni}}{^{60}\mathrm{Ni}}\right)_{\mathrm{s}}\right) - \left(\ln\left(\frac{^{57}\mathrm{Fe}}{^{54}\mathrm{Fe}}\right)_{\text{m IRMM-14}} - \mathrm{ms} \times \ln\left(\frac{^{61}\mathrm{Ni}}{^{60}\mathrm{Ni}}\right)_{\text{m IRMM-14}}\right)\right)}{\left(\frac{^{57}\mathrm{Fe}}{^{54}\mathrm{Fe}}\right)_{\text{r IRMM-14}}} - 1\right)$$

où ms correspond à la pente de la régression linéaire dans un graphique ln^{57}Fe/^{54}Fe en fonction de ln^{61}Ni/^{60}Ni pour les mesures de l'IRMM-14 durant une séquence analytique, les indices s et r correspondent à la valeur mesurée pour l'échantillon considéré (s) et la valeur recommandée pour le standard IRMM-14 (r) par Taylor et al. (1992). Chaque échantillon étant mesuré en triplicatas, l'indice mIRMM-14 représente la moyenne du rapport isotopique des quatre mesures de l'IRMM-14 encadrant les trois analyses d'un échantillon (SSB). Trois méthodes de correction interne du biais de masse peuvent être appliquées à nos résultats. La première méthode consiste à considérer des facteurs de fractionnement égaux pour le Fe et le Ni avec fFe / fNi = 1 (Longerich et al., 1987). La seconde méthode de correction consiste à combiner la première avec la technique de l'encadrement des échantillons par la mesure d'un standard (SSB). Enfin, la dernière méthode est celle dérivée de la régression de Maréchal et al. (1999) qui considère que le rapport f_{Fe} / f_{Ni} est constant

tout au long d'une session de mesure. Poitrasson et Freydier (2005) ont comparé ces trois méthodes de correction du biais de masse. Si la justesse des données ne varie que de 0,03 ‰ entre les trois corrections, la méthode de la régression de Maréchal et al. (1999) offre la meilleure reproductibilité des mesures et est plus robuste.

3.3.3 Reproductibilité à long terme et incertitude analytique

La mesure de la composition de l'hématite de Milhas tous les six échantillons tout au long de nos sessions analytiques nous permet d'estimer la reproductibilité à long terme de nos analyses. Selon la méthode définie par Poitrasson et Freydier (2005), les mesures de l'hématite sont regroupées par six, indépendamment des différentes sessions d'analyses et une valeur moyenne est calculée pour chaque groupe. La moyenne et l'écart type de ces valeurs nous donnent une estimation de la reproductibilité de nos mesures. Dans notre cas, le groupement par 6 des mesures de l'hématite de Milhas donne une composition de δ^{57}Fe = 0,760 ±0,069 ‰ et δ^{56}Fe = 0,515 ±0,076 ‰, pour un total de 264 mesures réalisées sur une période de 2 ans, l'erreur étant reportée comme 2 fois l'écart type (2SD). Ces valeurs sont cohérentes avec celle reportées dans la littérature, indiquant par exemple δ^{57}Fe = 0,730 ±0,190 ‰ (Fehr et al., 2008), δ^{57}Fe = 0,765 ±0,059 ‰ (Poitrasson et al., 2013), δ^{57}Fe = 0,760 ±0,026 ‰ (Sossi et al., 2012), δ^{57}Fe = 0,753 ±0,094 ‰ (Sossi et al., 2016), ou encore δ^{57}Fe = 0,782 ±0,081 ‰ (Mulholland et al., 2015).

Chacun de nos échantillons est analysé plusieurs fois de façon à améliorer l'estimation des rapports isotopiques et à minimiser l'incertitude de nos mesures. Généralement, les échantillons sont analysés environ six fois afin d'obtenir une estimation de la reproductibilité sur nos mesures des rapports isotopiques proche de celle mesurée sur un grand nombre d'analyses. Pour un nombre d'analyses inférieur à 15, l'erreur standard (SE) sur la mesure est corrigée par un facteur *t* correspondant au facteur de Student (Platzner, 1997) selon l'expression :

$$SE = \frac{t \times SD}{\sqrt{n}}$$

où SD correspond à l'écart type et n au nombre de mesures. L'erreur sur nos mesures de rapports isotopiques est exprimée en ± 2SE. On considèrera cette erreur satisfaisante quand elle est inférieure ou égale à 0,1. Dans le cas inverse, les échantillons seront une nouvelle fois analysés.

La mesure de la composition de l'hématite de Milhas est opérée tous les 6 échantillons tout au long de nos sessions analytiques.

3.4 Analyse des isotopes du plomb

3.4.1 Généralités

A l'état naturel, le plomb possède quatre isotopes ^{208}Pb, ^{207}Pb, ^{206}Pb et ^{204}Pb dont les abondances relatives sont respectivement de 52,38 %, 21,11 %, 25,15 % et 1,36 %. Les isotopes ^{208}Pb, ^{207}Pb et ^{206}Pb sont radiogéniques car issus de la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium selon les réactions suivantes (Faure, 1986):

$$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb + 8\ {}^{4}He$$

$$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb + 7\ {}^{4}He$$

$$^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb + 6\ {}^{4}He$$

L'isotope ^{204}Pb n'est pas radiogénique, il est donc stable, et son abondance naturelle est inchangée depuis la formation de la Terre. Accessoirement, il existe également un isotope ^{210}Pb, produit par la chaîne de désintégration radioactive de l'^{238}U et dont la période de demi-vie est de 22 ans environ. Du fait de comportements géochimiques différents entre U, Th et Pb, les isotopes du plomb montrent une variabilité naturelle très importante dans les différents réservoirs terrestres, ce qui en fait un élément particulièrement pertinent pour le traçage des sources.

Comme pour le fer où le dopage au nickel était opéré pour la correction interne des données, dans le cas du plomb, il s'agit du thallium (Tl). Ce dernier possède deux isotopes stables, ^{203}Tl et ^{205}Tl, d'abondance naturelle respective de 29,52 % et de 70,48 %. Ils sont également mesurés lors de nos analyses. L'énergie d'ionisation du thallium (6,108 eV) étant très proche de celle du plomb (7,416 eV), on considère que ces deux éléments ont un

comportement similaire et s'ionisent de la même façon. Ainsi, le Tl est utilisé pour la correction du biais de masse instrumental lors de nos analyses.

3.4.2 Interférences et résolution de masse

Du fait de sa masse atomique importante, les interférences isobariques sur les isotopes du plomb sont beaucoup moins nombreuses que dans le cas du fer. En effet, seul le ^{204}Hg interfère sur le ^{204}Pb. Pour corriger cette interférence, le ^{200}Hg est mesuré pour chacun de nos échantillons. L'abondance naturelle des isotopes du mercure nous permet d'estimer la proportion de ^{204}Hg et de soustraire son intensité à celle du ^{204}Pb. En moyenne, la contribution du ^{204}Hg sur le signal du ^{204}Pb est d'environ 0,02%. La masse atomique élevée du Pb et les faibles interférences isobariques permettent également d'avoir une résolution de masse importante. Pour nos analyses, le Neptune est réglé en haute résolution et la masse du centre du plateau est de 205 unités de masse atomique.

3.4.3 Biais de masse instrumental

Le biais de masse instrumental résulte de fractionnements qui se produisent dans le MC-ICP-MS, au niveau des cônes échantillonneur et écrémeur (Figure III-9), du fait d'un effet couplé espace-charge aux endroits de faible énergie électrostatique (Hirata, 1996 ; Maréchal et al., 1999). La très forte température du plasma entraîne une vaporisation préférentielle des éléments les plus légers qui sont partiellement exclus en périphérie du plasma et donc moins bien focalisés vers l'analyseur. L'ajout de Tl, dont les isotopes ont une masse voisine de ceux du Pb et dont le comportement dans le spectromètre de masse est supposé identique permet de corriger le biais de masse instrumental.

Plusieurs lois peuvent exprimer la discrimination de masse. D'après Ozard et Russel (1970), cette discrimination est décrite en première approximation par une loi linéaire d'équation :

$$R_m = R_v\,(1-\mathcal{E}_E \times \delta m)$$

où R_m et R_v sont les rapports mesuré et vrai, $\mathcal{E}_E$ le facteur de discrimination de masse et δm la différence de masse entre les deux isotopes. La discrimination de masse peut également être décrite par la loi exponentielle suivante :

$$R_m = R_v\,(m1 / m2)^{\mathcal{E}_E}$$

ou $m1$ et $m2$ sont les masse respectives des isotopes 1 et 2. Cette dernière loi semble décrire le mieux le biais de masse instrumental (Hirata, 1996 ; White et al., 2000) et sera utilisé pour corriger nos mesures lors de cette étude.

3.4.4 Correction du biais de masse

De la même façon que pour le fer, l'encadrement par un standard et la correction interne inter-élémentaire sont utilisés pour corriger le biais de masse instrumental. Dans le cas du plomb, le thallium est utilisé par la correction interne du biais de masse. Les premiers travaux ayant utilisé cette méthode sont ceux de Longherich et al. (1987) et de Ketterer et al. (1991). Les auteurs proposent une correction basée sur l'analyse conjointe des rapports isotopiques du thallium et du plomb, par ajout d'une solution de Tl de composition isotopique connue dans tous les échantillons et solution de référence de plomb, permettant de déterminer la discrimination de masse. Cette méthode implique l'hypothèse que le Pb et le Tl ont un comportement similaire vis-à-vis de la discrimination de masse du fait de leurs masses très proches.

Dans le cas du Pb, le standard utilisé est le SRM 981 Pb. Les premières valeurs des rapports isotopiques de cette solution de référence mesurées par MC-ICP-MS ont été publiées par Walder et al. (2003). En ce qui concerne le thallium, la solution de référence est le standard SRM 997 Tl, dont les premières valeurs isotopiques mesurées par TIMS ont été publiées par Dunstan et al. (1980). Suite à ces travaux, plusieurs études ont révélé une différence des facteurs de discrimination de masse entre le Pb et le Tl (Belshaw et al., 1998 ; Hirata, 1996 ; Rehkämper et Halliday, 1998 ; White et al., 2000), pouvant influencer la justesse des mesures. Un facteur de correction a alors été ajouté pour s'affranchir de ces différences de fractionnement de masse (e.g. White et al., 2000). En 2002, Thirlwall a proposé une nouvelle composition isotopique du standard SRM 997 Tl normalisé au SRM 981 Pb. Ces valeurs,

présentées dans le tableau III-3, ont été mesurées par la méthode TIMS avec double spike et sont les valeurs de référence utilisées lors de notre étude. On peut noter ici que la méthode TIMS avec triple spike peut également être utilisée Au cours de nos analyses, un rapport de concentration Pb/Tl de 10 est utilisé de façon à minimiser les effets de recouvrement des pics d'intensité de ^{203}Tl et ^{205}Tl sur le pic du ^{204}Pb.

Tableau III-3 : Rapports isotopiques des solutions de référence SRM 981 Pb et SRM 997 Tl mesurés par Thirlwall (2002).

	^{205}Tl/^{203}Tl	^{206}Pb/^{204}Pb	^{207}Pb/^{204}Pb	^{208}Pb/^{204}Pb	^{208}Pb/^{206}Pb	^{207}Pb/^{206}Pb
SRM 981 Pb: Thirlwall (2002)	2,3889	16,9408	15,498	36,722	2,16768	0,91483
2SD	/	0,0021	0,025	0,008	0,00007	0,00023

Les facteurs de fractionnement du Pb et du Tl (β_{Pb} et β_{Tl}) sont calculés à partir de la solution de standard selon les formules suivantes :

$$\beta_{Pb} = \ln\left(\frac{(m1/m2)Pb_{CorBlc} / (m1/m2)Pb_{Std}}{m1/m2}\right)$$

$$\beta_{Tl} = \ln\left(\frac{^{(205/203)}Tl_{CorBlc} / ^{(205/203)}Tl_{Std}}{m205/m203}\right)$$

avec CorBlc les valeurs mesurées corrigées du blanc d'analyse, Std les valeurs du standard international d'après Thirlwall (2002), m1 et m2 les masses des différents isotopes du plomb considérés, et m205 et m203 les masses de ^{205}Tl et ^{203}Tl d'après Thirlwall (2002). Un β_{Pb} moyen ($\beta_{Pb\ moy}$) est ensuite calculé en faisant la moyenne des β_{Pb} des rapports $^{206/204}$Pb, $^{207/204}$Pb, $^{208/204}$Pb, $^{206/207}$Pb, $^{207/206}$Pb et $^{208/206}$Pb. Les valeurs des $\beta_{Pb\ moy}$ et β_{Tl} des mesures de

standard durant toute une session analytique sont reportées dans un graphique de $\beta_{Pb\ moy}$ en fonction de β_{Tl}. La Figure III-12 représente un exemple de graphique $\beta_{Pb\ moy}$ vs β_{Tl} pour les solutions de SRM 981Pb mesurés tout au long d'une session d'analyses.

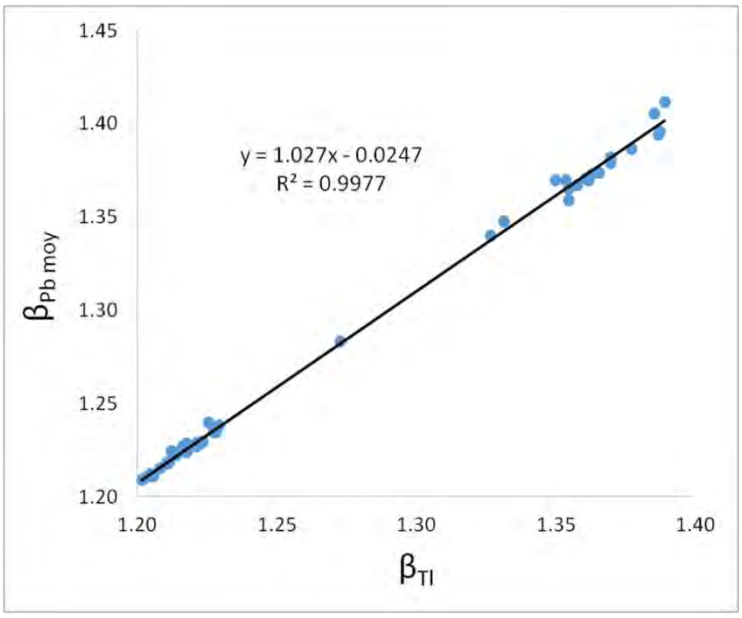

Figure III-12 : Diagramme de $\beta_{Pb\ moy}$ en fonction de β_{Tl} pour les mesures du matériel de référence SRM 981 Pb (n=43). Les données sont tirées de la session analytique réalisée en Février 2016.

Les facteurs de fractionnement de Pb et Tl évoluent au cours du temps et en fonction des conditions d'analyse selon une loi linéaire (White et al., 2000). Cette relation permet alors de contrôler le bon déroulement d'une session d'analyses. L'équation de la régression linéaire est alors utilisée pour recalculer un facteur de fractionnement du plomb β_{Pb} pour chacun de nos échantillons et pour les matériaux de référence SRM 981 Pb qui les encadrent. Enfin, la formule exponentielle décrite par Maréchal et al. (1999) est appliquée à toutes nos mesures de standards et d'échantillons.

3.4.5 Justesse des mesures et précision analytique

Au cours de cette étude, une seule session d'analyse des isotopes du plomb a été réalisée en Février 2016. Les analyses répétées du standard international SRM-981 Pb tout au long de

cette séquence analytique nous permet d'estimer la justesse de nos mesures et la précision analytique. Les rapports isotopiques mesurés par la méthode de TIMS double spike par Thirlwall (2002) nous servent de référence. La Figure III-13 représente la comparaison de nos mesures du standard SRM-981 par rapport aux valeurs de référence. Pour chacun des rapports, nos mesures sont comprises dans la gamme de variation des valeurs de référence mesurée par Thirlwall (2002) ce qui indique une bonne justesse analytique. De plus, les erreurs de nos mesures (2SD) sont du même ordre de grandeur, voire plus faibles que celles des valeurs de référence, indiquant une bonne précision analytique.

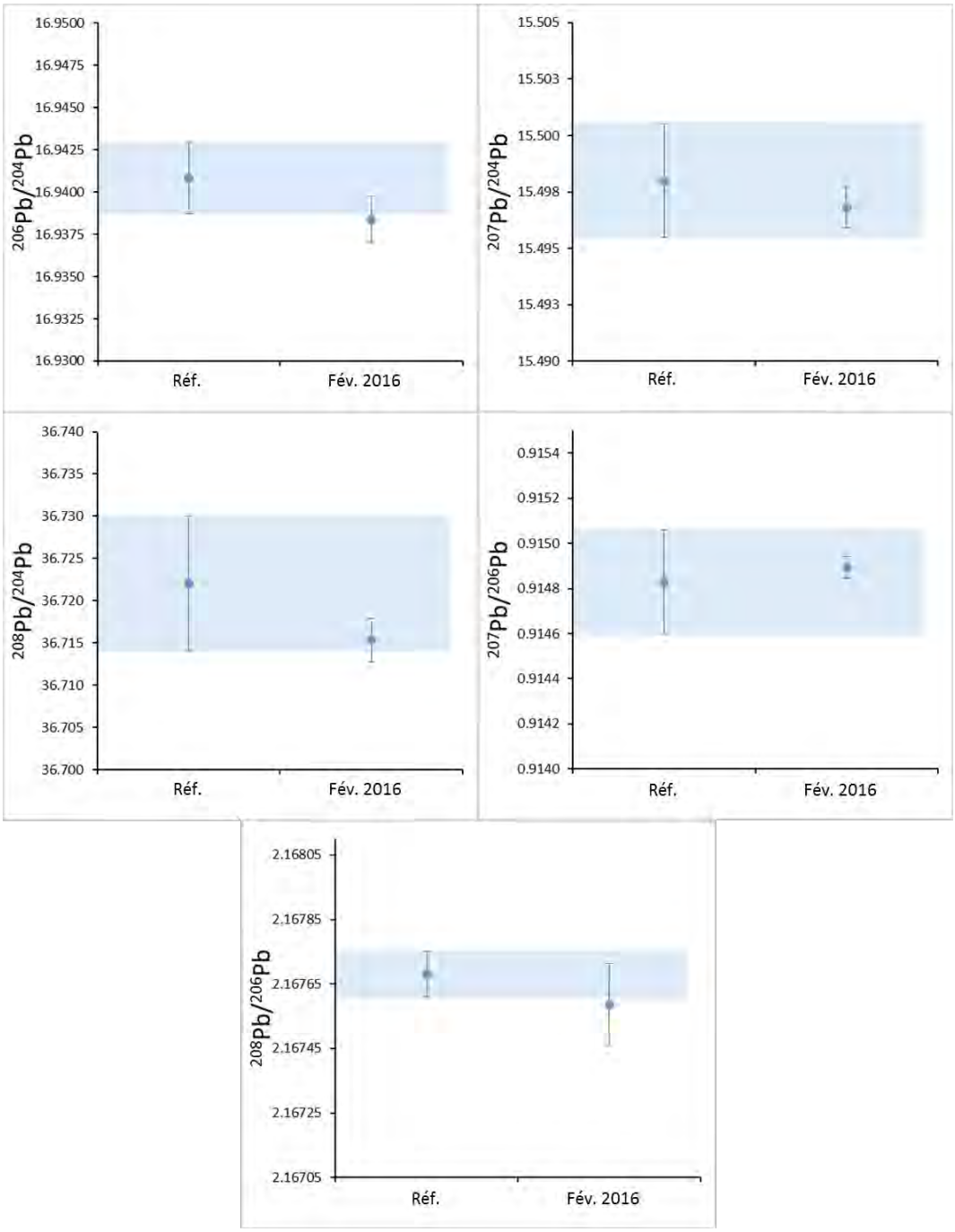

Figure III-13 : Mesures des rapports isotopiques du standard SRM 981 Pb tout au long de notre session analytique de février 2016, comparées aux valeurs de références de Thirlwall (2002). Les valeurs reportées sont la moyenne des mesures (24) de cette session.

3.4.6 Reproductibilité totale externe sur échantillon

Au cours de nos travaux, un échantillon de galène (PbS1) a été divisé en 2 aliquotes (PbS1-1 et PbS1-2) que nous avons purifiés séparément. Chacun de ces aliquotes a ensuite été analysé plusieurs fois au cours de notre session analytique de façon à estimer la reproductibilité totale et l'erreur analytique sur échantillon. De plus, une solution de référence du standard SRM 983 Pb, enrichie en ^{206}Pb, a également été analysée lors de notre étude. La comparaison avec les valeurs certifiées de ce standard (Catanzaro et al., 1968) nous ont permis d'estimer la justesse de nos analyses. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Rapport isotopiques des échantillons PbS1-1 et PbS1-2 ainsi que de la solution de standard SRM 983 Pb mesurés au cours de cette thèse.

PbS1:	^{206}Pb/^{204}Pb	^{207}Pb/^{204}Pb	^{208}Pb/^{204}Pb	^{208}Pb/^{206}Pb	^{207}Pb/^{206}Pb
PbS1-1 (1)	18,1238	15,5573	37,812	2,08631	0,85839
PbS1-1 (2)	18,1239	15,5575	37,812	2,08632	0,85840
PbS1-1 (3)	18,1237	15,5574	37,812	2,08632	0,85840
PbS1-1 (4)	18,1235	15,5570	37,811	2,08629	0,85839
PbS1-2 (1)	18,1231	15,5566	37,809	2,08623	0,85838
PbS1-2 (2)	18,1233	15,5565	37,809	2,08619	0,85838
Moyenne	18,1236	15,5571	37,811	2,08628	0,85839
2SD	0,0006	0,0009	0,003	0,00011	0,00001
RSD (ppm)	35	55	84	51	16

SRM 983 Pb:	^{204}Pb/^{206}Pb	^{207}Pb/^{206}Pb	^{208}Pb/^{206}Pb
Fév. 2016	0,000372	0,071182	0,013524
2SD	0,000006	0,000038	0,00017
Référence	0,000371	0,071201	0,013619
2SD	0,000020	0,000040	0,000024

Les mesures des deux aliquotes de l'échantillon PbS1 montrent une erreur très faible, du même ordre de grandeur que celle des valeurs du SRM 981 Pb publiées par Thirlwall (2002), avec un coefficient de variation (RSD) qui n'excède pas 84 ppm (pour le rapport ^{208}Pb/^{204}Pb).

Ceci atteste la bonne reproductibilité totale externe sur échantillon de nos mesures. En ce qui concerne la solution de standard SRM 983 Pb, les rapports mesurés sont très similaires aux valeurs certifiées (Catanzaro et al., 1968), ce qui indique la bonne justesse de nos mesures, hormis une légère déviation pour le rapport $^{208}Pb/^{206}Pb$.

4. ***Références bibliographiques***

Al Mas'udi, Xth C, Les Prairies d'or, traduction C. Barbier De Meynard et J. Pawet, Paris, 1861-1877.

Baron, S., Coustures, M.-P., Béziat, D., Guérin, M., Huez, J. and Robbiola, L., 2011, Lingots de plomb et barres de fer des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France) : Questions de traçabilité comparée. Revue Archéologique de Narbonnaise 44, 71-98.

Belshaw, N. S., Freedman, P. A., O'Nions, R. K., Frank, M. and Guo, Y., 1998. A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. International Journal of Mass Spectrometry. 181, 51-58.

Béziat, D., Coustures, M.-P., Dabosi, Fr., Fabre, J.-M., Renoux, G. and Tollon, Fr., 2016. Les expérimentations au domaine des Forges et sur la plate-forme de Lastours, in *Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013)* (eds. Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016, 560 p.

Bullen T.D., White A.F., Childs C.W., Vivit D.V. and Schulz M.S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. Geology 29, 699-702.

Catanzaro, E.J., Murphy, T.J., Shields, W.R. and Garner, E.L., 1968. Absolute isotopic abundance ratios of common, equal-atom and radiogenic Lead Isotopic Standards. Journal of research of the National Bureau of Standards 72A (3), 261-267.

Cheillez A., Levresse G., Gasquet D., Azizi-Samir M.R., Zyadi R., Archibald D.A. and Farrar E., 2002. The giant Imiter silver deposit: Neoproterozoic epithermal mineralization in the Anti-Atlas, Morocco, Mineralium Deposita, 37, 772-781.

Christol, M., 2010. L'organisation des communautés en Gaule méridionale (Transalpine, puis Narbonnaise) sous la domination de Rome. Pallas, 84, 15-36.

Coustures, M.-P, 2012. Le Fer dans le Tarn aux périodes anciennes. Rapport de prospection thématique (autorisation 134, programme 175) et Projet de prospection thématique pour 2013

Coustures, M.-P, 2013. Le Fer dans le Tarn aux périodes anciennes. Rapport de prospection thématique (autorisation 133) et de sondage (autorisation 309) et Projet de prospection thématique pour 2014

Coustures, M.-P, 2014. Le Fer dans le Tarn aux périodes anciennes. Rapport de prospection thématique (autorisation 204, année 2014) et Projet de prospection thématique pour 2015

Coustures, M.-P., Béziat, D., Tollon, F., Domergue, C., Long, L. and Rebiscoul, A., 2003. The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar links: examples from two Gallo-Roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret). Archaeometry 45, 599-613.

Coustures, M.-P, Rico, C., Béziat, D., Djaoui, D., Long, L., Domergue, C. and Tollon, F., 2006, La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer. Etude archéologique et archéométrique. Gallia 63, 243-261.

De Barros, P., 1986. Bassar : A quantified, chronologically controlled, regionalapproach to a traditional iron production center in west Africa. Africa 56(2), 148-173.

Domergue, C., Cauuet, B., Lavielle, E., Pailler, J.-M., Sablayrolles, R., Sillieres, P., and Tollon, F., 1993. Un centre sidérurgique romain de la Montagne Noire. Le domaine des Forges (Les Martys, Aude). Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 27, 477 p.

Domergue, C., Jarrier, C. and Tollon, F., 1999. La métallurgie extractive du fer dans la Montagne noire (France) à l'époque romaine, nouveaux documents. Revue archéologique de Narbonnaise 32, 147-156.

Dunstan, L. P., Gramlich, J. W. and Barnes, I. L., 1980. Absolute isotopic abundance and the atomic weight of a reference sample of Thallium. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 85, 1-10.

Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F. (dir.), 2016. Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 560 p.

Faure, G., 1986. Principles of Isotopes Geology, John Wiley and Sons, London, 453p.

Fehr, M.A., Andersson, P.S., Halenius, U. and Morth, C.-M, 2008, Iron isotope variations in Holocene sediments of the Gotland Deep, Baltic Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 807–826.

Feitscherg, 2005. Provinces romaines et peoples proto-basques, celtes et germaniques à la fin du I^{e} siècle av. J.C. Travaux personnels.

Georg, R.B., 2006. Geochemistry of stable silicon isotopes measured by high-resolution multicollector inductively-coupled-plasma mass-spectrometry (HR-MC-ICP-MS). PhD Thesis.

Hirata, T., 1996. Lead Isotopic Analysis of NIST Standard Reference Materials Using Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Coupled With a Modified External Correction Method for Mass Discrimination. The Analyst, 121, 1407- 1411.

Ibn Khurdãdbah, IXth C, *Al-masalik wa-l mamalik*, Ed. Leiden 1889

Jakubowski, N., Prohaska, T., Rottmann, L. and Vanhaecke, F., 2011. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 26, 693-726.

Jarrier, C., 1993. Minéralogie, pétrologie et géochimie des résidus sidérurgiques gallo-romains (Ariège et Montagne Noire); comparaison avec les résultats des essais in situ de réduction directe du fer. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 225 p.

Jarrier, C., Andrieux, Ph., Domergue, Cl., Pieraggi, B., Ploquin, A. and Tollon, F., 1997, Elaboration du fer par réduction directe : essai de reproduction des procédés antiques, Revue de Métallurgie. CIT/Science et Génie des Matériaux, 691-704.

Ketterer, M. E., Peters, M. J. and Tisdale, P. J., 1991. Verification of a Correction Procedure for Measurements of Lead Isotopes ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 6, 439-443.

Long, L., 1997. Inventaire des épaves de Camargue, de l'Espiguette au Grand Rhône. Des cargaisons de fer antiques aux gisements du XIXème siècle. Leur contribution à l'étude du paléorivage. In : BAUDAT (M.) dir. – Crau, Alpilles, Camargue, Histoire et archéologie, Actes du colloque des 18 et 19 novembre 1995. Groupe archéologique arlésien, 1997, 59-113.

Long, L., Rico, C. and Domergue, C., 2002, Les épaves antiques de Camargue et le commerce maritime du fer en Méditerranée nord-occidentale (Ier siècle avant J.- C. – Ier après J.- C.). In *L'Africa romana XIV, Sassari 2000*, Rome, 2002, 161-188.

Long, L., Djaoui, D., Rico, C., 2005. Lingots et barres de fer: vers une typologie plus complète. In: D.R.A.S.S.M (Ed.), Bilan Scientifique du Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et Sous-Marines 2003. Direction du Patrimoine. Sous-direction de l'Archéologie. Ministère de la Culture et de la Communication, Paris, pp. 66-68.

Longherich, H. P., Fryer, B. J. and Strong, D. F., 1987. Determination of lead isotopic ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Spectrochimica Acta, 42B, N°1/2, 39-48.

Marechal, C., Telouk, P., Albarede, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chemical Geology 156, 251-273.

Martin, Th. and Ruffat, H., 1998. Un dépôt de lingots de fer du début de La Tène III à Montans (Tarn), in M. Feugère, V. Serneels (dir.), Recherches sur l'économie du fer en Méditerranée nord-occidentale (Monogr. Instrumentum, 4), Montagnac, p. 110-115.

Mulholland, D.S., Poitrasson, F., Shirokova, L.S., Gonzalez, A.G., Pokrovsky, O.S., Boaventura, G.R. and Vieira, L.C., 2015. Iron isotope fractionation during Fe(II) and Fe(III) adsorption on cyanobacteria. Chemical Geology, 400, 24-33.

Ozard, J. M., and Russel, R. D., 1970. Discrimination in solid source lead isotope abundance measurement. Earth and Planetary Science Letters, 8, 331-336.

Pagès, G., Long, L., Fluzin, F., Dillmann, P., 2008. Réseaux de production et standards de commercialisation du fer antique en méditerranée: les demi-produits des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). Revue Archéologique de Narbonnaise 41, 261-283.

Pagès, G., Dillmann, P., Fluzin, P., Long, L., 2011. A study of the Roman iron bars of Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). A proposal for a comprehensive

Platzner, I.T., 1997, Modern isotope ratio mass spectrometry. John Wiley & sons, Chichester, 514 p.

Poitrasson, F. and Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. Chemical Geology 222, 132-147.

Poitrasson, F., Levasseur, S. and Teutsch, N., 2005. Significance of iron isotope mineral fractionation in pallasites and iron meteorites for the core-mantle differentiation of terrestrial planets. Earth and Planetary Science Letters 234, 151-164.

Poitrasson, F., Delpech, G., Grégoire, M., 2013. On the iron isotope heterogeneity of lithospheric mantle xenoliths: implications for mantle metasomatism, the origin of basalts and the iron isotope composition of the Earth. Contribution to Mineralogy and Petrology 165, 1243-1258.

Rehkämper, M. and Mezger, K., 2000. Investigation of matrix effects for Pb isotope ratio measurements by multiple collector ICP-MS: verification and application of optimized analytical protocols. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 15, 1451-1460.

Rico, C., 2016. Le domaine des Forges : au coeur d'une région sidérurgique, in *Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013)* (eds. Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016, 560 p.

Robion-Bruner, C., 2014. Rapport de la mission de Janvier 2014 du projet ANR JC SIDERENT.

Robion-Bruner, C., 2015a. Rapport de la mission de Janvier 2015 du projet ANR JC SIDERENT.

Robion-Bruner, C., 2015b. Rapport de la mission de Mai-Juin 2015 du projet ANR JC SIDERENT.

Sossi, P.A., Nebel, O. and Foden, J., 2016. Iron isotope systematics in planetary reservoirs. Earth and Planetary Science Letters, 452, 295-308.

Sossi, P.A., Foden, J.D., Halverson, G.P., 2012. Redox-controlled iron isotope fractionation during magmatic differentiation: an example from the Red Hill intrusion, S. Tasmania. Contributions to Mineralogy and Petrology, 164, 757–772.

Taylor P.D.P., Maeck R., De Bièvre P. (1992) Determination of the absolute isotopic composition and atomic weight of a reference sample of natural iron. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 121, 111– 125.

Thirlwall, M. (2002). Multicollector ICP-MS analysis of Pb isotopes using a 207Pb-204Pb double spike demonstrates up to 400 ppm/amu systematic errors in Tl-normazlisation. Chemical Geology, 184, 255-279.

Walder, A. J., Platzner, I., and Freedman, P. A. (1993). Isotope Ratio Measurements of Lead, Neodymium and Neodymium-Samarium Mixtures, Hafnium and Hafnium-Lutetium Mixtures With a Double Focusing Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 8, 19-23.

Weyer S. and Schwieters J. B., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. International Journal of Mass Spectrometry 226, 355-368.

White, M., Albarède, F. and Telouk, P. (2000). High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. Chemical Geology, 167, 257-270.

Zambardi, T., 2011. Recherche de marqueurs de processus de formation des planètes à travers les isotopes stables de masse moyenne, Doctorat de l'Université de Toulouse, France.

Chapitre IV : Iron isotopes as a potential tool for ancient metal tracing

1. ***Résumé de l'article : "Iron isotopes as a potential tool for ancient metal tracing"***

Les études de provenance d'objets en fer sont devenues un important sujet de recherche en archéologie dans le but de mieux comprendre l'organisation socio-économique des sociétés anciennes. Les méthodes de traçage élémentaires et isotopiques utilisées jusqu'à maintenant montrent certaines limitations, illustrant la nécessité de développer de nouveaux traceurs complémentaires. Depuis les dernières décennies, l'avènement de techniques analytiques de pointe permet le développement de nouveaux outils isotopiques dans cet objectif. Cette étude constitue une première approche de l'utilisation des isotopes du fer comme traceur potentiel des anciens métaux ferreux. Pour cela, des échantillons de minerai, de scorie de réduction et de métal issus de deux expérimentations de réduction de minerai de fer en bas fourneau ont été prélevés. Leurs compositions en isotopes du fer ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de masse à torche plasma et multi-collection (MC-ICP-MS) pour déterminer l'influence potentielle des procédés métallurgiques sur la composition isotopique du métal produit. Nos résultats montrent que la composition des isotopes du fer de 8 des 9 échantillons de scorie et de métal analysés est similaire à celle du minerai de départ. Cela suggère l'absence de fractionnement isotopique significatif tout au long de la chaîne opératoire de production de fer, bien que de légères différences de composition puissent être observées dans les éponges de fer non épurées. Cette observation, associée à la variabilité naturelle des isotopes du fer dans les minerais reportés dans la littérature peut permettre l'utilisation des isotopes du fer comme traceur pertinent pour les études de provenance des métaux ferreux archéologiques. Cette nouvelle approche de traçage offre de nombreuses perspectives. La combinaison d'analyses élémentaires et des isotopes du fer peut alors être particulièrement utile pour valider les hypothèses de provenance d'objets en fer établies par les méthodes classiques.

2. *Article : "Iron isotopes as a potential tool for ancient metal tracing"*

Iron isotopes as a potential tool for ancient iron metals tracing

Jean Milot[1,2], Franck Poitrasson[1], Sandrine Baron[2] and Marie-Pierre Coustures[2]

(1) *Géosciences Environnement Toulouse, UMR 5563 Centre National de la Recherche Scientifique - Université de Toulouse - Institut de Recherches pour le Développement, 14-16, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.*

(2) *Travaux et Recherches Archéologiques sur les Cultures, les Espaces et les Sociétés, UMR 5608 Centre National de la Recherche Scientifique - Université de Toulouse, Maison de la Recherche, 5 allées Antonio Machado, 31 058 Toulouse Cedex 09, France.*

Abstract:

Provenance studies of iron artefacts have become an important topic in archaeology to better understand the socio-economic organization of ancient societies. Elemental and isotopic tracing methods used so far for iron metal provenance studies showed some limitations, and the development of new additional tracers is needed. Since the last decade, the rise of cutting edge analytical techniques allows for the development of new isotopic tools for this purpose. The present study explores for the first time the use of iron isotopes analyses as a potential method for ancient iron metal tracing. Ore, slag and metal samples from two experimental reconstitutions of iron ore reduction by bloomery process were collected. Their Fe isotope compositions were measured by Multi Collector – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (MC-ICP-MS) to assess the possible impact of smelting on the Fe isotope composition of the metal produced. Our results show that the iron isotope compositions of the slag and metal are for 8 out of 9 samples analyzed undistinguishable from that of the starting ores. This suggests that overall, no significant Fe isotope fractionation occurs along the *chaîne opératoire* of iron bars production, even if slight isotopic differences might be found in blooms before refinement. This fact, combined with the natural isotopic variability of iron ores, as reported in the literature, may allow the use of Fe isotopes as a relevant tracer for archeological iron metals. This new tracing approach offers many perspectives for provenance studies. The combination of elemental and Fe isotope analyses should thus be useful to validate origin hypotheses of ancient iron artefacts.

1. Introduction:

Tracing metal provenances has become a major issue in archaeometallurgy. Indeed, determining the provenance of iron artefacts could help to understand the socio-economic organization of ancient societies and to restore trade networks. Until medieval times, iron was produced by ore reduction in bloomery furnace (direct process). Combined with archaeological evidences, the analysis of material from archaeological iron smelting sites could help identifying the ancient processes of metal production. Some experimental approaches (e.g. Tylecote, 1986; Crew, 2000; Leroy et al., 2015; Benvenuti et al., 2016) have allowed defining a theoretical *chaîne opératoire* of bloomery process. However, ancient smelting techniques can be highly different, depending on the period and region of iron production, the cultural sphere, or the nature of exploited ores.

1.1 Ancient smelting process in the Montagne Noire massif (SW of France)

In this study, we focused on the smelting process used in the Montagne Noire massif during the Roman period. Successive archeological studies have allowed to determine well the Roman process of iron production in the Montagne Noire massif (e.g. Domergue et al., 1993 ; Fabre et al., 2016). The theoretical *chaine opératoire* of iron production is presented in Figure 1a.

Gossans represent the major ores in the Montagne Noire. They are mainly composed of iron oxyhydroxides and can contain some remains of iron carbonates or iron sulfides. Once sorted, the roasting step of the ore in an oxidizing environment, such as an open fire, allowed removing water from oxyhydroxides, CO_2 from carbonates and sulfuring from sulfides. It also induced the destructuration of ore and made crushing easier. This preliminary treatment induced changes of mineralogical and chemical compositions of the ore before it was introduced in the furnace. A schematic model of the reactions involved in the reduction process is presented in Figure 1b. More detailed models of iron reduction are given in Bachmann (1982), or in Jarrier (1993), Mahé-Le Carlier (1997), Mangin (2004) and Leroy et al. (2015).

Reduced iron and siderophile elements accumulated and formed an iron bloom which stays in a “pasty” state because of the temperature that did not exceed the iron fusion point of 1538°C. Impurities, consisting mainly lithophile elements, formed the liquid slag which formed at 1300°C (Jarrier, 1993) and flowed out of the bloomery furnace (Fig.1a). When reduction was achieved, the iron bloom was extracted from the furnace and refined during a purification step by hammering while hot to remove a maximum of slag and charcoal incorporated in the bloom. It was then shaped by smithing until getting a “semi-product” which was transformed into objects (Pleiner, 2000). Ancient metal tracing aims to recover the *chaîne opératoire* from ores to metal and to determine the origin of archaeological artefacts.

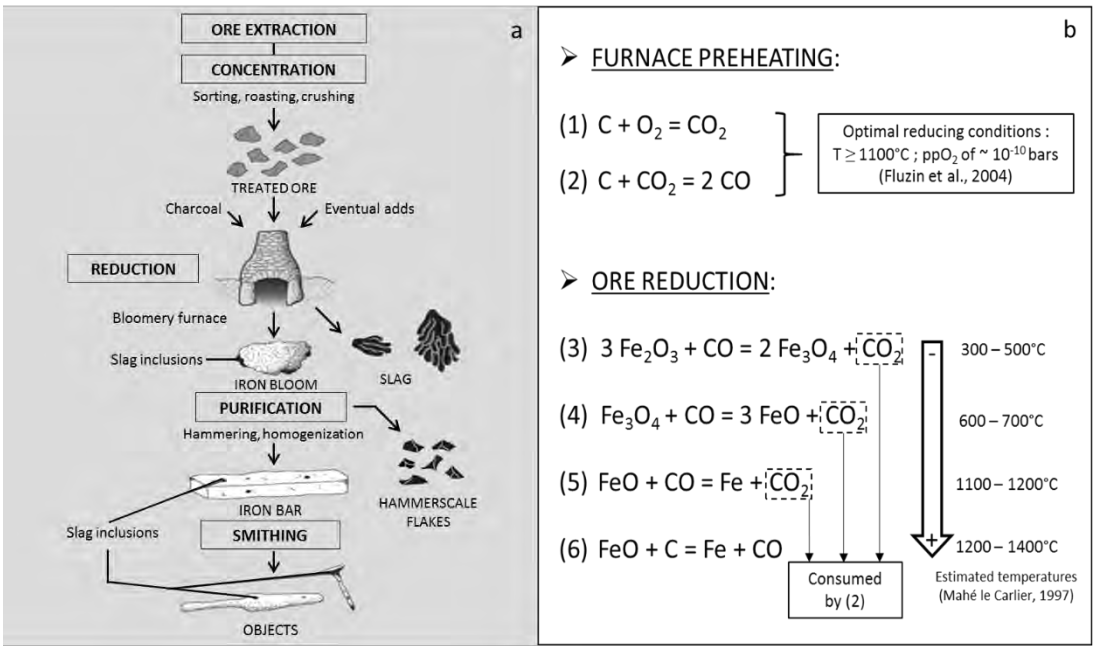

Figure 1: (a) Theoretical *chaîne opératoire* of iron production by bloomery process (modified after Baron et al., 2011), and (b) schematic model of reactions involved in the reduction step (this figure reports estimated temperatures, cf Mahé-Le Carlier 1997). During the descent of ore from the top to the bottom of the furnace, reaction (3), (4), (5) and (6) became successively dominant when the temperature increased towards the bottom of the furnace.

1.2 Tracing methods of ferrous metals

For several decades, the development of increasingly precise and accurate analytical methods allowed the use of geochemical tools to trace ferrous materials. The more frequently used method consists in major, minor and trace element analyses on slag inclusions remaining in archaeological artefacts (e.g. Hedges and Slater 1979; Tylecote, 1986; Rostoker and Bronson, 1990; Buchwald and Wivel, 1998; Coustures et al., 2003; Dillmann and l'Héritier, 2007; Blakelock et al., 2009; Desaulty et al., 2009; Leroy et al., 2012; Dillmann et al., 2015; Charlton et al., 2015; Benvenuti et al., 2013, 2016; Mameli et al., 2014). The underlying assumption of the earlier studies is that the elemental chemical composition of slags inclusions reflects that of the ores (Hedges and Slater 1979). Other studies have demonstrated that the composition of slag inclusions can be influenced by charcoal and furnace lining contribution (e.g. Tylecote, 1986; Rostoker and Bronson, 1990; Paynter, 2006; Dillmann and l'Héritier, 2007; Charlton et al., 2010; Benvenuti et al., 2013, 2016; Disser et al, 2014). Nevertheless, some major elements, such as MgO, Al_2O_3, SiO_2, K_2O and CaO are totally re-oxidized at the end of the process. Ratios between these compounds thus remain relatively homogeneous in slag inclusions (Dillmann and l'Héritier, 2007). In the same way, Coustures et al. (2003) identified some trace element pairs, having comparable ionic radius and number of valence electron, whose ratio remains unchanged during the smelting process. The comparison of these ratios between slag inclusions in iron objects and archaeological materials allows establishing provenance hypothesis. However, it turns out that for some elements, the composition of slag inclusions is related to a specific production system (ores-charcoal-pollutants) rather than a specific ore (e.g. Coustures et al., 2003; Dillmann and l'Héritier, 2007; Blakelock et al., 2009; Charlton et al., 2015). The analysis of slag inclusions resulting from ore reduction rather than that formed during smithing operations (e.g. Disser et al, 2014; Dillmann et al., 2015), and the choice of pertinent elemental tracers inherited from ore (e.g. Desaulty et al., 2009; Benvenuti et al., 2013; Mameli et al., 2014; Benvenuti et al., 2016) can permit to relate metal provenance to a specific mine. Moreover, despite possible overlapping compositions of ores, slags or metals from distinct regions, statistical multivariate treatments allow distinguishing ore sources with their elemental signature (e.g. Charlton et al., 2010, 2012, 2015; Leroy et al., 2012; Mameli et al., 2014). Elemental analyses are a powerful tool for iron provenance studies, but

detection of relevant slag inclusions in metal objects may induce an important deterioration of artefacts which can be problematic for some museum pieces.

In 2006, Schwab et al. used Pb isotopes for iron artefact tracing, in addition to trace elements analyses. However, the generally low Pb and high U concentrations lead to an important Pb isotopic heterogeneity of many iron ores, which limits provenance determinations. Strontium and Os isotopes have also been tested (Degryse et al., 2007; Brauns et al., 2013), but Sr could derive from furnace lining which limits its value as a tracing tool. In addition, measurement of Os isotope composition involves complex analytical techniques, and the results obtained with this tracer were limited to only a few samples so far (Brauns et al., 2013). Besides undertaking further research on these tracers, this underlines the need to develop new tracing methods.

In this context, the use of iron isotopes may provide a helpful tracer to complement existing ones. In 2014, Eerkens et al. investigated Nasca pigment production in Peru from old pottery using iron isotopes analyses, but so far, it has never been used for ancient metal tracing. One of the main advantages of this method would be the extremely limited artefact deterioration since isotopic analyses require a few micrograms of iron sample only, in fact essentially limited by the sampling methods themselves. Moreover, previous studies highlighted the natural variability of iron isotopes in ores (e.g. Markl et al., 2006; Horn et al., 2006; Cheng et al., 2015; Wawryk and Foden, 2015). This possibility of distinguishing different types of ores with their Fe isotope composition is an important condition for the use of iron isotopes as a new tool for provenance studies in archaeology.

1.3 Natural variability of Fe isotope composition

The four isotopes of iron ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe and ^{58}Fe are stable and their natural abundance are respectively 5.84%, 91,68%, 2.17% and 0.31%. Iron isotope compositions are classically expressed using the delta notation, in ‰, relative to IRMM-14 reference material, as follows for the ^{57}Fe/^{54}Fe ratio:

$$\delta^{57}\mathrm{Fe} = \left(\frac{^{57}\mathrm{Fe}/^{54}\mathrm{Fe}_{\ \mathrm{Sample}}}{^{57}\mathrm{Fe}/^{54}\mathrm{Fe}_{\ \mathrm{IRMM\text{-}14}}} - 1\right) \times 1000$$

The Fe isotope composition is relatively homogeneous in most terrestrial igneous rocks (δ^{57}Fe variation range is of ~0.1 ‰ according to Beard et al., 2003 and Poitrasson, 2006), but notable variations of Fe isotope compositions have been measured in iron ore deposits such as banded iron formation (BIF) (e.g. Johnson et al., 2003, 2008; Halverson et al., 2011; Steinhoefel et al., 2009; Frierdich et al., 2014) or in hydrothermal ore deposits (e.g. Markl et al., 2006; Cheng et al., 2015; Wawryk and Foden, 2015; Horn et al., 2006). If the variations found at the Earth's surface were initially thought to be due to biological processes (Beard et al., 1999), it is now widely accepted that purely abiotic processes can also generate iron isotope fractionation, notably via redox changes (e.g. Bullen et al., 2001; Zhu et al., 2002). Such fractionation processes can occur during the different steps of hydrothermal deposits formation. Leaching of Fe from basement rocks by hydrothermal Cl-rich brines (e.g. Rouxel et al., 2003), mixing of these brines with surface waters and primary Fe(II) or Fe(III)-minerals precipitation (Markl et al., 2006), primary minerals dissolution by supergene oxidizing waters and secondary Fe(III)-oxyhydroxides precipitation (e.g. Johnson et al., 2002; Beard and Johnson, 2004; Skulan et al., 2002) can induce redox changes of iron and isotopic fractionation. For more details, a complete review is given in Moeller et al. (2014).

These complex processes involve large natural variations of Fe isotope compositions in iron ores on Earth. A compilation of the Fe isotope composition of iron ores from the literature is presented in Figure 2. Markl et al. (2006) reported a variation range of composition of about 3.5‰ for δ^{57}Fe in the Schwarzwald district (SW Germany). Chang et al. (2015) measured a variation range of 0.8‰ for δ^{57}Fe in the Gaosong deposit (SW China). In a secondary fibrous hematite from Schwarzwald, Horn et al. (2006) measured δ^{57}Fe values from -0.87 ‰ in the core to -2.7 ‰ in the rim by *in situ* isotopic analyses. This shows that variation of Fe isotope composition of Fe-minerals can occurs at different scales, from a regional or mining district scale to a vein or even within a single mineral scale. This natural variability provides an interesting way to distinguish iron ores according to their genesis mode (Fig. 2).

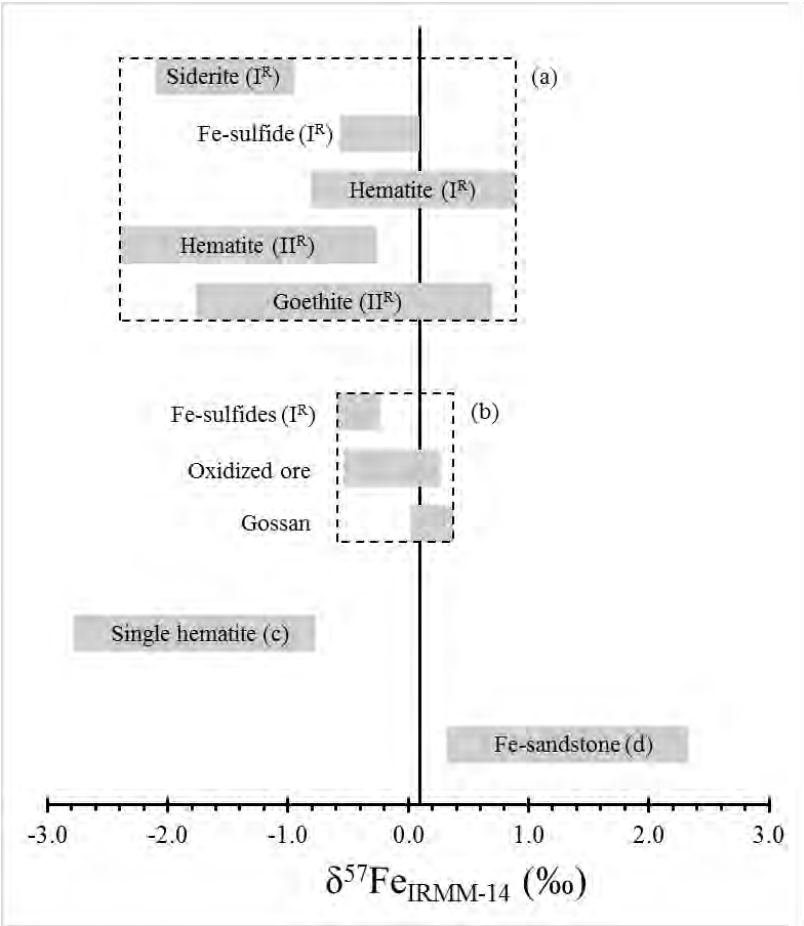

Figure 2 : Variability of Fe isotope composition of several iron ores at different scales : regional, mining district, single mine and single mineral scale. The annotations I^R and II^R indicate primary and secondary minerals, respectively. (a) Schwarzwald mining district (Germany, Markl et al., 2006), (b) Gaosong deposit (China, Cheng et al., 2015), (c) Schwarzwald mining district (Germany, Horn et al., 2006), (d) Bassar region (Togo, Milot, 2016). The line with $\delta^{57}Fe$ = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006).

2. ***Materials and methods:***

2.1 Objectives of the study

In this study, we analyzed materials from two experimental reconstitutions of antique iron ores reduction to assess the possible influence of bloomery process on Fe isotope composition. In 1991 and 2009, two experimental reduction operations have been performed in the Montagne Noire massif (SW of France) which was one of the major regions

of iron production during the Roman period (Domergue et al., 1993; Fabre et al., 2016). For both experiments, we collected ore, slag and metal samples to cover all the steps of the *chaîne opératoire* of iron production. The used furnaces were reconstructed on the basis of archaeological findings in order to try to be close to reduction process used by Roman craftsmen.

2.2 Iron ores from the Montagne Noire massif (SW of France):

The three major geological unities of the Montagne Noire massif are i) an axial zone consisting of Hercynian granites and gneiss, ii) a northern side constituted by Paleozoic black schists, and iii) a southern side made of Cambrian series and a Schists X (Fig. 3). Both veins and layered mineralizations coexist in this massif. We distinguish three major groups of primary ores in the Montagne Noire: i) iron carbonates (mainly siderite $FeCO_3$), ii) iron sulfides (mainly pyrite, FeS_2, and mispikel, FeAsS) and more rarely iii) magnetite (Fe_3O_4). During supergene weathering of primary ores, both carbonate and sulfide minerals are transformed into iron oxyhydroxides to form gossans. This tends to erase mineralogical differences between them. However, accessory minerals of gossans are different according to their corresponding primary ores. This also results into different chemical compositions. Gossans from the northern side are slightly enriched in Ba relative to those from the south. In the southern side, sulfide derived ores are enriched in Zn, Cu and Pb compared to carbonate derived ones. Primary sulfides derived gossans hosted in the Schists X unit are slightly enriched in Bi related to other gossans from the massif (see Domergue et al. (1993) and Béziat et al. (2016a) for more details).

In the Montagne Noire, gossans have been widely exploited during the Roman period. For several decades, an extensive campaign of archaeological excavations allowed to characterize well the major roman site of iron production named “Les Martys” (Domergue et al., 1993, 1999). Large slag heaps and a high concentration of bloomery furnaces have indicated the intensive nature of this production which reached its peak between the first century B.C. and the first century A.D.. Close to this site, several deposits exhibit traces of ancient mining activities (Rico, 2016).

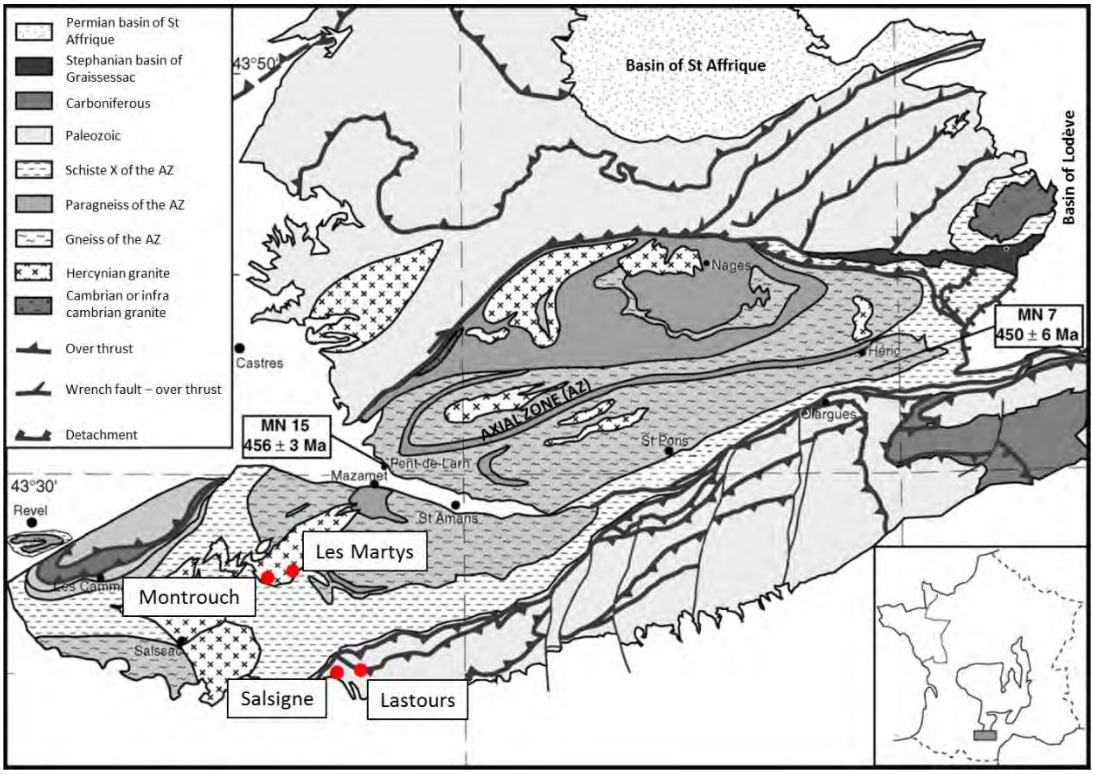

Figure 3: Simplified geological map of the Montagne Noire massif and location of the mentioned sites. MN15 and MN7 are orthogneiss samples dated using U-Pb analyses on zircons (modified after Roger et al., 2004).

Table 1: Major elements composition in oxide weight percent (wt.%) of materials from 1991 and 2009 experiments of iron ore reduction.

Sample name	Description	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	P.F.	Total
Experimental reduction of 1991 :													
M2*	Gossan ore	11.99	2.91	78.49	2.85	0.74	<DL	<DL	0.86	0.14	<DL	0.93	98.91
M11*	Gossan ore	34.38	4.38	49.32	1.83	0.68	<DL	<DL	1.48	0.20	0.05	7.48	99.80
M8*	Gossan ore	3.26	1.25	82.33	2.29	0.38	0.21	<DL	0.32	0.1	0.11	9.42	99.67
M9*	Gossan ore	9.78	0.85	75.41	1.78	0.42	0.17	C	0.14	<DL	<DL	11.31	99.86
E91-S1** E91-S2**	Reduction slag	31.27	6.18	50.92	3.27	1.07	7.07	0.60	2.76	0.21	0.40	-4.75	99.00
Refractory material**	Furnace wall	70.38	14.40	5.82	0.88	0.16	1.15	1.32	4.02	0.39	0.20	0.42	99.02
Experimental reduction of 2009 :													
ME-1-09***	Gossan ore	8.52	1.14	82.7	0.99	0.1	0.1	<DL	0.1	0.04	0.27	2.08	96.00
ME-2-09***	Gossan ore	8.16	1.06	83.5	1.92	0.1	0.1	<DL	0.12	0.04	0.22	1.98	97.20
SE-1-09***	Reduction slag	16.8	2.26	80.7	1.63	0.22	0.91	0.05	0.5	0.07	0.39	-7.09	96.50
SE-2-09***	Reduction slag	17.6	2.25	74.7	1.54	0.21	0.92	<DL	0.52	0.08	0.51	-7.06	91.30
SE-4-09***	Reduction slag	16.5	2.11	76.1	1.55	0.20	0.87	<DL	0.46	0.07	0.45	-6.56	91.40
AE-1-09***	Furnace wall	62.1	29.5	1.75	0.01	0.34	0.24	0.17	1.33	1.34	0.04	1.18	98.10

Samples with *, ** and *** symbol correspond to results from Coustures et al. (2003), Jarrier et al. (1997) and Béziat et al. (2016b), respectively. According to Jarrier et al. (1997), elemental compositions of reduction slags from the 1991 experiment are very similar. E91-S1 and E91-S2 composition correspond to the average composition of these reduction slags

2.3 Experimental reconstitutions of iron ore reduction in the Montagne Noire

The two studied experimental reconstitutions of iron ore reduction were respectively performed on Les Martys in 1991 and on the experimental platform of Lastours in 2009 (Fig. 3). The construction of the experimental bloomery furnaces used in 1991 and 2009 were conducted on the basis of archaeological observations made in the Montagne Noire and are described in Jarrier (1993), Jarrier et al. (1997) and Béziat et al. (2016b). The major difference between the two experiments concerns the inlet air system. In 1991, it consisted in a single *tuyère* connected to two bellows, whereas in 2009, air supply was naturally ensured by three ventilation holes. For both experiments, the bloomery furnace was preheated by charcoal combustion before reduction. Then, the ore was introduced at the top of the furnace by several batches of 2 kg and charcoal was regularly added. Each experiment lasted about 11h and 100 kg of ore were reduced.

The ores used for the two experiments were not from the same source. The first one, used in 1991, was gossan ore found during an excavation on Les Martys and was already roasted and crushed by Roman craftsmen. That used in 2009 was gossan ore collected by experimenters on the mine of Salsigne (Tollon, 1969), in the south of Les Martys (Fig. 3). It was roasted and crushed in order to be as close as possible to the Roman smelting protocol. The major difference between these two gossans was that the 1991 ore was Fe carbonates derived, while the 2009 ore was Fe sulfides derived gossan. Thus, the latter is enriched in remains of Fe sulfides related to the first one.

Mineralogical and elemental composition of materials used for the two experiments are described in Coustures et al. (2003) and Jarrier et al. (1997), and Béziat et al. (2016b), respectively (Table 1). Ores, reduction slag and metal samples from both reduction experiments were collected for Fe isotopes analyses (Table 2). For the 2009 experiment, we also collected a sample of furnace lining to investigate its possible contribution to the Fe isotope composition of the produced metal. The Figure 4 present the different metal samples collected for both 1991 and 2009 experiments. In addition, we collected metal samples on three iron bars from Les Saintes-Maries-de-la Mer Roman shipwrecks (e.g. Long et al., 2002; Pages et al., 2008, 2011), thought to have been produced in the Montagne Noire

Roman workshops (Coustures et al., 2006; Baron et al., 2011). According to the classification previously established (Long et al., 2002) the two bars SM2-3A and SM2-61 are of 4C shape (about 25 cm long, square section), while the bar SM2-96-KL31 is of 1L shape (about 110 cm long, rectangular section). Each 4C type bars were manufactured from one piece of metal, while the 1L type bar exhibits a weld which indicates an assemblage of irons pieces of potentially different composition (Pages et al., 2011). To assess the isotopic homogeneity / heterogeneity of these archaeological objects, we collected 2 samples on each SM2-3A and SM2-61 bars, and 4 samples on the SM2-96-KL31 bar (2 samples on both side of the weld).

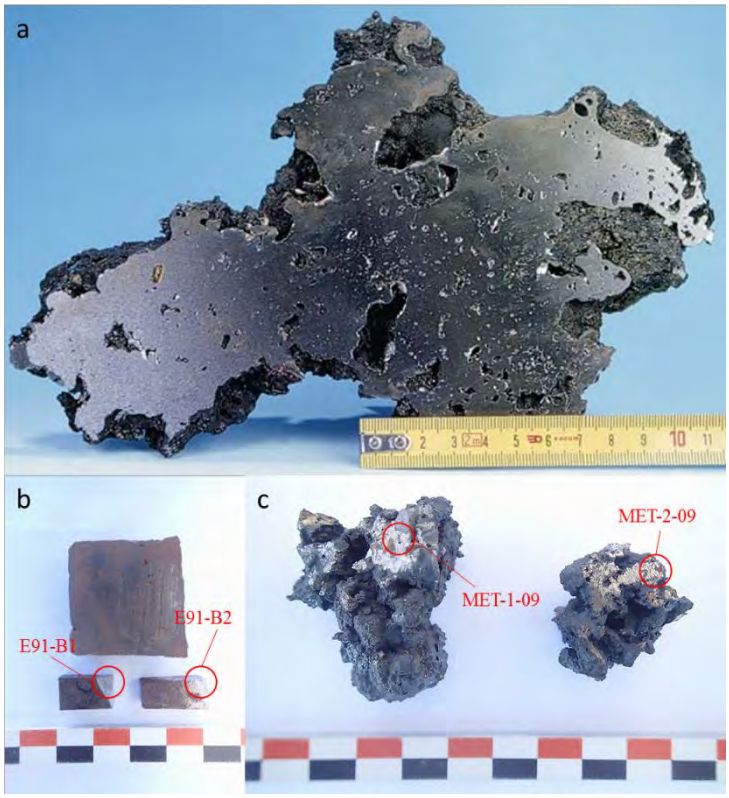

Figure 4 : Photographs of metal samples from both 1991 and 2009 experiments of iron ore reduction: a) Iron bloom produced in 1991 before metal purification (after Jarrier et al., 1997), b) Sections of refined metal from the 1991 experiment and location of the collected samples, c) Fragments of iron bloom from 2009 experiment and location of the collected samples.

2.4 Analytical methods:

Ores and slag samples are crushed and powdered and few milligrams are collected for analyses. For metallic objects sampling, corrosion is removed from about 1 cm² of the

surface and two perpendicular cuts are made on the non-corroded metal to detach a little metal piece between 3 and 5 mg. This sampling protocol, established by Poitrasson et al. (2005), avoids large deterioration of archaeological pieces. Generally, at least 2 samples are collected on iron objects to estimate their isotopic homogeneity/ heterogeneity. Each type of samples are digested in concentrated bi-distilled hydrochloric acid (6M HCl), nitric acid (15N HNO_3) and concentrated Merck Suprapure hydrofluoric acid (HF) on hot-plates at 120°C for about 4 days. Samples are taken to dryness and re-digested using 6M HCl for two days and subsequently taken to dryness again. The procedure is repeated until no solid particles remains in the solution. Once totally dissolved, the iron contained in the samples is separated from the matrix by anion exchange chromatography (AG1-X4 resin).

After purification, each samples are analyzed by high mass resolution Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) at the GET laboratory of Toulouse (France), following the method detailed in Poitrasson and Freydier (2005). Besides ^{54}Fe, ^{56}Fe and ^{57}Fe, ^{53}Cr, ^{60}Ni and ^{61}Ni isotopes are measured for chromium isobaric interference correction on mass 54 and mass bias correction with nickel. Each sample is bracketed by the reference material IRMM-14 in the analytical sequence. Our mass bias correction involves a combination of sample-standard bracketing and a daily regression method using the added Ni in every sample and standard. Moreover, an in house hematite standard (ETH hematite) from Milhas, Pyrénées (SW of France) is analyzed every 6 samples for quality control. Each sample is analyzed at least three times. Analytical uncertainties for individual samples are reported as 2 standard errors (2SE). During the different analytical sequences spanning over 17 months, 78 analyses of hematite standard from Milhas were conducted. According to Poitrasson and Freydier (2005), hematite measurements should be pooled by groups of 6 to estimate the long-term reproducibility of our individual sample analyses. This yields a $\delta^{57}Fe$ = 0.757 ±0.034 ‰ and $\delta^{56}Fe$ = 0.514 ±0.049 ‰ with uncertainties reported as 2 standard deviation (2SD); See Table 2. This compares well with previous measurements from Fehr et al. (2008) and Poitrasson et al. (2013) yielding $\delta^{57}Fe$ = 0.730 ±0.190 ‰ and $\delta^{57}Fe$ = 0.765 ±0.059 ‰ (2SD), respectively. The accuracy of our analyses was also estimated by the analysis of reference material consisting of peridotites UB-N and DTS-2b. Our measured compositions yield $\delta^{57}Fe$ = 0.093 ±0.166 ‰ for UB-N and $\delta^{57}Fe$ = 0.092 ±0.151 ‰ for DTS-2b. Within analytical uncertainties, these values are similar

to previously published ones (Craddock and Dauphas, 2010; Poitrasson et al., 2013; See Table 2). In this study, we preferably reported δ^{57}Fe as it yield larger variations than δ^{56}Fe because of the three atomic mass units difference (amu) between ^{57}Fe and ^{54}Fe. Moreover, our method tends to yield better quality δ^{57}Fe measurements because of an important isobaric interference on the signal of ^{56}Fe. Considering the generally observed mass dependent fractionation of iron isotopes in nature, δ^{56}Fe can be calculated by the relation $\delta^{56}Fe = 1.5 \times \delta^{57}Fe$, and the use of δ^{57}Fe rather than δ^{56}Fe makes no differences for discussing results (Poitrasson and Freydier, 2005).

Table 2: Iron isotope composition of the analyzed samples.

Samples name	Nature of the sample	δ^{57}Fe	2 S.E.	δ^{56}Fe	2 S.E.	Number of analyses
Experimental reduction of 1991:						
M2	Gossan ore	-0.490	0.081	-0.343	0.159	6
M8	Gossan ore	-0.453	0.075	-0.290	0.273	3
M9	Gossan ore	-0.384	0.136	-0.238	0.154	6
M11	Gossan ore	-0.414	0.072	-0.269	0.076	6
E91-S1	Reduction slag	-0.275	0.100	-0.164	0.084	6
E91-S2	Reduction slag	-0.271	0.085	-0.174	0.073	6
E91-B1	Refined metal	-0.404	0.076	-0.275	0.082	6
E91-B2	Refined metal	-0.424	0.077	-0.290	0.305	6
Experimental reduction of 2009:						
ME-1-09	Gossan ore	0.006	0.117	0.016	0.111	6
ME-2-09	Gossan ore	-0.014	0.075	-0.020	0.075	12
SE-1-09	Reduction slag	0.035	0.060	0.041	0.121	9
SE-2-09	Reduction slag	-0.013	0.089	-0.007	0.145	9
SE-4-09	Reduction slag	0.024	0.096	0.023	0.186	9
MET-1-09	Iron bloom	0.054	0.089	0.040	0.041	6
MET-2-09	Iron bloom	0.264	0.086	0.174	0.080	9
AE-1-09	Furnace wall clay	0.629	0.186	0.421	0.168	3
Iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer shipwrecks:						
SM2-3A (1)	Iron bar	-0.388	0.111	-0.264	0.076	6
SM2-3A (2)	Iron bar	-0.420	0.072	-0.287	0.042	6
SM2-61 (1)	Iron bar	-0.327	0.082	-0.186	0.106	3
SM2-61 (2)	Iron bar	-0.362	0.077	-0.260	0.058	6
SM2-96-KL31 (X1)	Iron bar	-0.293	0.118	-0.192	0.083	6
SM2-96-KL31 (X2)	Iron bar	-0.283	0.145	-0.198	0.087	6

SM2-96-KL31 (Y1)	Iron bar	-0.323	0.068	-0.239	0.027	3
SM2-96-KL31 (Y2)	Iron bar	-0.302	0.051	-0.223	0.079	3
Reference Materials:						
ETH Hematite:						
This study*	Hematite,	0.757	0.034	0.514	0.049	78
Fehr et al., 2008	Pyrénées, France	0.730	0.190	0.520	0.120	7
Poitrasson et al., 2013*		0.765	0.059	0.516	0.043	156
UB-N :						
This study		0.093	0.166	0.023	0.255	3
Craddock and Dauphas, 2010	Serpentine, Vosges, France	0.102	0.021	0.059	0.013	compilation
Poitrasson et al., 2013		0.024	0.058	0.026	0.031	6
DTS-2b :						
This study	Dunite, Twin	0.092	0.151	0.061	0.100	3
Craddock and Dauphas, 2010	Sisters Montains, USA	0.045	0.021	0.028	0.013	compilation
Poitrasson et al., 2013		0.136	0.038	0.066	0.101	6

Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE) computed taking into account the Student test's t correcting factor (Platzner, 1997). *Analyses of ETH hematite were pooled by groups of 6 measurements to estimate the long-term reproducibility according to Poitrasson and Freydier (2005).

3. Results:

The Fe isotope composition (δ^{57}Fe in ‰ ±2SE) of ore, slag and metal produced from both the 1991 and 2009 experiments of iron ore reduction are presented in Table 2 and plotted in Figure 5. The compositions of ore samples from the 1991 experiment are similar within analytical uncertainties with δ^{57}Fe between -0.490 ±0.081 ‰ and -0.384 ±0.136 ‰. The two slag samples have δ^{57}Fe compositions of -0.275 ±0.100 ‰ and -0.271 ±0.085 ‰, respectively. The δ^{57}Fe compositions of the two samples of refined metal are -0.404 ±0.076 ‰ and -0.424 ±0.077 ‰. For this experiment, both slag and metal sample have an iron isotope composition included in the range of ores compositions, within analytical uncertainties.

Concerning the 2009 experiment, the two ore samples have δ^{57}Fe of 0.006 ±0.117 ‰ and -0.014 ±0.075 ‰, respectively. The δ^{57}Fe composition of slag samples varies between -0.013 ±0.089 ‰ and 0.035 ±0.060 ‰, and the metal samples have δ^{57}Fe compositions of 0.054 ±0.089 ‰ and 0.264 ±0.0.086 ‰. The furnace wall sample has a clearly heavier δ^{57}Fe composition of 0.629 ±0.186 ‰. As noted for the 1991 experiment, slag samples have compositions within the range of ore composition when analytical uncertainties are taken into account. Whereas one of the metal sample has a δ^{57}Fe value indistinguishable from the experimental slag and ore used like for the 1991 experiment, the other metal sample analyzed (MET-2-09) displays a composition significantly heavier than the δ^{57}Fe range of ore. We also note than the δ^{57}Fe compositions of ore material from the 2009 reduction experiment is close to the value of the continental crust (0.1 ‰; Poitrasson, 2006), that is clearly heavier than that of the material from the 1991 experiment (Fig 5).

The Fe isotope composition of metal samples collected on the iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks are presented in Table 2 and plotted in Figure 6. Several samples were collected on each bar to assess their isotopic heterogeneity. Both bars show a homogeneous isotopic composition when analytical uncertainties are taken into account, with δ^{57}Fe of -0.388 ±0.111 ‰ and -0.420 ±0.072 ‰ for SM2-3A, -0.327 ±0.082 ‰ and -0.362 ±0.077 ‰ for SM2-61, and between -0.323 ±0.068 ‰ and -0.283 ±0.145 ‰ for SM2-96-KL31. These values are included in the compositional range of ore from Les Martys, within analytical uncertainties.

4. Discussion:

4.1 Mineralogical and chemical status of reduction experiments

The mineralogical study of the materials from the 1991 reduction experiment (Jarrier, 1993 ; Jarrier et al, 1997) showed that the reduction slags are mainly composed of wustite (FeO) and fayalite (Fe_2SiO_4) encompassed in a silicate vitreous matrix, and formed at about 1300°C. During this experiment, a real iron bloom was formed, well separated from the slag. In contrast, the metal produced during the 2009 experiment consists in several fragments of

iron bloom included in the slag and this smelting experiment did not allowed to form a one-piece iron bloom.

As stated in previous provenance studies (e.g. Paynter, 2006; Dillmann and l'Héritier, 2007; Desaulty et al., 2009; Charlton et al., 2010; Benvenuti et al., 2013; Disser et al, 2014; Benvenuti et al., 2016), the contribution of the furnace lining during the smelting process can be relatively important for some major (SiO_2, Al_2O_3, MgO or CaO) and trace elements (Ba, Sr or rare earth elements). Our results show that the Fe isotope composition of the furnace lining AE-1-09 is clearly heavier than that of the others samples from 2009 experiment. The assumption of a substantial contribution from the furnace lining may explain the slightly heavier composition of the metal sample MET-2-09, related to MET-1-09. The table 2 present the major element composition of non-metallic samples. On the basis of elemental and Fe isotope composition of the samples from 2009 experiment, we can estimate the quantity of contributing furnace lining needed to influence the metal composition. A simple mixing calculation shows that the iron ore introduced in the oven should be contaminated by more than ten times it mass of oven lining given their relative iron concentrations. This is clearly unrealistic and this calculation therefore leads us to discard the hypothesis of furnace lining contribution to the δ^{57}Fe composition of MET-2-09 sample. According to the chemical and mineralogical studies of Jarrier (1993) and Jarrier et al. (1997), Fe is almost exclusively provided by the ore since the iron content of the furnace lining is negligible compared to that of ore, and the heavy isotopic composition of MET-2-09 cannot be explained by the contribution of the smelting device.

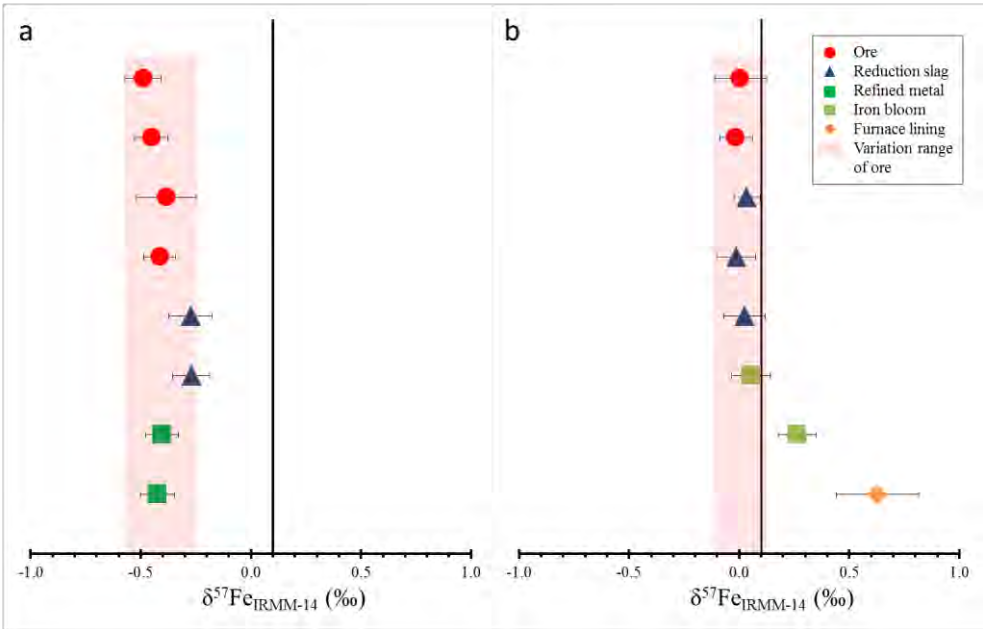

Figure 5: Iron isotope composition of materials from the 1991 (a) and 2009 (b) iron ore reduction experimental reconstitutions expressed as δ^{57}Fe in ‰ relative to IRMM-14 iron isotopic reference material. The line with δ^{57}Fe = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

4.2 *Preservation of the Fe isotopic composition along the chaîne opératoire of iron production*

Preliminary treatment of iron ore can change its mineralogical and chemical composition (Leroy and Merluzzo, 2004), particularly during the roasting step. The heat induced oxidation of primary iron sulfides and carbonates lead to sulfur and CO_2 releases. This oxidation could be incomplete and might result in different Fe isotope composition between Fe-minerals. Nevertheless, measurement of bulk ore composition does not take into account possible Fe isotopic variability at the mineral scale. Moreover, the boiling temperature of iron is 2861°C at atmospheric pressure and roasting temperatures are too low to induce iron loss and isotopic fractionation by vaporization of iron. In such a closed system, we can reasonably consider that the Fe isotope composition of ore is preserved during its preliminary treatment.

Our results show that for 1991 reduction experiment, the Fe isotope compositions of slag and metal are similar to that of the ore used, within analytical uncertainties (Table 2 and Fig. 5). This suggests that no Fe isotope fractionation occurs during the bloomery process. However, this conclusion is not valid for metal products from the 2009 experiment, since one of the metal sample (MET-2-09) has a Fe isotope composition significantly heavier than the composition range of corresponding ore. Whilst we cannot provide a clear explanation for this outlying sample at this stage (see below), we observe that out of the 9 experimental products analyzed from the 1991 and 2009 experiments taken together, there is only one outlier (Table 2 and Fig. 5).

Whereas no other studies of Fe isotopes fractionation during bloomery process are available in the literature, our results can be compared to several studies of Fe isotopes fractionation in meteoritic materials. Indeed, pallasites are differentiated meteorites mainly constituted of olivine and Fe-rich metallic alloys. They could thus be considered as analogous to an iron bloom-slag assemblage. They are interpreted as having being formed at the core-mantle interface of differentiated asteroids (e.g. Taylor et al., 1993) in conditions approaching those of a bloomery furnace (temperatures between about 1000°C and 1100°C according to Ohtani, 1983), and low oxygen partial pressure). Most of pallasites show no significant differences of Fe isotopes compositions between metallic and silicate phases (e.g. Zhu et al., 2002) and Poitrasson et al. (2005) inferred an equilibrium fractionation factor $\Delta^{57}Fe_{metal\text{-}silicate}$ of about 0.08‰ at 1000°C. This negligible isotopic fractionation factor was inferred to be due to the reach of isotopic equilibrium during metal-silicate differentiation in asteroids, in agreement with previous pallasites textural studies (Ohtani, 1983).

Several experimental studies investigated iron fractionation processes during metal-silicate segregation. Roskosz et al. (2006) examined Fe isotope fractionation between a silicate melt and a metallic alloy at 1500°C, log(fO2) = -5 and 1 bar. In their experiments, the change of redox conditions induced the formation of metallic Fe by reduction of oxidized iron from the silicate melt and its sequestration in a platinum wire as a solid Pt-Fe alloy. The early reaction showed evidence of kinetic fractionation because of the faster diffusion of light Fe isotopes from the silicate melt to the metallic alloy. The metal-silicate kinetic fractionation factor was down to -7.05 ‰ for $\Delta^{57}Fe$ (recalculated). After at least 8 hours, the reaction reached a state of isotopic equilibrium in which the metallic alloy reverting to a heavier $\delta^{57}Fe$ relative to the

silicate melt by 0.6 ±0.45 ‰. Roskosz et al. (2006) underlines that this equilibrium fractionation should be considered as a first estimation. Another example is given by Poitrasson et al. (2009) who performed melting experiments at 1750 and 2000°C and from 1 to 7.7 GPa to reproduce the conditions inferred for core-mantle differentiation in an early terrestrial silicate magma ocean. The results showed that chemical and Fe isotopic equilibrium is reached within 100 s at 2000°C. No Fe isotope fractionation was found between Fe-Ni alloy and silicate melt ($\Delta^{57}Fe_{metal\text{-}silicate}$ = 0.047±0.063‰ at 2000°C is undistinguishable from 0‰ within uncertainty). These observations were valid within a 2-7.7 GPa pressure range, showing that pressure has no effect on Fe isotopes metal-silicate fractionation processes (Poitrasson et al., 2009). A third experiment of metal-silicate segregation at 1250-1300°C and 1GPa has been performed by Hin et al. (2012) which aimed to simulate the lowest possible temperature conditions for magmatic metal-silicate segregation. An average equilibrium metal-silicate fractionation factor of 0.02 ±0.07 ‰ (95% confidence interval) was found for $\delta^{57}Fe$, suggesting again that no significant Fe isotopes fractionation occurred. Although the temperature of this experiment was equivalent to that of bloomery process, metal-silicate equilibrium state was assessed while keeping the metal and silicate fractions into liquid phase by adding tin to the starting mixture to lower the metal melting point (Okamoto, 1993). In our smelting experiments however, iron stayed in a solid “pasty” state. Despite this difference, these three experimental studies can be extrapolated to iron-slag segregation which occurs during bloomery process. A possible explanation for the similar Fe isotope compositions of slag and metal from the 1991 experiment could be the attainment of an isotopic equilibrium during reduction. In such a case, the isotopic signature of slag and metal reflect that of their corresponding ore, as shown by our results.

The significantly heavier Fe isotope composition of MET-2-09 sample related to MET-1-09 shows the non-homogeneous isotopic composition of the metal produced in 2009. An important difference between the two experiments is that the smelting protocol used in 2009 did not allow to separate well the iron bloom and the slag, contrary to that used in 1991, because experimental conditions were not reducing enough (Coustures and Dabosi, 2016). The small amount of metallic iron produced in 2009 consists in several fragments of iron bloom included in the Fe-oxides rich slag (Fig. 4). Thus, we consider that the reduction

reaction has not necessarily gone to completion during this experiment, and we could think that the metal-silicate isotopic equilibrium has not been totally reached. The heavier composition of the MET-2-09 sample may reflect a kinetic fractionation process, according to the model of Roskosz et al. (2006). However, such a kinetic fractionation during metal-silicate segregation would have resulted in metal phase of lighter isotopic composition (Roskosz et al., 2006), which is not the case for MET-2-09 sample. However, recent experiments from Shahar et al. (2015) showed an enrichment in heavy Fe isotope in the metal phase during metal-silicate segregation experiments at high temperatures and pressure, notably when adding sulfur in the starting mixture. If these recent experiments are correct, the heavier Fe composition of the MET-2-09 sample may be due to the relatively high sulfur content of the ore, in comparison with that used in 1991 (see above). In this scenario, the different level of MET-1-09 and MET-2-09 δ^{57}Fe fractionation relative to the experimental slags and starting ores (Table 2 and Fig. 5) would correspond to different levels of equilibrium. However, the Shahar et al. (2015) experimental results disagree with previous related experimental studies (Roskosz et al., 2006; Poitrasson et al., 2009; Hin et al., 2012), so more work is needed in this area before firm conclusions can be reached.

Such an isotopic heterogeneity of 2009 iron bloom may be due to the low diffusion of Fe in the pasty iron bloom which prevents its full isotopic homogenization. This difference may highlight the key role of post-reduction treatments of metal in its isotopic homogeneity assessment. Indeed, refining and smithing steps consist in hammering, elongating and folding metal several times while hot in order to compact the metal and obtain an homogenous semi-product. This “mechanical mixing” of the metal may also enhance its isotopic homogeneity. The similar Fe isotope composition of refined metal samples from the 1991 reduction operation (E91-B1 and E91-B2; Fig. 5a), along with the isotopic homogeneity of the three archaeological iron bars (SM2-3A, SM2-61 and SM2-96-KL31; Fig. 6) would support this view. Nevertheless, further Fe isotopes analyses of iron blooms and refined metal should be performed at a finer scale should be conducted to better understand isotopic fractionation processes involved during iron ore reduction.

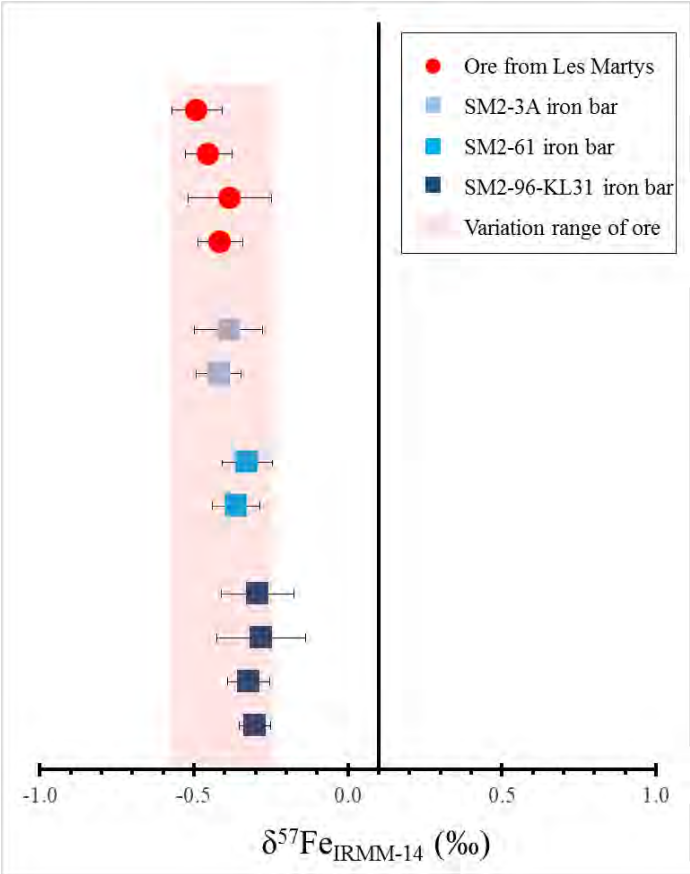

Figure 6: Iron isotope composition of tree iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks (SM2-3A, SM2-61 and SM2-96-KL31) compared to that of ore from les Martys, expressed as δ^{57}Fe in ‰ relative to the IRMM-14 iron isotopic reference material. The line with δ^{57}Fe = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

4.3 Intra-regional variation of Fe isotopic composition of ores

We note that the Fe isotope composition of 1991 ores from Les Martys (δ^{57}Fe values varying between -0.490 ±0.081 ‰ and -0.384 ±0.136 ‰, Fig. 5a) is lighter than that of 2009 ores from the Salsigne mine (δ^{57}Fe values of 0.006 ±0.117 ‰ and -0.014 ±0.075 ‰, Fig. 5b). The major difference between these two types of gossan is that the 1991 ore formed by oxidation of mainly carbonated primary ores (siderite), while the 2009 one formed by oxidation of sulfide-rich primary ores (mainly pyrite and mispickel). These results can be compared with the study of Markl et al. (2006) which measured the Fe isotopic composition of primary iron-sulfides (pyrite and chalcopyrite) and primary iron carbonates (siderite) from

several mines in the same mining district. In this study, the composition of iron sulfide is also clearly heavier than those of iron carbonates in each deposit. For example, in the Mine Clara, the average $\delta^{57}Fe$ values of iron sulfide are between -0.47 and -0.44 ‰, while those of siderite are between -1.52 and -1.18 ‰, the difference of average compositions being $\Delta^{57}Fe_{\text{iron sulfides – iron carbonates}}$= -0.480 ‰ (Markl et al., 2006). We did not measure the Fe isotopic composition of accessory minerals (remains of unaltered primary pyrite and siderite) of both ores used during 1991 and 2009 experiments. However, the difference of the average Fe isotopic composition between both ores is $\Delta^{57}Fe_{\text{2009 ores - 1991 ores}}$ = -0.425 ‰. Thus, in similar supergene weathering conditions, at least the relative differences of Fe isotopic composition between iron sulfide and iron carbonate primary ores seem preserved in their corresponding alteration products. This can explain the different isotopic compositions we observed between gossans used in 1991 and 2009 experiments in the Montagne Noire mining district.

4.4 Implications for ancient metal tracing

One of our iron product from an incomplete metal reduction not fully successful experiment show a deviation in its Fe isotope composition relative to the starting ore material and associated reduction slags. This seems more an exception than a rule, however, since other metal products, both experimental blooms and archaeological bars are isotopically homogeneous and display the same $\delta^{57}Fe$ signature than the known or inferred starting ore. Post-reduction treatments for iron bars production may lead to further isotopic homogenization of the metal, as attested by the homogeneous composition of iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer.

Accordingly, the Fe isotope composition of the refined metal from the 1991 experiment is similar to that of its corresponding ore, which lead us to suggest that Fe isotope signature is preserved along the entire *chaîne opératoire* of iron bars production. The provenance of the three bars SM2-3A, SM2-61 and SM2-96-KL31 have previously been investigated by trace element analyses (Baron et al., 2011). Because of their similar trace element analyses, the authors concluded that these bars probably come from the Montagne Noire region. The Fe isotope composition of these bars is similar to that of ore from the site of Les Martys (Fig. 6),

which confirms a provenance from the Montagne Noire. Thus, iron isotopes provide an interesting tool for iron metal tracing, despite overlapping isotopic composition from other regions cannot be discarded at this stage.

Simple mixing calculation allows discarding the assumption of an important contribution of the furnace lining to the Fe isotope composition of the metal. However, this observation is only valid in the context of our experiments. In the case of a Fe-rich furnace lining, detectable contribution to the isotopic composition of the metal could be expected. This should be tested by further Fe isotopes analyses on experimental materials.

Our results highlight the variability of Fe isotope composition in the mining district of the Montagne Noire, but large variations can also occur at smaller scales, as in a deposit, or even in a single ore vein or mineral (e.g. Markl et al., 2006; Horn et al., 2006; Cheng et al., 2014; Wawryk and Foden, 2015; see Fig. 2). Consequently, Fe isotopes provide a sensitive tracer which may allow distinguishing ores from the same mining district or the same mine. However, such large local isotopic variability at a local scale may induce overlapping compositions of ores from distinct regions. For example, the range of Fe isotope composition of iron ores from the Gaosong deposit (China; Cheng et al., 2014) is totally included in that of ores from the Schwarzwald mining district (Germany; Markl et al., 2006). Further iron ore Fe isotope studies of other district would be needed to fully uncover the extent and usual isotopic ranges of different type of deposits.

However, several human factors likely reducing the Fe isotopic variations at small scale must be taken into account for a correct use of Fe isotopes for provenance studies. The preferential use of a specific ore by ancient craftsmen should result in a narrower isotopic range of the exploited ore, related to the naturally occurring range. This should potentially reduce the risk of overlapping Fe isotopic compositions for provenance studies. On the other hand, mixing ores of different Fe isotope compositions would result in an averaged composition in produced slag and metal which could no longer be compared to that of a specific ore. For example, such a practice has been suggested on the Roman site of iron smelting of Oulches (Indre, France) by elemental analyses (Coustures et al.; 2014). Furthermore, the Fe isotope composition of products from the same region does not necessarily remains unchanged over the entire production period because of possible changes of ore supply, or ore mixing proportions through time. These last considerations

remain speculative, but they should be kept in mind when interpreting the Fe isotope composition of archeological artifacts. Hence, this shows the importance of archaeological investigations to put the artifacts in a historical context prior to any geochemical provenance studies to ensure archeologically robust conclusions.

5. ***Conclusion:***

We measured the Fe isotope composition of ores, slags and metal from two experiments of iron ore reduction to apprehend the possible impact of bloomery process on Fe isotope compositions. The composition of produced slag and refined metal are similar and are within the range of ore δ^{57}Fe compositions. Of the 9 experimental products analyzed, one metal sample has a composition heavier than that of the corresponding ore. A possible explanation may be that during the bloomery process, Fe cannot easily diffuse into the iron bloom because of its pasty state, which could generate isotopic heterogeneities. During post-reduction treatments of the bloom for iron bars (purification and smithing steps), the "mechanical mixing" of the metal appears to improve its isotopic homogeneity, as suggested by the homogeneous Fe isotope compositions of refined metal from 1991 experiment and archaeological iron bars. Overall, our results suggest that the Fe composition of slags and refined metal reflect that of their corresponding ore because of the absence of Fe isotope fractionation along the entire *chaîne opératoire* of iron production.

The two gossan type ores, used in 1991 and 2009 differ by their genesis mode and show distinct Fe isotope compositions. This natural isotopic heterogeneity of ores, in the Montagne Noire mining district, confirms previous studies (e.g. Markl et al., 2006; Cheng et al., 2015) which highlighted natural variation of Fe composition in iron ores at different scales according to the mineralogy (from the mining district to the single vein scale). Extensive measurements of the Fe isotope composition of material from different regions of iron production would be necessary to estimate the isotopic variability of iron ores and apprehend possible overlapping compositions of materials from distinct regions. It should nevertheless be emphasized at this point that ore selection and further processing will likely lead to yield an isotopically more homogeneous product of a given mined ore than the

starting materials, as suggested by our processed ore duplicate analyses. This human factor is in favor of the use of iron isotope for provenance studies of archeological artifacts.

This first approach provide interesting results on the potential use of iron isotopes as a useful tool for future provenance studies of ancient iron artefacts. The conservation of the Fe isotope composition along the *chaîne opératoire*, combined with an isotopic variability of ore sources and a negligible contribution of the smelting device may allow establishing provenance assumptions between an iron object and a production region, a smelting site, or a specific ore. However, the combination of Fe isotope analyses, which is still in its infancy in archeology, with elemental or isotopic tracing methods remains necessary at present to validate provenance hypothesis. Once this new approach will become more mature and if it proves to be fully successful in future works, it may likely be adopted as a first approach for provenance studies. This is because in contrast to slag inclusion analyses, the extremely small amount of material needed to perform Fe isotope analyses (a few milligrams) prevents rare archaeological pieces or museum objects from important deterioration, which represent a great advantage of this method. Therefore, this work offers many perspectives for future provenance studies, and this approach could also be applied to non-ferrous metal tracing since large amount of iron were found in reduction slags of silver-rich galena, bronze and so on.

6. ***Acknowledgements:***

The Federal University of Toulouse and the Midi-Pyrénées Région are thanked for Jean Milot PhD funding. Archaeological sampling and analyses were conducted in CNRS laboratories (TRACES and GET, respectively). We thank Jonathan Prunier and Manuel Henry for clean room maintenance and Jérôme Chmeleff for MC-ICP-MS maintenance. Alain Ploquin is thanked for his helpful corrections and advice. We also thank Anne-Marie Desaulty, Claude Domergue and Caroline Robion-Brunner for discussions about our work. Two anonymous referees are thanked for their constructive reviews.

7. References:

Bachmann, H.G., 1982. The identification of slags from archaeological sites. Occasional Publication 6. The Institute of Archaeology, London.

Baron, S., Coustures, M.-P., Béziat, D., Guérin, M., Huez, J. and Robbiola, L., 2011, Lingots de plomb et barres de fer des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France) : Questions de traçabilité comparée. Revue Archéologique de Narbonnaise 44, 71-98.

Beard B.L. and Johnson C.M., 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies. In *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes* (eds. C. M. Johnson, B. L. Beard and F. Albarède). Mineralogical Society of America, Washington.

Beard B.L., Johnson C. M., Cox L., Sun H., Nealson K. H., Aguiliar C., 1999. Iron isotope biosignatures. Science 285, 1889-1892.

Beard, B.L., Johnson, C.M., Skulan, J.L., Nealson, K.H., Cox, L. and Sun, H., 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. Chemical Geology 195, 87–117.

Benvenuti, M., Dini, A., D'Orazio, M., Chiarantini, L., Corretti, A., Costagliola, P., 2013. The tungsten and tin signature of iron ores from Elba Island (Italy): a tool for provenance studies of iron production in the Mediterranean region. Archaeometry 55, 479-506.

Benvenuti, M., Orlando, A., Borrini, D., Chiarantini, L., Costagliola, P., Mazzotta, C., Rimondi, V., 2016. Experimental smelting of iron ores from Elba Island (Tuscany, Italy): Results and implications for the reconstruction of ancient metallurgical processes and iron provenance. Journal of Archaeological Science 70, 1-14

Béziat, D., Coustures, M.-P. and Tollon, Fr., 2016a. Les minerais de fer de la Montagne Noire : minéralogie et chimie, quelques éléments de réponse aux questions d'approvisionnement et de traitements minéralurgiques, in *Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013)* (eds. Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016, 560 p.

Béziat, D., Coustures, M.-P., Dabosi, Fr., Fabre, J.-M., Renoux, G. and Tollon, Fr., 2016b. Les expérimentations au domaine des Forges et sur la plate-forme de Lastours, in *Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013)* (eds. Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016, 560 p.

Blakelock, E., Martinón-Torres, M., Veldhuijzen, H.A., Young, T., 2009. Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study. Journal of Archaeological Science 36, 1745-1757.

Brauns, M., Schwab, R., Gassmann, G., Wieland, G., Pernicka, E., 2013. Provenance of Iron Age iron in southern Germany: a new approach. Journal of Archaeological Science 40, 841-849.

Buchwald, V.F. and Wivel, H., 1998. Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects. Materials Characterization 40, 73-96.

Bullen T.D., White A.F., Childs C.W., Vivit D.V. and Schulz M.S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* **29**, 699-702.

Charlton, M.F., Crew, P., Rehren, T., Shennan, S.J., 2010. Explaining the evolution of ironmaking recipes - An example from Northwest Wales. Journal of Anthropological Archaeology 29, 352-367.

Charlton, M.F., Blakelock, E., Martinon-Torres, M., Young, T., 2012. Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate methods. Journal of Archaeological Science 39, 2280-2293.

Charlton, M.F., 2015. The last frontier in 'sourcing': the hopes, constraints and future for iron provenance research. Journal of Archaeological Science 56, 210-220.

Cheng, Y.B., Mao, J.W., Zhu, X.K. and Wang, Y., 2015. Iron isotope fractionation during supergene weathering process and its application to constrain ore genesis in Gaosong deposit, Gejiu district, SW China. Gondwana Research 27, 1283-1291.

Coustures, M.-P., Béziat, D., Tollon, F., Domergue, C., Long, L. and Rebiscoul, A., 2003. The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar links:

examples from two Gallo-Roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret). Archaeometry 45, 599-613.

Coustures, M.-P, Rico, C., Béziat, D., Djaoui, D., Long, L., Domergue, C. and Tollon, F., 2006, La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer. Etude archéologique et archéométrique. Gallia 63, 243-261.

Coustures, M.-P., Dieudonné-Glad, N., Dillmann, Ph., Béziat D., 2014, Tentative chemical characterization of a Roman smelting workshop (Oulches, France): from the ore to the finished product, in *Early Iron in Europe* (eds. Cech, B. and Rehren, Th.), Monographies Instrumentum 50.

Coustures, M.-P., Dabosi, F., 2016. Les expérimentations de réduction du minerai de fer dans les bas fourneaux de la Montagne Noire : vingt ans après, in *Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013)* (eds. Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016, 560 p.

Craddock, P.R. and Dauphas, N., 2010. Iron Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Chondrites. Geostandards and Geoanalytical Research 35 (1), 101-123.

Crew, P., 2000. The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags. In *Iron in the Alps: Deposits, Mines and Metallurgy from Antiquity to the XVI Century* (eds. Tizzoni, C.C., Tizzoni, M.), Bienno: Proceedings of the International Conference (October 2-4, 1998), 38-48.

Degryse, P., Schneider, J.C., Kellens, N., Waelkens, M., Muchez, P., 2007. Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos (south-west Turkey): combined lead and strontium isotope study on iron artifacts and ores. Archaeometry 49, 75-86.

Desaulty, A.-M., Dillmann, P., L'Héritier, M., Mariet, C., Gratuze, B., Joron, J.L., Fluzin, P., 2009. Does it come from the Pays de Bray? Examination of an origin hypothesis for the ferrous reinforcements used in French medieval churches using major and trace element analyses. Journal of Archaeological Science 36, 2445-2462.

Dillmann, P., L'Héritier, M., 2007. Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. Journal of Archaeological Science 34, 1810-1823.

Dillmann, P**.,** Leroy, S., Disser, A., Bauvais, S., Vega, E., Fluzin, P., 2015. Dernières avancées des études sur la production, la circulation et la datation des métaux ferreux archéologiques. *Les nouvelles de l'archéologie* 138, 28-34.

Disser, A., Dillmann, P., Bourgain, C., L'Héritier, M., Vega, E., Bauvais, S., Leroy, M., 2014. Iron reinforcements in Beauvais and Metz Cathedrals: from bloomery or finery? The use of logistic regression for differentiating smelting processes. Journal of Archaeological Science 42, 315-333.

Domergue, C., Cauuet, B., Lavielle, E., Pailler, J.-M., Sablayrolles, R., Sillieres, P., and Tollon, F., 1993. Un centre sidérurgique romain de la Montagne Noire. Le domaine des Forges (Les Martys, Aude). Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 27, 477 p.

Domergue, C., Jarrier, C. and Tollon, F., 1999. La métallurgie extractive du fer dans la Montagne noire (France) à l'époque romaine, nouveaux documents. Revue archéologique de Narbonnaise 32, 147-156.

Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F. (dir.), 2016. Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 560 p.

Fehr, M.A., Andersson, P.S., Halenius, U. and Morth, C.-M, 2008, Iron isotope variations in Holocene sediments of the Gotland Deep, Baltic Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 807–826.

Fluzin, Ph., Ploquin, A. and Dabosi, F., 2004, Approches métallurgiques et archéométriques, in *Le Fer* (eds. Mangin, M.), édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Frierdich, A.J., Beard B.L., Scherer, M.M. and Johnson, C.M., 2014. Determination of the Fe(II)aq–magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a multi-direction approach to equilibrium. Earth and Planetary Science Letters 391, 77–86.

Halverson, G.P., Poitrasson, F., Hoffman, P.F., Nédélec, A., Montel, J.-M. and Kirby, J., 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. Earth and Planetary Science Letters 309, 100–112.

Hedges, R.E.M. and Salter, C.J., 1979. Source determination of iron currency bars through analysis of slag inclusions. Archaeometry 22, 161-175.

Hin, R.C., Schmidt, M.X. and Bourdon, B., 2012. Experimental evidence for the absence of iron isotope fractionation between metal and silicate liquids at 1 GPa and 1250–1300 C and its cosmochemical consequences. Geochimica et Cosmochimica Acta 93, 164–181.

Horn, I., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Steinhoefel, G. and Markl, G., 2006. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3677–3688.

Jarrier, C., 1993. Minéralogie, pétrologie et géochimie des résidus sidérurgiques gallo-romains (Ariège et Montagne Noire); comparaison avec les résultats des essais in situ de réduction directe du fer. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 225 p.

Jarrier, C., Andrieux, Ph., Domergue, Cl., Pieraggi, B., Ploquin, A. and Tollon, F., 1997, Elaboration du fer par réduction directe : essai de reproduction des procédés antiques, Revue de Métallurgie. CIT/Science et Génie des Matériaux, 691-704.

Johnson C.M., Skulan J.L., Beard B.L., Sun H., Nealson K.H. and Braterman P.S., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. Earth and Planetary Science Letters 195, 141–153.

Johnson C.M., Beard B.L., Beukes N.J., Klein C. and O'Leary J.M., 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. Contributions to Mineralogy and Petrology 144, 523–547.

Johnson C.M., Beard B.L., Klein C., Beukes N.J. and Roden E.E., 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 151–169.

Leroy, M. and Merluzzo, P., 2004, La réduction : du minerai au métal, in *Le Fer* (eds. Mangin, M.), édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Leroy, M., Merluzzo, P., Le Carlier, C., 2015, Archéologie du fer en Lorraine. Minette et production du fer en bas fourneaux dans l'Antiquité et au Moyen-Age. Fensch Vallée éditions, Knutange, 372 p.

Leroy, S., Cohen, S.X., Verna, C., Gratuze, B., Tereygeol, F., Fluzin, P., Bertrand, L., Dillmann, P., 2012. The medieval iron market in Ariege (France). Multidisciplinary analytical approach and multivariate analyses. Journal of Archaeological Science 39, 1080-1093.

Long, L., Rico, C. and Domergue, C., 2002, Les épaves antiques de Camargue et le commerce maritime du fer en Méditerranée nord-occidentale (Ier siècle avant J.-C. – Ier après J.-C.). In *L'Africa romana XIV, Sassari 2000*, Rome, 2002, 161-188.

Mahé-Le Carlier, C., 1997. Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Étude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse de Doctorat (multigraphiée), Institut national polytechnique de Lorraine, 395 p.

Mameli, P., Mongelli, G., Oggiano, G., Rovina, D., 2014. First finding of early medieval iron slags in sardinia (italy): A geochemical–mineralogical approach to insights into ore provenance and work activity. Archaeometry 56(3), 406-430.

Mangin M. (dir.) 2004. Le Fer, édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Markl, G., von Blanckenburg, F., Wagner, T., 2006. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3011-3030.

Moeller, K., Schoenberg, R., Grenne, T., Thorseth, I.H., Drost, K. and Pedersen, R.B., 2014. Comparison of iron isotope variations in modern and Ordovician siliceous Fe oxyhydroxide deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta 126, 422–440.

Ohtani, E., 1983. Formation of olivine textures in pallasites and thermal history of pallasites in their parent body. Physics of the Earth and Planetary Interiors 32, 182-192.

Okamoto H., 1993. Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. Materials Park, Ohio.

Pagès, G., Long, L., Fluzin, F., Dillmann, P., 2008. Réseaux de production et standards de commercialisation du fer antique en méditerranée: les demi-produits des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). Revue Archéologique de Narbonnaise 41, 261-283.

Pagès, G., Dillmann, P., Fluzin, P., Long, L., 2011. A study of the Roman iron bars of Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). A proposal for a comprehensive metallographic approach. Journal of Archaeological Science 38, 1234-1252.

Paynter, S., 2006. Regional variations in bloomery smelting slag of the Iron Age and Romano-British periods. Archaeometry 48 (2), 271-292.

Platzner, I.T., 1997, Modern isotope ratio mass spectrometry. John Wiley & sons, Chichester, 514 p.

Pleiner, R., 2000. Iron in Archaeology: the European Bloomery Smelters. Archaeologicky Ustav Aver, Praha.

Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. Chemical Geology 235, 195-200.

Poitrasson, F. and Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. Chemical Geology 222, 132-147.

Poitrasson, F., Levasseur, S. and Teutsch, N., 2005. Significance of iron isotope mineral fractionation in pallasites and iron meteorites for the core-mantle differentiation of terrestrial planets. Earth and Planetary Science Letters 234, 151-164.

Poitrasson, F., Roskosz, M. and Corgne, A., 2009. No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000 C and 7.7 GPa: Experimental evidence and implications for planetary differentiation and accretion. Earth and Planetary Science Letters 278, 376-385.

Poitrasson, F., Delpech, G., Grégoire, M., 2013. On the iron isotope heterogeneity of lithospheric mantle xenoliths: implications for mantle metasomatism, the origin of basalts and the iron isotope composition of the Earth. Contribution to Mineralogy and Petrology 165, 1243-1258.

Rico, C., 2016. Le domaine des Forges : au coeur d'une région sidérurgique, in *Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires*

(1988-2013) (eds. Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016, 560 p.

Roger, F., Respaut, J.-P., Brunel, M., Matte, P. and Paquette, J.-L., 2004. Première datation U–Pb des orthogneiss oeillés de la zone axiale de la Montagne noire (Sud du Massif central) : nouveaux témoins du magmatisme ordovicien dans la chaîne Varisque. Comptes Rendus Geoscience 336, 19-28.

Roskosz, M., Luais, B., Watson, H.C., Toplis, M.J., Alexander, C.M.O. and Mysen, B.O., 2006. Experimental quantification of the fractionation of Fe isotopes during metal segregation from a silicate melt. Earth and Planetary Science Letters 248, 851–867.

Rostoker, W. and Bronson, B., 1990. Pre-Industrial Iron: Its Technology and Ethnology. Archaeomaterials Monograph n°1 Philadelphia.

Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J. N. and Fouquet, Y., 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. Chemical Geology 202, 155–182.

Schwab, R., Heger, D., Höppner, B., Pernicka, E., 2006. The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach. Archaeometry 48, 433-452.

Shahar, A., Hillgren, V.J., Horan, M.F., Mesa-Garcia, J., Kaufman, L.A., Mock, T.D., 2015. Sulfur controlled iron isotope fractionation experiments of core formation in planetary bodies. Geochimica et Cosmochimica Acta 150, 253-264.

Skulan J.L., Beard B.L. and Johnson C.M., 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 2995-3015.

Steinhoefel, G., Horn, I. and von Blanckenburg, F., 2009. Micro-scale tracing of Fe and Si isotope signatures in banded iron formation using femtosecond laser ablation. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 5343-5360.

Taylor, G.J., Keil, K., McCoy, T., Haack, H. and Scott, E.R.D., 1993. Asteroid differentiation: pyroclastic volcanism to magma oceans, Meteoritics and Planetary Science 28, 34-52.

Tollon, F., 1969, Le district aurifère de Salsigne (Aude). Thèse d'Etat Sciences, Toulouse. La Combe du Saut par Conquessur- Orbiel, Soc. Mines et prod. chim. Salsigne, 1970, 175 p.

Tylecote, R.F., 1986. The Prehistory of Metallurgy in the British Isles. Institute of Metals, London.

Wawryk, C.M. and Foden, J.D., 2015. Fe-isotope fractionation in magmatic-hydrothermal mineral deposits: A case study from the Renison Sn–W deposit, Tasmania. Geochimica et Cosmochimica Acta 150, 285-298.

Welch S.A., Beard B.L., Johnson C.M. and Braterman P.S., 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 4231-4250.

Zhu X.K., Guo Y., Williams R.J.P., O'Nions R.K., Matthews A., Belshaw N.S., Canters G.W., de Waal E.C., Weser U., Burgess B.K. and Salvato B., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth and Planetary Science Letters 200, 47-62.

Chapitre V : Application of iron isotopes for provenance studies : Roman and Gallic iron production in Southwest France.

1. ***Résumé de l'article: "Application of iron isotopes for provenance studies: Roman and Gallic iron production in Southwest France".***

Les études de provenance d'objets archéologiques en fer et la restitution des anciens réseaux de commerce sont devenues des problématiques importantes pour la recherche archéologique. Depuis plusieurs décennies, des méthodes de traçage géochimiques, basées sur la conservation des compositions élémentaires et isotopiques tout au long de la chaîne opératoire de production de fer, ont été développées pour déterminer la provenance d'objets métalliques. Du fait de l'absence de fractionnement isotopique du fer lors des traitements métallurgiques, nous proposons l'utilisation des isotopes du fer pour l'étude des productions de fer gauloise et romaine dans le district minier de la Montagne Noire. Au début du I^{e} siècle av. J.C., la partie nord du district minier faisait partie du territoire du peuple gaulois des Rutènes, tandis que la partie sud était incluse dans la province romaine de la Narbonnaise. Ainsi, à la même période, du fer était produit dans chacun des deux contextes culturels. Nous avons prélevé des échantillons de minerai, de scorie et de barres de fer de la Montagne Noire dans le but d'évaluer le potentiel discriminant des isotopes du fer en contexte archéologique. La composition isotopique du fer de ces échantillons a été mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à torche plasma et multi-collection (MC-ICP-MS) après la purification chimique du fer de nos échantillons. La comparaison de la composition des isotopes du fer des barres de fer avec celle d'échantillons de scorie et de minerai issus de plusieurs secteurs de réduction de fer permet de valider les hypothèses de provenance précédemment suggérées. De plus, nos résultats montrent que les isotopes du fer permettent de discriminer plus efficacement différentes provenances que les éléments en traces. En effet, nous avons pu discriminer des productions de fer spatialement distinctes entre les sphères culturelles romaine et gauloise, même à des échelles géographiques et temporelles réduites.

2. Article: "Application of iron isotopes for provenance studies: Roman and Gallic iron production in Southwest France".

Application of iron isotopes for provenance studies: Roman and Gallic iron production in Southwest France.

Jean Milot[1,2], Marie-Pierre Coustures[2], Franck Poitrasson[1] and Sandrine Baron[2]

(3) *Géosciences Environnement Toulouse, UMR 5563 Centre National de la Recherche Scientifique - Université de Toulouse - Institut de Recherches pour le Développement, 14-16, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.*

(4) *Travaux et Recherches Archéologiques sur les Cultures, les Espaces et les Sociétés, UMR 5608 Centre National de la Recherche Scientifique - Université de Toulouse, Maison de la Recherche, 5 allées Antonio Machado, 31 058 Toulouse Cedex 09, France.*

Abstract:

Provenance studies of archaeological iron artefacts and the restitution of ancient iron trade networks have become important issues in archaeological research. For several decades, geochemical tracing approaches, based on the conservation of elemental and isotopic compositions along the *chaîne opératoire* of iron production, have been developed to investigate the provenance of metal artefacts. Because of the absence of iron isotopes fractionation during the bloomery process, we propose the use Fe isotopes for metal tracing to study Roman and Gallic iron production in the Montagne Noire mining district. At the beginning of the Ist century B.C., this district was divided between Gallic territory in the north (Rutènes tribe) and the Roman province of Narbonne in the south, and iron was produced in both cultural contexts. We collected several samples of ores, slags and iron bars from the Montagne Noire mining district in order to evaluate the discriminative potential of iron isotopes. Their Fe isotope compositions were measured by Multi Collector – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (MC-ICP-MS) after chemical iron purification. The comparison of the Fe isotope composition of the metal samples from iron bars with that of ores and slag samples from several smelting areas allows validating provenance assumptions. Moreover, our results show that Fe isotopes may discriminate more effectively

different provenances than trace elements do. We were able to discriminate spatially distinct iron products from both Gallic and Roman cultural spheres, even at reduced geographic and time scales.

1. ***Introduction:***

1.1 General issues of ancient iron metal tracing

The determination of the provenance of archaeological metal artefacts and the restitution of ancient metal trade network has become a major issue in archaeometallurgy for studying the socio-economic organization of past societies (e.g Stos-Gale et al., 1997; Niederschlag et al., 2003 ; Baron et al., 2011, 2013). In this purpose, geochemical tools have been developed to address specific archaeological questions, concerning provenance determination or smelting process restitution. Elemental tracers (major and/or trace elements) are the more widely used for ancient iron metal tracing (e.g. Coustures et al., 2003; Dillmann and l'Héritier, 2007; Blakelock et al., 2009; Desaulty et al., 2009; Leroy et al., 2012; Dillmann et al., 2015; Charlton et al., 2012, 2015; Benvenuti et al., 2013, 2016). Moreover, the recent development of cutting edge analytical techniques, such as Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS), allowed to use isotopic composition of lead, strontium or osmium for provenance studies of iron artefact (e.g. Schwab et al., 2006; Degryse et al., 2007; Brauns et al., 2013). Despite limitations such as overlapping composition or furnace contribution, both elemental and isotopic tracing method have been successfully used, or at least showed promising results. Nevertheless, iron provenancing is still in development, and the search for a reliable approach for iron metal tracing remains a major issue for this research domain (e.g. Charlton, 2015). Recently, Milot et al. (2016) proposed the use of iron isotopes analyses as a potential method for ancient iron tracing because of the absence of iron isotope fractionation during the bloomery process. The aim of the present study is to apply this approach for the provenance study of archaeological iron artefacts from the Montagne Noire mining district (SW of France) and to compare the results with those obtained using more classical tracing methods.

1.2 Potential limitations of classical tracing methods

Geochemical tracing approaches are based on conservative tracers along the *chaîne opératoire* of metal production. Depending on the region, the period of production and the exploited ore, the *chaîne opératoire* of iron smelting could be highly variable. However, the different methods also show common principles, and the iron production can be summarized in four major steps. The first step consists in ore treatment, generally by sorting, roasting and crushing. During a second step, the processed iron ore, consisting mostly of iron oxyhydroxydes at this stage, is reduced in a bloomery furnace by reaction with CO under reducing conditions. This allows the separation of a metallic iron bloom from a silicate slag. The iron bloom is then purified by removing a maximum of slag during a third step, until a forgeable metal is obtained. The final step consists in the manufacture of iron objects by several forging techniques. More details on the *chaîne opératoire* of iron production are provided by Bachmann (1982), Jarrier (1993), Mahé-Le Carlier (1997), Mangin (2004), Leroy et al. (2015) and Milot et al. (2016).

The classical method for ancient iron metal tracing consists in major and trace elements analyses of slag inclusions contained into the metal and the comparison of these elemental compositions with that of ores and slags from ancient iron production regions (e.g. Hedges and Slater 1979; Tylecote, 1986; Rostoker and Bronson, 1990; Buchwald and Wivel, 1998; Coustures et al., 2003; Dillmann and l'Héritier, 2007; Blakelock et al., 2009; Desaulty et al., 2009; Leroy et al., 2012; Dillmann et al., 2015; Charlton et al., 2015; Benvenuti et al., 2013, 2016; Mameli et al., 2014). During the smelting process, substantial contributions from the bloomery furnace and/or charcoal may change some chemical element concentrations, which can make provenance links difficult to establish. In such a case, the elemental composition should be related to a specific production system (e.g., ore-charcoal-pollutant), rather than to a specific ore. However, the distinction of slag inclusions formed during ore reduction from those resulting from silicate addition to avoid metal oxidation during its purification (e.g. Disser et al, 2014; Dillmann et al., 2015), along with the selection of relevant elemental tracers (e.g. Desaulty et al., 2009; Benvenuti et al., 2013; Mameli et al., 2014; Benvenuti et al., 2016) allows provenance to be traced back to a specific mine. Despite these precautions, the heterogeneity of both major and trace element compositions can

persist in slag inclusions. This may lead to overlapping elemental compositions of artefact from different origins, which may hinder provenance distinction.

In addition to elemental tracing methods, several studies investigated the potential use of lead, strontium or osmium isotopes as tracing tools for ancient iron artefact (Schwab et al., 2006; Degryse et al., 2007; Brauns et al., 2013). The results obtained show the important heterogeneity of Pb isotope composition in iron ore and iron artefact because of the presence of U, which may locally change the radiogenic Pb concentration by radioactive decay. This limits the reliable determination of provenance links (Schwab et al., 2006; Brauns et al., 2013). Moreover, a large part of the Sr contained in slag inclusions could derive from furnace linings. This therefore may change the isotopic composition inherited from the ores, thereby limiting its value as a tracer (Brauns et al., 2013). Despite Os isotopes could be a promising tool for iron metal tracing, its measurement involve complex analytical techniques and the results obtained are so far limited to only few samples (Brauns et al., 2013). Thus, no systematic and reliable isotopic method exists yet for ancient iron metal tracing. These potential limitations show the need to develop new tracers besides the existing ones.

1.3 Potential use of iron isotopes for ancient iron tracing

In nature, purely abiotic kinetic or equilibrium processes can generate important iron isotopes fractionation (e.g. Bullen et al., 2001; Zhu et al., 2002; Skulan et al., 2002; Johnson, 2004; Beard et al., 2010). In particular, hydrothermal (e.g. Dauphas et Rouxel, 2006; Rouxel et al., 2008; Moeller et al., 2014) and sedimentary processes involved in iron deposits formation (e.g. Johnson et al., 2008; Halverson et al., 2011; Steinhoefel et al., 2009; Frierdich et al., 2014) may induce such large Fe isotope fractionation. This leads to an important natural variability of Fe isotope compositions of iron ores, at the mining district scale, in a single mine or between different region (e.g. Markl et al., 2006; Horn et al., 2006; Cheng et al., 2015; Wawryk and Foden, 2015). This natural isotopic variability allows distinguishing different types of ores according to their genesis mode and weathering processes. Recently, Milot et al. (2016) tested the hypothesis of the Fe isotope composition conservation along the *chaîne opératoire* of iron production by analyzing ores, slags and metal from two iron ore reduction experiments in bloomery furnaces. The results demonstrated that the isotopic

composition of the produced slag and refined metal are undistinguishable from that of their corresponding ore within analytical uncertainties. This led the authors to propose the use of iron isotopes as a potential tool for ancient metal tracing. However, the question of possible overlapping isotopic composition between distinct regions of production remained and this should be investigated by further analyses.

The use of Fe isotope analyses for metal tracing present several advantages relative to classical methods. For instance, the search and extraction of slag inclusion in the metal, large enough to be analyzed, may induce important damages on archaeological artefact, which can be problematic for provenance studies of museum pieces. In contrast, Fe isotopes analyses can be directly performed on the metal by collecting only few milligrams of non-corroded iron. This limited sampling prevents iron artefacts from important damages (Milot et al., 2016). Moreover, the furnace wall contribution in iron is negligible because of the high iron concentration of the ore related to that of the refractory lining. A third advantage is the observed iron isotopic homogeneity of the metal (Milot et al., 2016), in comparison with the elemental variability of slag inclusions from the same object. In such a case, Fe isotopes may provide a more discriminative tracer to distinguish different provenances.

1.4 Objectives of the study

The present study aims to use iron isotopes as a new tracer in archaeological context. During the creation of the Roman province of Narbonne in 118 B.C, a part of the Gallic territory has been annexed in Roman territories, including the South of the Montagne Noire mining district. Thus, at the beginning of the Ist century B.C., this district was divided between the Rutènes tribe territory in the Northern part, and that of the Roman Narbonne province in the Southern part (e.g. Pailler, 2010 ; Christol, 2010; Figure 1). Archaeological evidences have shown that iron was produced in both parts of this district in the same period (e.g. Domergue et al., 1993 ; Martin and Ruffat, 1998). This region of iron production provides an interesting context to test the use of iron isotopes as a discriminative tracer. Indeed, the two iron productions were very close temporarily but in two different cultural contexts. To this endeavor, we measured the Fe isotope composition of iron bars from Roman shipwrecks discovered near Les Saintes-Maries-de-la-Mer (SE of France), some of which were thought to

have been produced in the Montagne Noire (Coustures et al., 2006; Baron et al., 2011). In addition, we measured the iron isotope composition of Gallic iron bars discovered in the North of the Montagne Noire mining district in two deposits located in Montans and Rabastens (Tarn department, SW of France). The isotopic compositions of the different iron artefacts were compared with each other to test the discriminative potential of iron isotopes, and were then compared to that of ores and reduction slag samples from different sectors of the district in order to establish possible provenance links.

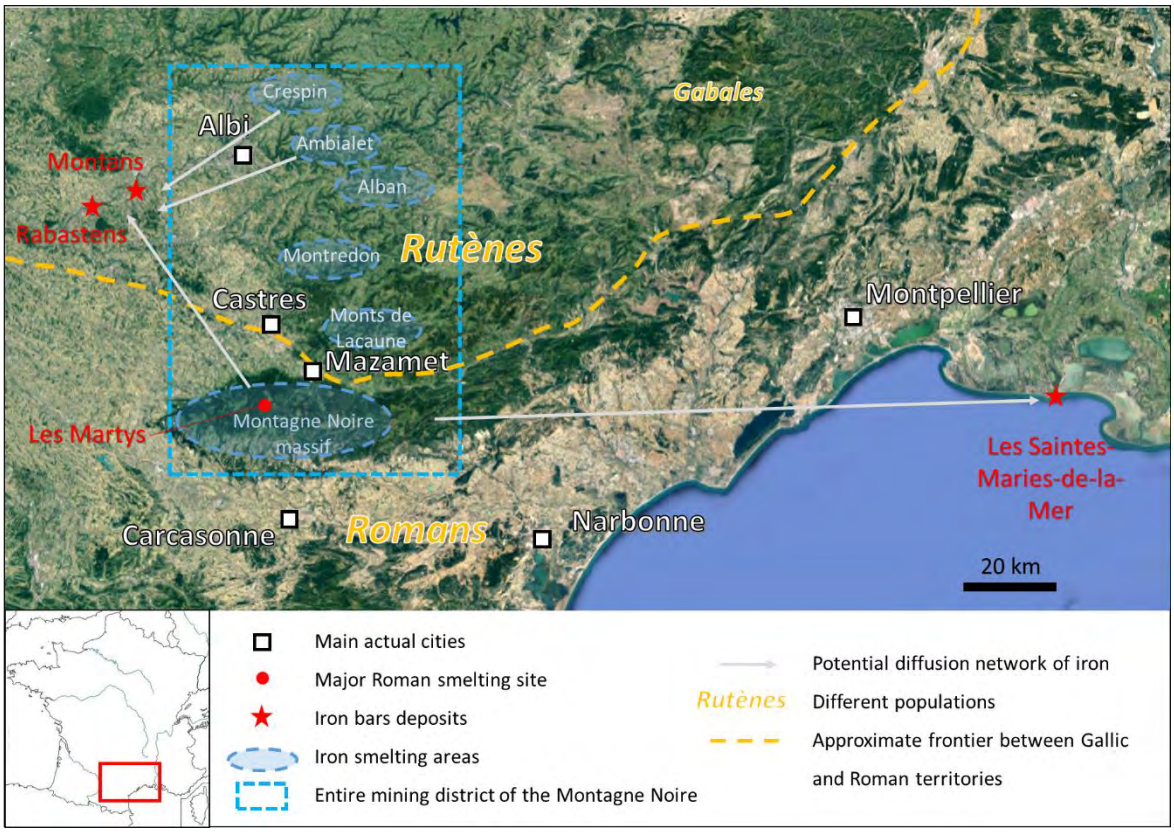

Figure 1: Geographical and archaeological context of the study. The entire mining district of the Montagne Noire is included in the blue square in dashed lines.

2. Materials and methods

2.1 Iron bars from Les-Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks

About 30 years ago, the finding of several Roman shipwrecks offshore from the town of Les Saintes-Maries-de-la-Mer (Boûches-du-Rhône department, SE France) was a major archaeological discovery (Figure 1). Along the successive excavation campaigns, more than

thirty shipwrecks dated between the first century B.C. and the first century A.D. were identified, each of them containing from 20 to 150 tons of metal semi-products, including a large number of iron bars (e.g. Long, 1997; Long et al., 2002; Pages et al., 2008; Pages et al., 2011) and lead ingots (e.g. Baron et al.,2011). Because of the quantity of archeological iron artefacts, the diversity of their shapes and the presence of stamps on some of them, these iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer provide an exceptional open window on the Roman iron trade in the Mediterranean area during this period (Baron et al., 2011). A typology of 8 standardized shapes has been established for these iron bars (Long, 1997; Long et al., 2002; Long et al., 2005). In summary, two types of long bars (1L and 4L), two types of medium (1M and 2M) and three of short bars (3C, 4C, 5C and 6C) are distinguishable (Figure 2). Some bars were formed by assembling several iron pieces (Pages et al., 2008; Pages et al., 2011).

Additionally, the provenance of several bars from different shipwrecks was investigated through slag inclusion elemental analysis (Coustures et al., 2006; Baron et al., 2011). In these studies, the hypothesis of a provenance from the Montagne Noire mining district was tested since this massif was a major region of iron production during the Roman period, in particular from the Ist century B.C. to the Ist century A.D. (e.g. Domergue et al., 1993; Fabre et al., 2016). Baron et al. (2011) highlighted the different trace element composition of these bars, sometimes related to a specific shape or stamp. For example, the iron bars with “EROTIS” and “LEPIDI” stamps have different elemental compositions, but both are included in the composition range of archaeological ores and slags from the Montagne Noire (Figure 3). Moreover, all the studied bars of 2M shape show similar trace element compositions, clearly distinct from that of the Montagne Noire district (Figure 3). These led the authors to propose three groups of iron bars corresponding to different provenances. A first group (Group 1 on Figure 3) contains bars was suggested to come from the Montagne Noire (including “EROTIS” and “LEPIDI” stamped bars). A second group (Group 2 on Figure 3) are unclassified bars of possible other provenance, with trace element compositions slightly different from the Montagne Noire material. Then, the third group (Group 3 on Figure 3) contains iron bars of clearly distinct provenance (2M shape bars).

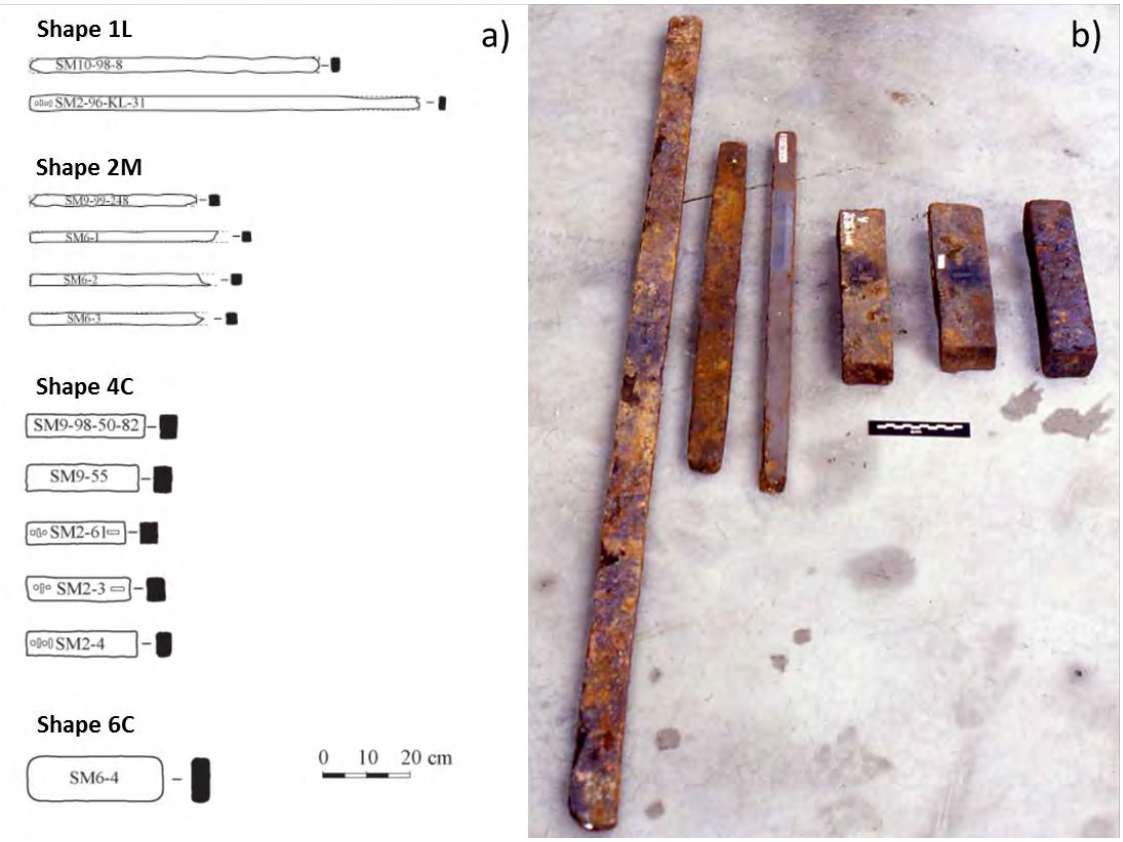

Figure 2: a) Types of the iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer sampled in this study (after Baron et al., 2011). b) Examples of different types of iron bars (from left to right: 1L, 1M, 2M and tree 4C bars; photography: L. Long)

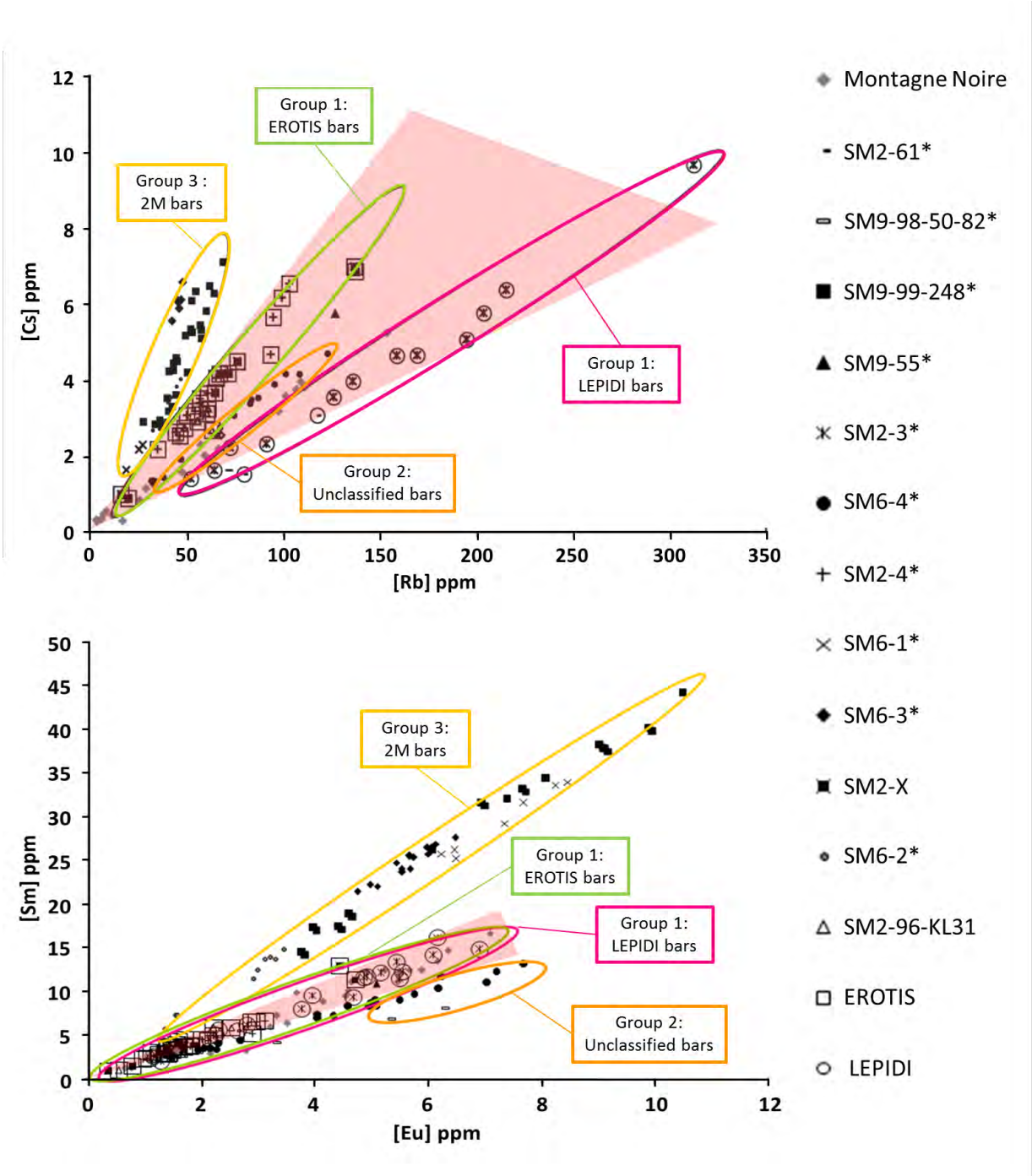

Figure 3: Trace element composition (Cs vs Rb and Sm vs Eu) of slags inclusions from different bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks, in comparison with that of archaeological ores and slags samples from the Montagne Noire mining district (red colored area). The bars with * symbol were sampled for Fe isotopes analyses (modified after Baron et al., 2011).

We analyzed the Fe isotope compositions of several bars from each of the three groups. In addition, we measured the Fe isotope composition of the SM9-99-K46 iron bar that is not

integrated in one of these groups since its elemental composition has not been investigated by Baron et al. (2011). The studied bars have different shapes (1L, 2M, 4C and 6C; see Figure 2a) and come from different shipwrecks (SM2, SM6, SM9 and SM10). Except for two bars, we collected at least 2 samples on each of them in order to estimate their isotopic homogeneity. Table 1 presents the different iron bars analyzed in this study.

Table 1: Description and location of the studied samples

Roman iron bars from les Saintes-Maries-de-la-Mer (SE France):

Name	Shape*	Provenance group*	Stamp*	Date*	Samples collected
SM2-96-KL31	1L	Group 1	EROTIS	1-25 A.D.	5
SM2-4	4C	Group 1	EROTIS	1-25 A.D.	2
SM2-61	4C	Group 1	LEPIDI	1-25 A.D.	2
SM2-3	4C	Group 1	LEPIDI	1-25 A.D.	2
SM10-98-8	1L	Group 1	/	1-100 A.D.	2
SM9-98-50-82	4C	Group 2	/	25-50 A.D.	2
SM9-55	4C	Group 2	/	25-50 A.D.	1
SM6-4	6C	Group 2	/	50-1 B.C.	2
SM6-1	2M	Group 3	/	50-1 B.C.	2
SM6-2	2M	Group 3	/	50-1 B.C.	2
SM9-99-248	2M	Group 3	/	25-50 A.D.	1
SM6-3	2M	Group 3	/	50-1 B.C.	2
SM9-99-K46	n.a.	n.a.	/	25-50 A.D.	4

Gallic iron bars from the Northern part of the Montagne Noire (Tarn, SW of France):

Name	Description	Deposition site	Date	Samples collected
MTS-1	Iron bar (long)	Montans	125-75 B.C.	2
MTS-2	Iron bar (long)	Montans	125-75 B.C.	2
MTS-3	Iron bar (long)	Montans	125-75 B.C.	1
MTS-4	Iron bar (long)	Montans	125-75 B.C.	1
MTS-5	Iron bar (long)	Montans	125-75 B.C.	2
MTS-6	Iron bar (long)	Montans	125-75 B.C.	1
MTS-7	Iron bar (long)	Montans	125-75 B.C.	1
MTS-8	Iron bar (long)	Montans	125-75 B.C.	1
MTS-FRG	Iron bar piece	Montans	125-75 B.C.	1
RAB-1	Iron bar (short)	Rabastens	125-75 B.C.	1
RAB-2	Iron bar (short)	Rabastens	125-75 B.C.	1

Material from the Northern part of the Montagne Noire (Tarn, SW of France):

Name	Description	Site	Prospection sector
VMS-P12-M1**	Ore	La Vigne de M. Sicre (VMS smelting site)	Ambialet
VMS-P12-S1**	Reduction slag	La Vigne de M. Sicre (VMS smelting site)	Ambialet
VMS-P12-S2**	Reduction slag	La Vigne de M. Sicre (VMS smelting site)	Ambialet
BLA-P13-M1**	Ore	Blayran (BLA smelting site)	Ambialet
BLA-P13-S1**	Reduction slag	Blayran (BLA smelting site)	Ambialet
BLA-SII-13-S2**	Reduction slag	Blayran (BLA smelting site)	Ambialet
MDS-P13-M1**	Ore	Moulin de Salvayre (BLA ancient mine)	Ambialet
CHC-P13-S1**	Reduction slag	Châtaigneraie du Curé (CHV smelting site)	Ambialet
LCV-P12-M1**	Ore	La Cavalerie (LCV smelting site)	Crespin
LCV-P12-S1**	Reduction slag	La Cavalerie (LCV smelting site)	Crespin
LCV-P12-S2**	Reduction slag	La Cavalerie (LCV smelting site)	Crespin
LBE-P12-M1**	Ore	La Bessière (LBE ancient mine)	Crespin

* The shapes, provenance groups, stamps and dates of iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer were provided by Baron et al. (2011). ** Indicate individual samples

2.2 Gallic iron bars from the Northern part of the Montagne Noire district

In the Northern part of the Montagne Noire district, Gallic iron bars deposits were discovered in the town of Montans and Rabastens (Tarn department, SW France; Figure 1). These deposits were included in the Gallic territory occupied by the Rutènes until the Roman conquest in 52 B.C. (e.g. Paillier, 2010; Christol, 2010). The occurrence of ceramics in these deposit allowed to estimate their ages between 125 and 75 B.C. (Martin et Ruffat, 1998). These iron semi-product are about twice taller and heavier (about 2 kg) than others Gallic iron semi-products (Figure 4), these bars may be interpreted as local variant of the “currency bars” type defined by Berranger (2009). Furthermore, these Gallic iron bars deposits represent the only example of this type of bars in the Southern Gaul, and are part of the collection of the archaeological museum of Montans. Because of the limited damages caused by our sampling method (Milot et al., 2016), we were allowed to collect metal samples on these rare museum pieces. Among the ten bars available, we collected two samples on three of them to verify their isotopic homogeneity. The metal samples collected on these Gallic bars are described in Table 1.

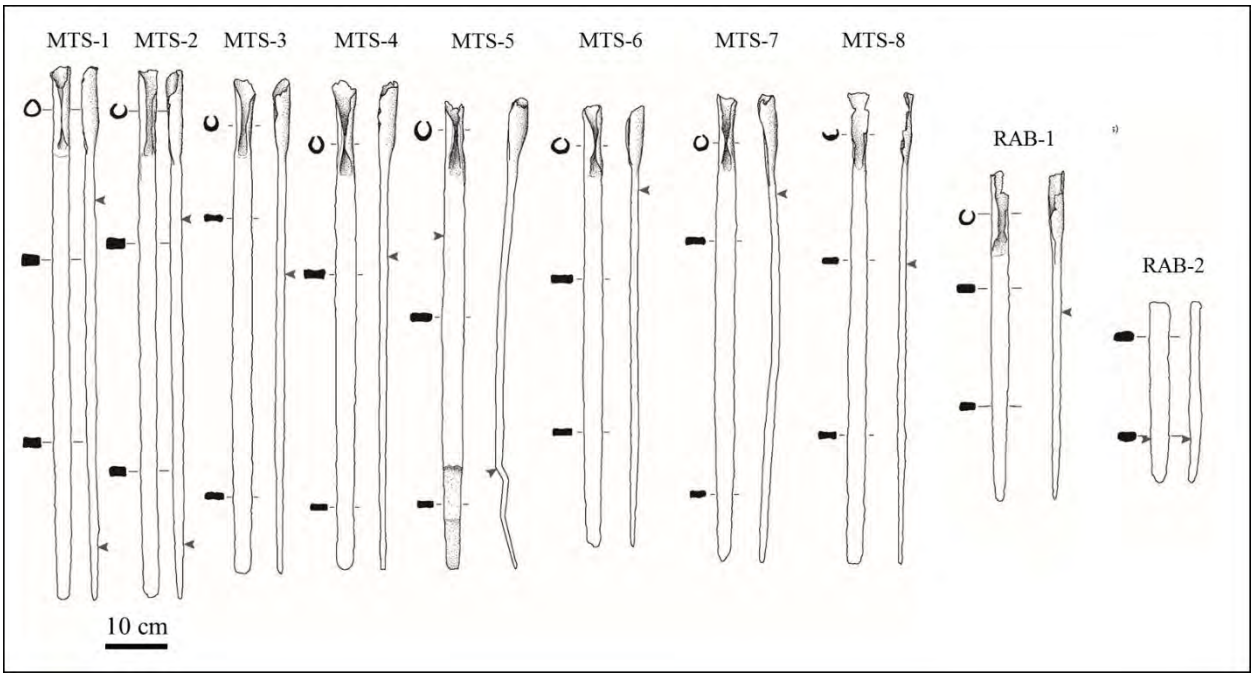

Figure 4 : Gallic iron bars from Montans and Rabastens deposits (except the iron bar piece MTS-FRG). The grey points indicate the location of the collected samples.

2.3 *Vestiges of iron production in the Montagne Noire mining district*

The Roman iron production in the Montagne Noire massif has been intensively studied by archaeological and archaeometric investigations for the last 40 years (e.g. Domergue and Tollon, 1975; Domergue et al., 1993, 2003; Jarrier, 1993; Coustures et al., 2003; Fabre et al., 2016). In particular, the site of Les Martys has revealed large slag heaps and remains of several bloomery furnaces which indicate the intensive nature of this production between the first century B.C. and the first century A.D. (e.g. Domergue et al., 1993, 1999). Close to Les Martys, different deposits of iron ores exhibit traces of ancient mining activities (Rico, 2016). Geologically, the Montagne Noire Massif is divided into 3 major units: i) an axial zone made of Hercynian gneisses and granites, ii) a Southern side consisting in Cambrian series and a Schists X formation, and iii) a Northern side made of Paleozoic black schist. Both veins and layered mineralizations of primary iron carbonates (mainly siderite $FeCO_3$), primary iron sulfides (mainly pyrite, FeS_2, and mispikel, FeAsS) and more rarely magnetite (Fe_3O_4) coexist in the Montagne Noire. However, iron ores are mainly present as gossans formed by supergene weathering of primary ores. Although gossan formations tend to erase the

primary ore chemical variability, some differences of composition have been noted between ores from both North and South portions of this mining district. In the Northern side, gossans are slightly enriched in Ba relative to that from the South. Locally, enrichment in F, W-Sn, Pb-Zn or Be have been noted in the North (Coustures, 2014; Béziat et al., 2016). In the Southern side, iron-sulfide derived gossans are enriched in Zn, Cu and Pb relative to iron-carbonate derived ones, while that from the Schist X unit are slightly enriched in Bi.

Archaeological and mineralogical investigations suggested that Roman craftsmen preferentially exploited carbonate-derived gossan in the Southern side of the Montagne Noire mining district (e.g. Domergue et al., 1993; Jarrier, 1993; Beziat et al., 2016) which was included in the Roman province of Narbonne. However, remains of ancient smelting activities have also been detected in the Northern side of this district, in the ancient territory of the Rutènes (Tarn, SW France, see Figure 1). Since 2011, regular survey campaigns allowed the identification of several ancient metallurgical activity areas (Figure 1). Even if these smelting sites have not been clearly dated so far, they may be related to the Gallic iron bars deposits of Montans and Rabastens. In this study, we analyzed the elemental and iron isotope compositions of ores and slag samples from three different areas of the Montagne Noire district (Les Martys, Ambialet and Crespin ; Figure 1) in order to compare the discriminative potential of different tracing methods. The ores samples are mainly composed of goethite, formed by alteration of primary siderite, and remains of chalcopyrite. The slags samples are mainly composed of wustite and fayalite. The ores and slags samples from the Northern district of the Montagne Noire are described in Table 1.

2.4 Analytical method

The sampling and analytical methods used for the present study are detailed in Milot et al. (2016). In summary, ores and slags samples were crushed and pulverized while metal samples were collected by cutting little iron pieces (between 3 and 5 mg) with a diamond saw, according to the protocol established by Poitrasson et al. (2005). The different types of samples were then digested in concentrated bi-distilled hydrochloric acid (6N HCl), nitric acid (15N HNO_3) and concentrated Merck Suprapure hydrofluoric acid (22N HF) on hot-plates at 120°C for about 4 days. Samples were taken to dryness and re-digested until totally

dissolved. Then, the iron contained in the samples was separated from the rest of the matrix by an anion exchange chromatography with AG1-X4 resin.

Once purified, Fe isotope compositions were measured by high mass resolution Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS) at the GET laboratory of Toulouse (France). The analytical method is detailed in Poitrasson and Freydier (2005). The isotopes ^{53}Cr, ^{60}Ni and ^{61}Ni were measured besides ^{54}Fe, ^{56}Fe and ^{57}Fe for chromium isobaric interference correction on mass 54 and mass bias correction with nickel isotopes. Each sample was bracketed with reference material IRMM-14 in the analytical sequence. We corrected for the mass bias by combining sample-standard bracketing and a daily regression method using the added Ni in every sample and standard. Additionally, we analyzed an in house hematite standard (ETH hematite) from Milhas, Pyrénées (SW of France) every 6 samples for quality control. Each sample is analyzed at least three times, and analytical uncertainties for individual samples are reported as 2 standard errors (2SE). We expressed the iron isotope compositions using the delta notation, in ‰, relative to IRMM-14 reference material, as follows for the ^{57}Fe/^{54}Fe ratio:

$$\delta^{57}\mathrm{Fe} = \left(\frac{^{57}\mathrm{Fe}/^{54}\mathrm{Fe}_{\ \mathrm{Sample}}}{^{57}\mathrm{Fe}/^{54}\mathrm{Fe}_{\ \mathrm{IRMM\text{-}14}}} - 1\right) \times 1000$$

Along the successive analytical sequences spanning over 23 months, the hematite standard from Milhas was analyzed 263 times. According to the method developed by Poitrasson and Freydier (2005), hematite measurements should be pooled by groups of 6 to estimate the long-term reproducibility of our individual sample analyses. This yielded a δ^{57}Fe = 0.760 ±0.069 ‰ and δ^{56}Fe = 0.515 ±0.076 ‰ with uncertainties reported as 2 standard deviation (2SD; See Table 2). This compares well with previous measurements from Mulholand et al. (2015) and Sossi et al. (2016) yielding δ^{57}Fe = 0.782 ±0.081 ‰ and δ^{57}Fe = 0.753 ±0.094 ‰ (2SD), respectively. We preferably reported δ^{57}Fe rather than δ^{56}Fe as it yield larger variations because of the three atomic mass units difference (amu) between ^{57}Fe and ^{54}Fe. Moreover, we obtained better quality δ^{57}Fe measurements because of a more important isobaric interference on the signal of ^{56}Fe. Considering the generally observed mass dependent fractionation of iron isotopes in nature, the use of δ^{57}Fe rather than δ^{56}Fe makes no differences for discussing results (Poitrasson and Freydier, 2005).

In addition to Fe isotope analyses, the elemental compositions of several samples presented in this study have been measured. These routine elemental analyses have been performed by an international analytical service i.e. ALS laboratory. For more details about the analytical method used, visit the website of ALS company (www.alsglobal.com).

Table 2: Iron isotope composition of the studied samples.

Sample	Description	δ^{57}Fe (‰)	2 S.E.	δ^{56}Fe (‰)	2 S.E.	Number of analyses
Roman iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer:						
Group 1:						
SM2-96-KL31 (X1)	Iron bar	-0.293	0.118	-0.192	0.083	6
SM2-96-KL31 (X2)	Iron bar	-0.283	0.145	-0.198	0.087	6
SM2-96-KL31 (X3)	Marine corrosion	-0.133	0.075	-0.080	0.052	3
SM2-96-KL31 (Y1)	Iron bar	-0.323	0.068	-0.239	0.027	3
SM2-96-KL31 (Y2)	Iron bar	-0.302	0.051	-0.223	0.079	3
SM2-4 (1)	Iron bar	-0.245	0.086	-0.152	0.139	9
SM2-4 (2)	Iron bar	-0.330	0.027	-0.250	0.069	3
SM2-61 (1)*	Iron bar	-0.327	0.082	-0.186	0.106	3
SM2-61 (2)*	Iron bar	-0.362	0.077	-0.260	0.058	6
SM2-3 (1)*	Iron bar	-0.388	0.111	-0.264	0.076	6
SM2-3 (2)*	Iron bar	-0.420	0.072	-0.287	0.042	6
SM10-98-8 (1)	Iron bar	-0.333	0.122	-0.202	0.248	6
SM10-98-8 (2)	Iron bar	-0.289	0.160	-0.150	0.324	3
Group 2:						
SM9-98-50-82 (1)	Iron bar	-0.254	0.103	-0.166	0.071	6
SM9-98-50-82 (2)	Iron bar	-0.252	0.100	-0.149	0.257	6
SM9-55	Iron bar	-0.275	0.096	-0.175	0.152	6
SM6-4 (1)	Iron bar	-0.259	0.013	-0.180	0.024	3
SM6-4 (2)	Iron bar	-0.309	0.117	-0.208	0.062	6
Group 3:						
SM6-1 (1)	Iron bar	-1.329	0.080	-0.905	0.039	3
SM6-1 (2)	Iron bar	-1.340	0.181	-0.912	0.115	9
SM6-2 (1)	Iron bar	-0.773	0.062	-0.527	0.055	6
SM6-2 (2)	Iron bar	-0.797	0.100	-0.555	0.032	6
SM9-99-248	Iron bar	-0.621	0.125	-0.384	0.152	6
SM6-3 (1)	Iron bar	-0.369	0.116	-0.247	0.068	8
SM6-3 (2)	Iron bar	-0.311	0.079	-0.213	0.025	3
Unclassified:						
SM9-99-K46 (1)	Iron bar	-0.305	0.112	-0.206	0.159	6
SM9-99-K46 (2)	Marine corrosion	-0.738	0.083	-0.506	0.173	10
SM9-99-K46 (3)	Atmospheric corrosion	-0.271	0.122	-0.188	0.097	6
SM9-99-K46 (4)	Iron bar	-0.277	0.088	-0.179	0.072	9

Iron ore from the site of Les Martys:						
M2 *	Gossan ore	-0.490	0.081	-0.343	0.159	6
M8 *	Gossan ore	-0.453	0.075	-0.290	0.273	3
M9 *	Gossan ore	-0.384	0.136	-0.238	0.154	6
M11 *	Gossan ore	-0.414	0.072	-0.269	0.076	6
Materials from the Tarn Department:						
VMS-P12-M1	Ore	-0.583	0.117	-0.392	0.118	6
VMS-P12-S1	Reduction slag	-0.442	0.080	-0.302	0.075	3
VMS-P12-S2	Reduction slag	-0.538	0.092	-0.359	0.153	3
BLA-P13-M1	Ore	-0.666	0.105	-0.466	0.100	6
BLA-P13-S1	Reduction slag	-0.741	0.113	-0.530	0.110	6
BLA-SII-13-S2	Reduction slag	-0.702	0.087	-0.464	0.126	3
MDS-P13-M1	Ore	-0.474	0.116	-0.315	0.097	6
CHC-P13-S1	Reduction slag	-0.520	0.110	-0.323	0.082	6
LCV-P12-M1	Ore	-0.640	0.119	-0.451	0.104	9
LCV-P12-S1	Reduction slag	-0.719	0.130	-0.520	0.104	9
LCV-P12-S2	Reduction slag	-0.715	0.112	-0.499	0.073	6
LBE-P12-M1	Ore	-0.969	0.179	-0.684	0.128	9
Gallic iron bars from the North of the Montagne Noire district:						
MTS-1 (1)	Iron bar (long)	-0.585	0.087	-0.395	0.166	6
MTS-1 (2)	Iron bar (long)	-0.560	0.143	-0.372	0.324	6
MTS-2 (1)	Iron bar (long)	-0.588	0.127	-0.412	0.295	6
MTS-2 (2)	Iron bar (long)	-0.514	0.088	-0.368	0.154	6
MTS-3	Iron bar (long)	-0.498	0.050	-0.311	0.139	6
MTS-4	Iron bar (long)	-0.521	0.126	-0.353	0.354	6
MTS-5 (1)	Iron bar (long)	-0.543	0.051	-0.364	0.094	6
MTS-5 (2)	Iron bar (long)	-0.533	0.128	-0.337	0.260	6
MTS-6	Iron bar (long)	-0.527	0.050	-0.367	0.051	6
MTS-7	Iron bar (long)	-0.526	0.079	-0.345	0.125	6
MTS-8	Iron bar (long)	-0.602	0.099	-0.426	0.219	6
MTS-FRG	Piece of iron bar	-0.516	0.165	-0.375	0.277	6
RAB-1	Iron bar (short)	-0.587	0.070	-0.412	0.052	6
RAB-2	Iron bar (short)	-0.565	0.106	-0.406	0.249	6

The Fe isotope composition of the samples with * symbol have been published in Milot et al. (2016).

3. Results

3.1 Roman iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer.

The Fe isotope compositions of the iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer are presented in Table 2 and Figure 5. Except for bars SM9-55 and SM9-99-248 from which only one sample has been collected, each bar shows a homogeneous δ^{57}Fe composition within

analytical uncertainties. However, the test of Student shows that both samples having undergone marine corrosion SM2-96-KL31 (X3) and SM9-99-K46 (2) have Fe isotope compositions significantly different to that of non-corroded samples from the same bars (-0.133 ±0.075 ‰ and -0.738 ±0.083 ‰, respectively). The sample which underwent atmospheric corrosion SM9-99-K46 (3) has an isotopic composition undistinguishable from that of non-corroded iron from this bar. Except the marine corrosion sample SM2-96-KL31 (X3), iron bars from Group 1 have Fe isotope compositions between -0.420 ±0.072 ‰ and -0.245 ±0.086 ‰. The bars from the Group 2 have Fe isotope composition between -0.309 ±0.117 ‰ and -0.252 ±0.100 ‰. This composition range is undistinguishable from that of bars from the Group 1. Contrary to their constant Cs/Rb and Sm/Eu ratios (Figure 3), each iron bars from Group 3 has its own Fe isotope composition, except for the similar isotopic compositions of SM6-2 and SM9-99-248 bars (Figure 5).

3.2 Gallic iron bars from the Montagne Noire district

The Fe isotope compositions of the Gallic iron bars from Montans and Rabastens (North of the Montagne Noire district) are presented in Table 2 and Figure 6. Their isotopic compositions are similar within uncertainties, included between -0.602 ±0.099 ‰ and -0.498 ±0.050 ‰. The three bars on which two samples were collected (MTS-1, MTS-2 and MTS-5) have homogeneous compositions.

3.3 Ores and slag samples from the Montagne Noire district

The trace element compositions of ores and slags from Les Martys, Ambialet and Crespin areas are presented in the Table 3. The ore from Les Martys (Southern side) is clearly distinguishable from ores and slags from Ambialet and Crespin areas (Northern part) by its lower tungsten (W) and barium (Ba) concentrations (Figure 7a). However, the distinction of both Ambialet and Crespin areas from their chemical signature is less obvious. Only the trace element ratios La/Ce when reported against Th/Zr are discriminant (Figure 7b).

The isotopic composition of ores and slags samples from both Ambialet and Crespin areas are presented in Table 2 and Figure 6. For the three smelting sites VMS, BLA and LCV (see

Table 1), the δ^{57}Fe composition of the reduction slags are undistinguishable from their corresponding ore (Figure 6). The isotopic range of all the samples from Ambialet is between -0.741 ±0.113 ‰ and -0.442 ±0.080 ‰, while the samples from the Crespin area have δ^{57}Fe between -0.969 ±0.179 ‰ and -0.640 ±0.119 ‰. Thus, these two sectors have overlapping Fe isotope composition ranges. Moreover, both of these sectors have composition ranges overlapping with that of the ore from Les Martys (δ^{57}Fe between -0.490 ±0.081 ‰ and -0.384 ±0.136 ‰, according to Milot et al., 2016).

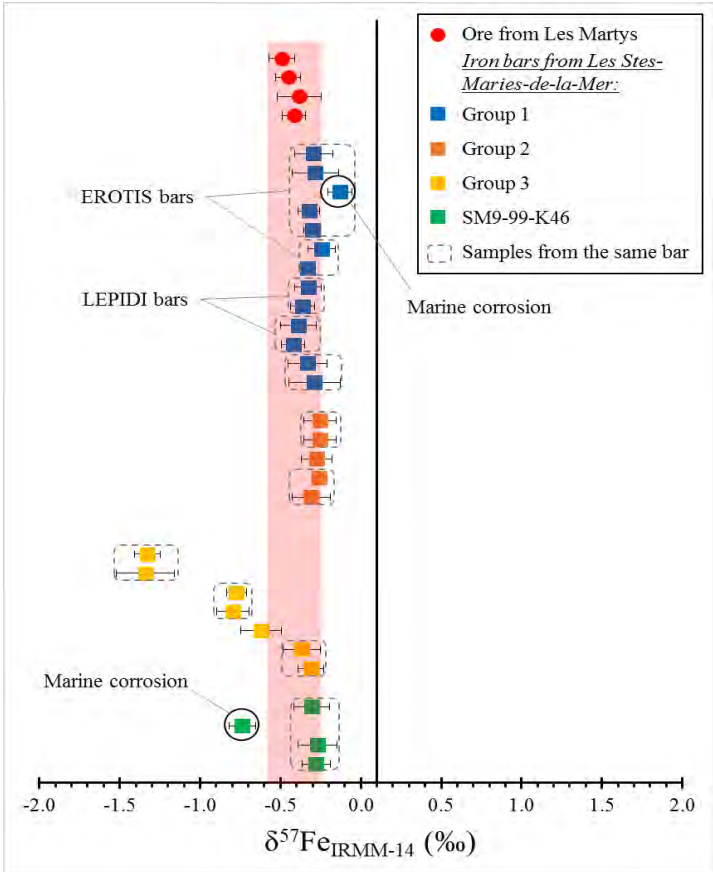

Figure 5: Iron isotope composition of several iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks, compared to that of ore from les Martys, expressed as δ^{57}Fe in ‰ relative to the IRMM-14 iron isotopic reference material. The different groups have been defined according to provenance assumptions proposed by Baron et al. (2011) from slag inclusions elemental analyses. See the text for more detailed informations. The line with δ^{57}Fe = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

Table 3: Trace element composition (in ppm) of the ores and slags samples from Les Martys, Ambialet and Crespin smelting areas.

	M2*	M8*	M9*	M11*	VMS-P12-M1	VMS-P12-S1	VMS-P12-S2	BLA-P13-M1	BLA-P13-S1	BLA-SII-13-S2	MDS-P13-M1	CHC-P13-S1	LCV-P12-M1	LCV-P12-S1	LCV-P12-S2	LBE-P12-M1
Ba	120	250	31	112	212	678	367	864	1955	1210	372	582	391	346	532	2390
Be	1	0	0	1	2	4	3	8	11	5	2	6	1	1	2	17
Bi	1	4	3	7	2	0	0	1	0	0	3	0	0	0	0	0
Ce	8	24	6	9	38	18	27	31	28	23	16	29	26	34	70	1295
Co	4	4	5	6	21	13	17	30	14	10	42	11	44	11	12	36
Cs	1	0	0	2	5	1	2	2	1	1	1	1	0	1	1	1
Cu	16	20	95	20	141	173	178	46	71	144	1040	75	514	263	501	3400
Dy	1	3	2	1	4	4	5	4	8	5	4	7	7	8	11	87
Eu	1	2	1	1	2	1	2	1	3	2	1	2	4	3	6	120
Ga	5	3	2	7	11	5	6	12	7	6	4	7	4	6	8	13
Gd	1	5	2	2	4	3	4	4	6	4	4	6	9	8	13	219
La	5	14	3	6	17	9	13	14	15	14	8	15	11	11	26	593
Nb	3	2	1	6	4	4	5	4	3	3	2	4	0	2	3	1
Nd	5	15	3	7	17	10	15	14	19	16	10	18	24	19	40	812
Pb	4	31	18	15	30	31	25	19	22	22	85	19	14	20	17	21
Pr	1	3	1	1	4	2	3	4	4	4	2	4	5	4	9	169
Rb	29	17	8	58	73	17	33	64	29	23	22	28	4	10	31	6
Sm	1	3	1	2	4	3	4	4	6	4	4	5	9	8	15	273
Sr	18	29	18	34	11	79	82	377	335	226	13	102	10	16	59	61
Tb	0	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	25
Th	3	2	1	4	4	3	3	4	3	2	2	3	0	2	3	4
V	20	8	41	29	46	44	51	46	108	73	13	42	30	61	73	57
W	1	3	1	3	50	45	37	122	41	36	28	51	200	37	36	64
Y	11	21	11	16	15	20	24	17	39	26	21	30	23	34	41	294
Yb	1	1	1	1	1	3	2	2	4	3	2	4	3	5	5	14
Zn	22	16	28	66	28	11	13	17	8	7	577	11	18	4	6	89
Zr	31	33	13	54	46	45	45	45	37	36	11	49	2	39	46	19

* The trace element composition of samples with * symbol are from Coustures et al. (2003).

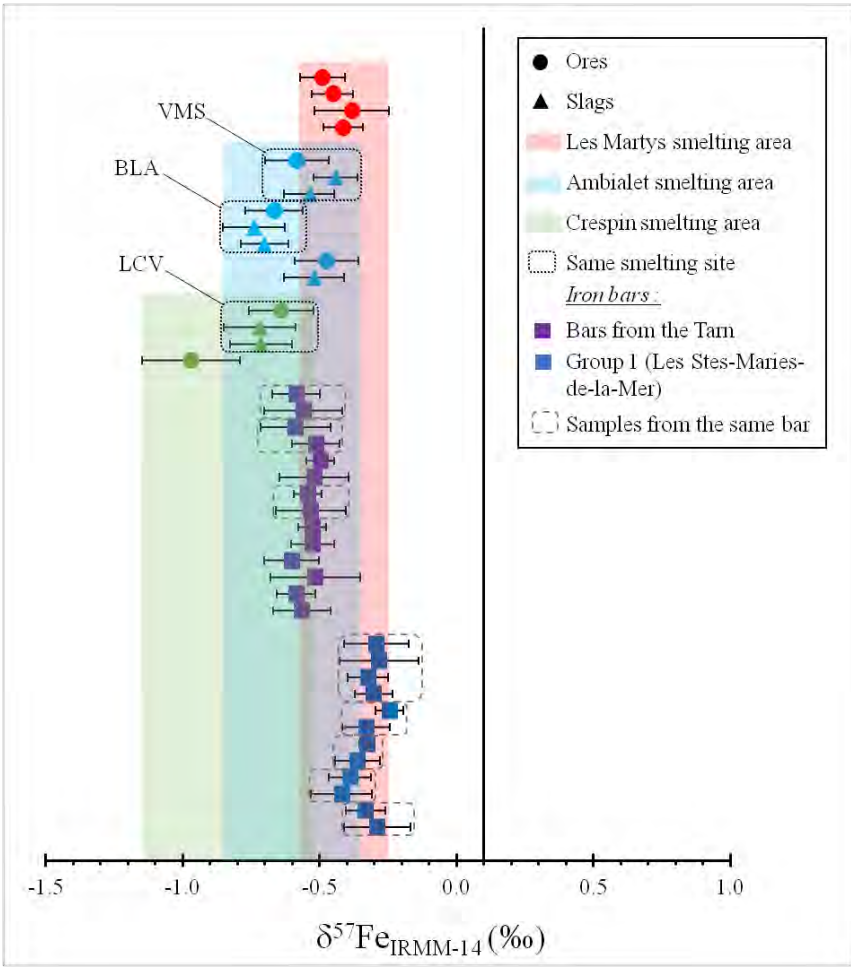

Figure 6: Iron isotope composition of iron bars from the Tarn (Montans and Rabastens) and several bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer (Group 1) related to that of ores and slags from Les Martys, Ambialet and Crespin areas, expressed as δ^{57}Fe in ‰ relative to the IRMM-14 iron isotopic reference material. VMS, BLA and LCV correspond to the different ancient smalting sites described in Table 1. The line with δ^{57}Fe = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

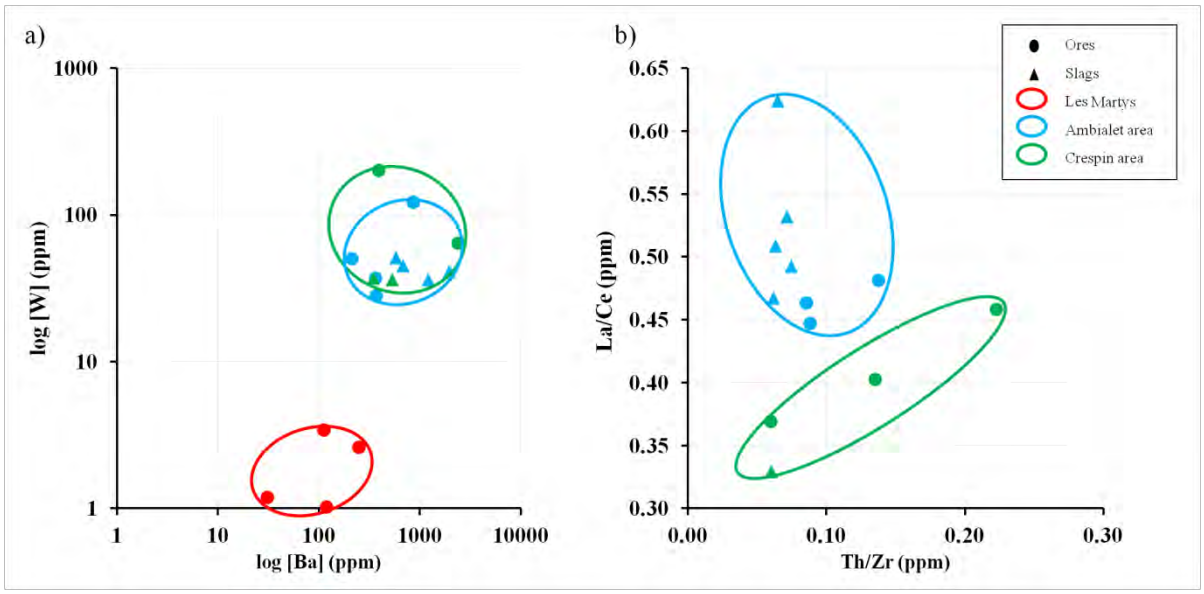

Figure 7: a) W vs Ba composition of ores and slags samples from the studied areas: Les Martys (Southern side of the Montagne Noire), Ambialet and Crespin (Northern side of the Montagne Noire). b) La/Ce vs Th/Zr composition of ore and slags samples from both Ambialet and Crespin areas. The trace elements represented in these graphics are the most discriminant for the different areas.

4. Discussion

4.1 Provenance assumptions of the bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer

Both morphological (shape and stamps) and compositional (trace element composition) characteristics have been considered by previous studies to distinguish different groups among the iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer (e.g. Long et al., 2002, 2005 ; Coustures et al., 2006; Pages et al., 2008, 2011; Baron et al., 2011). Furthermore, a particular elemental composition may be associated to a specific shape. As stated above, this is the case of “EROTIS” and “LEPIDI” stamped bars, and 2M shape bars (Figure 3).

Our results show that except the marine corrosion sample SM2-96-KL31 (X3), all the bars from the Group 1 have similar Fe isotope composition, included in the composition range of the ore from Les Martys (Figure 5). This tends to confirm the provenance from the Montagne Noire district suggested from trace element analysis. However, Fe isotope compositions are not discriminant between “EROTIS” and “LEPIDI” stamped bars, which is the case of their trace element compositions in Cs and Rb (Figure 3). Despite the elemental

composition of slag inclusions could be impacted by potential contribution of the charcoal and furnace lining for some elements (e.g. Dillmann and l'Héritier, 2007; Blakelock et al., 2009; Disser et al., 2014; Benvenuti et al, 2016), it is more probable that the elemental variability of these bars is inherited from the ore used. In such a case, the elemental heterogeneity versus homogeneous Fe isotope composition is a characteristic of iron ores from the Montagne Noire. Thus, elemental and isotopic tracing methods should be used for provenance studies at different scales. Elemental analyses of slag inclusions may allow distinguishing bars from different workshops, at the intra-regional scale, while the well constrained Fe isotope signature of iron bars from the Montagne Noire district may be useful for provenance studies at an inter-regional scale. Although possible overlapping isotopic composition with other region of iron production couldn't be discarded so far, these results show the good complementarity of both trace elements and Fe isotopes tracing methods. This suggests the important contribution of iron isotopes analyses for provenance determination. Overall, our results are concordant with the assumption of a provenance from the Montagne Noire for Group 1 bars.

Iron bars from the Group 2 have been hypothesized as having a provenance possibly distinct from the Montagne Noire because their trace element compositions are slightly different from that of materials from this district (Baron et., 2011). However, the authors concluded that these differences may be not significant and further analyses should be performed to assess the total elemental composition range of iron ores from the Montagne Noire. Our results show that these bars have an iron isotope composition similar to that of bars from the Group 1 and included in the isotopic range of material from the Montagne Noire (Figure 5). The outlying elemental composition of these bars might be due to the fact that the corresponding ores have not been analyzed. In such a case, these results illustrate the need to use both trace elements and iron isotopes tracing methods to determine the provenance of these bars. Except the marine corrosion sample SM9-99-K46 (2), the iron bar SM9-99-K46 also has a Fe isotope composition similar to the Montagne Noire (Figure 5), suggesting a provenance from this district. However, the comparison with results of trace elements analyses is necessary to validate this hypothesis.

Several bars from the Group 3 have δ^{57}Fe clearly distinct from the compositional range of the ore from Les Martys (SM6-1 and SM6-3), which is consistent with the hypothesis of a

provenance different from the Montagne Noire district suggested by their trace element composition. However, the Fe isotope composition of both SM9-99-248 and SM6-3 bars are overlapping with that of the ore from Les Martys included in the Montagne Noire (Figure 5). Thus, a different provenance for these bars cannot be fully validated with our results, which may reflect the possibility of overlapping isotopic compositions between the Montagne Noire districts with different regions of iron production. However, an interesting point is that the Fe compositions vary among the bars from this group, each one having its own composition, whereas their trace element compositions are similar (Figure 3). These results suggest that the bars from the Group 3 may have distinct provenances. Contrary to the other shapes, the 2M bars were very common iron semi-product during the Roman period, and they have been produced in several regions. Thus, the hypothesis of different provenances of iron bars from the Group 3 is possible, and in such a case, Fe isotopes may provide a more discriminant tracer than trace element compositions of slag inclusions. However, the constant Cs/Rb and Sm/Eu ratios is very surprising for bars of a least three distinct origins, and this point should be clarified by further studies.

4.2 Smelting remains and Gallic bars from the Northern part of Montagne Noire district

In both Ambialet and Crespin areas, several ores and slags samples were collected in ancient smelting sites. For each of these sites (VMS, BLA and LCV), the Fe composition of slags samples is undistinguishable from their corresponding ore (Figure 6). These results are consistent with the conclusion of Milot et al. (2016) which highlighted the conservation of the Fe isotope composition of the ores in slags and metal samples. This argues for the preservation of Fe isotope composition all along the *chaîne opératoire* of iron production. However, other samples should be analyzed to characterize each smelting sites and assess their entire isotopic range.

Our results provide a first estimation of the trace element and Fe isotope compositional ranges of the three sectors of Les Martys, Ambialet and Crespin (Figures 6 and 7). The more discriminant trace elements to distinguish ores and slag samples from these sectors are Ba, W and rare earth elements (Table 3, Figure 7). In contrast, their overlapping isotopic compositions indicate that Fe isotopes are not discriminant enough in this case. However,

the total isotopic and elemental variability of these sectors cannot be assessed by analyzing such a limited number of samples. Further analyses are needed, in particular to estimate if the observed elemental difference is really significant.

The Gallic iron bars from Montans and Rabastens have highly homogeneous Fe isotope composition when compared to the variability of materials from Ambialet and Crespin sectors (Figure 6). This homogeneity may reflect the use of a specific ore, or a mixing with constant proportions of different ores for their production, resulting in a well-constrained isotopic signature. At least, we can suggest that these bars have been produced in the same workshop, and probably with the same ore. In terms of provenance, the Fe composition of these bars corresponds to the average composition of materials from Ambialet, which might reflect a provenance from this sector. However, this conclusion remains speculative, since we did not assessed the entire isotopic variation range of each areas, and because of their overlapping compositions (Figure 6). As for many geochemical tracers, the variability of the sources may be an important limit for the determination of provenance links. Nevertheless, our results are consistent with the assumption of a local provenance for these Gallic iron bars, and elemental analyses must be performed to validate this inference.

4.3 Implication for the study of iron making in the Montagne Noire district

The major interest of the Montagne Noire for the evaluation of a new tracing approach consists in the presence of both Roman and Gallic remains of iron smelting activities in the same mining district, and at a very short time scale. Considering that the Roman iron smelting activities were mainly located in the Southern part of the Montagne Noire (e.g. Domergue et al., 1993; Jarrier, 1993; Beziat et al., 2016), while Gallic ones were localized in the Northern part of the district (Coustures, 2014), we can test the discriminative potential of Fe isotopes in this archaeological context. By comparing the Fe isotope composition of ores and slag samples from the considered areas (Les Martys, Ambialet and Crespin), we note the tendency of slightly lighter Fe isotope compositions of material from the North (Ambialet and Crespin), related to the isotopic composition of the ore from the South of the district (ore from Les Martys), despite partly overlapping isotopic composition (Figure 6). This tendency may be linked to the mineralogical composition of the different ore sources,

since the Fe isotope composition of primary ores is preserved during gossan formation by supergene weathering (e.g. Markl et al., 2006; Milot et al., 2016). This observation may be helpful for provenance investigation, but it must be validated by further analyses.

Furthermore, we note that the Fe isotope compositions of iron bars from both side of the Montagne Noire reflect the tendency of a lighter δ^{57}Fe in the North of this district (Figure 6). Because of the consistent results obtained with both elemental and Fe isotope tracing approaches, we consider that the Group 1 iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer have been produced by Roman in the Southern part of the Montagne Noire. According to the test of Student, these bars from Group 1 have an iron isotope composition significantly heavier than that of the Gallic iron bars from Montans and Rabastens. Considering that North part of the district of the Montagne Noire was included in the Rutènes territory while the South part was occupied by the Romans until the first half of the Ist century BC, it is likely that both iron production was made with local ores and that the bars from Montans and Rabastens have not been imported from the Roman territory. The significantly different Fe isotope compositions between both Gallic and Roman bars confirm this hypothesis. The possible distinction of iron artefact at the reduced scale of a single mining district demonstrates the discriminative potential of iron isotopes and its usefulness for provenance determination.

5. ***Conclusion***

The present study aimed at validating the use of iron isotopes as a potential tool for ancient metal tracing by comparing our results with those obtained by another tracing method. We thus analysed Roman iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer whose provenance had previously been investigated by trace element analyses (Coustures et al., 2006; Baron et al., 2011). Among these bars, Baron et al. (2011) established three groups, corresponding to different provenance assumptions. A first group contains iron bars thought to have been produced in the Montagne Noire mining district. A second group contains bars of possible other provenance, because of their trace element ratio slightly different from that of archaeological ores and slags from the Montagne Noire. A third group contains bars of clearly distinct trace element composition, related to the Montagne Noire, suggesting another provenance. Our results show that the Fe isotope composition of the bars from

Group 1 is similar to that of material from the Montagne Noire, which tend to validate their provenance assumptions. Contrary to the heterogeneous elemental compositions, the "EROTIS" and "LEPIDI" stamped bars from Group 1 have homogeneous Fe isotopic compositions. A probable explanation for these results is that elemental heterogeneity and isotopic homogeneity of these bars are inherited characteristics from iron ore from the Montagne Noire district. In this case, trace element analyses may be used for intra-regional provenance studies, while Fe isotope composition may be a useful tool for provenance discrimination at an inter-regional scale, by comparing it with that of material from others region of iron production. Although further work is needed to investigate the potential overlapping Fe isotope composition of iron productions from the Montagne Noire with that of distinct regions, these results demonstrate the complementarity of both elemental and isotopic tracing methods for provenance studies. Our results show that the Group 2 bars Fe isotope composition is included in the isotopic range of the Montagne Noire. This suggests that these bars also come from this district. For the Group 3, our results tend to validate the hypothesis of a different provenance for some bars, although two of them show Fe isotope composition overlapping with that of the Montagne Noire. Furthermore, we noted that each iron bar from this group shows distinct Fe isotope composition, supporting the assumption of several distinct provenances, while their trace element ratios are constant. This suggests that Fe isotopes may provide a more discriminative tracer than trace elements.

In addition to the bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer, we collected ores and slags samples from two sectors of iron production located in the Northern side of the Montagne Noire district (Tarn department, SW of France). These remains of smelting activities may be related to the discovery of Gallic iron bars also discovered in the Tarn Department. Because of the highly limited damages caused by our sampling method, we were allowed to collect metal samples on these rare metal artefacts in order to investigate the hypothesis of a local provenance. Our results show that the different sectors have overlapping Fe isotope composition. As for many geochemical tracers, the variability of the sources may limit the determination of provenance links. Despite this limitation, our results are consistent with the assumption of local provenance for the Gallic iron bars. Moreover, we noted the tendency of slightly lighter Fe isotope composition of ores and slags samples from the Northern part of the Montagne Noire (Tarn), related to that of ores from the Southern part.

The Fe isotope compositions of Gallic bars from the Tarn and Roman bars from the South of the district (Group 1) reflect this tendency, the firsts being significantly lighter than the second. Thus, Fe isotopes analyses allows discriminating chronologically and spatially distinct iron productions, even at reduced geographic and time scales, and may be useful for addressing archaeological questions.

As suggested by Milot et al. (2016), this study shows the potential usefulness of iron isotopes analyses for ancient iron metals tracing. It has several advantages. First, the limited damages caused by our sampling method permit the use of Fe isotopes for the provenance study of rare museum pieces. Second, Fe isotopes may provide a more constrained signature than trace elements because of the negligible contamination of the smelting device during iron ore reduction. Third, the isotopic homogeneity of iron artefacts, in comparison with the relative elemental heterogeneity of slag inclusions, is another key advantage for provenance discrimination, even at reduced geographical scales. Although further analyses would be needed to estimate fully the isotopic variability of different iron production regions and their possible overlapping signatures, this promising tracing approach offers a new tool for future provenance studies of iron metals.

6. ***Acknowledgements:***

We thank the Federal University of Toulouse and the Midi-Pyrénées Région for Jean Milot PhD funding. The Regional Service of Archaeology (SRA) of Midi-Pyrénées Région and the Archéosite of Montans are thanked for allowing us the access to Gallic museum pieces. Monique Drieux-Daguerre from Materia Viva is thanked for her help for archaeological pieces sampling. Analyses were conducted in CNRS laboratories (TRACES and GET, respectively). We thank Jonathan Prunier and Manuel Henry for clean room maintenance and Jérôme Chmeleff for MC-ICP-MS maintenance. Alain Ploquin is thanked for his helpful corrections and advice. We also thank Anne-Marie Desaulty, Claude Domergue and Caroline Robion-Brunner for discussions about our work.

7. ***References***

Bachmann, H.G., 1982. The identification of slags from archaeological sites. Occasional Publication 6. The Institute of Archaeology, London.

Baron, S., Tamas, C. G. and Le Carlier, C., 2013. How Mineralogy and Geochemistry Can Improve the Significance of Pb Isotopes in Metal Provenance Studies? Archaeometry, 56(4), 665-680.

Baron, S., Coustures, M.-P., Béziat, D., Guérin, M., Huez, J. and Robbiola, L., 2011. Lingots de plomb et barres de fer des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France) : Questions de traçabilité comparée. Revue Archéologique de Narbonnaise 44, 71-98.

Beard B. L., Handler R. M., Scherer M. M., Wu L., Czaja A. D., Heimann A. and Johnson C. M., 2010. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. Earth and Planetary Science Letters 295, 241–250.

Benvenuti, M., Dini, A., D'Orazio, M., Chiarantini, L., Corretti, A., Costagliola, P., 2013. The tungsten and tin signature of iron ores from Elba Island (Italy): a tool for provenance studies of iron production in the Mediterranean region. Archaeometry 55, 479-506.

Benvenuti, M., Orlando, A., Borrini, D., Chiarantini, L., Costagliola, P., Mazzotta, C., Rimondi, V., 2016. Experimental smelting of iron ores from Elba Island (Tuscany, Italy): Results and implications for the reconstruction of ancient metallurgical processes and iron provenance. Journal of Archaeological Science 70, 1-14

Berranger, M., 2009. Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VIIe au Ier s. av. J.-C. Approches interdisciplinaires. Thèse de doctorat, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, 315p.

Béziat, D., Coustures, M.-P. and Tollon, Fr., 2016a. Les minerais de fer de la Montagne Noire : minéralogie et chimie, quelques éléments de réponse aux questions d'approvisionnement et de traitements minéralurgiques, in *Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013)* (eds. Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016, 560 p.

Blakelock, E., Martinón-Torres, M., Veldhuijzen, H.A., Young, T., 2009. Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study. Journal of Archaeological Science 36, 1745-1757.

Brauns, M., Schwab, R., Gassmann, G., Wieland, G., Pernicka, E., 2013. Provenance of Iron Age iron in Southern Germany: a new approach. Journal of Archaeological Science 40, 841-849.

Buchwald, V.F. and Wivel, H., 1998. Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects. Materials Characterization 40, 73-96.

Bullen T.D., White A.F., Childs C.W., Vivit D.V. and Schulz M.S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* **29**, 699-702.

Charlton, M.F., Blakelock, E., Martinon-Torres, M., Young, T., 2012. Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate methods. Journal of Archaeological Science 39, 2280-2293.

Charlton, M.F., 2015. The last frontier in 'sourcing': the hopes, constraints and future for iron provenance research. Journal of Archaeological Science 56, 210-220.

Cheng, Y.B., Mao, J.W., Zhu, X.K. and Wang, Y., 2015. Iron isotope fractionation during supergene weathering process and its application to constrain ore genesis in Gaosong deposit, Gejiu district, SW China. Gondwana Research 27, 1283-1291.

Christol, M., 2010. L'organisation des communautés en Gaule méridionale (Transalpine, puis Narbonnaise) sous la domination de Rome. Pallas, 84, 15-36.

Coustures, M.-P., Béziat, D., Tollon, F., Domergue, C., Long, L. and Rebiscoul, A., 2003. The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar links: examples from two Gallo-Roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret). Archaeometry 45, 599-613.

Coustures, M.-P, Rico, C., Béziat, D., Djaoui, D., Long, L., Domergue, C. and Tollon, F., 2006, La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer. Etude archéologique et archéométrique. Gallia 63, 243-261.

Coustures, M.-P, 2014. Le Fer dans le Tarn aux périodes anciennes. Rapport de prospection thématique (autorisation 204, année 2014) et Projet de prospection thématique pour 2015

Dauphas, N., Rouxel, O., 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. Mass Spectrometry Reviews, 25: 515-550.

Degryse, P., Schneider, J.C., Kellens, N., Waelkens, M., Muchez, P., 2007. Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos (south-west Turkey): combined lead and strontium isotope study on iron artifacts and ores. Archaeometry 49, 75-86.

Desaulty, A.-M., Dillmann, P., L'Héritier, M., Mariet, C., Gratuze, B., Joron, J.L., Fluzin, P., 2009. Does it come from the Pays de Bray? Examination of an origin hypothesis for the ferrous reinforcements used in French medieval churches using major and trace element analyses. Journal of Archaeological Science 36, 2445-2462.

Dillmann, P., L'Héritier, M., 2007. Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. Journal of Archaeological Science 34, 1810-1823.

Dillmann**,** P., Leroy, S., Disser, A., Bauvais, S., Vega, E., Fluzin, P., 2015. Dernières avancées des études sur la production, la circulation et la datation des métaux ferreux archéologiques. *Les nouvelles de l'archéologie* 138, 28-34.

Disser, A., Dillmann, P., Bourgain, C., L'Héritier, M., Vega, E., Bauvais, S., Leroy, M., 2014. Iron reinforcements in Beauvais and Metz Cathedrals: from bloomery or finery? The use of logistic regression for differentiating smelting processes. Journal of Archaeological Science 42, 315-333.

Domergue, C. and Tollon, F., 1975. Minerais et scories de la fonderie gallo-romaine du domaine des Forges, Les Martys (Aude). In : Archéologie minière, Forez et Massif Central, Actes du 98e congrès national des sociétés savantes, Saint-Etienne, 1973, 101-114.

Domergue, C., Cauuet, B., Lavielle, E., Pailler, J.-M., Sablayrolles, R., Sillieres, P., and Tollon, F., 1993. Un centre sidérurgique romain de la Montagne Noire. Le domaine des Forges (Les Martys, Aude). Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 27, 477 p.

Domergue, C., Jarrier, C. and Tollon, F., 1999. La métallurgie extractive du fer dans la Montagne noire (France) à l'époque romaine, nouveaux documents. Revue archéologique de Narbonnaise 32, 147-156.

Domergue, C., Beyrie, A., Jacquet, C., Jarrier, C. and Tollon, F., 2003. Un bas fourneau de petit module sur le site sidérurgique romain du domaine des Forges (Les Martys, Aude, France). In : Stöllner et al. 2003, 127-136.

Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F. (dir.), 2016. Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 560 p.

Fehr, M.A., Andersson, P.S., Halenius, U. and Morth, C.-M, 2008, Iron isotope variations in Holocene sediments of the Gotland Deep, Baltic Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 807–826.

Frierdich, A.J., Beard B.L., Scherer, M.M. and Johnson, C.M., 2014. Determination of the Fe(II)aq–magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a multi-direction approach to equilibrium. Earth and Planetary Science Letters 391, 77–86.

Halverson, G.P., Poitrasson, F., Hoffman, P.F., Nédélec, A., Montel, J.-M. and Kirby, J., 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. Earth and Planetary Science Letters 309, 100–112.

Hedges, R.E.M. and Salter, C.J., 1979. Source determination of iron currency bars through analysis of slag inclusions. Archaeometry 22, 161-175.

Horn, I., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Steinhoefel, G. and Markl, G., 2006. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3677–3688.

Jarrier, C., 1993. Minéralogie, pétrologie et géochimie des résidus sidérurgiques gallo-romains (Ariège et Montagne Noire); comparaison avec les résultats des essais in situ de réduction directe du fer. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 225 p.

Johnson, C.M., Beard, B.L., Roden, E.E., Newman, D.K. and Nealson, K.H., 2004. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe. Reviews of Mineralogy and Geochemistry 55, 359-408.

Johnson C., Beard B., Klein C., Beukes N. and Roden E., 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 151-169.

Leroy, M., Merluzzo, P., Le Carlier, C., 2015, Archéologie du fer en Lorraine. Minette et production du fer en bas fourneaux dans l'Antiquité et au Moyen-Age. Fensch Vallée éditions, Knutange, 372 p.

Leroy, S., Cohen, S.X., Verna, C., Gratuze, B., Tereygeol, F., Fluzin, P., Bertrand, L., Dillmann, P., 2012. The medieval iron market in Ariege (France). Multidisciplinary analytical approach and multivariate analyses. Journal of Archaeological Science 39, 1080-1093.

Long, L., 1997. Inventaire des épaves de Camargue, de l'Espiguette au Grand Rhône. Des cargaisons de fer antiques aux gisements du XIXème siècle. Leur contribution à l'étude du paléorivage. In : BAUDAT (M.) dir. – Crau, Alpilles, Camargue, Histoire et archéologie, Actes du colloque des 18 et 19 novembre 1995. Groupe archéologique arlésien, 1997, 59-113.

Long, L., Rico, C. and Domergue, C., 2002, Les épaves antiques de Camargue et le commerce maritime du fer en Méditerranée nord-occidentale (Ier siècle avant J.-C. – Ier après J.-C.). In *L'Africa romana XIV, Sassari 2000*, Rome, 2002, 161-188.

Long, L., Djaoui, D., Rico, C., 2005. Lingots et barres de fer: vers une typologie plus complète. In: D.R.A.S.S.M (Ed.), Bilan Scientifique du Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et Sous-Marines 2003. Direction du Patrimoine. Sous-direction de l'Archéologie. Ministère de la Culture et de la Communication, Paris, pp. 66-68.

Mahé-Le Carlier, C., 1997. Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Étude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse de Doctorat (multigraphiée), Institut national polytechnique de Lorraine, 395 p.

Mameli, P., Mongelli, G., Oggiano, G., Rovina, D., 2014. First finding of early medieval iron slags in sardinia (italy): A geochemical–mineralogical approach to insights into ore provenance and work activity. Archaeometry 56(3), 406-430.

Mangin M. (dir.) 2004. Le Fer, édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Markl, G., von Blanckenburg, F., Wagner, T., 2006. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3011-3030.

Martin, Th. and Ruffat, H., 1998. Un dépôt de lingots de fer du début de La Tène III à Montans (Tarn), in M. Feugère, V. Serneels (dir.), Recherches sur l'économie du fer en Méditerranée nord-occidentale (Monogr. Instrumentum, 4), Montagnac, p. 110-115.

Milot, J., Poitrasson, F., Baron, S. and Coustures, M.-P., 2016. Iron isotopes as a potential tool for ancient metals tracing. Journal of Archaeological Science 76, 9-20

Moeller, K., Schoenberg, R., Grenne, T., Thorseth, I.H., Drost, K. and Pedersen, R.B., 2014. Comparison of iron isotope variations in modern and Ordovician siliceous Fe oxyhydroxide deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta 126, 422–440.

Niederschlag, E., Pernicka, E., Seifert, T. and Bartelheim, M., 2003. The determination 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.

Pagès, G., Long, L., Fluzin, F., Dillmann, P., 2008. Réseaux de production et standards de commercialisation du fer antique en méditerranée: les demi-produits des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). Revue Archéologique de Narbonnaise 41, 261-283.

Pagès, G., Dillmann, P., Fluzin, P., Long, L., 2011. A study of the Roman iron bars of Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). A proposal for a comprehensive metallographic approach. Journal of Archaeological Science 38, 1234-1252.

Pailler, J.-M., 2011. Les Rutènes par les mots et par les textes, dans P. Gruat, J.-M. Pailler et D. Schaad (éd.), Les Rutènes : du peuple à la cité, de l'indépendance à l'installation dans le

cadre romain 150 a.C. - 100 p.C., colloque (Rodez et Millau, 15-17 novembre 2007), Bordeaux, Aquitania, p. 89-102.

Poitrasson, F. and Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. Chemical Geology 222, 132-147.

Poitrasson, F., Levasseur, S. and Teutsch, N., 2005. Significance of iron isotope mineral fractionation in pallasites and iron meteorites for the core-mantle differentiation of terrestrial planets. Earth and Planetary Science Letters 234, 151-164.

Poitrasson, F., Delpech, G., Grégoire, M., 2013. On the iron isotope heterogeneity of lithospheric mantle xenoliths: implications for mantle metasomatism, the origin of basalts and the iron isotope composition of the Earth. Contribution to Mineralogy and Petrology 165, 1243-1258.

Rico, C., 2016. Le domaine des Forges : au coeur d'une région sidérurgique, in *Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013)* (eds. Fabre, J.-M., Domergue, C. and Dabosi, F.), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, 2016, 560 p.

Rostoker, W. and Bronson, B., 1990. Pre-Industrial Iron: Its Technology and Ethnology. Archaeomaterials Monograph n°1 Philadelphia.

Rouxel O., Shanks W. C., Bach W. and Edwards K. J., 2008. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10°N. Chemical Geology, 252, 214-227.

Schwab, R., Heger, D., Höppner, B., Pernicka, E., 2006. The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach. Archaeometry 48, 433-452.

Skulan J.L., Beard B.L. and Johnson C.M., 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 2995-3015.

Steinhoefel, G., Horn, I. and von Blanckenburg, F., 2009. Micro-scale tracing of Fe and Si isotope signatures in banded iron formation using femtosecond laser ablation. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 5343-5360.

Stos-Gale, Z.A., Maliotis, G., Gale, N.H. and Annetts, N., 1997. Lead isotope characteristics of the Cyprus copper ore deposits applied to provenance studies of copper oxhide ingots. Archaeometry, 39, 83-123.

Tylecote, R.F., 1986. The Prehistory of Metallurgy in the British Isles. Institute of Metals, London.

Wawryk, C.M. and Foden, J.D., 2015. Fe-isotope fractionation in magmatic-hydrothermal mineral deposits: A case study from the Renison Sn–W deposit, Tasmania. Geochimica et Cosmochimica Acta 150, 285-298.

Zhu X.K., Guo Y., Williams R.J.P., O'Nions R.K., Matthews A., Belshaw N.S., Canters G.W., de Waal E.C., Weser U., Burgess B.K. and Salvato B., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth and Planetary Science Letters 200, 47-62.

Chapitre VI : Application des isotopes du fer à l'étude de nouveaux terrains archéologiques

Ce chapitre expose les résultats de deux applications des isotopes du fer en contextes archéologiques très différents des précédents. La première étude porte sur la production de fer ancienne dans la région de Bassar au Togo. La seconde s'intéresse à la production d'argent au Maroc et plus précisément dans la mine d'Imiter. Ces deux terrains archéologiques ne sont étudiés que depuis récemment est les résultats présentés ici restent tout à fait exploratoires.

1. Sidérurgie ancienne dans la région de Bassar (Togo)

1.1 Contexte archéologique et géologique

L'étude de la sidérurgie en Afrique constitue un vaste domaine de recherche pour les archéologues africanistes. En effet, de nombreux vestiges d'activités sidérurgiques anciennes sont présents sur ce continent, notamment en Egypte et au Soudan dans les anciens empires Egyptiens et royaume de Méroé, en Afrique de l'Ouest comme au Mali (pays Dogon) et au Nigéria, dans la région des grands lacs ou encore en Afrique du Sud (e.g. Tylecote, 1982 ; Jemkur, 2002 ; Bocoum, 2002 ; Robion-Brunner, 2010 ; Rehren et al., 2013 ; Killick et Miller, 2014 ; Humphris et al., 2009 ; Humphris et Carey, 2016). Contrairement aux continents européen et asiatique, la métallurgie du fer en Afrique est apparue avant celle des non ferreux, hormis au Maghreb qui était relié au monde méditerranéen (e.g. Bocoum, 2002). De ce fait, l'apparition et le développement du fer en Afrique sont largement étudiés de nos jours et deux modèles s'opposent à ce sujet (e.g. Bocoum, 2002 ; Killick, 2004 ; Mangin, 2004). Selon le modèle diffusionniste, l'exploitation du fer serait apparue au moyen orient et aurait été propagé en Afrique puis en Afrique sub-saharienne et en Afrique de l'ouest pour enfin se diffuser jusque dans le sud du continent. Selon un second modèle, la production de fer serait apparue simultanément en plusieurs endroits du continent. Quoi qu'il en soit, la maitrise de la sidérurgie a constitué une évolution majeure pour les sociétés anciennes, en Afrique comme ailleurs, notamment dans les secteurs de l'agriculture et de la guerre. Par exemple, l'utilisation d'outils en fer a permis le défrichage et l'exploitation de plus grandes surfaces de terres arables, entraînant l'augmentation des rendements agricoles. Ainsi, la métallurgie du fer a profondément changé le fonctionnement des sociétés anciennes ainsi que leurs écosystèmes.

La sidérurgie en Afrique soulève alors un certain nombre de questions, notamment sur les modalités d'exploitation des gisements de fer, les procédés métallurgiques utilisés pour la réduction du minerai, ou encore sur les circuits de diffusion des produits métalliques. Depuis 2013, le projet ANR « SIDERENT », dirigé par Caroline Robion-Brunner (CNRS, TRACES, France), s'intéresse à la sidérurgie ancienne dans la région de Bassar, au nord du Togo, et plus particulièrement aux questions d'approvisionnement en minerai et en combustible et à l'impact environnemental associé à cette activité métallurgique (Robion-Brunner, 2014, 2015a, 2015b). Dans cette région, les nombreux amas de scorie de réduction de fer, vestiges de bas fourneaux et travaux miniers témoignent d'une tradition sidérurgique ancienne (Figure VI-1). Ces activités métallurgiques auraient perduré depuis l'époque médiévale jusqu'au début du XXe siècle (e.g. De Barros, 1986). En lien avec le projet « SIDERENT », nous avons mesuré la composition isotopique du fer d'un certain nombre d'échantillons de minerais de fer, de scories de réduction et d'objets en fer dans le but d'estimer leur variabilité isotopique et d'évaluer l'applicabilité de notre méthode de traçage à ce nouveau contexte archéologique.

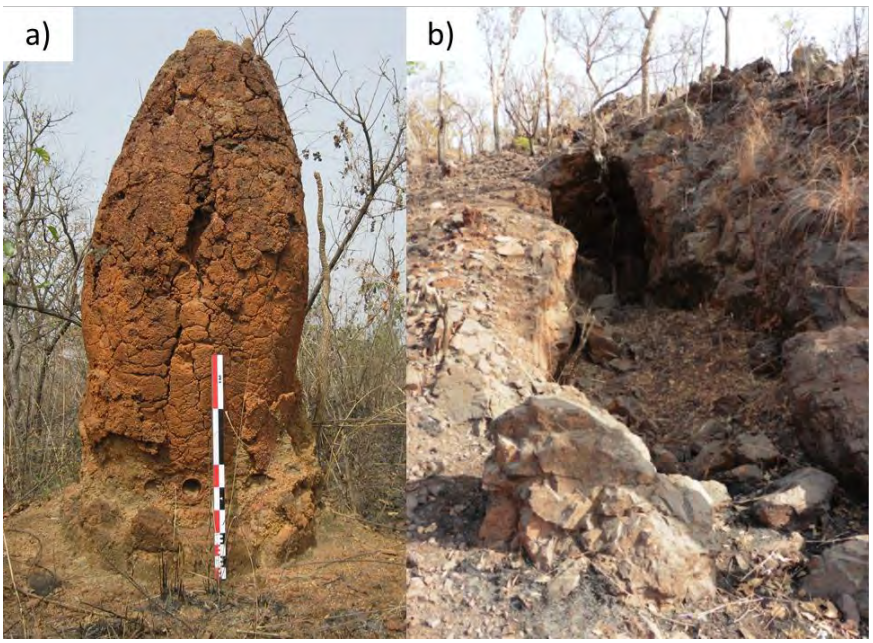

Figure VI-1 : a) Vestiges d'un bas fourneau de réduction sur le site de réduction de Tatre (région de Bassar, Togo ; photographie : C. Robion-Brunner). b) Ancienne tranchée d'extraction de minerai de fer dans le gisement d'Apetandjor (région de Bassar, Togo ; photographie : C. Robion-Brunner).

La géologie de cette région peut être résumée par la présence de deux massifs (à l'Est et à l'Ouest) composés de grès et grès-quartzites d'âge Protérozoïque inférieur et alignés Nord-Sud, séparés par une zone de transition composée de marnes, grès-quartzite, grès micro-conglomératiques et pélites d'âge Protérozoïque supérieur (Figure VI-2). Les deux massifs sont associés à des formations de grès ferrugineux et d'hématitites, datées de 660 ±8 Ma, résultants de dépôts tillitiques en période de glaciation (Sylvain et al., 1986). Ces formations correspondent à des BIF de type Rapitan formés lors de la glaciation généralisée de la terre au Néoprotérozoique selon le modèle de la terre « boule de neige » (e.g. Ilyn, 2009 ; Halverson et al., 2011 ; Cox et al., 2013). La zone centrale comporte de nombreuses zones latéritiques et induration d'oxydes de fer (chapeaux de fer). Les travaux miniers et ateliers de réduction anciens s'alignent le long des deux massifs, formant deux secteurs Est et Ouest séparés par la rivière Katcha (Figure VI-2).

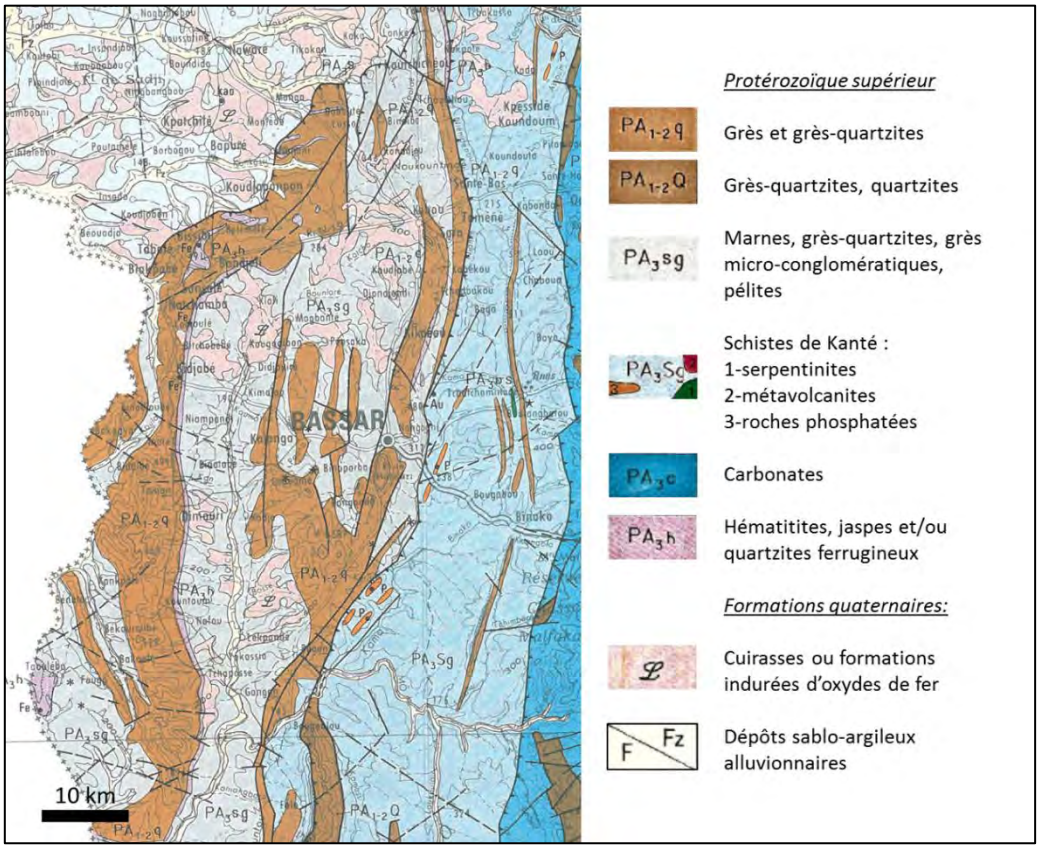

Figure VI-2 : Carte géologique de la région de Bassar (modifier d'après Sylvain et al., 1986)

1.2 Description des sites étudiés

Plusieurs campagnes de prospections et de fouilles archéologiques ont été organisées dans cette région depuis 2013. Les échantillons analysés proviennent des sites de réduction de Tchogma pour le secteur Ouest, de Tatre, Malokou et Kissawaye pour le secteur Est. Des échantillons de minerai ont également été prélevés sur les gisements de fer d'Apetandjor et de Bidjilib dans le secteur Est (Tableau VI-1 et Figure VI-3). Les échantillons de métal proviennent d'un objet en fer et d'un morceau de loupe de fer achetés dans le village de Tabalé dans le secteur Ouest. Hormis ce village, les différents sites étudiés sont brièvement décrits ci-dessous. Des descriptions plus complètes sont disponibles dans les rapports de fouille (Robion-Brunner, 2014, 2015a, 2015b).

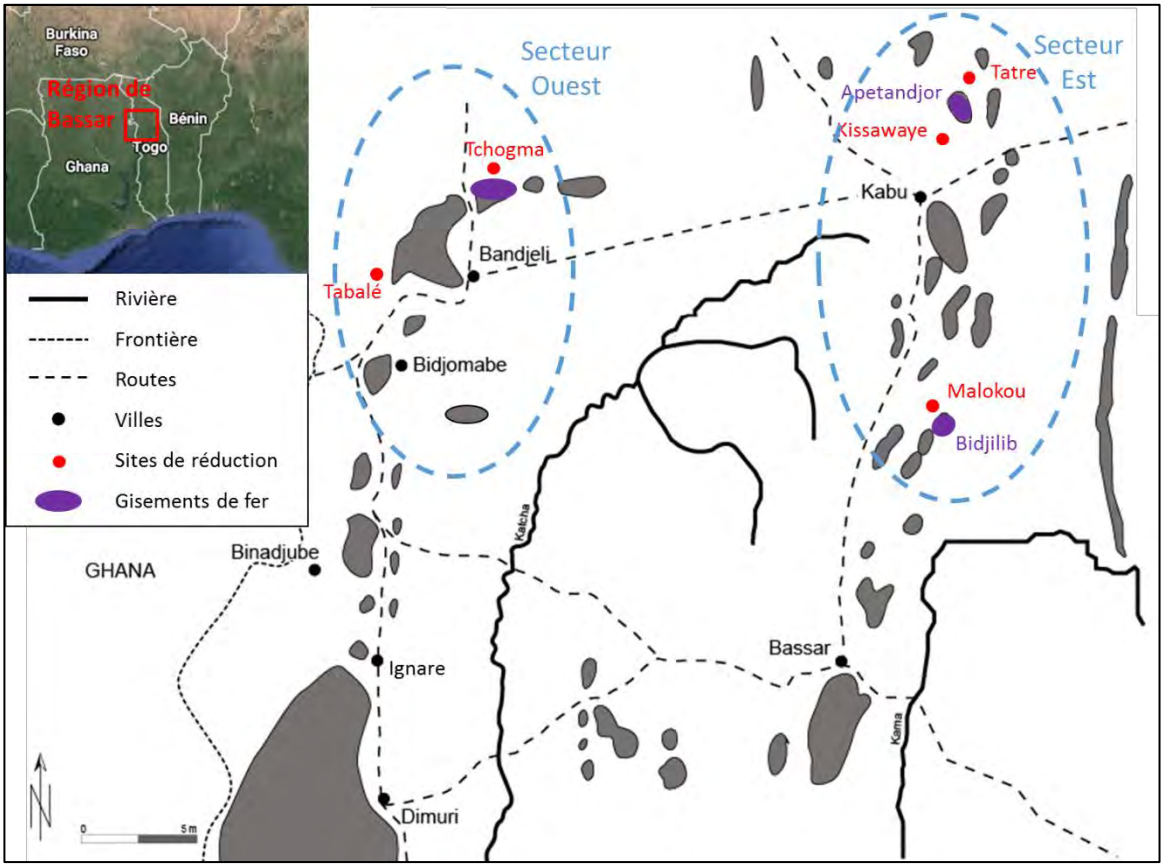

Figure VI-3 : Localisation des différents sites de réduction et gisements de minerai de fer échantillonnés pour notre étude dans les secteurs Ouest et Est de la région de Bassar, Togo (modifié d'après Robion-Brunner, 2012).

1.2.1 Le site de réduction de Tchogma (secteur Ouest) :

Ce site archéologique couvre une surface totale de 40 000 m², divisée en 76 secteurs de réduction de minerai. Au total, on dénombre 152 amas de scories et 90 structures de réduction (bas fourneaux) encore visibles, répartis sur l'ensemble des secteurs. Les amas de scories ont une hauteur maximale de 3 m et sont composés à part égale de scories coulées externes et de scories argilo-sableuses internes. En moyenne, chaque secteur comporte 2 à 3 amas de scories. Les structures de réduction de ce site sont peu conservées et sont généralement uniques par secteur. Les datations au ^{14}C indiquent un âge compris entre le XVIème et le XVIIIème siècle. Les échantillons de ce site analysés lors de notre étude sont 3 échantillons de minerais de fer et 3 échantillons de scories de réduction.

1.2.2 Le site de réduction de Tatre (secteur Est) :

Le site de Tatre couvre une surface d'environ 30 000 m² et comporte 47 secteurs de réduction. On dénombre au total 110 amas de scorie et 42 restes de bas fourneaux sur ce site. La hauteur maximale des amas est d'environ 2 m et ils sont majoritairement composés de scories coulées externes. On compte généralement 2 à 3 amas par secteurs. Les structures de réduction de Tatre sont uniques par secteur. Leur état de conservation est variable d'un secteur à l'autre, certaines structures étant encore en très bon état de conservation. D'après les datations ^{14}C obtenues sur ce site, il semble avoir fonctionné entre la deuxième moitié du XVème siècle et la première moitié du XVIIème siècle. Deux échantillons de scories ont été échantillonnés sur ce site et analysés au cours de notre étude.

1.2.3 Autre sites de réduction (secteur Est) :

En dehors du site majeur de Tatre, d'autres sites plus restreins ont également été échantillonnés dans le secteur Est. C'est notamment le cas du site de Malokou qui est très mal conservé du fait de sa mise en culture. Sur place, les vestiges des activités sidérurgiques anciennes consistent en un épandage de scories de réduction très fragmentées, de morceaux de minerais, de tuyères et de poteries. Le site couvre une surface totale d'environ

17 500 m² et n'a pas pu être daté du fait de son état de conservation. Un échantillon de minerai de fer et un de scorie de réduction ont été collectés sur ce site pour notre étude.

Le site de réduction de Kissawaye a également été repéré lors des prospections de terrain. Ce site comporte deux fours de réduction bien conservés ainsi qu'un épandage de scories de réduction. Ce site n'a pas été daté précisément pour l'instant. Pour notre étude, un échantillon de scorie de réduction a été prélevé sur ce site.

1.2.4 Gisements de minerai de fer (secteur Est) :

Plusieurs échantillons de minerai ont été prélevés sur des gisements de minerai de fer exploités aux périodes anciennes. A moins de 1 km au Sud-Ouest du site de Tatre, la montagne d'Apetandjor montre des traces anciennes d'exploitation de fer, telles que des puits et des galeries d'extraction, ou encore des tranchées et des grattages de surface. Ces différents types de travaux miniers sont répartis dans les différents secteurs d'extraction du gisement de façon à s'adapter à la morphologie des dépôts de fer. Bien que peu de traces d'outils aient été observées, certains indices semblent indiquer l'utilisation de la technique d'abattage par le feu. Cette méthode consiste à dresser un bûcher contre la paroi que l'on souhaite creuser de façon à éclater la roche en surface et à la fragiliser sur quelques centimètres de profondeur. Un échantillon de minerai a été prélevé sur ce gisement pour notre étude.

Un autre gisement du secteur Est repéré lors des prospections de terrain est celui de Bidjilib, au Sud du site de réduction de Malokou. Cette montagne riche en minerais de fer montre un certain nombre de travaux sous forme de grattages de surface ainsi que plusieurs dépressions d'origine anthropiques pouvant être d'anciennes tranchées d'extraction. Non loin de ce gisement, on peut noter la présence d'un épandage de scories coulées sur des terres aujourd'hui cultivées. L'un des échantillons de minerai analysés au cours de cette thèse provient de ce site.

Tableau VI-1 : Description des échantillons de la région de Bassar analysés lors de cette étude.

Echantillon	Nature	Secteur	Site	Type de site
TG-MET1	Objet en fer	Ouest	Tabale	Village*
TG-MET2	Objet en fer	Ouest	Tabale	Village*
TG-LP1	Loupe de fer	Ouest	Tabale	Village*
TG-LP2	Loupe de fer	Ouest	Tabale	Village*
TCG-14-M1	Minerai de fer	Ouest	Tchogma	Atelier sidérurgique
TCG-14-M2	Minerai de fer	Ouest	Tchogma	Atelier sidérurgique
TCG-14-M4	Minerai de fer	Ouest	Tchogma	Atelier sidérurgique
TCG-14-S1	Scorie de réduction	Ouest	Tchogma	Atelier sidérurgique
TCG-14-S2	Scorie de réduction	Ouest	Tchogma	Atelier sidérurgique
TCG-14-S3	Scorie de réduction	Ouest	Tchogma	Atelier sidérurgique
APT-14-M1	Minerai de fer	Est	Apetandjor	Gisement de fer
BDJ-14-M2	Minerai de fer	Est	Bidjilib	Gisement de fer
MLK-14-M1	Minerai de fer	Est	Malokou	Atelier sidérurgique
MLK-14-S1	Scorie de réduction	Est	Malokou	Atelier sidérurgique
KSW-14-S1	Scorie de réduction	Est	Kissawaye	Atelier sidérurgique
TTR-14-S1	Scorie de réduction	Est	Tatre	Atelier sidérurgique
TTR-14-S2	Scorie de réduction	Est	Tatre	Atelier sidérurgique

*L'objet en fer et la loupe de fer analysés lors de cette étude ont été achetés dans le village de Tabalé, dans le secteur Ouest de la région.

1.3 Nature des échantillons analysés

Les échantillons de la région de Bassar analysés au cours de notre étude sont présentés dans le Tableau VI-1 et la Figure VI-3. Leurs compositions minéralogiques et chimiques ont été déterminées par Coustures (2014). Les différents échantillons de minerai ont une composition minéralogique très semblable et sont principalement constitués de grains de quartz cimentés par une matrice composée de goethite et d'hématite. Le rapport goethite/hématite peut être variable d'un échantillon à l'autre. Les minerais où l'hématite est dominante ont une couleur bleutée à l'œil nu, tandis que ceux à dominante de goethite sont violets (Figure VI-4). Quelques minéraux accessoires de muscovite et de tourmaline sont également présents. Certains échantillons issus du secteur Est montrent un enrichissement en phosphate d'aluminium et/ou de fer (MLK-14-M1 et BDJ-14-M2). On peut également noter que le minerai prélevé sur le gisement de Bidjilib montre une proportion de grains de quartz plus élevée que ceux collectés sur les sites de réduction, ce qui pourrait indiquer une pratique de sélection du minerai par les anciens métallurgistes. Les teneurs en fer des minerais des sites de réduction sont comprises entre 67,6 et 87 % (% poids de Fe_2O_3).

Celle des minerais prélevés sur les gisements de fer sont variables (entre 56,7 à 91 % de Fe_2O_3) selon la proportion de grain de quartz. Enfin, on peut également noter la teneur non négligeable d'aluminium dans la goethite de certains minerais, tant à l'Est qu'à l'Ouest de la rivière Katcha.

Les scories de la région de Bassar sont majoritairement composées de lattes de fayalite et de dendrites de magnétite englobées dans une matrice vitreuse. Selon les échantillons, des minéraux d'hercynite, de leucite et de spinelle titano-allumineuses peuvent également être présents dans ces scories. L'une d'entre elles contient un liseré d'hématite formée au contact de l'air à la sortie du bas fourneau et délimitant les coulées successives. L'hétérogénéité de composition minéralogique de ces scories, y compris au sein d'un même site de réduction, contraste avec l'homogénéité des minerais de la région. Cependant, une tendance générale de fayalite alumineuse à l'Ouest et magnésienne à l'Est semble se dégager.

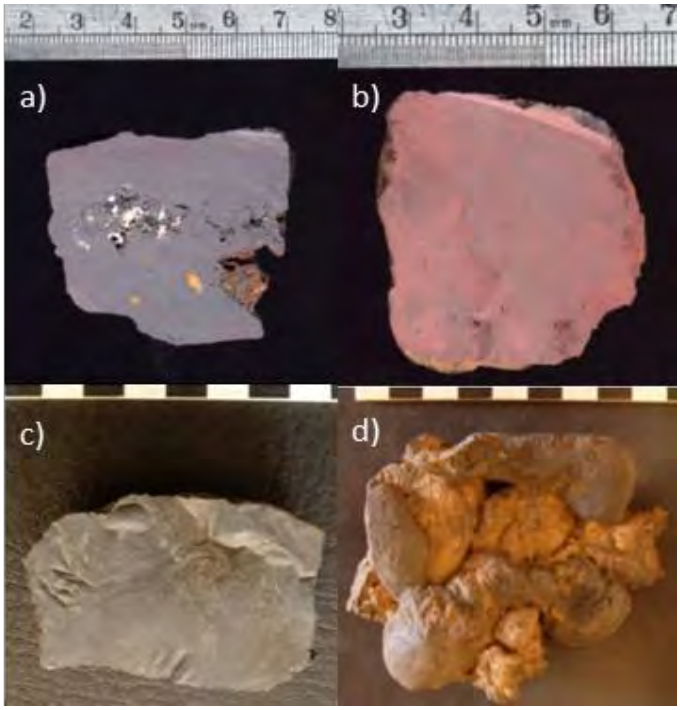

Figure VI-4 : Exemples d'échantillons de minerais et de scories de réduction de la région de Bassar : a) Minerai du gisement d'Apetandjor à hématite dominante (APT-14-M1). b) Minerai du site de réduction de Tchogma à goethite dominante (TCH-14-M4). c) Scorie de réduction du site de Tchogma (TCG-14-S1). d) Scorie de réduction du site de Tatre (TTR-S1). Photographies : M.P. Coustures.

Après dissolution à l'aide d'acides concentrés et une purification par chromatographie, la composition des isotopes du fer des échantillons de la région de Bassar a été déterminée par MC-ICP-MS au laboratoire Géosciences Environnement Toulouse. Les protocoles de traitement et méthodes analytiques utilisés sont décrits dans le chapitre III de cette thèse.

1.4 Résultats

La composition des isotopes du fer des échantillons de minerai, scorie de réduction et métal issus des activités métallurgiques anciennes dans la région de Bassar sont présentés dans le Tableau VI-2 et la Figure VI-5. En ce qui concerne le secteur Ouest, les deux échantillons prélevés sur l'objet en fer de Tabalé (TG-MET1 et TG-MET2) ont des compositions similaires de 1,487 ±0,110 ‰ et 1,517 ±0,093 ‰, respectivement, ce qui suggère que le métal est homogène isotopiquement. Les deux échantillons de la loupe de fer de Tabalé TG-LP1 et TG-LP2 montrent des valeurs de δ^{57}Fe de 1,540 ±0,032 ‰ et 1,766 ±0,099 ‰. Ceci indique que la composition de ce morceau de loupe de fer est moins homogène que celle de l'objet TG-MET. Cependant, on peut noter que ces échantillons métalliques ont des compositions isotopiques peu variables. Pour ce secteur, les échantillons de minerais et scories proviennent du site de Tchogma et montrent une importante variabilité isotopique. En effet, la composition des minerais est comprise entre 0,408 ±0,054 ‰ et 1,623 ±0,113 ‰, tandis que les scories de réduction ont des δ^{57}Fe qui varient de -0,563 ±0,070 ‰ à 2,160 ±0,096 ‰.

De la même façon que dans le secteur Ouest, les échantillons prélevés dans les différents sites de réduction et gisements de fer du secteur Est montrent une variabilité isotopique importante. Concernant les minerais, les échantillons des gisements d'Apetandjor (APT-14-M1), de Bidjilib (BDJ-14-M2) et du site de réduction de Maloku (MLK-14-M1) ont des compositions respectives de 2,226 ±0,104 ‰, 0,748 ±0,077 ‰ et 1,864 ±0,142 ‰. Pour les échantillons de scories, les compositions isotopiques mesurées sont de 2,351 ±0,130 ‰ pour le site de Maloku (MLK-14-S1) et 2,044 ±0,041 ‰ pour celui de Kissawaye (KSW-14-S1). Enfin, les deux scories du site de Tartre (TTR-14-S1 et S2) ont des compositions de 0,797 ±0,047 ‰ et 0,743 ±0,182 ‰ respectivement.

Tableau VI-2 : Composition isotopique du fer des échantillons analysés

Echantillon	Nature	δ^{57}Fe (‰)	2 S.E.	δ^{56}Fe (‰)	2 S.E.	Nombre d'analyses
TG-MET1	Objet en fer	1,487	0,110	1,009	0,077	12
TG-MET2	Objet en fer	1,517	0,093	1,025	0,067	9
TG-LP1	Loupe de fer	1,540	0,032	1,046	0,047	3
TG-LP2	Loupe de fer	1,766	0,099	1,200	0,064	9
TCG-14-M1	Minerai de fer	1,124	0,153	0,760	0,089	6
TCG-14-M2	Minerai de fer	1,623	0,113	1,087	0,065	6
TCG-14-M4	Minerai de fer	0,408	0,054	0,270	0,079	6
TCG-14-S1	Scorie de réduction	-0,563	0,070	-0,380	0,065	6
TCG-14-S2	Scorie de réduction	0,300	0,051	0,200	0,070	6
TCG-14-S3	Scorie de réduction	2,160	0,096	1,457	0,062	6
APT-14-M1	Minerai de fer	2,226	0,104	1,506	0,079	6
BDJ-14-M2	Minerai de fer	0,748	0,077	0,504	0,047	6
MLK-14-M1	Minerai de fer	1,864	0,142	1,257	0,080	6
MLK-14-S1	Scorie de réduction	2,351	0,130	1,592	0,097	6
KSW-14-S1	Scorie de réduction	2,044	0,041	1,383	0,052	6
TTR-14-S1	Scorie de réduction	0,797	0,047	0,538	0,032	6
TTR-14-S2	Scorie de réduction	0,743	0,182	0,503	0,131	6

1.5 Discussion

Nos résultats suggèrent l'homogénéité de la composition isotopique du fer dans les échantillons de métal de la région de Bassar. Toutefois, une légère différence de composition isotopique apparaît entre les deux échantillons prélevés sur l'éponge de fer (TG-LP1 et TG-LP2). Une telle variabilité isotopique avait déjà été observée sur une loupe de fer expérimentale (Milot et al., 2016 ; voir Chapitre IV). Cette légère hétérogénéité, comparée à l'homogénéité isotopique du métal après épuration, fut alors interprétée comme résultant d'un mauvais mélange du fer dans l'éponge qui reste à l'état « pâteux » lors de la réduction, empêchant ainsi l'homogénéisation isotopique du métal. Cela soulignait alors le rôle majeur des traitements post-réduction qui consistent à mélanger le métal par martelage et « pétrissage » et permettrait son homogénéisation isotopique (Milot et al., 2016). Les légères différences de composition que nous observons dans la loupe de fer de Tabalé et l'homogénéité du métal de l'objet forgé sont en accord avec cette hypothèse.

Si les échantillons de métal ont des compositions isotopiques du fer peu variables, c'est loin d'être le cas en ce qui concerne les échantillons de minerai et de scorie de chacun des deux

secteurs de la région de Bassar. En effet, pour le secteur Ouest, la variabilité isotopique des minerais du site de Tchogma couvre une gamme de composition en $\delta^{57}Fe$ d'environ 1,2 ‰. (Figure VI-5). Etant donné le faible nombre d'échantillons analysés pour ce secteur, cette gamme de variation ne peut constituer qu'une première estimation de la variabilité totale des minerais que seul un échantillonnage plus conséquent permettrait de déterminer. Les échantillons de scorie de réduction de ce même site montrent également une variabilité isotopique importante couvrant une gamme de $\delta^{57}Fe$ d'environ 2,7 ‰ (Figure VI-5). De même que pour les minerais, ces résultats constituent une première estimation de la gamme de composition isotopique totale des scories. Toutefois, on peut dire que la variabilité des scories reflète celle des minerais, suggérant l'utilisation de plusieurs types de minerais sur ce site de réduction.

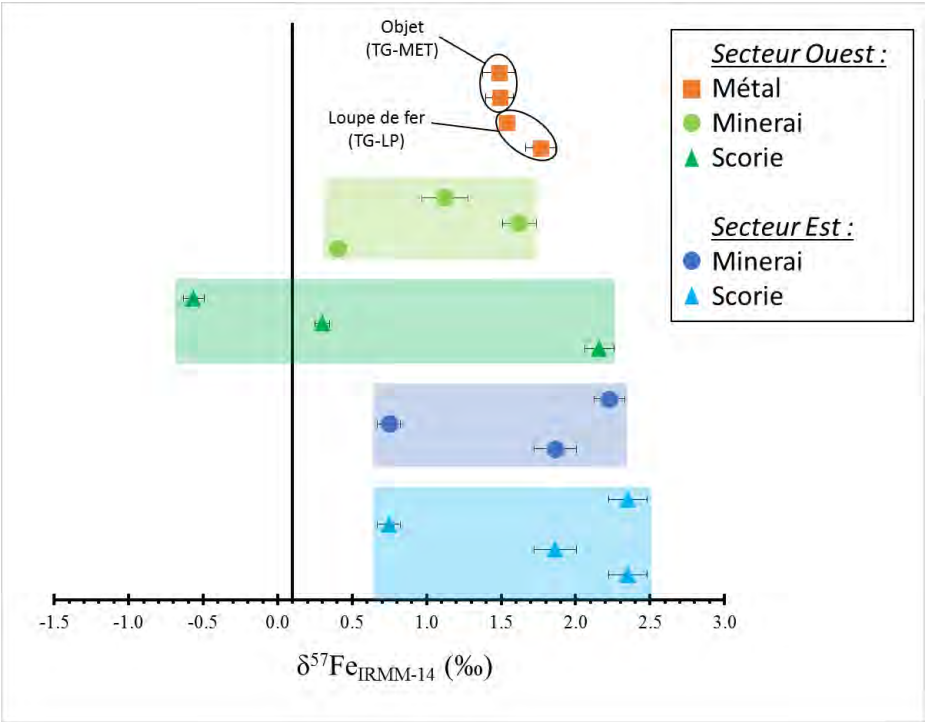

Figure VI-5 : Composition isotopique du fer des échantillons de métal, minerai et scorie de réduction de fer de la région de Bassar (Togo), exprimée par l'indice $\delta^{57}Fe$ en ‰ par rapport au standard IRMM-14. La ligne verticale de composition $\delta^{57}Fe$ = 0,1 ‰ correspond à la valeur moyenne de la croûte continentale terrestre (Poitrasson, 2006). Les incertitudes reportées correspondent à 2SE.

Les observations faites pour le secteur Ouest de la région de Bassar sont également valables pour les échantillons du secteur Est. En effet, les compositions des minerais des différents sites de ce secteur couvrent une gamme de variation d'environ 1,5 ‰ en $\delta^{57}Fe$, tandis que celle couverte par les scories de réduction est d'environ 1,6 ‰ (Figure VI-5). Une fois encore cela reflète l'utilisation de minerais de compositions différentes dans ce secteur.

En termes de traçage et de caractérisation des sources, le recoupement total des gammes de composition des isotopes du fer des minerais de chacun des secteurs ne permet aucune distinction par les isotopes du fer. La composition peu variable des échantillons de métal ne peut pas non plus être rattachée à celle d'un minerai particulier. De plus, le faible nombre d'échantillons de métal analysés ne permet pas d'estimer la variabilité isotopique totale du fer produit dans la région de Bassar. Toutefois, la signature de nos échantillons de métal étant comprise dans la gamme de variation des minerais, nos résultats suggèrent une provenance locale de ce métal. Les variations de composition isotopique des sources ne peuvent pas non plus être reliées à une disparité minéralogique ou chimique des minerais. En effet, tous les échantillons analysés lors de notre étude sont des grès ferrugineux constitués de grains de quartz cimentés par une matrice majoritairement composée de goethite et d'hématite (Coustures, 2014). D'après nos résultats, le rapport goethite/hématite de ces minerais n'a pas d'incidence sur leur composition isotopique. Enfin, si certains minerais sont enrichis en phosphates, notamment dans le secteur Est (APT-14-M1 et BDJ-14-M2), cette particularité ne se traduit pas non plus par une différence de composition isotopique du fer. Le mode de mise en place de ces minerais peut apporter certaines explications quant à leur variabilité isotopique. En effet, ces minerais sédimentaires se sont formés en milieux marin par cimentation de quartz (sable) lors de la précipitation d'oxyhydroxydes de Fe(III). Ce mode de formation correspond aux BIF de type Rapitan, formés au Néoprotérozoique lors de la glaciation généralisée de la terre (e.g. Hoffman et al., 1998) et dont l'importante variabilité isotopique a été rapportée par plusieurs études antérieures (e.g. Halverson et al., 2011 ; Cox et al., 2016). D'après ces études, la différence de composition des sources primaires de fer, les réactions d'oxydoréduction et les variations du niveau de la mer peuvent être responsables de la variabilité isotopique du fer dans ces formations rubanées. Par extrapolation, ces mêmes facteurs peuvent également expliquer la variabilité de composition des isotopes du fer que

nous observons pour les minerais de la région de Bassar. De fait, au vue des gammes de variations de δ^{57}Fe observées dans des formations similaires (δ^{57}Fe entre -0,7 ‰ et 1,2 ‰ d'après Halverson et al., 2011 et δ^{57}Fe entre -0,76 ‰ et 3,54 ‰ d'après Cox et al., 2016), la gamme de variation isotopique de δ^{57}Fe entre 0,408 ‰ et 2,226 ‰ ne paraît pas surprenante.

De la même façon que pour les autres traceurs géochimiques, nos résultats montrent que la variabilité des minerais sources constitue la principale limite à l'utilisation des isotopes du fer comme traceur des métaux anciens. En perspective, il est nécessaire de mesurer la composition isotopique d'autres objets métalliques et éponges de fer pour voir si ces matériaux reflètent ou non la variabilité isotopique des minerais. Quoi qu'il en soit, au vu de l'ampleur des activités sidérurgiques anciennes dans cette région, la caractérisation isotopique de ce terrain archéologique nécessite un échantillonnage plus complet et les résultats présentés ici sont tout à fait exploratoires.

2. Production d'argent dans la mine d'Imiter (Maroc)

2.1 Contexte archéologique et géologique de l'étude

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la production ancienne d'argent dans la mine d'Imiter, dans l'Anti-Atlas Marocain (Figure VI-6). Ce gisement, exploité de nos jours, comporte de nombreux vestiges de travaux miniers anciens ainsi que des épandages de scories de réduction et des fragments de paroi de four. Bien que ces activités ne soient pas datées avec précision, plusieurs sources textuelles anciennes suggèrent que cette mine ait pu être en activité au début de la période médiévale (Ibn Khurdãdbah, IXème S; Al Mas'udi, Xème S). Depuis 2012, le projet « Sijilmasa : oasis, ville, carrefour », financé par le Ministère des Affaires Etrangères (MAE) et dirigé par François-Xavier Fauvelle (CNRS, TRACES, France) et Larbi Erbati (INSAP, Maroc) s'intéresse au commerce transsaharien et plus particulièrement au port sahélien de Sijilmasa (Sud-Est du Maroc) qui constituait un point de passage majeur pour les caravanes marchandes à l'époque médiévale. L'importance de cette ancienne cité, qui a prospéré entre le VIIIème et le XIVème siècle, est notamment attestée par les nombreuses monnaies en or et en argent qui y ont été frappées (e.g. Messier et al.,

2015). En outre, des études antérieures ont suggéré que le plomb et le cuivre extraits au nord du Sahara étaient exportés vers le sud et échangés contre l'or des royaumes subsahariens (e.g. Devisse 1990). Dans ce contexte, l'une des hypothèses abordées dans le projet « Sijilmasa : oasis, ville, carrefour » est que cette ville a pu être alimentée par un arrière-pays minier dont Imiter, située à environ 120 km, a pu faire partie. Cette hypothèse semble d'autant plus plausible que les textes arabes anciens citent Sijilmasa et Imiter comme étant en contact aux périodes médiévales (Ibn Khurdãdbah, IXème S; Al Mas'udi, Xème S). En lien avec l'axe « Mines et métallurgie » de ce projet MAE (dirigé par Sandrine Baron, CNRS, TRACES, France), nous avons pu effectuer des prospections de surface sur le site d'Imiter en 2014 et collecter des échantillons de scories de réduction et de parois de four. La mesure de la composition des isotopes du fer et du plomb de ces échantillons a pour objectif d'estimer la variabilité isotopique des scories d'Imiter dans la perspective d'utiliser les isotopes du fer comme outil de traçage pour de futures études de provenance de métaux non ferreux. Toutefois, le nombre d'échantillons collectés est largement insuffisant pour caractériser l'ensemble du site, et les résultats obtenus sont purement exploratoires. Par ailleurs, il n'a pas été possible à l'équipe de retourner sur ce site minier important afin de poursuivre les études entamées.

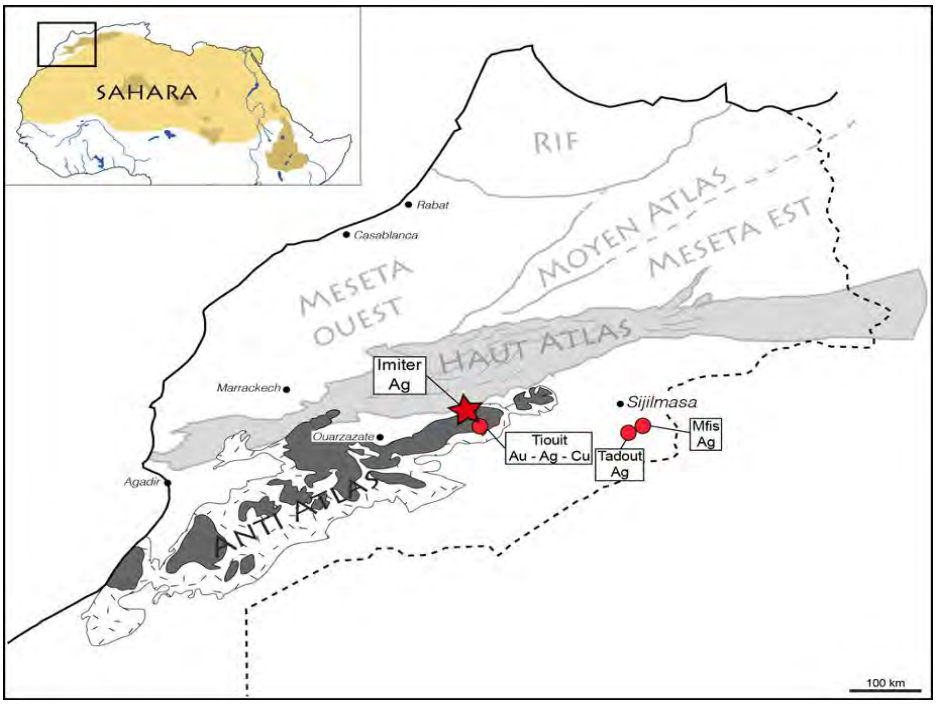

Figure VI-6 : Localisation des sites miniers et métallurgiques repérés aux alentours de Sijilmasa (d'après Robion-Brunner et al., 2012).

La mine d'Imiter, située dans l'Anti-Atlas Marocain, constitue de nos jours un gisement d'argent d'ordre mondial (e.g. Cheilletz et al., 2002 ; Tuduri et al. 2005). Situé sur la face nord du Jbel Saghro, ce gisement daté du Néoproterozoique moyen est constitué de veines épithermales orientées Est-Ouest, mises en place lors d'un événement volcanique rhyolitique, associé à un régime tectonique extensif régional. Globalement, la formation de ce gisement peut être divisée en deux phases majeures (Cheilletz et al., 2002). La première phase correspond à la mise en place de filon quartzeux à métaux de bases (Fe, Cu, Zn et Pb) sous forme de pyrite, chalcopyrite, sphalérite et galène. La seconde phase correspond à la formation de veines de quartz et dolomites riches en minéraux argentifères (argent natif, argentite, proustite et imitérite).

2.2 Description des vestiges archéologiques

L'intérêt majeur du site d'Imiter réside dans l'ampleur des travaux miniers anciens conservés ainsi que dans le fait qu'il abrite les vestiges archéologiques de l'ensemble de la chaîne opératoire de production de l'argent, ce qui est particulièrement rare. Des descriptions détaillées des différents vestiges présents à Imiter sont disponibles dans les rapports des fouilles archéologiques effectuées sur place (Robion-Brunner et al., 2012)

Les vestiges de travaux miniers se répartissent sur quatre secteurs distincts que sont la carrière des anciens, le filon Sud 1, la carrière B8 et les petits puits (Figures VI-7). Dans la carrière des anciens, le creusement récent d'une vaste tranchée de 350 m de long, 50 de large et environ 30 m de profondeur a permis de recouper un certain nombre de galeries subhorizontales et d'encoches de boisages. L'exploitation originelle devait alors consister en une série de chantiers subverticaux, séparés par des piliers, et dont la largeur variait selon la puissance de la minéralisation. Le filon sud comporte une succession de puits verticaux de 50 m de long environ pour 4 à 5 m de large. Les puits sont séparés par des piliers de minéralisation laissés par les anciens tous les 2 à 3 m de façon à éviter l'effondrement de l'ensemble. Ces puits sont aujourd'hui partiellement remblayés et ont une profondeur comprise entre 2 et 7 m. Dans la carrière B8, les creusements modernes ont recoupé un certain nombre de travaux anciens tels que des chantiers verticaux, partiellement remblayés, et une vaste salle d'exploitation de 15 m de diamètre environ. A 350 m au sud de

la carrière des anciens, la zone des petits puits comporte une série de 7 chantiers verticaux creusés le long d'une minéralisation verticale. Partiellement remblayés, ces puits ont une profondeur comprise entre 1 et 4 m environ. Cinq autres puits et grattages de surface sont également présents dans ce secteur.

Plusieurs zones de traitement de minerai ont également été repérées sur le site d'Imiter. Ces zones comportent un certain nombre de cuves organisées en batterie et interprétées comme étant des cuves d'enrichissements du minerai semblables à certaines structures hydrauliques retrouvées dans divers sites archéologiques (e.g. Rico et al., 2009). La fouille archéologique de l'une de ces cuves nous a permis d'en préciser la structure. Ces cuves d'enrichissement du minerai sont creusées dans le substrat rocheux et sont potentiellement maçonnées pour obtenir une structure circulaire d'environ 1 m de diamètre et 1 m de profondeur. L'étanchéité de ces cuves est assurée par un enduit fait d'une couche d'argile recouverte d'un mortier et atteste un fonctionnement hydraulique. Plusieurs meules portant les stigmates du broyage du minerai ont également été retrouvés dans les aires de traitement.

Enfin, une zone de transformation du minerai a été repérée sur le site d'Imiter. Cette zone, largement perturbée par les travaux modernes, se situe à proximité de la carrière des anciens et se matérialise par la présence de nombreux fragments de scories de réduction de plomb et de parois de four partiellement scorifiées. Les échantillons analysés dans cette étude ont été prélevés dans cette zone.

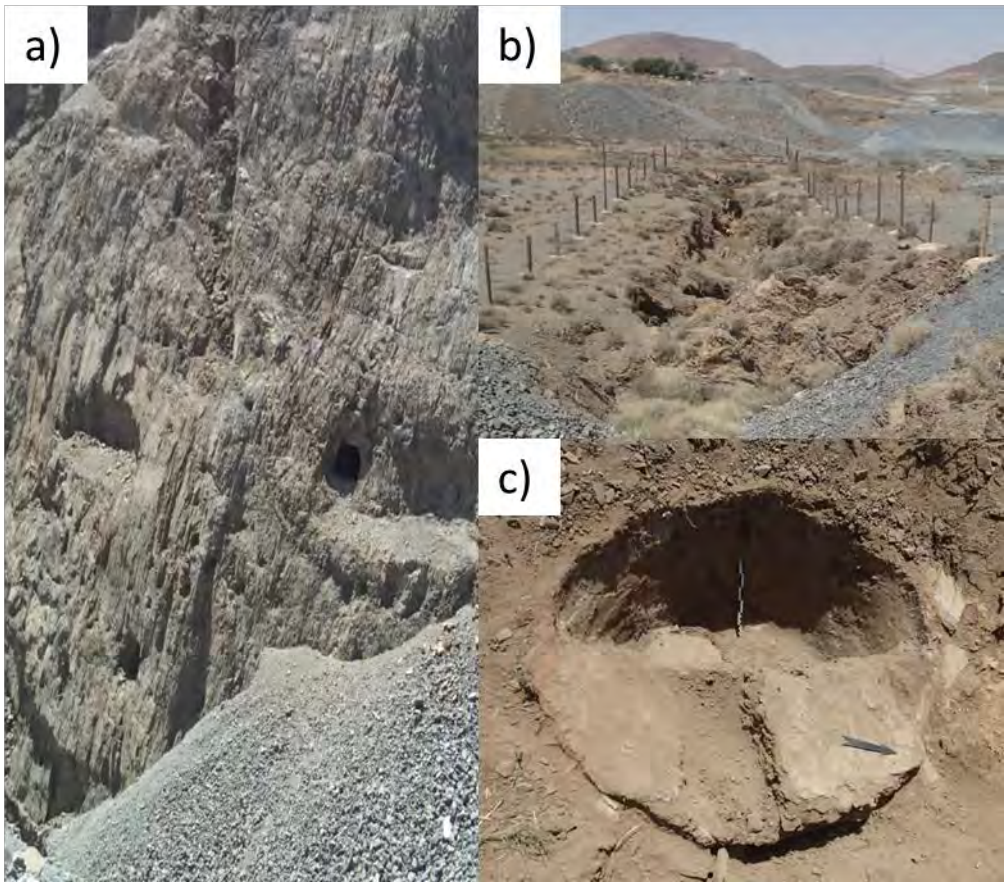

Figure VI-7 : Exemples de vestiges archéologique présents sur le site d'Imiter. a) vue d'ensemble de la mine des anciens. Le creusement de la tranchée moderne à mis à jour plusieurs galerie et encoches de boisage. b) Alignement de puits le long du filon sud 1. c) Cuve d'enrichissement de minerai. Photographies : J. Milot.

2.3 Nature des échantillons collectés

Les échantillons collectés sur la mine d'Imiter comportent 14 fragments de scories de réduction (IMI-14-SC1 à SC14) et 3 morceaux parois de four partiellement scorifiées (IMI-14-PA1 à PA3). Lors de notre étude, nous avons également analysé la composition des isotopes de plomb d'un échantillon de galène argentifère prise dans une gangue dolomitique (PbS1). La composition minéralogique des échantillons de scorie de réduction de plomb argentifère de la mine d'Imiter a été déterminée à l'aide d'un microscope optique pétrographique en lumière transmise et réfléchie au laboratoire Géosciences Environnement de Toulouse. Ponctuellement, certaines phases minérales ont été identifiées à l'aide d'une microsonde électronique au Centre de Micro Caractérisation Raymond Castaing de Toulouse.

Suite à cette caractérisation pétrographique, ces échantillons ont été dissous à l'aide d'acides concentrés, puis purifiés avant d'être analysés par MC-ICP-MS. Pour la plupart des échantillons, la composition des isotopes du fer et du plomb ont été mesurées. Les méthodes de traitement et d'analyse de ces échantillons sont décrites dans le chapitre III de cette thèse.

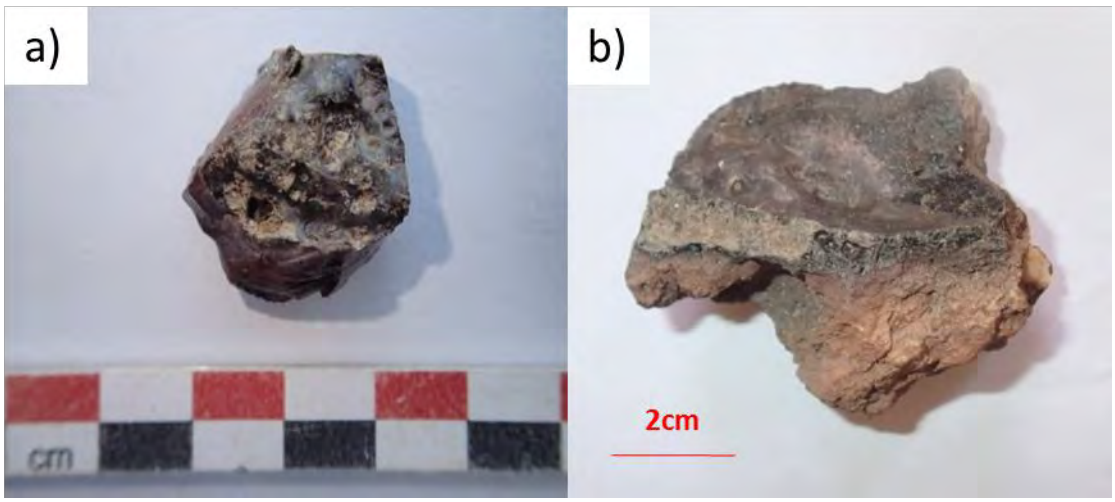

Figure VI-8 : Exemples d'échantillons de scorie (a) et de paroi de four (b) collectés sur le site d'Imiter. Photographies : J. Milot.

2.4 Résultats

Les scories de réduction de plomb argentifère du site d'Imiter ont une structure vitreuse et massive et sont de couleur noire avec des reflets rouges plus ou moins prononcés selon les échantillons. La minéralogie de ces scories consiste en une matrice vitreuse silicatée contenant des minéraux résiduels de quartz et de feldspath altérés ainsi que des minéraux néoformés de leucite ($KAlSi_2O_6$), ilménite ($FeTiO_3$), fayalite (Fe_2SiO_4), magnétite (Fe_3O_4) et des dendrites de wüstite (FeO). La forte teneur en fer de ces échantillons peut être liée à des ajouts volontaires lors de la réduction du minerai, ou à la présence naturelle de fer dans le minerai utilisé. Certaines de ces scories contiennent des billes de plomb, d'argent ou de cuivre, ainsi que des billes contenant à la fois du plomb et de l'argent en phases distinctes. Les échantillons de paroi de four ont une structure très poreuse et sont principalement constitués d'argile, de quartz et de feldspaths. Dans la partie scorifiée, ces parois

contiennent des minéraux néoformés tels que des magnétites et des dendrites de wüstite. Accessoirement, elles peuvent également contenir des billes d'argent ou de plomb.

Les compositions isotopiques en plomb des scories prélevées en 2014 sont présentées dans le tableau VI-3 et dans la Figure VI-9. Contrairement aux analyses isotopiques du fer, celles du plomb mettent en évidence l'existence de trois groupes d'échantillons ayant des compositions distinctes. Les scories IMI-14-SC3 à IMI-14-SC13 constituent un premier groupe de composition bien contrainte. Les échantillons de scorie IMI-14-SC1 et IMI-14-SC2 ont des compositions en isotopes du plomb très proches et forment un second groupe. Enfin, la galène argentifère IMI-PBS1 a une composition distincte des deux autres groupes de scories, bien que plus proche des scories IMI-14-SC1 et SC2 (Figure VI-9). Ces compositions isotopiques peuvent être comparées à celles de galènes argentifères de la mine d'Imiter précédemment publiées. En effet, les travaux de Pasava, (1994) ont montré l'existence de deux groupes de galènes ayant des compositions en isotopes du plomb clairement distinctes. Ces deux compositions correspondent respectivement à celles des scories IMI-14-SC3 à IMI-14-SC13 et à celle de l'échantillon de galène PbS1 (Figure VI-9 et Tableau VI-3). Pour rappel, l'échantillon PbS1 nous a permis de vérifier la bonne reproductibilité totale externe de nos analyses (voir Chapitre III).

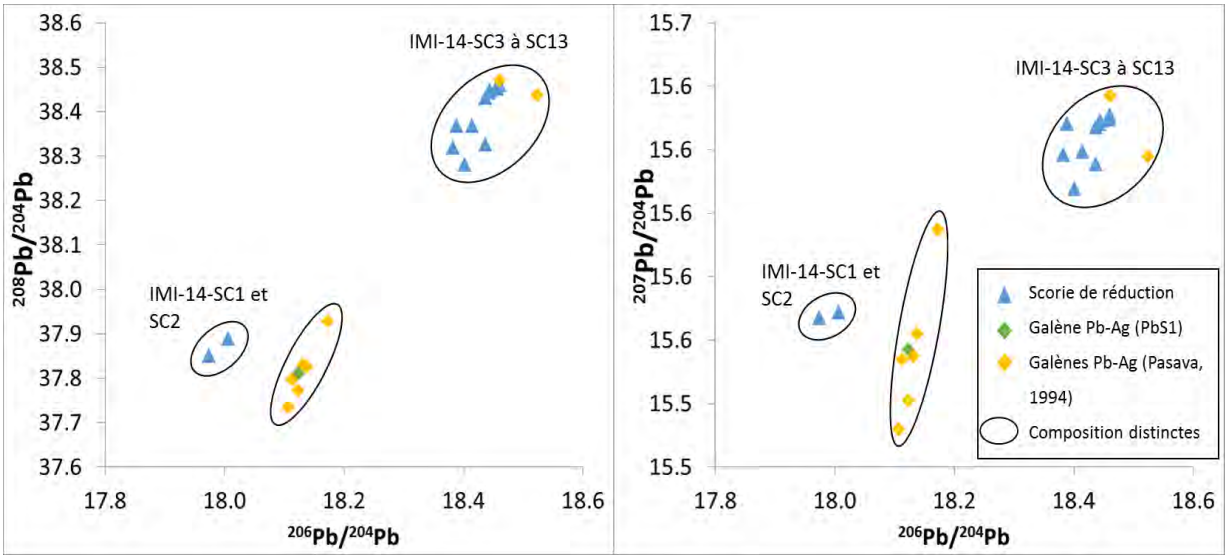

Figure VI-9 : Composition isotopique du plomb des échantillons de scorie de réduction et de galènes argentifère de la mine d'Imiter. Les incertitudes totales externes sont précisées dans le tableau VI-3. Sur ces graphiques les barres d'erreur sont recouvertes par les symboles des échantillons.

Tableau VI-3 : Composition isotopique du plomb des échantillons de la mine d'Imiter (Anti-Atlas, Maroc).

Echantillon	**$^{206}Pb/^{204}Pb$**	**$^{207}Pb/^{204}Pb$**	**$^{208}Pb/^{204}Pb$**	**$^{208}Pb/^{206}Pb$**	**$^{207}Pb/^{206}Pb$**
Mine d'Imiter 2014 (Maroc) :					
IMI-14-SC1	17,9737	15,5670	37,850	2,10588	0,86610
IMI-14-SC2	18,0059	15,5688	37,889	2,10427	0,86465
IMI-14-SC3	18,3818	15,6185	38,320	2,08466	0,84968
IMI-14-SC4	18,4586	15,6301	38,465	2,08386	0,84678
IMI-14-SC5	18,4358	15,6271	38,431	2,08457	0,84765
IMI-14-SC6	18,4010	15,6077	38,281	2,08036	0,84819
IMI-14-SC7	18,4595	15,6311	38,462	2,08359	0,84677
IMI-14-SC8	18,4139	15,6194	38,369	2,08369	0,84824
IMI-14-SC9	18,4423	15,6281	38,444	2,08455	0,84741
IMI-14-SC10	18,3886	15,6282	38,369	2,08657	0,84989
IMI-14-SC11	18,4440	15,6294	38,449	2,08463	0,84740
IMI-14-SC12	18,4364	15,6155	38,326	2,07884	0,84699
IMI-14-SC13	18,4562	15,6295	38,452	2,08342	0,84685
$PbS1_{moyen}$	18,1239	15,5574	37,812	2,08631	0,85839
Incertitude totale externe	0,0006	0,0009	0,003	0,00011	0.00001
Mine d'Imiter (Pasava, 1994) :					
Galène Pb-Ag	18,1310	15,5550	37,831	2,08654*	0,85792*
Galène Pb-Ag	18,4600	15,6370	38,471	2,08402*	0,84707*
Galène Pb-Ag	18,1380	15,5620	37,826	2,08546*	0,85798*
Galène Pb-Ag	18,1070	15,5320	37,736	2,08406*	0,85779*
Galène Pb-Ag	18,1720	15,5950	37,928	2,08717*	0,85819*
Galène Pb-Ag	18,5230	15,6180	38,438	2,07515*	0,84317*
Galène Pb-Ag	18,1230	15,5410	37,772	2,08420*	0,85753*
Galène Pb-Ag	18,1130	15,5540	37,797	2,08673*	0,85872*

*Les rapports $^{208}Pb/^{206}Pb$ et $^{207}Pb/^{206}Pb$ ont été recalculés à partir des données de Pasava (1994)

Les compositions isotopiques du fer des échantillons de la mine d'Imiter sont présentées dans le tableau VI-4 et la figure VI-10. Les échantillons de scories prélevés en 2014, ont une composition isotopique en $\delta^{57}Fe$ comprise entre -0,038 ±0,077 ‰ et 0,219 ±0,088 ‰. Hormis les échantillons IMI-14-SC12 et IMI-14-SC13 dont les compositions sont significativement enrichies en isotopes lourds ($\delta^{57}Fe$ = 0,219 ±0,088 ‰ et 0,190 ±0,101 ‰, respectivement), les autres scories ont des compositions semblables en tenant compte des erreurs analytiques. Les échantillons de parois de four IMI-14-PA1, PA2 et PA3 ont des signatures isotopiques en $\delta^{57}Fe$ similaires de 0,173 ±0,080 ‰, 0,175 ±0,089 ‰ et 0,153

±0,156 ‰, respectivement. Ces compositions sont semblables à celles des échantillons IMI-14-SC12 et IMI-14-SC13 et sont donc légèrement plus lourdes que le reste des échantillons de scorie.

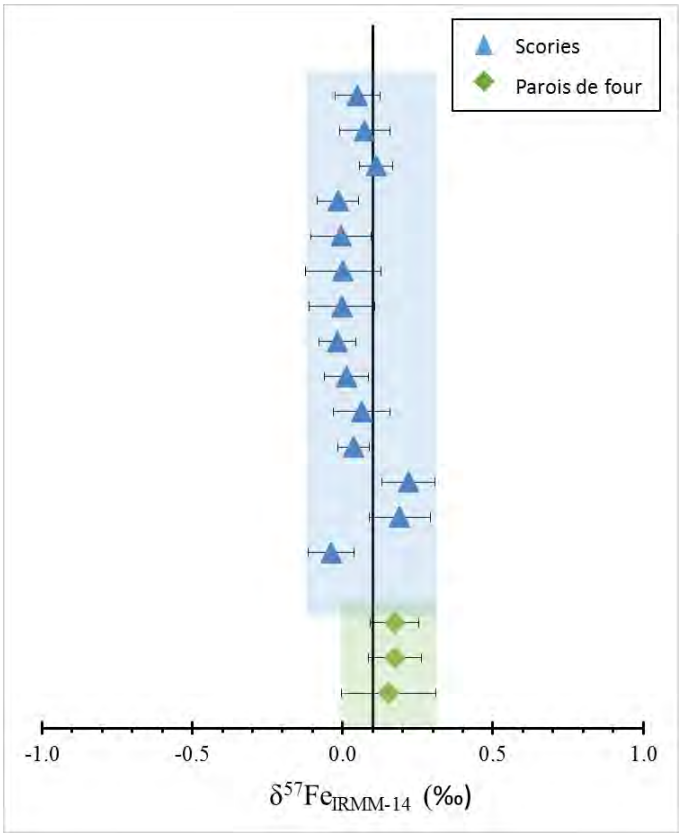

Figure VI-10 : Composition isotopique du fer des échantillons de scorie de réduction de plomb argentifère et de parois de four de la mine d'Imiter (Maroc) exprimée en $\delta^{57}Fe$ (‰) par rapport au standard IRMM-14. La ligne verticale de composition $\delta^{57}Fe$ = 0,1 ‰ correspond à la valeur moyenne de la croûte continentale terrestre (Poitrasson, 2006). Les incertitudes reportées correspondent à 2SE.

Tableau VI-4 : Composition isotopique du fer des échantillons analysés

Echantillon	Nature	δ^{57}Fe (‰)	2 S.E.	δ^{56}Fe (‰)	2 S.E.	Nombre d'analyses
IMI-14-SC1	Scorie de réduction	0,050	0,075	0,020	0,045	3
IMI-14-SC2	Scorie de réduction	0,073	0,084	0,053	0,068	6
IMI-14-SC3	Scorie de réduction	0,112	0,056	0,060	0,037	6
IMI-14-SC4	Scorie de réduction	-0,015	0,069	-0,002	0,097	3
IMI-14-SC5	Scorie de réduction	-0,006	0,099	-0,003	0,070	6
IMI-14-SC6	Scorie de réduction	0,001	0,126	-0,004	0,085	6
IMI-14-SC7	Scorie de réduction	-0,002	0,108	-0,005	0,038	3
IMI-14-SC8	Scorie de réduction	-0,017	0,062	-0,016	0,030	6
IMI-14-SC9	Scorie de réduction	0,013	0,074	0,007	0,037	3
IMI-14-SC10	Scorie de réduction	0,063	0,095	0,044	0,060	6
IMI-14-SC11	Scorie de réduction	0,036	0,052	0,031	0,059	6
IMI-14-SC12	Scorie de réduction	0,219	0,088	0,134	0,077	6
IMI-14-SC13	Scorie de réduction	0,190	0,101	0,132	0,079	6
IMI-14-SC14	Scorie de réduction	-0,038	0,077	-0,036	0,039	5
IMI-14-PA1	Paroi de four	0,173	0,080	0,109	0,050	6
IMI-14-PA2	Paroi de four	0,175	0,089	0,096	0,043	6
IMI-14-PA3	Paroi de four	0,153	0,156	0,101	0,112	6

2.5 Discussion

La composition isotopique du plomb des échantillons de scorie de réduction de plomb argentifère collectés en 2014 et de la galène argentifère collectée en 2012 sur le site d'Imiter permet de distinguer trois groupes de compositions différentes (Figure VI-9). Les scories IMI-14-SC3 à IMI-14-SC13 forment un premier groupe de composition bien contraint. Les scories riches en silicates de fer (fayalite) IMI-14-SC1 et IMI-14-SC2 en forme un deuxième, tandis que l'échantillon de galène argentifère PbS1 a une composition distincte, bien qu'assez proche de celle des scories riches en fer. Ces résultats sont également comparés à la composition isotopique de plusieurs galènes argentifères de la mine d'Imiter publiées par Pasava (1994). L'auteur a mis en évidence l'existence de deux groupes de scories de composition distincte. Les compositions isotopiques de ces deux groupes correspondent respectivement à celle des scories IMI-14-SC3 à IMI-14-SC13 et à celle de la galène argentifère PbS1 (Figure VI-9). Les deux échantillons de scorie IMI-14-SC1 et SC2 pourraient alors refléter la composition isotopique d'un troisième type de minerai qui n'aurait pas encore été analysé jusqu'à présent. Des ajouts contenant une certaine quantité de Pb

pourraient également avoir fait varier la composition isotopique de ces échantillons par rapport à celle du minerai de départ.

Contrairement à la composition isotopique du plomb, celle du fer reflète une certaine homogénéité entre les échantillons de scorie et de paroi de four (Figure VI-10). En effet, hormis quelques différences significatives de composition entre certains échantillons (IMI-14-SC11 et SC12), la signature isotopique du fer de ces échantillons est relativement peu variable, avec une moyenne de δ^{57}Fe de 0,05 ±0,184 ‰ (2SD), proche de la moyenne de la croûte continentale terrestre (0,1 ‰ d'après Poitrasson, 2006). La présence de fer dans ces échantillons peut s'expliquer soit par la présence de fer dans le minerai de départ, soit par l'ajout volontaire de fer durant la réduction. Dans le premier cas, nos résultats reflèteraient la composition isotopique du fer relativement homogène des minerais de plomb argentifère de la mine d'Imiter. Dans le second cas, ces résultats montreraient l'homogénéité des ajouts ferreux pendant la métallurgie. Compte tenu de la présence de chapeaux de fer supergènes associés aux minerais de plomb et d'argent dans la mine d'Imiter (Tuduri et al., 2005), et étant donné que les anciens mineurs ont exploité la partie la plus superficielle des filons minéralisés, la présence d'une quantité de fer non négligeable dans le minerai enrichi semble être l'hypothèse la plus probable. Dans ce cas, la forte teneur en fer (sous forme de fayalite) dans les scories IMI-14-SC1 et SC2 pourrait refléter l'utilisation d'un minerai spécialement riche en fer. Toutefois, les ajouts volontaires de fer permettant une meilleure extraction du plomb par association du souffre de la galène avec le fer durant la réduction ont précédemment été documentés dans la littérature (Mahé-Le Carlier et al., 2011) et ne peuvent être totalement exclus à ce stade de nos travaux. Une étude précise des minerais utilisés par les anciens à Imiter pourrait alors permettre de trancher la question. Malgré tout, et bien que ces considérations restent spéculatives, nos résultats montrent l'apport potentiel de l'utilisation des isotopes du fer pour la restitution des procédés métallurgiques utilisés aux époques anciennes pour la production de plomb argentifère.

Du fait du faible nombre d'échantillons analysés, ces premiers résultats de l'application des isotopes du fer à l'étude des métaux non ferreux restent, à ce stade, tout à fait exploratoires. Une étude archéologique, minéralogique et géochimique plus poussée des activités minières anciennes de la mine d'Imiter devra être réalisée pour caractériser ce nouveau terrain archéologique. En termes de traçage des métaux et de restitution des

procédés métallurgiques anciens, il serait intéressant d'estimer la variabilité isotopique potentielle du fer et du plomb dans les minerais exploités aux époques anciennes pour expliquer l'homogénéité isotopique du fer et l'hétérogénéité isotopique du plomb observées dans nos échantillons de scories, galènes et parois de four.

Néanmoins, ces premiers résultats montrent l'apport de l'utilisation des isotopes du fer, par rapport à la seule utilisation des isotopes du plomb pour le traçage des métaux non ferreux. En effet, si la variabilité isotopique importante du plomb des scories d'Imiter induit des recoupements de compositions importants avec des minerais d'autre régions (Figure VI-11), leur composition isotopique du fer homogène permet d'affiner leur signature. Cette signature pourrait alors permettre une meilleure distinction entre les métaux produits à Imiter et ceux issus d'autres districts métallurgiques. Ainsi, les isotopes du fer pourraient constituer un outil de traçage pertinent pour le traçage des métaux non-ferreux à une échelle interrégionale.

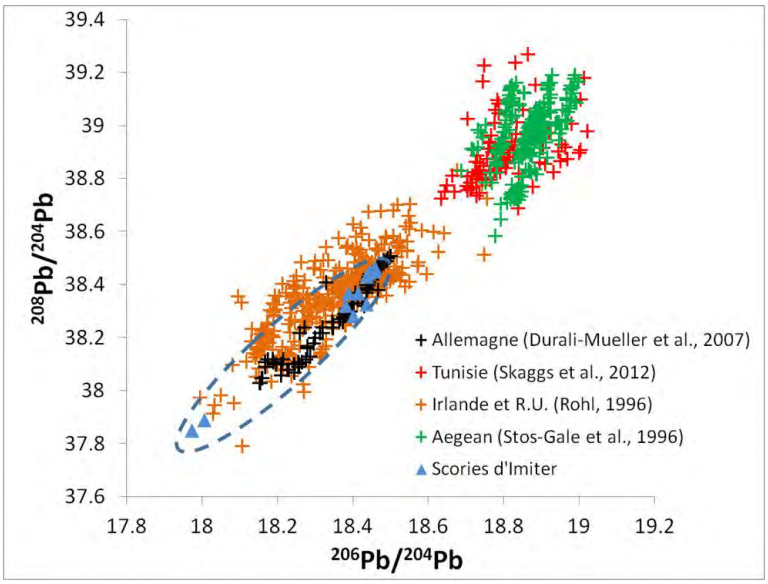

Figure VI-11 : Composition isotopique du plomb des scories d'Imiter comparée à celle de minerai provenant de différentes régions du monde (références incluses dans la légende). Les deux groupes de scories de compositions distinctes reflètent l'utilisation de minerais issus des deux épisodes de minéralisation.

3. Conclusion

Les deux études exploratoires présentées dans ce chapitre montrent des résultats intéressants et soulèvent un certain nombre de questions. En ce qui concerne l'étude de la sidérurgie ancienne dans la région de Bassar (Nord-Est du Togo), nos résultats donnent une première estimation de variabilité isotopique du fer des minerais et scories de réduction de chacun des secteurs Est et Ouest. Du fait de l'ampleur de cette variabilité isotopique et des recoupements de composition, la signature isotopique du fer des différents échantillons ne permet pas de faire la distinction entre les deux secteurs. Toutefois, le fait que la variabilité des scories de réduction reflète celle des minerais analysés suggère l'utilisation de différents minerais de compositions isotopiques distinctes. Contrairement aux scories et minerais de la région de Bassar, les échantillons métalliques analysés ont des compositions en isotopes du fer peu variables, malgré de légères variations observées dans la loupe de fer analysée. Toutefois, trop peu d'échantillons de métal ont été analysés à ce jour pour conclure à une composition isotopique systématiquement homogène dans les objets de fer de la région de Bassar. Malgré cela, la signature de ces échantillons étant comprise dans la gamme de variation des matériaux des deux secteurs, nos résultats sont concordants avec l'hypothèse d'une provenance locale pour ces métaux. En accord avec les premiers résultats de cette thèse (Milot et al., 2016 ; voir Chapitre IV), l'homogénéité isotopique de l'objet en fer TG-MET, comparée aux variations de composition dans la loupe de fer non épurée TG-LP semble confirmer le rôle majeur des traitements post-réduction dans l'homogénéisation du métal.

Comme pour de nombreux autres traceurs, élémentaires et isotopiques, nos résultats montrent que l'utilisation des isotopes du fer pour l'étude des activités sidérurgiques dans la région de Bassar est principalement limitée par la variabilité des sources. Cette variabilité est principalement due au mode de genèse de ces minerais sédimentaires. Ainsi, un échantillonnage plus complet sera nécessaire pour estimer la variabilité totale de ces minerais. Une perspective intéressante pourrait également être de multiplier les mesures de compositions isotopiques du fer sur différents objets pour voir si elles reflètent la variabilité des minerais, ou si les procédés métallurgiques utilisés ont permis d'obtenir un métal de composition isotopique homogène, à l'échelle de cette région.

L'étude de l'exploitation ancienne de plomb argentifère dans la mine d'Imiter (Anti-Atlas, Maroc) constitue une première application de notre méthode de traçage à l'étude de métaux non ferreux. L'utilisation conjointe des isotopes du fer et du plomb permet de confronter les deux méthodes de traçage et montre des résultats intéressants. La composition des isotopes du plomb mesurée dans des échantillons de scorie de réduction de Pb-Ag et dans une galène montre l'existence de trois groupes d'échantillons de compositions distinctes. Deux de ces groupes ont des compositions similaires à celles de galènes argentifères analysées par une étude précédente (Pasava, 1994). Ces résultats suggèrent l'exploitation de différents types de minerais aux périodes anciennes. Contrairement à la composition des isotopes du plomb, celle des isotopes du fer est relativement homogène pour les échantillons considérés, proche de la composition moyenne de la croûte continentale terrestre. Ces résultats peuvent nous renseigner sur les procédés métallurgiques utilisés pour la production de plomb ou d'argent. Le fer contenu dans les scories et parois de four analysées provient soit du minerai utilisé, soit d'ajouts intentionnels durant la réduction. Dans le premier cas, la composition homogène des isotopes du fer de nos échantillons reflète l'homogénéité isotopique des minerais de la mine d'Imiter. Dans le second cas, nos résultats montrent l'utilisation d'ajouts ferreux de composition isotopique homogène. Si la première de ces deux hypothèses semble la plus probable étant donné que les travaux miniers anciens sont situés dans la partie supérieure des filons, associée à des chapeaux de fer, l'analyse de la composition des isotopes du fer des différents types de minerai exploités par les anciens métallurgistes sera nécessaire pour permettre de trancher cette question. Quoi qu'il en soit, la composition homogène des isotopes du fer des scories de réduction de plomb argentifère de la mine d'Imiter permet d'affiner la signature des métaux produits dans cette mine. De ce fait, les isotopes du fer pourraient constituer un traceur plus discriminant que les isotopes du plomb pour de futures études de provenance de métaux non-ferreux, à une échelle inter-régionale.

Bien qu'étant limités, nos résultats montrent donc l'apport potentiel des isotopes du fer, en plus des isotopes du plomb, pour la restitution des anciens procédés de production de plomb argentifère et le traçage des métaux non-ferreux. D'un point de vue général, le site d'Imiter devra être clairement caractérisé par des études archéologiques, minéralogiques et

isotopiques conjointes, préalablement à toute étude de provenance des métaux qui y ont été produits.

4. ***Références bibliographiques***

Al Mas'udi, Xème S. Les Prairies d'or, traduction C. Barbier De Meynard et J. Pawet, Paris, 1861-1877.

Bocoum, H. (dir.), 2002. Aux Origines de la Métallurgie du Fer en Afrique: Une Ancienneté Méconnue. Afrique de l'Ouest et Afrique Centrale. Editions UNESCO, Paris, 240 p.

Cheittetz A., Levresse G., Gasquet D., Azizi-Samir M.R., Zyadi R., Archibald D.A. and Farrar E., 2002. The giant Imiter silver deposit: Neoproterozoic epithermal mineralization in the Anti-Atlas, Morocco, Mineralium Deposita, 37, 772-781.

Coustures, M.-P., 2014. Rapport sur l'étude minéralogique et chimique des minerais et scories de reduction du pays Bassar (Togo). ANR SIDERENT

Cox, G.M., Halverson, G.P., Minarik, W.G., Le Heron, D.P., Macdonald, F.A., Bellefroid, E.J. and Strauss, J.V., 2013. Neoproterozoic iron formation: An evaluation of its temporal, environmental and tectonic significance. Chemical Geology, 362, 232-249.

Cox, G.M., Halverson, G.P., Poirier, A., Le Heron, D., Strauss, J.V. and Stevenson, R., 2016. A model for Cryogenian iron formation. Earth and Planetary Science Letters, 433, 280-292.

De Barros, P., 1986. Bassar : A quantified, chronologically controlled, regionalapproach to a traditional iron production center in west Africa. Africa 56(2), 148-173.

Devisse J., 1990, « Commerce et route du trafic en Afrique occidentale », in Histoire générale de l'Afrique, vol. III, pp. 397-463.

Halverson, G.P., Poitrasson, F., Hoffman, P.F., Nédélec, A., Montel, J.-M. and Kirby, J., 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. Earth and Planetary Science Letters 309, 100–112.

Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., Halverson, G.P., Schrag, D.P., 1998. A Neoproterozoic Snowball Earth. Science 281 (5381), 1342–1346.

Humphris, J., Martinon-Torres, M., Rehren, Th., Reid, D.A.M., 2009. Variability in single smelting episodes e a pilot study using iron slag from Uganda. Journal of Archaeological Science, 36 (2), 359-369.

Humphris, J. and Carey, C., 2016. New methods for investigating slag heaps: Integrating geoprospection, excavation and quantitative methods at Meroe, Sudan. Journal of Archaeological Science, 70, 132-144.

Ibn Khurdãdbah, IXème S., *Al-masalik wa-l mamalik*, Ed. Leiden 1889

Ilyin, A., 2009. Neoproterozoic banded iron formations. Lithology and Mineral Resources, 44 (1), 78–86.

Jemkur, J.F., 2002. Les débuts de la métallurgie du fer en Afrique de l'Ouest. In Bocoum, H. (dir.), 2002. Aux Origines de la Métallurgie du Fer en Afrique: Une Ancienneté Méconnue. Afrique de l'Ouest et Afrique Centrale. Editions UNESCO, Paris, 2002, 240 p.

Killick, D., 2004. What do we know about African iron working? Journal of African Archaeology, 2 (1), 97-112.

Killick, D. and Miller, D., 2014. Smelting of magnetite and magnetite-ilmenite iron ores in the northern Lowveld, South Africa, ca. 1000 CE to ca. 1880 CE. Journal of archaeological Science, 43, 239-255.

Mahé-Le Carlier, C., Ploquin, A. et Fluck, P., 2011. Apport de la géochimie et de la pétrologie à la connaissance de la métallurgie primaire du plomb argentifère au Moyen Âge : les exemples du Mont Lozère (Cévennes) et de Pfaffenloch (Vosges). ArcheoSciences, *revue d'archéométrie,* 34, 159-176

Mangin M. (dir.) 2004. Le Fer, édition Errance, Paris, collection « Archéologiques », 239 p.

Messier, R.A. and Miller, J.A., 2015. The Last Civilized Place : Sijilmasa and Its Saharan Destiny. University Press of Texas, 296 p.

Milot, J., Poitrasson, F., Baron, S. and Coustures, M.-P., 2016. Iron isotopes as a potential tool for ancient metals tracing. Journal of Archaeological Science 76, 9-20.

Pasava, J., 1994. Geochemistry and the role of anoxic sediments in the origin of the Imiter silver deposit in Morocco, Vestnik Ceského geologického ustavu, 69, 1-11.

Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. Chemical Geology 235, 195–200.

Rehren, T., Belgya, T., Jambon, A., Kali, G., Kasztovszky, Z., Kis, Z., Kovacs, I., Maroti, B., Martinon-Torres, M., Miniaci, G., Pigott, V.C., Radivojevic, M., Rosta, L., Szentmiklosi, L and Szokefalvi-Nagy, Z., 2013. 5000 years old Egyptian beads made from hammered meteoric iron. Journal of Archaeological Science, 40, 4785-4792.

Rico, C., Fabre, J.-M. et Antilinos Marin, J.-A., 2009. Recherches sur les mines et la métallurgie du plomb-argent de Carthagène à l'époque romaine. Mélanges de la Casa de Velázquez, 39-1

Robion-Brunner, C., 2010. Peuplements des forgerons et traditions sidérurgiques : Vers une histoire de la production du fer sur le plateau de Bandiagara (pays dogon, Mali) durant les empires précoloniaux, Francfort : Monographie du programme Paléoenvironnement et peuplement humain en Afrique de l'Ouest, Journal of African Archaeology, 189 p.

Robion-Bruner, C., 2014. Rapport de la mission de Janvier 2014 du projet ANR JC SIDERENT.

Robion-Bruner, C., 2015a. Rapport de la mission de Janvier 2015 du projet ANR JC SIDERENT.

Robion-Bruner, C., 2015b. Rapport de la mission de Mai-Juin 2015 du projet ANR JC SIDERENT.

Robion-Brunner, C., Fabre, J.-M., Baron, S. et Souhassou, Mustapha. 2012. Mines et métallurgistes de l'Anti-Atlas marocain durant les périodes protohistoriques et médiévales. Rapport pour la MSH-ST, Toulouse. 18 p.

Sylvain, J.-P., Aregba, A., Collart, J., et Godonou, K.S., 1986. Carte géologique du Togo à 1/500 000. Direction générale des Mines, de la Géologie et du Bureau National de Recherches Minières, Ministère de l'Equipement, des Mines et des Postes et Télécommunication, République Togolaise.

Tuduri, J., Chauvet, A., Ennaciri, A., et Barbanson, L., 2005. Modèle de formation du gisement d'argent d'Imiter (Anti-Atlas oriental, Maroc). Nouveaux apports de l'analyse structurale et minéralogique. Comptes Rendus Geosciences 338, 253-261

Tylecote, R.F., 1982. Metal working at Meroe, Sudan. Meroitica, 6, 29-42.

Conclusion générale

1. Rappel de la problématique

Du fait de leur valeur commerciale importante, les produits métalliques ont constitué des objets d'échange et de commerce privilégiés aux périodes anciennes. Les études de provenance des métaux archéologiques permettent de restituer les anciens réseaux de commerce, dans le but de comprendre l'organisation socio-économique des sociétés aujourd'hui disparues. En complément des approches purement archéologiques, l'apparition de techniques analytiques de pointe depuis les dernières décennies a permis le développement d'outils géochimiques élémentaires et isotopiques pour la traçage des métaux anciens. Selon la nature de ces métaux et leur mode de production, les études de provenance privilégient l'utilisation de traceurs élémentaires (métaux ferreux) ou isotopiques (métaux non ferreux). Cependant, chacune de ces méthodes de traçage comporte un certain nombre de limites. En effet, l'hétérogénéité élémentaire ou isotopique des objets et les recoupements de composition entre des régions de production distinctes peuvent restreindre les possibilités de détermination de sources de provenance. Ces limites mettent alors en évidence la nécessité de développer de nouveau traceurs, en compléments des méthodes actuelles.

2. Approche méthodologique

L'objectif de cette thèse a été de développer l'analyse des isotopes du fer comme nouvel outil pour les études de provenance des métaux anciens. Dans ce but, notre approche méthodologique s'est articulée autour de trois points majeurs. Premièrement, nous avons étudié l'influence potentielle des différentes étapes de la chaîne opératoire de production du fer (traitement du minerai, réduction en bas fourneau, purification et forgeage du métal) sur la composition isotopique du fer. Pour cela, nous avons mesuré la composition isotopique d'échantillons de minerais, de scories de réduction et de métaux issus d'expérimentations archéologiques de réduction de minerai de fer, réalisée dans le district minier de la Montagne Noire (Sud-Ouest de la France). Dans un second temps nous avons testé la validité de notre approche de traçage en comparant nos résultats avec ceux obtenus

par d'autres méthodes classiquement utilisées. Pour ce faire, nous avons analysé la composition isotopique de plusieurs barres de fer archéologiques découvertes au large des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, Sud-Est de la France) et dont la provenance a déjà été étudiée par des analyses élémentaires. De plus, nous avons comparé les compositions élémentaires et isotopiques de divers matériaux issus de différentes périodes de production de fer dans la Montagne Noire. Enfin, nous avons tenté d'estimer la pertinence et les limites de l'utilisation des isotopes du fer dans différents contextes archéologiques de production de métaux ferreux et non ferreux. En premier lieux, nous avons analysé divers échantillons archéologiques provenant de l'ancienne région sidérurgique de Bassar (Nord du Togo). D'autre part, des échantillons de scorie de réduction de plomb argentifère et de paroi de four issus de la mine d'Imiter (Anti-Atlas, Maroc) ont été analysés de façon à estimer l'applicabilité de notre méthode au traçage de métaux non ferreux.

3. ***Principaux résultats***

Les résultats obtenus lors de cette thèse démontrent la pertinence de l'utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens. Tout d'abord, l'analyse d'échantillons de minerai, de scorie de réduction et de métal issus des expérimentations de réduction en bas fourneau réalisées dans la Montagne Noire a permis de démontrer l'absence de fractionnement des isotopes du fer tout au long de la chaîne opératoire de production d'objets en fer. En d'autres termes, la composition des isotopes du fer des scories et du métal produits par réduction en bas fourneau est similaire à celle du minerai correspondant. Toutefois, si les objets et semi-produits de fer que nous avons analysés montrent des compositions isotopiques homogènes, de légères variations de composition ont été observées dans le métal non raffiné. Cela souligne alors le rôle crucial des traitements post réduction qui permettent l'homogénéisation isotopique du métal par martelage à chaud et replis successifs. Ces observations montrent l'importance de prendre en compte l'ensemble des étapes de la chaîne opératoire de production de fer. En effet, les résultats obtenus lors de cette thèse montrent que le traitement du minerai par tri, grillage et broyage, ainsi que d'autres « facteurs humains » tels que la sélection d'un minerai spécifique ou le mélange de

minerais de différentes origines peuvent également jouer un rôle important pour l'homogénéisation isotopique du minerai réduit par rapport à la variabilité de l'ensemble des sources disponibles.

Suite à ces premiers résultats, l'analyse de la composition des isotopes du fer des barres retrouvées dans des épaves de navires romains au large des Saintes-Maries-de-la-Mer et dont la provenance a déjà été étudiée par des analyses élémentaires nous a permis de tester la pertinence de notre approche en contexte archéologique, mais également d'en estimer les limites. La confrontation de nos résultats isotopiques de fer obtenus sur le métal avec ceux des analyses d'éléments en traces dans les inclusions de scorie montre que les isotopes du fer peuvent permettre une meilleure discrimination des sources de provenance que les analyses élémentaires du fait de l'absence de contribution en fer de la paroi du bas fourneau et du charbon de bois. Ainsi, du fait de cette contribution négligeable, notre approche permet d'établir des liens de provenance directement entre un objet et un minerai particulier, ce qui n'est pas le cas pour de nombreux traceurs élémentaires. Nos résultats ont également montré que les productions de fer Romaines et Gauloises dans la Montagne Noire, spatialement et chronologiquement distinctes, peuvent être différenciées par leurs signatures en isotopiques de fer, même à une échelle géographique et temporelle réduite. Cependant, comme pour tous les autres traceurs géochimiques, la variabilité naturelle des sources et les recoupements de composition constituent une limite à l'utilisation des isotopes de fer pour la détermination de sources de provenance, bien que l'action de l'homme puisse limiter la variabilité isotopique du minerai utilisé.

L'étude exploratoire des activités sidérurgiques dans la région de Bassar met particulièrement bien en évidence ces limites. En effet, du fait de leur origine sédimentaire, les minerais de cette région montrent une large gamme de variations de composition des isotopes du fer, rendant impossible toute distinction entre différents ateliers de production. La composition des scories de réduction reflète cette variabilité, indiquant l'utilisation de différents minerais. En revanche, la composition isotopique des échantillons de métal analysés est bien moins variable que celle des minerais et scories. L'analyse d'autres objets en fer issus de la région de Bassar bien contraints géographiquement et archéologiquement sera nécessaire pour déterminer si la variabilité isotopique des sources se reflète dans le métal produit.

L'utilisation des isotopes du fer, en complément de ceux du plomb, pour l'étude de la production de plomb argentifère sur le site d'Imiter a montré un certain nombre de résultats intéressants. En effet, si les isotopes du plomb permettent de mettre en évidence l'exploitation de différents types de minerais aux périodes anciennes, les isotopes du fer peuvent nous renseigner sur les modes de production utilisés à l'époque. Dans le cas où le fer contenu dans les scories de plomb argentifère proviendrait du minerai utilisé, la composition homogène des isotopes du fer de nos échantillons reflèterait l'homogénéité isotopique des minerais de la mine d'Imiter. Cette hypothèse parait d'autant plus plausible que les travaux miniers anciens observés à Imiter sont limités à la partie supergène des filons, associés à des chapeaux de fer. Dans le cas où ce fer résulterait d'ajouts volontaires durant la réduction, nos résultats montreraient l'utilisation d'ajouts ferreux de composition isotopique homogène. L'analyse de la composition des isotopes du fer des différents types de minerais exploités par les anciens métallurgistes pourrait permettre de trancher entre ces deux hypothèses.

4. ***Perspectives***

Cette première approche de l'utilisation des isotopes du fer comme traceurs de l'origine des métaux a permis de démontrer la pertinence de cette nouvelle méthode, qui offre de nombreuses perspectives. Du fait des dommages limités liés à notre protocole d'échantillonnage sur les pièces archéologiques, une première perspective pourrait être d'utiliser les isotopes du fer comme première approche pour les études de provenance de pièces de musée. Les résultats ainsi obtenus pourraient éventuellement guider un échantillonnage complémentaire en vue de réaliser d'autres analyses. Une telle approche permettrait alors de limiter au maximum la détérioration d'objets rares.

Si nos résultats soulignent l'importance des traitements pré- et post-réduction pour l'homogénéisation isotopique du métal, il conviendrait tout de même de tester à nouveau cette hypothèse par d'autres expérimentations de réduction en bas fourneau. Ainsi, l'influence de plusieurs paramètres susceptibles de modifier les conditions réductrices dans un bas fourneau, tels que le mode de ventilation (forcé ou naturel), ou le nombre de tuyères pourrait être testée. La comparaison de la composition isotopique des matériaux obtenus

avec celle d'échantillons archéologiques pourrait alors nous renseigner sur l'utilisation effective ou non d'un protocole particulier aux périodes anciennes, dans le but de restituer les anciens procédés de production de fer.

De même que pour les autres traceurs, la variabilité isotopique des sources constitue la principale limite de notre méthode de traçage. Aussi, une base de données des compositions isotopiques du fer de minerais archéologiques constituerait un outil majeur pour les futures études de provenance. Etant donné l'abondance et la variété des sources potentielles, l'établissement d'une telle basse de données est tout à fait possible, bien que ce travail important nécessite de nombreuses années. De plus, les nombreuses études des processus naturels de fractionnement des isotopes du fer peuvent d'ores et déjà donner une idée de la variabilité isotopique des différents types de minerai et de l'applicabilité de notre méthode.

Enfin, la présence de fer dans de nombreux résidus de métallurgie de métaux non ferreux permet d'envisager l'utilisation des isotopes du fer pour le traçage de ces métaux. Selon leur nature et leur mode de production, une étude approfondie de l'influence potentielle des procédés métallurgiques sur la composition des isotopes du fer devra être réalisée. La variabilité des sources et l'applicabilité de cette méthode de traçage devra également être estimée pour chaque contexte archéologique. Les métaux non ferreux étant principalement associés à des gisements hydrothermaux plutôt que sédimentaires, les isotopes du fer pourraient constituer un traceur particulièrement utile pour les études de provenance de métaux non-ferreux. Ainsi, cette nouvelle méthode de traçage pourrait être commune à différents types de métaux archéologiques.

Liste des Figures et Tableaux

Figures :

Chapitre I :

Figure I-1 : Chaîne opératoire théorique de production de fer par la filière directe en bas fourneau (d'après Coustures et Dabosi, 2016)

Figure I-2 : Courbe de Boudouard : la quantité de CO2 et de O2 devient négligeable quand la température atteint 1100°C (modifiée d'après Fluzin et al., 2004)

Figure I-3 : Schéma de la chaîne opératoire théorique de production de plomb et d'argent aux périodes anciennes (avant les traités métallurgiques). Le minerai peut être (1) partiellement grillé et réagir par augmentation de la température, (2) totalement grillé et réduit en bas fourneau, ou (3) directement réduit sans grillage (modifié d'après Mahé-Le Carlier et al., 2011).

Figure I-4 : a) Composition isotopique du plomb de galènes de la mine d'argent d'Imiter au Maroc (d'après Pasava, 1994). On distingue deux groupes de composition distincte correspondant à deux évènements hydrothermaux de minéralisation. b) Composition des isotopes du Pb dans des minerais de plomb (galène) issus de différentes régions du monde (les références sont incluses dans la légende).

Chapitre II :

Figure II-1 : Abondance naturelle des isotopes du fer sur Terre (d'après Taylor et al., 1993).

Figure II-2 : Variations isotopiques du fer dans différents matériaux naturels pour le rapport $^{57}Fe/^{54}Fe$, normalisé au standard IRMM-14. Références : (a) Poitrasson, 2006 ; (b) Rouxel et al, 2008b ; (c) Ilina et al., 2013 ; (d) Zhao et al., 2012 ; (e) Teng et al., 2013 ; (f) Sossi et al., 2016 ; (g) Foden et al., 2015 ; (h) Liu et al., 2014 ; (i) Rouxel et al., 2008a ; (j) Moeller et al., 2014 ; (k) Markl et al., 2006 ; (l) Cheng et al., 2015 ; (m) Wawryk et al., 2015 ; (n) Johnson et al., 2003 ; (o) Czaja et al., 2013 ; (p) Halverson et al., 2011.

Figure II-3 : Schématisation des processus de formation et d'altération des minerais de fer dans le district de Schwarzwald (Sud-Ouest de l'Allemagne) et composition isotopes des différents minerais (d'après Markl et al., 2006). pD = dépôts primaires ; sD = dépôts secondaires.

Figure II-4 : Modèle des conditions géologiques et environnementales de formation des différents types de BIF (d'après Robb, 2005). Le diagramme représente l'estimation des ressources de chacun des trois types de BIF ainsi que leurs âges de formation (d'après Holland, 1984).

Figure II-5 : Modèle schématique de la formation des BIF de type Rapitan (d'après Halverson et al., 2011).

Chapitre III :

Figure III-1 : a) Bas fourneau de réduction expérimental utilisé en 1991 (photo : C. Domergue). b) Massiot de fer obtenu en 1991 avant épuration (photo : C. Jarrier). c) Sections de la barre de fer obtenue après épuration du massiot.

Figure III-2 : Localisation des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (d'après Pagès et al., 2008).

Figure III-3 : Barres de fer des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer. De gauche à droite, ces barres sont de type 1L, 1M, 2M et 4C pour les trois dernières.

Figure III-4 : Carte de la Gaule avant la conquête de Jules César en -52 av. J.C. Les pointillés rouges repèrent grossièrement le territoire des Rutènes (modifiée d'après Feitscherg, 2005).

Figure III-5 : Principaux sites archéologiques, secteurs sidérurgiques anciens et circuits possibles de diffusion du fer autours du district minier de la Montagne Noire.

Figure III-6 : Morphologie des barres de fer de Montans (MTS-1 à MTS-8) et de Rabastens (RAB-1 et RAB-2). Un échantillon de métal a également été prélevé sur un fragment de barre de fer issu du dépôt de Montans et qui n'est pas représenté ici. Les flèches grises indiquent les points de prélèvement de nos échantillons de métal.

Figure III-7 : Localisation des différents sites archéologiques et gisements de fer dont sont issus nos échantillons (modifié d'après Robion-Bruner, 2014).

Figure III-8 : Représentation schématique du MC-ICP-MS Neptune (Thermo Fisher Scientific). Les ronds bleus et rouges représentent respectivement des isotopes légers et lourds d'un même élément. Leurs trajectoires à la sortie de l'aimant dépendent de leurs masses respectives (d'après Zambardi, 2011).

Figure III-9 : a) Exemple d'interférences isobariques sur les différents isotopes du fer lors d'un balayage de masse. Le signal est normalisé sur le signal de l'isotope ^{56}Fe. Le plateau de gauche correspond au signal réel des isotopes du fer. Le plateau de droite correspond au signal des différentes interférences polyatomiques. Enfin, le plateau central correspond à la somme des signaux des isotopes du fer et de leurs interférences respectives (d'après Weyer and Schwieters, 2003). b) Détail du plateau correspondant au signal du fer (normalisé sur le signal de l'isotope ^{56}Fe). En plus des isotopes ^{56}Fe, ^{57}Fe et ^{54}Fe, les isotopes ^{53}Cr, ^{60}Ni et ^{61}Ni sont également mesurés pour la correction des interférences isobariques (scan réalisé sur une solution de Fe-Cr-Ni à 1 ppm en haute résolution, Septembre 2014).

Figure III-10 : Représentation graphique de $\ln(^{56}Fe/^{54}Fe)$ en fonction de $\ln(^{57}Fe/^{54}Fe)$ pour le standard IRMM-14 et l'hématite de Milhas mesurés au cours de 2 sessions analytiques à 6 mois d'intervalle. Les mesures suivent une pente de 0,66 correspondant à la pente théorique entre les deux rapports. Les variations mesurées le long de la droite pour un échantillon donné sont dues au biais de masse instrumental.

Figure III-11 : Mesures des rapports $\ln(^{57}Fe/^{54}Fe)$ et $\ln(^{61}Ni/^{60}Ni)$ du standard IRMM-14 et de l'hématite de Milhas dopés au Ni, au cours de 2 sessions analytiques à 6 mois d'intervalle.

Figure III-12 : Diagramme de $\beta_{Pb\ moy}$ en fonction de β_{Tl} pour les mesures du matériel de référence SRM 981 Pb (n=43). Les données sont tirées de la session analytique réalisée en Février 2016.

Figure III-13 : Mesures des rapports isotopiques du standard SRM 981 Pb tout au long de notre session analytique de février 2016, comparées aux valeurs de références de Thirlwall (2002). Les valeurs reportées sont la moyenne des mesures (24) de cette session.

Chapitre IV :

Figure 1: (a) Theoretical *chaîne opératoire* of iron production by bloomery process (modified after Baron et al., 2011), and (b) schematic model of reactions involved in the reduction step (this figure reports estimated temperatures, cf Mahé-Le Carlier 1997). During the descent of ore from the top to the bottom of the furnace, reaction (3), (4), (5) and (6) became successively dominant when the temperature increased towards the bottom of the furnace.

Figure 2 : Variability of Fe isotope composition of several iron ores at different scales : regional, mining district, single mine and single mineral scale. The annotations I^R and II^R indicate primary and secondary minerals, respectively. (a) Schwarzwald mining district (Germany, Markl et al., 2006), (b) Gaosong deposit (China, Cheng et al., 2015), (c) Schwarzwald mining district (Germany, Horn et al., 2006), (d) Bassar region (Togo, Milot, 2016). The line with $\delta^{57}Fe$ = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006).

Figure 3: Simplified geological map of the Montagne Noire massif and location of the mentioned sites. MN15 and MN7 are orthogneiss samples dated using U-Pb analyses on zircons (modified after Roger et al., 2004).

Figure 4 : Photographs of metal samples from both 1991 and 2009 experiments of iron ore reduction: a) Iron bloom produced in 1991 before metal purification (after Jarrier et al., 1997), b) Sections of refined metal from the 1991 experiment and location of the collected samples, c) Fragments of iron bloom from 2009 experiment and location of the collected samples.

Figure 5: Iron isotope composition of materials from the 1991 (a) and 2009 (b) iron ore reduction experimental reconstitutions expressed as $\delta^{57}Fe$ in ‰ relative to IRMM-14 iron isotopic reference material. The line with $\delta^{57}Fe$ = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

Figure 6: Iron isotope composition of tree iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks (SM2-3A, SM2-61 and SM2-96-KL31) compared to that of ore from les Martys, expressed as $\delta^{57}Fe$ in ‰ relative to the IRMM-14 iron isotopic reference material. The line with $\delta^{57}Fe$ = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope

composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

Chapitre V :

Figure 1: Geographical and archaeological context of the study. The entire mining district of the Montagne Noire is included in the blue square in dashed lines.

Figure 2: a) Types of the iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer sampled in this study (after Baron et al., 2011). b) Examples of different types of iron bars (from left to right: 1L, 1M, 2M and tree 4C bars; photography: L. Long)

Figure 3: Trace element composition (Cs vs Rb and Sm vs Eu) of slags inclusions from different bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks, in comparison with that of archaeological ores and slags samples from the Montagne Noire mining district (red colored area). The bars with * symbol were sampled for Fe isotopes analyses (modified after Baron et al., 2011).

Figure 4 : Gallic iron bars from Montans and Rabastens deposits (except the iron bar piece MTS-FRG). The grey points indicate the location of the collected samples.

Figure 5: Iron isotope composition of several iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks, compared to that of ore from les Martys, expressed as δ^{57}Fe in ‰ relative to the IRMM-14 iron isotopic reference material. The different groups have been defined according to provenance assumptions proposed by Baron et al. (2011) from slag inclusions elemental analyses. See the text for more detailed informations. The line with δ^{57}Fe = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

Figure 6: Iron isotope composition of iron bars from the Tarn (Montans and Rabastens) and several bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer (Group 1) related to that of ores and slags from Les Martys, Ambialet and Crespin areas, expressed as δ^{57}Fe in ‰ relative to the IRMM-14 iron isotopic reference material. VMS, BLA and LCV correspond to the different ancient smalting sites described in Table 1. The line with δ^{57}Fe = 0.1‰ reported for reference

corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

Figure 7: a) W vs Ba composition of ores and slags samples from the studied areas: Les Martys (Southern side of the Montagne Noire), Ambialet and Crespin (Northern side of the Montagne Noire). b) La/Ce vs Th/Zr composition of ore and slags samples from both Ambialet and Crespin areas. The trace elements represented in these graphics are the most discriminant for the different areas.

Chapitre VI :

Figure VI-1 : a) Vestiges d'un bas fourneau de réduction sur le site de réduction de Tatre (région de Bassar, Togo ; photographie : C. Robion-Brunner). b) Ancienne tranchée d'extraction de minerai de fer dans le gisement d'Apetandjor (région de Bassar, Togo ; photographie : C. Robion-Brunner).

Figure VI-2 : Carte géologique de la région de Bassar (modifier d'après Sylvain et al., 1986)

Figure VI-3 : Localisation des différents sites de réduction et gisements de minerai de fer échantillonnés pour notre étude dans les secteurs Ouest et Est de la région de Bassar, Togo (modifié d'après Robion-Brunner, 2012).

Figure VI-4 : Exemples d'échantillons de minerais et de scories de réduction de la région de Bassar : a) Minerai du gisement d'Apetandjor à hématite dominante (APT-14-M1). b) Minerai du site de réduction de Tchogma à goethite dominante (TCH-14-M4). c) Scorie de réduction du site de Tchogma (TCG-14-S1). d) Scorie de réduction du site de Tatre (TTR-S1). Photographies : M.P. Coustures.

Figure VI-5 : Composition isotopique du fer des échantillons de métal, minerai et scorie de réduction de fer de la région de Bassar (Togo), exprimée par l'indice δ^{57}Fe en ‰ par rapport au standard IRMM-14. La ligne verticale de composition δ^{57}Fe = 0,1 ‰ correspond à la valeur moyenne de la croûte continentale terrestre (Poitrasson, 2006). Les incertitudes reportées correspondent à 2SE.

Figure VI-6 : Localisation des sites miniers et métallurgiques repérés aux alentours de Sijilmasa (d'après Robion-Brunner et al., 2012).

Figure VI-7 : Exemples de vestiges archéologique présents sur le site d'Imiter. a) vue d'ensemble de la mine des anciens. Le creusement de la tranchée moderne à mis à jour plusieurs galerie et encoches de boisage. b) Alignement de puits le long du filon sud 1. c) Cuve d'enrichissement de minerai. Photographies : J. Milot.

Figure VI-8 : Exemples d'échantillons de scorie (a) et de paroi de four (b) collectés sur le site d'Imiter. Photographies : J. Milot.

Figure VI-9 : Composition isotopique du plomb des échantillons de scorie de réduction et de galènes argentifère de la mine d'Imiter. Les incertitudes totales externes sont précisées dans le tableau VI-3. Sur ces graphiques les barres d'erreur sont recouvertes par les symboles des échantillons.

Figure VI-10 : Composition isotopique du fer des échantillons de scorie de réduction de plomb argentifère et de parois de four de la mine d'Imiter (Maroc) exprimée en $\delta^{57}Fe$ (‰) par rapport au standard IRMM-14. La ligne verticale de composition $\delta^{57}Fe$ = 0,1 ‰ correspond à la valeur moyenne de la croûte continentale terrestre (Poitrasson, 2006). Les incertitudes reportées correspondent à 2SE.

Figure VI-11 : Composition isotopique du plomb des scories d'Imiter comparée à celle de minerai provenant de différentes régions du monde (références incluses dans la légende). Les deux groupes de scories de compositions distinctes reflètent l'utilisation de minerais issus des deux épisodes de minéralisation.

Tableaux

Chapitre I :

Tableau I-1 : Classification métallogénique des principaux minerais de fer (modifié d'après Serneels, 2004).

Chapitre III :

Tableau III-1: Récapitulatif des opérations expérimentales de réduction de minerai de fer menées entre 1991 et 2009 dans le massif de la Montagne Noire (d'après Béziat et al., 2016).

Tableau III-2 : Caractéristiques morphologiques des différents types de barres des Saintes-Maries-de-la-Mer (d'après Pagès et al., 2011).

Tableau III-3 : Rapports isotopiques des solutions de référence SRM 981 Pb et SRM 997 Tl mesurés par Thirlwall (2002).

Tableau III-4 : Rapport isotopiques des échantillons PbS1-1 et PbS1-2 ainsi que de la solution de standard SRM 983 Pb mesurés au cours de cette thèse.

Chapitre IV :

Table 1: Major elements composition in oxide weight percent (wt.%) of materials from 1991 and 2009 experiments of iron ore reduction.

Table 2: Iron isotope composition of the analyzed samples.

Chapitre V :

Table 1: Description and location of the studied samples.

Table 2: Iron isotope composition of the studied samples.

Table 3: Trace element composition (in ppm) of the ores and slags samples from Les Martys, Ambialet and Crespin smelting areas.

Chapitre VI :

Tableau VI-1 : Description des échantillons de la région de Bassar analysés lors de cette étude.

Tableau VI-2 : Composition isotopique du fer des échantillons analysés.

Tableau VI-3 : Composition isotopique du plomb des échantillons de la mine d'Imiter (Anti-Atlas, Maroc).

Tableau VI-4 : Composition isotopique du fer des échantillons analysés.

Annexes

Annexe 1 : « Iron isotopes as a potential tool for ancient metal tracing » (Chapitre VI)

La version de cet article présenté ici a été publiée dans le *Journal of Archaeological Science 76, p. 9-20*.

Journal of Archaeological Science 76 (2016) 9–20

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Archaeological Science

journal homepage: http://www.elsevier.com/locate/jas

Iron isotopes as a potential tool for ancient iron metals tracing

Jean Milot [a, b, *], Franck Poitrasson [a], Sandrine Baron [b], Marie-Pierre Coustures [b]

[a] Géosciences Environnement Toulouse, UMR 5563 Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Toulouse, Institut de Recherches pour le Développement, 14-16, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

[b] Travaux et Recherches Archéologiques sur les Cultures, les Espaces et les Sociétés, UMR 5608 Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Toulouse, Maison de la Recherche, 5 Allées Antonio Machado, 31 058 Toulouse Cedex 09, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 June 2016
Received in revised form
9 September 2016
Accepted 13 October 2016

Keywords:
Iron isotopes
Provenance
Iron-making
Bloomery process
MC-ICP-MS

ABSTRACT

Provenance studies of iron artefacts have become an important topic in archaeology to better understand the socio-economic organization of ancient societies. Elemental and isotopic tracing methods used so far for iron metal provenance studies showed some limitations, and the development of new additional tracers are needed. Since the last decade, the rise of cutting edge analytical techniques allows for the development of new isotopic tools for this purpose. The present study explores for the first time the use of iron isotopes analyses as a potential method for ancient iron metal tracing. Ore, slag and metal samples from two experimental reconstitutions of iron ore reduction by bloomery process were collected. Their Fe isotope compositions were measured by Multi Collector – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (MC-ICP-MS) to assess the possible impact of smelting on the Fe isotope composition of the metal produced. Our results show that the iron isotope compositions of the slag and metal are for 8 out of 9 samples analyzed undistinguishable from that of the starting ores. This suggests that overall, no significant Fe isotope fractionation occurs along the *chaîne opératoire* of iron bars production, even if slight isotopic differences might be found in blooms before refinement. This fact, combined with the natural isotopic variability of iron ores, as reported in the literature, may allow the use of Fe isotopes as a relevant tracer for archaeological iron metals. This new tracing approach offers many perspectives for provenance studies. The combination of elemental and Fe isotope analyses should thus be useful to validate origin hypotheses of ancient iron artefacts.

© 2016 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

Tracing metal provenances has become a major issue in archaeometallurgy. Indeed, determining the provenance of iron artefacts could help to understand the socio-economic organization of ancient societies and to restore trade networks. Until medieval times, iron was produced by ore reduction in bloomery furnace (direct process). Combined with archaeological evidences, the analysis of material from archaeological iron smelting sites could help identifying the ancient processes of metal production. Some experimental approaches (e.g. Tylecote, 1986; Crew, 2000; Leroy et al., 2015; Benvenuti et al., 2016) have allowed defining a theoretical *chaîne opératoire* of bloomery process. However, ancient smelting techniques can be highly different, depending on the period and region of iron production, the cultural sphere, or the nature of exploited ores.

1.1. Ancient smelting process in the Montagne Noire massif (SW of France)

In this study, we focused on the smelting process used in the Montagne Noire massif during the Roman period. Successive archaeological studies have allowed to determine well the Roman process of iron production in the Montagne Noire massif (e.g. Domergue et al., 1993; Fabre et al., 2016). The theoretical *chaine opératoire* of iron production is presented in Fig. 1a.

Gossans represent the major ores in the Montagne Noire. They are mainly composed of iron oxyhydroxides and can contain some remains of iron carbonates or iron sulfides. Once sorted, the roasting step of the ore in an oxidizing environment, such as an open fire, allowed removing water from oxyhydroxides, CO_2 from

* Corresponding author. Géosciences Environnement Toulouse, UMR 5563 Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Toulouse, Institut de Recherches pour le Développement, 14-16, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

E-mail address: jean.milot@get.obs-mip.fr (J. Milot).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2016.10.003
0305-4403/© 2016 Published by Elsevier Ltd.

carbonates and sulfur from sulphides. It also induced the destructuration of ore and made crushing easier. This preliminary treatment induced changes of mineralogical and chemical compositions of the ore before it was introduced in the furnace. A schematic model of the reactions involved in the reduction process is presented in Fig. 1b. More detailed models of iron reduction are given in Bachmann (1982), or in Jarrier (1993), Mahé-Le Carlier (1997), Mangin (2004) and Leroy et al. (2015).

Reduced iron and siderophile elements accumulated and formed an iron bloom which stays in a "pasty" state because of the temperature that did not exceed the iron fusion point of 1538 °C. Impurities, consisting mainly lithophile elements, formed the liquid slag at 1300 °C (Jarrier, 1993) and flowed out of the bloomery furnace (Fig. 1a). When reduction was achieved, the iron bloom was extracted from the furnace and refined during a purification step by hammering while hot to remove a maximum of slag and charcoal incorporated in the bloom. It was then shaped by smithing until getting a "semi-product" which was transformed into objects (Pleiner, 2000). Ancient metal tracing aims to recover the *chaîne opératoire* from ores to metal and to determine the origin of archaeological artefacts.

1.2. Tracing methods of ferrous metals

For several decades, the development of increasingly precise and accurate analytical methods allowed the use of geochemical tools to trace ferrous materials. The more frequently used method consists in major, minor and trace element analyses on slag inclusions remaining in archaeological artefacts (e.g. Hedges and Salter, 1979; Tylecote, 1986; Rostoker and Bronson, 1990; Buchwald and Wivel, 1998; Coustures et al., 2003; Dillmann and L'Héritier, 2007; Blakelock et al., 2009; Desaulty et al., 2009; Leroy et al., 2012; Dillmann et al., 2015; Benvenuti et al., 2013, 2016; Mameli et al., 2014). The underlying assumption of the earlier studies is that the elemental chemical composition of slags inclusions reflects that of the ores (Hedges and Salter, 1979). Other studies have demonstrated that the composition of slag inclusions can be influenced by charcoal and furnace lining contribution (e.g. Tylecote, 1986; Rostoker and Bronson, 1990; Paynter, 2006; Dillmann and L'Héritier, 2007; Charlton et al., 2010; Benvenuti et al., 2013, 2016; Disser et al., 2014). Nevertheless, some major elements, such as MgO, Al_2O_3, SiO_2, K_2O and CaO are totally reoxidized at the end of the process. Ratios between these compounds thus remain relatively homogeneous in slag inclusions (Dillmann and L'Héritier, 2007). In the same way, Coustures et al. (2003) identified some trace element pairs, having comparable ionic radius and number of valence electron, whose ratio remains unchanged during the smelting process. The comparison of these ratios between slag inclusions in iron objects and archaeological materials allows establishing provenance hypothesis. However, it turns out that for some elements, the composition of slag inclusions is related to a specific production system (ores-charcoal-pollutants) rather than a specific ore (e.g. Coustures et al., 2003; Dillmann and L'Héritier, 2007; Blakelock et al., 2009; Charlton, 2015). The analysis of slag inclusions resulting from ore reduction rather than that formed during smithing operations (e.g. Disser et al., 2014; Dillmann et al., 2015), and the choice of pertinent elemental tracers inherited from ore (e.g. Desaulty et al., 2009; Benvenuti et al., 2013, 2016; Mameli et al., 2014) can permit to relate metal provenance to a specific mine. Moreover, despite possible overlapping compositions of ores, slags or metals from distinct regions, statistical multivariate treatments allow distinguishing ore sources with their elemental signature (e.g. Charlton et al., 2010, 2012; Charlton, 2015; Leroy et al., 2012; Mameli et al., 2014). Elemental analyses are a powerful tool for iron provenance studies, but detection of relevant slag inclusions in metal objects may induce an important deterioration of artefacts which can be problematic for some museum pieces.

Schwab et al. (2006) used Pb isotopes for iron artefact tracing, in addition to trace elements analyses. However, the generally low Pb and high U concentrations lead to an important Pb isotopic heterogeneity of many iron ores, which limits provenance determinations. Strontium and Os isotopes have also been tested (Degryse et al., 2007; Brauns et al., 2013), but Sr could derive from

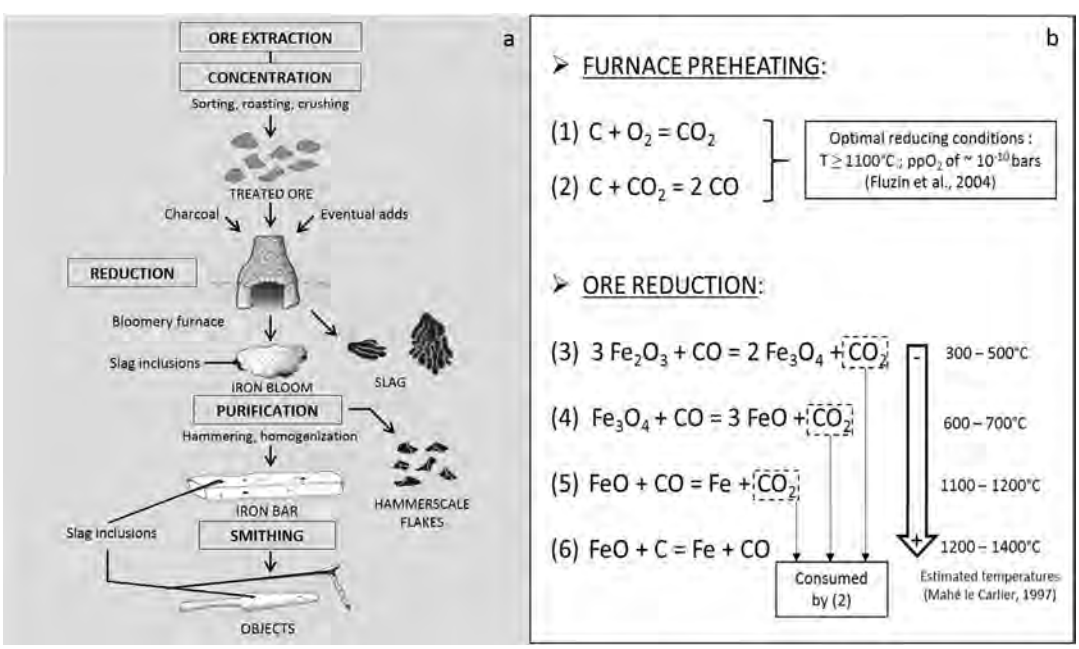

Fig. 1. (a) Theoretical *chaîne opératoire* of iron production by bloomery process (modified after Baron et al., 2011), and (b) schematic model of reactions involved in the reduction step (this figure reports estimated temperatures and oxygen partial pressure, cf Mahé-Le Carlier, 1997 and Fluzin et al., 2004). During the descent of ore from the top to the bottom of the furnace, reaction (3), (4), (5) and (6) became successively dominant when the temperature increased towards the bottom of the furnace.

furnace lining which limits its value as a tracing tool. In addition, measurement of Os isotope composition involves complex analytical techniques, and the results obtained with this tracer were limited to only a few samples so far (Brauns et al., 2013). Besides undertaking further research on these tracers, this underlines the need to develop new tracing methods.

In this context, the use of iron isotopes may provide a helpful tracer to complement existing ones. In 2014, Eerkens et al. investigated Nasca pigment production in Peru from old pottery using iron isotopes analyses, but so far, it has never been used for ancient metal tracing. One of the main advantages of this method would be the extremely limited artefact deterioration since isotopic analyses require a few micrograms of iron sample only, in fact essentially limited by the sampling methods themselves. Moreover, previous studies highlighted the natural variability of iron isotopes in ores (e.g. Markl et al., 2006; Horn et al., 2006; Cheng et al., 2015; Wawryk and Foden, 2015). This possibility of distinguishing different types of ores with their Fe isotope composition is an important condition for the use of iron isotopes as a new tool for provenance studies in archaeology.

1.3. Natural variability of Fe isotope composition

The four isotopes of iron ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe and ^{58}Fe are stable and their natural abundance are respectively 5.84%, 91,68%, 2.17% and 0.31%. Iron isotope compositions are classically expressed using the delta notation, in ‰, relative to IRMM-14 reference material, as follows for the ^{57}Fe/^{54}Fe ratio:

$$\delta^{57}\mathrm{Fe} = \left(\frac{{}^{57}\mathrm{Fe}/{}^{54}\mathrm{Fe}_{\mathrm{Sample}}}{{}^{57}\mathrm{Fe}/{}^{54}\mathrm{Fe}_{\mathrm{IRMM-14}}} - 1\right) \times 1000$$

The Fe isotope composition is relatively homogeneous in most terrestrial igneous rocks (δ^{57}Fe variation range is of ~0.1‰ according to Beard et al., 2003; Poitrasson, 2006), but notable variations of Fe isotope compositions have been measured in iron ore deposits such as banded iron formation (BIF) (e.g. Johnson et al., 2003, 2008; Halverson et al., 2011; Steinhoefel et al., 2009; Frierdich et al., 2014) or in hydrothermal ore deposits (e.g. Markl et al., 2006; Cheng et al., 2015; Wawryk and Foden, 2015; Horn et al., 2006). If the variations found at the Earth's surface were initially thought to be due to biological processes (Beard et al., 1999), it is now widely accepted that purely abiotic processes can also generate iron isotope fractionation, notably via redox changes (e.g. Bullen et al., 2001; Zhu et al., 2002; Welch et al., 2003). Such fractionation processes can occur during the different steps of hydrothermal deposits formation. Leaching of Fe from basement rocks by hydrothermal Cl-rich brines (e.g. Rouxel et al., 2003), mixing of these brines with surface waters and primary Fe(II) or Fe(III)-minerals precipitation (Markl et al., 2006), primary minerals dissolution by supergene oxidizing waters and secondary Fe(III)-oxyhydroxides precipitation (e.g. Johnson et al., 2002; Beard and Johnson, 2004; Skulan et al., 2002) can induce redox changes of iron and isotopic fractionation. For more details, a complete review is given in Moeller et al. (2014).

These complex processes involve large natural variations of Fe isotope compositions in iron ores on Earth. A compilation of the Fe isotope composition of iron ores from the literature is presented in Fig. 2. Markl et al. (2006) reported a variation range of composition of about 3.5‰ for δ^{57}Fe in the Schwarzwald district (SW Germany). Cheng et al. (2015) measured a variation range of 0.8‰ for δ^{57}Fe in the Gaosong deposit (SW China). In a secondary fibrous hematite from Schwarzwald, Horn et al. (2006) measured δ^{57}Fe values from −0.87‰ in the core to −2.7‰ in the rim by *in situ* isotopic analyses. This shows that variation of Fe isotope composition of Fe-minerals can occurs at different scales, from a regional or mining district scale to a vein or even within a single mineral scale. This natural variability provides an interesting way to distinguish iron ores according to their genesis mode (Fig. 2).

2. Materials and methods

2.1. Objectives of the study

In this study, we analyzed materials from two experimental reconstitutions of antique iron ores reduction to assess the possible influence of bloomery process on Fe isotope composition. In 1991 and 2009, two experimental reduction operations have been performed in the Montagne Noire massif (SW of France) which was one of the major regions of iron production during the Roman period (Domergue et al., 1993; Fabre et al., 2016). For both experiments, we collected ore, slag and metal samples to cover all the steps of the *chaîne opératoire* of iron production. The used furnaces were reconstructed on the basis of archaeological findings in order to try to be close to reduction process used by Roman craftsmen.

2.2. Iron ores from the Montagne Noire massif (SW of France)

The three major geological units of the Montagne Noire massif are i) an axial zone consisting of Hercynian granites and gneiss, ii) a northern side constituted by Paleozoic black schists, and iii) a southern side made of Cambrian series and a Schists X (Fig. 3). Both

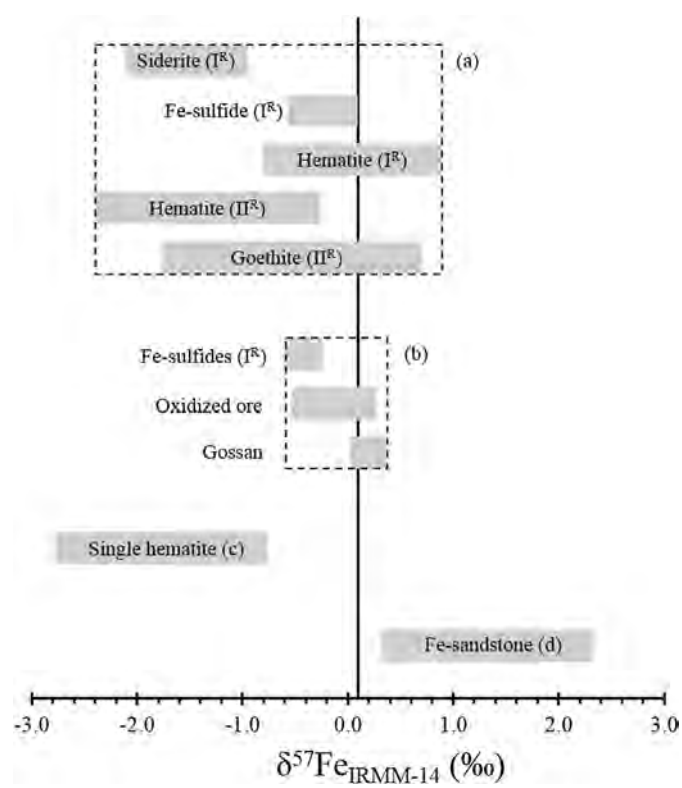

Fig. 2. Variability of Fe isotope composition of several iron ores at different scales: regional, mining district, single mine and single mineral scale. The annotations I^R and II^R indicate primary and secondary minerals, respectively. (a) Schwarzwald mining district (Germany, Markl et al., 2006), (b) Gaosong deposit (China, Cheng et al., 2015), (c) Schwarzwald mining district (Germany, Horn et al., 2006), (d) Bassar region (Togo, Milot, 2016). The line with δ^{57}Fe = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006).

veins and layered mineralizations coexist in this massif. We distinguish three major groups of primary ores in the Montagne Noire: i) iron carbonates (mainly siderite $FeCO_3$), ii) iron sulfides (mainly pyrite, FeS_2, and mispikel, FeAsS) and more rarely iii) magnetite (Fe_3O_4). During supergene weathering of primary ores, both carbonate and sulfide minerals are transformed into iron oxyhydroxides to form gossans. This tends to erase mineralogical differences between them. However, accessory minerals of gossans are different according to their corresponding primary ores. This also results into different chemical compositions. Gossans from the northern side are slightly enriched in Ba relative to those from the south. In the southern side, sulfide derived ores are enriched in Zn, Cu and Pb compared to carbonate derived ones. Primary sulfides derived gossans hosted in the Schists X unit are slightly enriched in Bi related to other gossans from the massif (see Domergue et al. (1993) and Béziat et al. (2016a) for more details).

In the Montagne Noire, gossans have been widely exploited during the Roman period. For several decades, an extensive campaign of archaeological excavations allowed to characterize well the major roman site of iron production named "Les Martys" (Domergue et al., 1993, 1999). Large slag heaps and a high concentration of bloomery furnaces have indicated the intensive nature of this production which reached its peak between the first century B.C. and the first century A.D.. Close to this site, several deposits exhibit traces of ancient mining activities (Rico, 2016).

2.3. Experimental reconstitutions of iron ore reduction in the Montagne Noire

The two studied experimental reconstitutions of iron ore reduction were respectively performed on Les Martys in 1991 and on the experimental platform of Lastours in 2009 (Fig. 3). The construction of the experimental bloomery furnaces used in 1991 and 2009 were conducted on the basis of archaeological observations made in the Montagne Noire and are described in Jarrier (1993), Jarrier et al. (1997) and Béziat et al. (2016b). The major difference between the two experiments concerns the inlet air system. In 1991, it consisted in a single *tuyère* connected to two bellows, whereas in 2009, air supply was naturally ensured by three ventilation holes. For both experiments, the bloomery furnace was preheated by charcoal combustion before reduction. Then, the ore was introduced at the top of the furnace by several batches of 2 kg and charcoal was regularly added. Each experiment lasted about 11 h and 100 kg of ore were reduced.

The ores used for the two experiments were not from the same source. The first one, used in 1991, was gossan ore found during an excavation on Les Martys and was already roasted and crushed by Roman craftsmen. That used in 2009 was gossan ore collected by experimenters on the mine of Salsigne (Tollon, 1969), in the south of Les Martys (Fig. 3). It was roasted and crushed in order to be as close as possible to the Roman smelting protocol. The major difference between these two gossans was that the 1991 ore was Fe carbonates derived, while the 2009 ore was Fe sulfides derived gossan. Thus, the latter is enriched in remains of Fe sulfides related to the first one.

Mineralogical and elemental composition of materials used for the two experiments are described in Coustures et al. (2003) and Jarrier et al. (1997), and Béziat et al. (2016b), respectively (Table 1). Ores, reduction slag and metal samples from both reduction experiments were collected for Fe isotopes analyses (Table 2). For the 2009 experiment, we also collected a sample of furnace lining to investigate its possible contribution to the Fe isotope composition

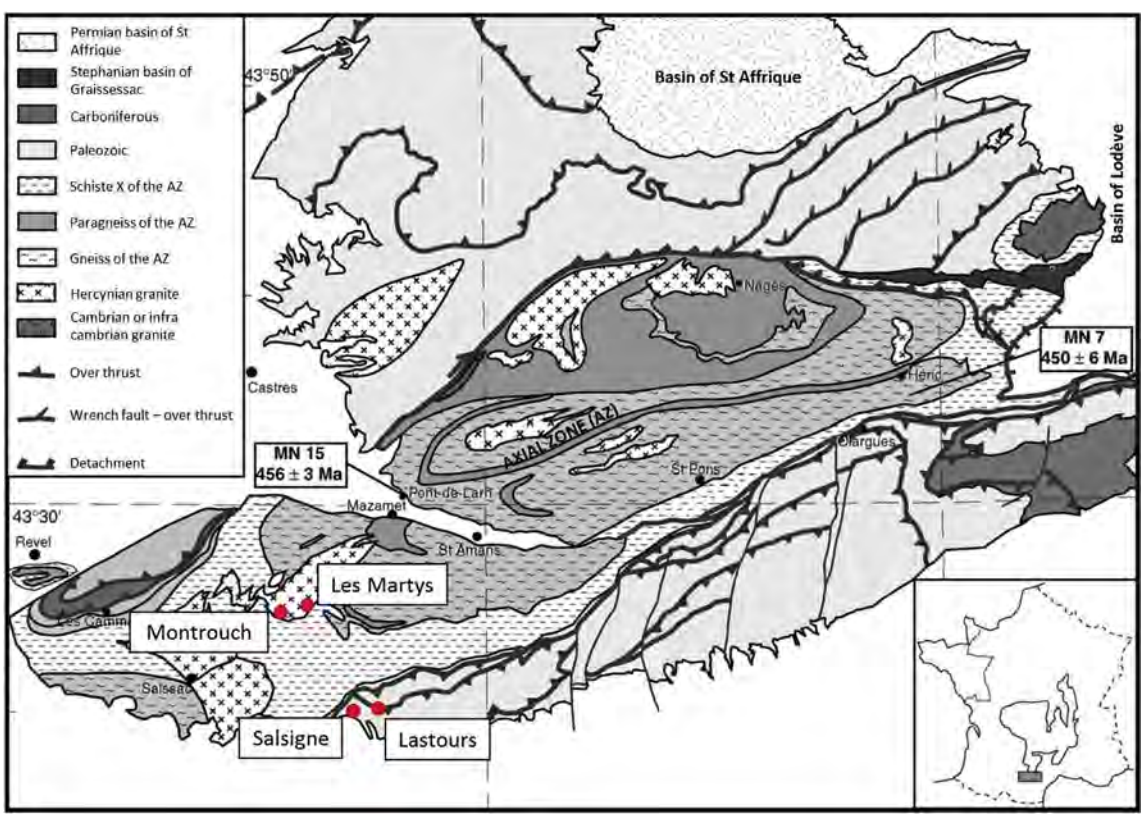

Fig. 3. Simplified geological map of the Montagne Noire massif and location of the mentioned sites. MN15 and MN7 are orthogneiss samples dated using U-Pb analyses on zircons (modified after Roger et al., 2004).

of the produced metal. Fig. 4 presents the different metal samples collected for both 1991 and 2009 experiments. In addition, we collected metal samples on three iron bars from Les Saintes-Maries-de-la Mer Roman shipwrecks (e.g. Long et al., 2002; Pagès et al., 2008; 2011), thought to have been produced in the Montagne Noire Roman workshops (Coustures et al., 2006; Baron et al., 2011). According to the classification previously established (Long et al., 2002) the 2 bars SM2-3A and SM2-61 are of 4C shape (about 25 cm long, square section), while the bar SM2-96-KL31 is of 1L shape (about 110 cm long, rectangular section). Each 4C type bars were manufactured from one piece of metal, while the 1L type bar exhibits a weld which indicates an assemblage of irons pieces of potentially different composition (Pagès et al., 2011). To assess the isotopic homogeneity/heterogeneity of these archaeological objects, we collected 2 samples on each SM2-3A and SM2-61 bars, and 4 samples on the SM2-96-KL31 bar (2 samples on both side of the weld).

2.4. Analytical methods

Ores and slag samples are crushed and powdered and few milligrams are collected for analyses. For metallic objects sampling, corrosion is removed from about 1 cm^2 of the surface and two perpendicular cuts are made on the non-corroded metal to detach a little metal piece between 3 and 5 mg. This sampling protocol, established by Poitrasson et al. (2005), avoids large deterioration of archaeological pieces. Generally, at least 2 samples are collected on iron objects to estimate their isotopic homogeneity/heterogeneity. Each type of samples are digested in concentrated bi-distilled hydrochloric acid (6M HCl), nitric acid (15N HNO_3) and concentrated Merck Suprapure hydrofluoric acid (HF) on hot-plates at 120 °C for about 4 days. Samples are taken to dryness and re-digested using 6M HCl for two days and subsequently taken to dryness again. The procedure is repeated until no solid particles remains in the solution. Once totally dissolved, the iron contained in the samples is separated from the matrix by anion exchange chromatography (AG1-X4 resin).

After purification, each samples are analyzed by high mass resolution Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) at the GET laboratory of Toulouse (France), following the method detailed in Poitrasson and Freydier (2005). Besides ^{54}Fe, ^{56}Fe and ^{57}Fe, ^{53}Cr, ^{60}Ni and ^{61}Ni isotopes are measured for chromium isobaric interference correction on mass 54 and mass bias correction with nickel. Each sample is bracketed by the reference material IRMM-14 in the analytical sequence. Our mass bias correction involves a combination of sample-standard bracketing and a daily regression method using the added Ni in every sample and standard. Moreover, an in house hematite standard (ETH hematite) from Milhas, Pyrénées (SW of France) is analyzed every 6 samples for quality control. Each sample is analyzed at least three times. Analytical uncertainties for individual samples are reported as 2 standard errors (2SE). During the different analytical sequences spanning over 17 months, 78 analyses of hematite standard from Milhas were conducted. According to Poitrasson and Freydier (2005), hematite measurements should be pooled by groups of 6 to estimate the long-term reproducibility of our individual sample analyses. This yields a $\delta^{57}Fe = 0.757 \pm 0.034‰$ and $\delta^{56}Fe = 0.514 \pm 0.049‰$ with uncertainties reported as 2 standard deviation (2SD); See Table 2. This compares well with previous measurements from Fehr et al. (2008) and Poitrasson et al. (2013) yielding $\delta^{57}Fe = 0.730 \pm 0.190‰$ and $\delta^{57}Fe = 0.765 \pm 0.059‰$ (2SD), respectively. The accuracy of our analyses was also estimated by the analysis of reference material consisting of peridotites UB-N and DTS-2b. Our measured compositions yield $\delta^{57}Fe = 0.093 \pm 0.166‰$ for UB-N and $\delta^{57}Fe = 0.092 \pm 0.151‰$ for DTS-2b. Within analytical uncertainties, these values are similar to previously published ones (Craddock and Dauphas, 2010; Poitrasson et al., 2013; See Table 2). In this study, we preferably reported $\delta^{57}Fe$ as it yields larger variations than $\delta^{56}Fe$ because of the three atomic mass units difference (amu) between ^{57}Fe and ^{54}Fe. Moreover, our method tends to yield better quality $\delta^{57}Fe$ measurements because of an important isobaric interference on the signal of ^{56}Fe. Considering the generally observed mass dependent fractionation of iron isotopes in nature, $\delta^{56}Fe$ can be calculated by the relation $\delta^{56}Fe = 1.5 \times \delta^{57}Fe$, and the use of $\delta^{57}Fe$ rather than $\delta^{56}Fe$ makes no differences for discussing results (Poitrasson and Freydier, 2005).

3. Results

The Fe isotope composition ($\delta^{57}Fe$ in ‰ ±2SE) of ore, slag and metal produced from both the 1991 and 2009 experiments of iron ore reduction are presented in Table 2 and plotted in Fig. 5.

The compositions of ore samples from the 1991 experiment are similar within analytical uncertainties with $\delta^{57}Fe$ between $-0.490 \pm 0.081‰$ and $-0.384 \pm 0.136‰$. The two slag samples have $\delta^{57}Fe$ compositions of $-0.275 \pm 0.100‰$ and $-0.271 \pm 0.085‰$, respectively. The $\delta^{57}Fe$ compositions of the

Table 1
Major elements composition in oxide weight percent (wt.%) of materials from 1991 and 2009 experiments of iron ore reduction.

Sample name	Description	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	P.F.	Total
Experimental reduction of 1991:													
M2*	Gossan ore	11.99	2.91	78.49	2.85	0.74	<DL	<DL	0.86	0.14	<DL	0.93	98.91
M11*	Gossan ore	34.38	4.38	49.32	1.83	0.68	<DL	<DL	1.48	0.20	0.05	7.48	99.80
M8*	Gossan ore	3.26	1.25	82.33	2.29	0.38	0.21	<DL	0.32	0.1	0.11	9.42	99.67
M9*	Gossan ore	9.78	0.85	75.41	1.78	0.42	0.17	<DL	0.14	<DL	<DL	11.31	99.86
E91-S1**													
E91-S2**	Reduction slag	31.27	6.18	50.92	3.27	1.07	7.07	0.60	2.76	0.21	0.40	−4.75	99.00
Refractory material**	Furnace wall	70.38	14.40	5.82	0.88	0.16	1.15	1.32	4.02	0.39	0.20	0.42	99.02
Experimental reduction of 2009:													
ME-1-09***	Gossan ore	8.52	1.14	82.7	0.99	0.1	0.1	<DL	0.1	0.04	0.27	2.08	96.00
ME-2-09***	Gossan ore	8.16	1.06	83.5	1.92	0.1	0.1	<DL	0.12	0.04	0.22	1.98	97.20
SE-1-09***	Reduction slag	16.8	2.26	80.7	1.63	0.22	0.91	0.05	0.5	0.07	0.39	−7.09	96.50
SE-2-09***	Reduction slag	17.6	2.25	74.7	1.54	0.21	0.92	<DL	0.52	0.08	0.51	−7.06	91.30
SE-4-09***	Reduction slag	16.5	2.11	76.1	1.55	0.20	0.87	<DL	0.46	0.07	0.45	−6.56	91.40
AE-1-09***	Furnace wall	62.1	29.5	1.75	0.01	0.34	0.24	0.17	1.33	1.34	0.04	1.18	98.10

Samples with *, ** and *** symbol correspond to results from Coustures et al. (2003), Jarrier et al. (1997) and Béziat et al. (2016b), respectively. According to Jarrier et al. (1997), elemental compositions of reduction slags from the 1991 experiment are very similar. E91-S1 and E91-S2 composition correspond to the average composition of these reduction slags.

Table 2
Iron isotope composition of the analyzed samples.

Samples name	Nature of the sample	δ^{57}Fe	2 S.E.	δ^{56}Fe	2 S.E.	Number of analyses
Experimental reduction of 1991:						
M2	Gossan ore	−0.490	0.081	−0.343	0.159	6
M8	Gossan ore	−0.453	0.075	−0.290	0.273	3
M9	Gossan ore	−0.384	0.136	−0.238	0.154	6
M11	Gossan ore	−0.414	0.072	−0.269	0.076	6
E91-S1	Reduction slag	−0.275	0.100	−0.164	0.084	6
E91-S2	Reduction slag	−0.271	0.085	−0.174	0.073	6
E91-B1	Refined metal	−0.404	0.076	−0.275	0.082	6
E91-B2	Refined metal	−0.424	0.077	−0.290	0.305	6
Experimental reduction of 2009:						
ME-1-09	Gossan ore	0.006	0.117	0.016	0.111	6
ME-2-09	Gossan ore	−0.014	0.075	−0.020	0.075	12
SE-1-09	Reduction slag	0.035	0.060	0.041	0.121	9
SE-2-09	Reduction slag	−0.013	0.089	−0.007	0.145	9
SE-4-09	Reduction slag	0.024	0.096	0.023	0.186	9
MET-1-09	Iron bloom	0.054	0.089	0.040	0.041	6
MET-2-09	Iron bloom	0.264	0.086	0.174	0.080	9
AE-1-09	Furnace wall clay	0.629	0.186	0.421	0.168	3
Iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer shipwrecks:						
SM2-3A (1)	Iron bar	−0.388	0.111	−0.264	0.076	6
SM2-3A (2)	Iron bar	−0.420	0.072	−0.287	0.042	6
SM2-61 (1)	Iron bar	−0.327	0.082	−0.186	0.106	3
SM2-61 (2)	Iron bar	−0.362	0.077	−0.260	0.058	6
SM2-96-KL31 (X1)	Iron bar	−0.293	0.118	−0.192	0.083	6
SM2-96-KL31 (X2)	Iron bar	−0.283	0.145	−0.198	0.087	6
SM2-96-KL31 (Y1)	Iron bar	−0.323	0.068	−0.239	0.027	3
SM2-96-KL31 (Y2)	Iron bar	−0.302	0.051	−0.223	0.079	3
Reference Materials:						
ETH Hematite:	Hematite, Pyrénées, France					
This study*		0.757	0.034	0.514	0.049	78
Fehr et al., 2008		0.730	0.190	0.520	0.120	7
Poitrasson et al., 2013*		0.765	0.059	0.516	0.043	156
UB-N:	Serpentine, Vosges, France					
This study		0.093	0.166	0.023	0.255	3
Craddock and Dauphas, 2010		0.102	0.021	0.059	0.013	compilation
Poitrasson et al., 2013		0.024	0.058	0.026	0.031	6
DTS-2b:	Dunite, Twin Sisters Montains, USA					
This study		0.092	0.151	0.061	0.100	3
Craddock and Dauphas, 2010		0.045	0.021	0.028	0.013	compilation
Poitrasson et al., 2013		0.136	0.038	0.066	0.101	6

Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE) computed taking into account the Student test's t correcting factor (Platzner, 1997). *Analyses of ETH hematite were pooled by groups of 6 measurements to estimate the long-term reproducibility according to Poitrasson and Freydier (2005).

two samples of refined metal are −0.404 ± 0.076‰ and −0.424 ± 0.077‰. For this experiment, both slag and metal sample have an iron isotope composition included in the range of ores compositions, within analytical uncertainties.

Concerning the 2009 experiment, the two ore samples have δ^{57}Fe of 0.006 ± 0.117‰ and −0.014 ± 0.075‰, respectively. The δ^{57}Fe composition of slag samples varies between −0.013 ± 0.089‰ and 0.035 ± 0.060‰, and the metal samples have δ^{57}Fe compositions of 0.054 ± 0.089‰ and 0.264 ± 0.0.086‰. The furnace wall sample has a clearly heavier δ^{57}Fe composition of 0.629 ± 0.186‰. As noted for the 1991 experiment, slag samples have compositions within the range of ore composition when analytical uncertainties are taken into account. Whereas one of the metal sample has a δ^{57}Fe value indistinguishable from the experimental slag and ore used like for the 1991 experiment, the other metal sample analyzed (MET-2-09) displays a composition significantly heavier than the δ^{57}Fe range of ore. We also note than the δ^{57}Fe compositions of ore material from the 2009 reduction experiment is close to the value of the continental crust (0.1‰; Poitrasson, 2006), that is clearly heavier than that of the material from the 1991 experiment (Fig. 5).

The Fe isotope composition of metal samples collected on the iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks are presented in Table 2 and plotted in Fig. 6. Several samples were collected on each bar to assess their isotopic heterogeneity. Both bars show a homogeneous isotopic composition when analytical uncertainties are taken into account, with δ^{57}Fe of −0.388 ± 0.111‰ and −0.420 ± 0.072‰ for SM2-3A, −0.327 ± 0.082‰ and −0.362 ± 0.077‰ for SM2-61, and between −0.323 ± 0.068‰ and −0.283 ± 0.145‰ for SM2-96-KL31. These values are included in the compositional range of ore from Les Martys, within analytical uncertainties.

4. Discussion

4.1. Mineralogical and chemical status of reduction experiments

The mineralogical study of the materials from the 1991 reduction experiment (Jarrier, 1993; Jarrier et al., 1997) showed that the reduction slags are mainly composed of wustite (FeO) and fayalite (Fe_2SiO_4) encompassed in a silicate vitreous matrix, and formed at about 1300 °C. During this experiment, a real iron bloom was formed, well separated from the slag. In contrast, the metal produced during the 2009 experiment consists in several fragments of iron bloom included in the slag and this smelting experiment did not allowed to form a one-piece iron bloom.

As stated in previous provenance studies (e.g. Paynter, 2006;

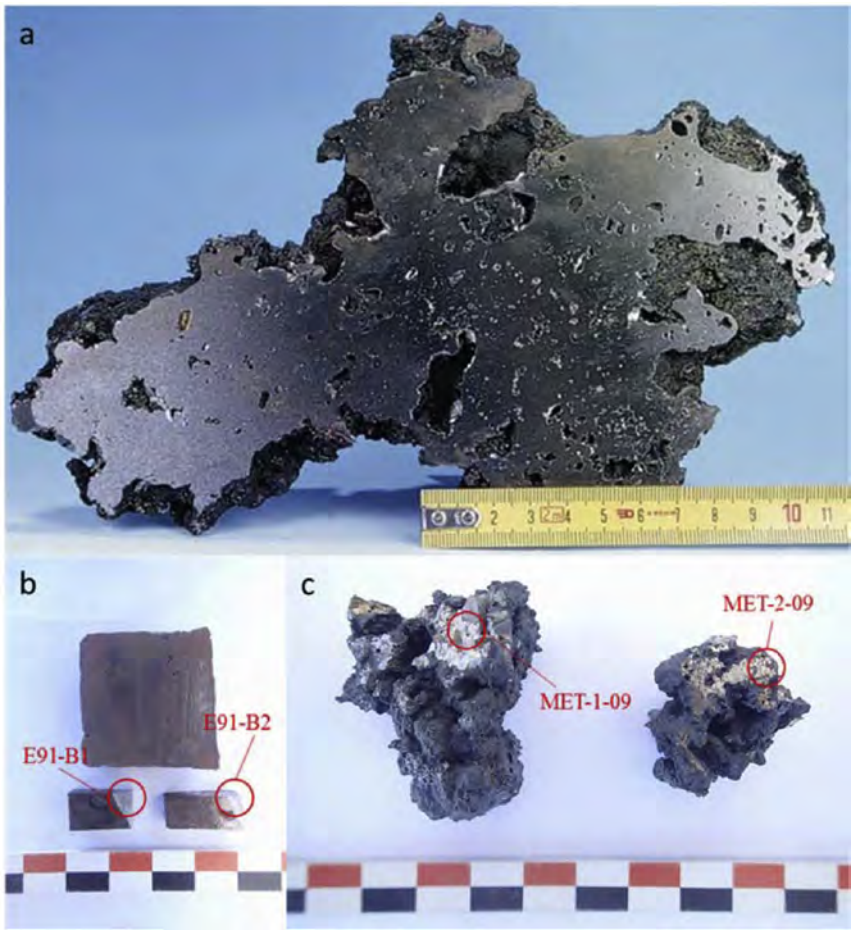

Fig. 4. Photographs of metal samples from both 1991 and 2009 experiments of iron ore reduction: a) Iron bloom produced in 1991 before metal purification (after Jarrier et al., 1997), b) Sections of refined metal from the 1991 experiment and location of the collected samples, c) Fragments of iron bloom from 2009 experiment and location of the collected samples.

Dillmann and L'Héritier, 2007; Desaulty et al., 2009; Charlton et al., 2010; Benvenuti et al., 2013, 2016; Disser et al., 2014), the contribution of the furnace lining during the smelting process can be relatively important for some major (SiO_2, Al_2O_3, MgO or CaO) and trace elements (Ba, Sr or rare earth elements). Our results show that the Fe isotope composition of the furnace lining AE-1-09 is clearly heavier than that of the others samples from 2009 experiment. The assumption of a substantial contribution from the furnace lining may explain the slightly heavier composition of the metal sample MET-2-09, related to MET-1-09. Table 2 present the major element composition of non-metallic samples. On the basis of elemental and Fe isotope composition of the samples from 2009 experiment, we can estimate the quantity of contributing furnace lining needed to influence the metal composition. A simple mixing calculation shows that the iron ore introduced in the oven should be contaminated by more than ten times it mass of oven lining given their relative iron concentrations. This is clearly unrealistic and this calculation therefore leads us to discard the hypothesis of furnace lining contribution to the δ^{57}Fe composition of MET-2-09 sample. According to the chemical and mineralogical studies of Jarrier (1993) and Jarrier et al. (1997), Fe is almost exclusively provided by the ore since the iron content of the furnace lining is negligible compared to that of ore, and the heavy isotopic composition of MET-2-09 cannot be explained by the contribution of the smelting device.

4.2. Preservation of the Fe isotopic composition along the chaîne opératoire of iron production

Preliminary treatment of iron ore can change its mineralogical and chemical composition (Leroy and Merluzzo, 2004), particularly during the roasting step. The heat induced oxidation of primary iron sulfides and carbonates lead to sulfur and CO_2 releases. This oxidation could be incomplete and might result in different Fe isotope composition between Fe-minerals. Nevertheless, measurement of bulk ore composition does not take into account possible Fe isotopic variability at the mineral scale. Moreover, the boiling temperature of iron is 2861 °C at atmospheric pressure and roasting temperatures are too low to induce iron loss and isotopic fractionation by vaporization of iron. In such a closed system, we can reasonably consider that the Fe isotope composition of ore is preserved during its preliminary treatment.

Our results show that for 1991 reduction experiment, the Fe isotope compositions of slag and metal are similar to that of the ore used, within analytical uncertainties (Table 2 and Fig. 5). This suggests that no Fe isotope fractionation occurs during the bloomery process. However, this conclusion is not valid for metal products from the 2009 experiment, since one of the metal sample (MET-2-09) has a Fe isotope composition significantly heavier than the composition range of corresponding ore. Whilst we cannot provide a clear explanation for this outlying sample at this stage (see below), we observe that out of the 9 experimental products

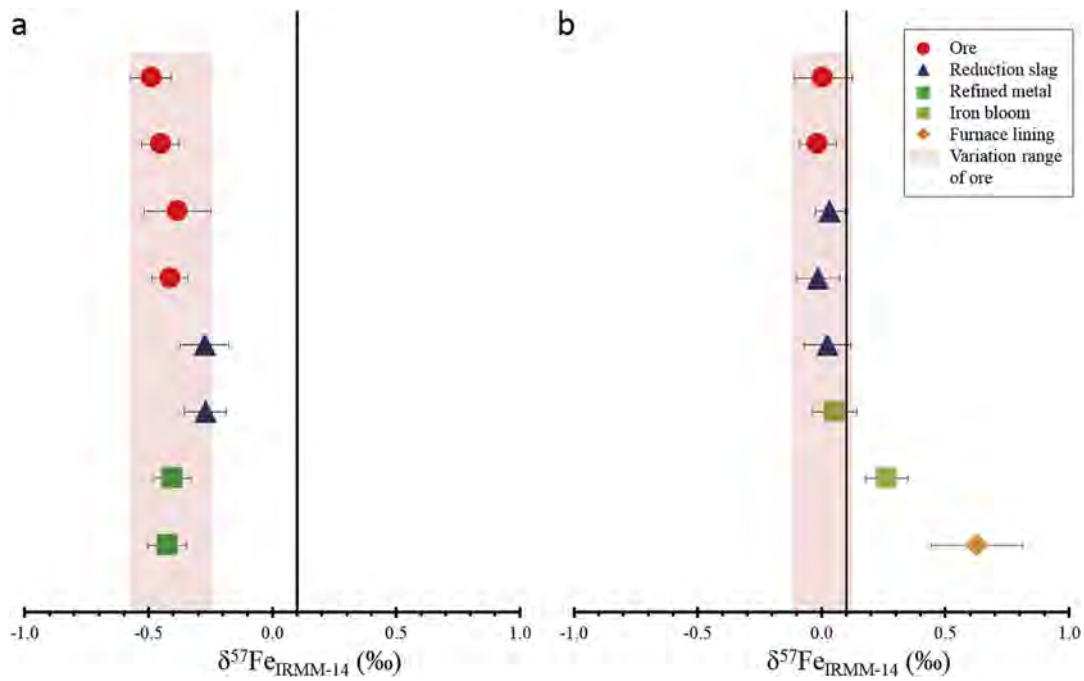

Fig. 5. Iron isotope composition of materials from the 1991 (a) and 2009 (b) iron ore reduction experimental reconstitutions expressed as δ^{57}Fe in ‰ relative to IRMM-14 iron isotopic reference material. The line with δ^{57}Fe = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

analyzed from the 1991 and 2009 experiments taken together, there is only one outlier (Table 2 and Fig. 5).

Whereas no other studies of Fe isotopes fractionation during bloomery process are available in the literature, our results can be compared to several studies of Fe isotopes fractionation in meteoritic materials. Indeed, pallasites are differentiated meteorites mainly constituted of olivine and Fe-rich metallic alloys. They could thus be considered as analogous to an iron bloom-slag assemblage. They are interpreted as having being formed at the core-mantle interface of differentiated asteroids (e.g. Taylor et al., 1993) in conditions approaching those of a bloomery furnace (temperatures between about 1000 °C and 1100 °C according to Ohtani, 1983), and low oxygen partial pressure). Most of pallasites show no significant differences of Fe isotopes compositions between metallic and silicate phases (e.g. Zhu et al., 2002) and Poitrasson et al. (2005) inferred an equilibrium fractionation factor $\Delta^{57}Fe_{metal\text{-}silicate}$ of about 0.08‰ at 1000 °C. This negligible isotopic fractionation factor was inferred to be due to the reach of isotopic equilibrium during metal-silicate differentiation in asteroids, in agreement with previous pallasites textural studies (Ohtani, 1983).

Several experimental studies investigated iron fractionation processes during metal-silicate segregation. Roskosz et al. (2006) examined Fe isotope fractionation between a silicate melt and a metallic alloy at 1500 °C, log($fO2$) = −5 and 1 bar. In their experiments, the change of redox conditions induced the formation of metallic Fe by reduction of oxidized iron from the silicate melt and its sequestration in a platinum wire as a solid Pt-Fe alloy. The early reaction showed evidence of kinetic fractionation because of the faster diffusion of light Fe isotopes from the silicate melt to the metallic alloy. The metal-silicate kinetic fractionation factor was down to −7.05‰ for Δ^{57}Fe (recalculated). After at least 8 h, the reaction reached a state of isotopic equilibrium in which the metallic alloy reverting to a heavier δ^{57}Fe relative to the silicate melt by 0.6 ± 0.45‰. Roskosz et al. (2006) underlines that this equilibrium fractionation should be considered as a first estimation. Another example is given by Poitrasson et al. (2009) who performed melting experiments at 1750 and 2000 °C and from 1 to 7.7 GPa to reproduce the conditions inferred for core-mantle differentiation in an early terrestrial silicate magma ocean. The results showed that chemical and Fe isotopic equilibrium is reached within 100 s at 2000 °C. No Fe isotope fractionation was found between Fe-Ni alloy and silicate melt ($\Delta^{57}Fe_{metal\text{-}silicate}$ = 0.047 ± 0.063‰ at 2000 °C is undistinguishable from 0‰ within uncertainty). These observations were valid within a 2–7.7 GPa pressure range, showing that pressure has no effect on Fe isotopes metal-silicate fractionation processes (Poitrasson et al., 2009). A third experiment of metal-silicate segregation at 1250–1300 °C and 1 GPa has been performed by Hin et al. (2012) which aimed to simulate the lowest possible temperature conditions for magmatic metal-silicate segregation. An average equilibrium metal-silicate fractionation factor of 0.02 ± 0.07‰ (95% confidence interval) was found for δ^{57}Fe, suggesting again that no significant Fe isotopes fractionation occurred. Although the temperature of this experiment was equivalent to that of bloomery process, metal-silicate equilibrium state was assessed while keeping the metal and silicate fractions into liquid phase by adding tin to the starting mixture to lower the metal melting point (Okamoto, 1993). In our smelting experiments however, iron stayed in a solid "pasty" state. Despite this difference, these three experimental studies can be extrapolated to iron-slag segregation which occurs during bloomery process. A possible explanation for the similar Fe isotope compositions of slag and metal from the 1991 experiment could be the attainment of an isotopic equilibrium during reduction. In such a case, the isotopic signature of slag and metal reflect that of their corresponding ore, as shown by our results.

The significantly heavier Fe isotope composition of MET-2-09 sample related to MET-1-09 shows the non-homogeneous isotopic composition of the metal produced in 2009. An important difference between the two experiments is that the smelting protocol used in 2009 did not allow to separate well the iron bloom

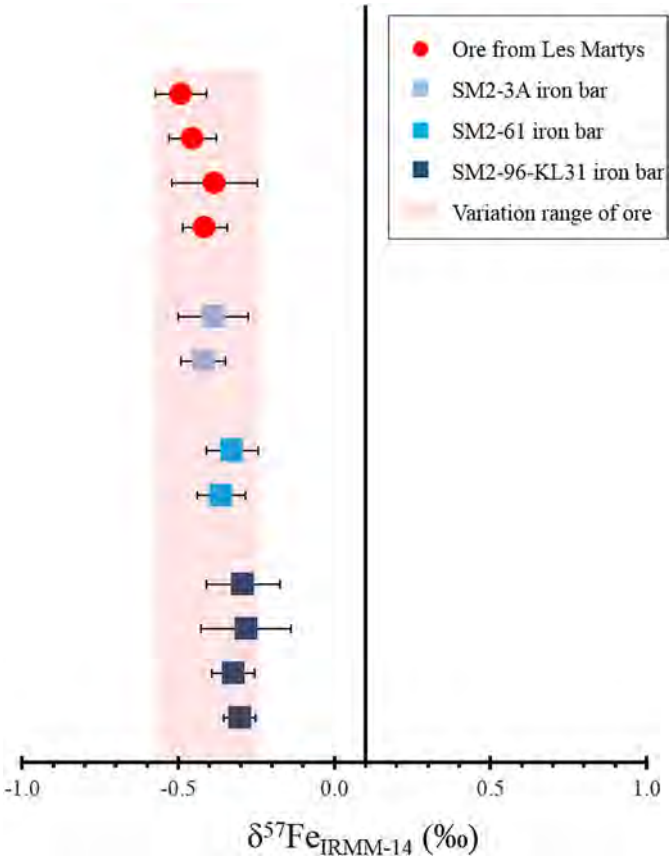

Fig. 6. Iron isotope composition of tree iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer Roman shipwrecks (SM2-3A, SM2-61 and SM2-96-KL31) compared to that of ore from les Martys, expressed as δ^{57}Fe in ‰ relative to the IRMM-14 iron isotopic reference material. The line with δ^{57}Fe = 0.1‰ reported for reference corresponds to the mean Fe isotope composition of the Earth's crust (Poitrasson, 2006). Uncertainties are reported as 2 standard errors (2SE). Data are from Table 2.

and the slag, contrary to that used in 1991, because experimental conditions were not reducing enough (Coustures and Dabosi, 2016). The small amount of metallic iron produced in 2009 consists in several fragments of iron bloom included in the Fe-oxides rich slag (Fig. 4). Thus, we consider that the reduction reaction has not necessarily gone to completion during this experiment, and we could think that the metal-silicate isotopic equilibrium has not been totally reached. The heavier composition of the MET-2-09 sample may reflect a kinetic fractionation process, according to the model of Roskosz et al. (2006). However, such a kinetic fractionation during metal-silicate segregation would have resulted in metal phase of lighter isotopic composition (Roskosz et al., 2006), which is not the case for MET-2-09 sample. However, recent experiments from Shahar et al. (2015) showed an enrichment in heavy Fe isotope in the metal phase during metal-silicate segregation experiments at high temperatures and pressure, notably when adding sulfur in the starting mixture. If these recent experiments are correct, the heavier Fe composition of the MET-2-09 sample may be due to the relatively high sulfur content of the ore, in comparison with that used in 1991 (see above). In this scenario, the different level of MET-1-09 and MET-2-09 δ^{57}Fe fractionation relative to the experimental slags and starting ores (Table 2 and Fig. 5) would correspond to different levels of equilibrium. However, the Shahar et al. (2015) experimental results disagree with previous related experimental studies (Roskosz et al., 2006; Poitrasson et al., 2009; Hin et al., 2012), so more work is needed in this area before firm conclusions can be reached.

Such an isotopic heterogeneity of 2009 iron bloom may be due to the low diffusion of Fe in the pasty iron bloom which prevents its full isotopic homogenization. This difference may highlight the key role of post-reduction treatments of metal in its isotopic homogeneity assessment. Indeed, refining and smithing steps consist in hammering, elongating and folding metal several times while hot in order to compact the metal and obtain a homogenous semi-product. This “mechanical mixing” of the metal may also enhance its isotopic homogeneity. The similar Fe isotope composition of refined metal samples from the 1991 reduction operation (E91-B1 and E91-B2; Fig. 5a), along with the isotopic homogeneity of the three archaeological iron bars (SM2-3A, SM2-61 and SM2-96-KL31; Fig. 6) would support this view. Nevertheless, further Fe isotopes analyses of iron blooms and refined metal should be performed at a finer scale to better understand isotopic fractionation processes involved during iron ore reduction.

4.3. Intra-regional variation of Fe isotopic composition of ores

We note that the Fe isotope composition of 1991 ores from Les Martys (δ^{57}Fe values varying between −0.490 ± 0.081‰ and −0.384 ± 0.136‰, Fig. 5a) is lighter than that of 2009 ores from the Salsigne mine (δ^{57}Fe values of 0.006 ± 0.117‰ and −0.014 ± 0.075‰, Fig. 5b). The major difference between these two types of gossan is that the 1991 ore formed by oxidation of mainly carbonated primary ores (siderite), while the 2009 one formed by oxidation of sulfide-rich primary ores (mainly pyrite and mispickel). These results can be compared with the study of Markl et al. (2006) which measured the Fe isotopic composition of primary iron-sulfides (pyrite and chalcopyrite) and primary iron carbonates (siderite) from several mines in the same mining district. In this study, the composition of iron sulfide is also clearly heavier than those of iron carbonates in each deposit. For example, in the Mine Clara (Schwarzwald district, Germany), the average δ^{57}Fe values of iron sulfide are between −0.47 and −0.44‰, while those of siderite are between −1.52 and −1.18‰, the difference of average compositions being $\Delta^{57}Fe_{\text{iron sulfides – iron carbonates}} = -0.480‰$ (Markl et al., 2006). We did not measure the Fe isotopic composition of accessory minerals (remains of unaltered primary pyrite and siderite) of both ores used during 1991 and 2009 experiments. However, the difference of the average Fe isotopic composition between both ores is $\Delta^{57}Fe_{\text{2009 ores - 1991 ores}} = -0.425‰$. Thus, in similar supergene weathering conditions, at least the relative differences of Fe isotopic composition between iron sulfide and iron carbonate primary ores seem preserved in their corresponding alteration products. This can explain the different isotopic compositions we observed between gossans used in 1991 and 2009 experiments in the Montagne Noire mining district.

4.4. Implications for ancient metal tracing

One of our iron product from an incomplete metal reduction not fully successful experiment show a deviation in its Fe isotope composition relative to the starting ore material and associated reduction slags. This seems more an exception than a rule, however, since other metal products, both experimental blooms and archaeological bars are isotopically homogeneous and display the same δ^{57}Fe signature than the known or inferred starting ore. Post-reduction treatments for iron bars production may lead to further isotopic homogenization of the metal, as attested by the homogeneous composition of iron bars from Les Saintes-Maries-de-la-Mer.

Accordingly, the Fe isotope composition of the refined metal from the 1991 experiment is similar to that of its corresponding ore, which lead us to suggest that Fe isotope signature is preserved

along the entire *chaîne opératoire* of iron bars production. The provenance of the 3 bars SM2-3A, SM2-61 and SM2-96-KL31 have previously been investigated by trace element analyses (Baron et al., 2011). Because of their similar trace element analyses, the authors concluded that these bars probably come from the Montagne Noire region. The Fe isotope composition of these bars is similar to that of ore from the site of Les Martys (Fig. 6), which confirms a provenance from the Montagne Noire. Thus, iron isotopes provide an interesting tool for iron metal tracing, despite overlapping isotopic composition from other regions cannot be discarded at this stage.

Simple mixing calculation allows discarding the assumption of an important contribution of the furnace lining to the Fe isotope composition of the metal. However, this observation is only valid in the context of our experiments. In the case of a Fe-rich furnace lining, detectable contribution to the isotopic composition of the metal could be expected. This should be tested by further Fe isotopes analyses on experimental materials.

Our results highlight the variability of Fe isotope composition in the mining district of the Montagne Noire, but large variations can also occur at smaller scales, as in a deposit, or even in a single ore vein or mineral (e.g. Markl et al., 2006; Horn et al., 2006; Cheng et al., 2015; Wawryk and Foden, 2015; see Fig. 2). Consequently, Fe isotopes provide a sensitive tracer which may allow distinguishing ores from the same mining district or the same mine. However, such large local isotopic variability at a local scale may induce overlapping compositions of ores from distinct regions. For example, the range of Fe isotope composition of iron ores from the Gaosong deposit (China; Cheng et al., 2015) is totally included in that of ores from the Schwarzwald mining district (Germany; Markl et al., 2006). Further iron ore Fe isotope studies of other district would be needed to fully uncover the extent and usual isotopic ranges of different type of deposits.

However, several human factors likely reducing the Fe isotopic variations at small scale must be taken into account for a correct use of Fe isotopes for provenance studies. The preferential use of a specific ore by ancient craftsmen should result in a narrower isotopic range of the exploited ore, related to the naturally occurring range. This should potentially reduce the risk of overlapping Fe isotopic compositions for provenance studies. On the other hand, mixing ores of different Fe isotope compositions would result in an averaged composition in produced slag and metal which could no longer be compared to that of a specific ore. For example, such a practice has been suggested on the Roman site of iron smelting of Oulches (Indre, France) by elemental analyses (Coustures et al., 2014). Furthermore, the Fe isotope composition of products from the same region does not necessarily remains unchanged over the entire production period because of possible changes of ore supply, or ore mixing proportions through time. These last considerations remain speculative, but they should be kept in mind when interpreting the Fe isotope composition of archaeological artefacts. Hence, this shows the importance of archaeological investigations to put the artefacts in a historical context prior to any geochemical provenance studies to ensure archeologically robust conclusions.

5. Conclusion

We measured the Fe isotope composition of ores, slags and metal from two experiments of iron ore reduction to apprehend the possible impact of bloomery process on Fe isotope compositions. The composition of produced slag and refined metal are similar and are within the range of ore δ^{57}Fe compositions. Of the 9 experimental products analyzed, one metal sample has a composition heavier than that of the corresponding ore. A possible explanation may be that during the bloomery process, Fe cannot easily diffuse into the iron bloom because of its pasty state, which could generate isotopic heterogeneities. During post-reduction treatments of the bloom for iron bars (purification and smithing steps), the "mechanical mixing" of the metal appears to improve its isotopic homogeneity, as suggested by the homogeneous Fe isotope compositions of refined metal from 1991 experiment and archaeological iron bars. Overall, our results suggest that the Fe composition of slags and refined metal reflect that of their corresponding ore because of the absence of Fe isotope fractionation along the entire *chaîne opératoire* of iron production.

The two gossan type ores, used in 1991 and 2009 differ by their genesis mode and show distinct Fe isotope compositions. This natural isotopic heterogeneity of ores, in the Montagne Noire mining district, confirms previous studies (e.g. Markl et al., 2006; Cheng et al., 2015) which highlighted natural variation of Fe composition in iron ores at different scales according to the mineralogy (from the mining district to the single vein scale). Extensive measurements of the Fe isotope composition of material from different regions of iron production would be necessary to estimate the isotopic variability of iron ores and apprehend possible overlapping compositions of materials from distinct regions. It should nevertheless be emphasized at this point that ore selection and further processing will likely lead to yield an isotopically more homogeneous product of a given mined ore than the starting materials, as suggested by our processed ore duplicate analyses. This human factor is in favor of the use of iron isotope for provenance studies of archaeological artefacts.

This first approach provides interesting results on the potential use of iron isotopes as a useful tool for future provenance studies of ancient iron artefacts. The conservation of the Fe isotope composition along the *chaîne opératoire*, combined with an isotopic variability of ore sources and a negligible contribution of the smelting device may allow establishing provenance assumptions between an iron object and a production region, a smelting site, or a specific ore. However, the combination of Fe isotope analyses, which is still in its infancy in archaeology, with elemental or isotopic tracing methods remains necessary at present to validate provenance hypothesis. Once this new approach will become more mature and if it proves to be fully successful in future works, it may likely be adopted as a first approach for provenance studies. This is because in contrast to slag inclusion analyses, the extremely small amount of material needed to perform Fe isotope analyses (a few milligrams) prevents rare archaeological pieces or museum objects from important deterioration, which represent a great advantage of this method. Therefore, this work offers many perspectives for future provenance studies, and this approach could also be applied to non-ferrous metal tracing since large amount of iron were found in reduction slags of silver-rich galena, bronze and so on.

Acknowledgements

The Federal University of Toulouse and the Midi-Pyrénées Région are thanked for Jean Milot PhD funding. Archaeological sampling and analyses were conducted in CNRS laboratories (TRACES and GET, respectively). We thank Jonathan Prunier and Manuel Henry for clean room maintenance and Jérôme Chmeleff for MC-ICP-MS maintenance. Alain Ploquin is thanked for his helpful corrections and advice. We also thank Anne-Marie Desaulty, Claude Domergue and Caroline Robion-Brunner for discussions about our work. Two anonymous referees are thanked for their constructive reviews.

References

Bachmann, H.G., 1982. The Identification of Slags from Archaeological Sites.

Occasional Publication 6. The Institute of Archaeology, London.
Baron, S., Coustures, M.-P., Béziat, D., Guérin, M., Huez, J., Robbiola, L., 2011. Lingots de plomb et barres de fer des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France) : Questions de traçabilité comparée. Rev. Archéologique Narbonnaise 44, 71–98.
Beard, B.L., Johnson, C.M., 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies. In: Johnson, C.M., Beard, B.L., Albarède, F. (Eds.), Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes. Mineralogical Society of America, Washington.
Beard, B.L., Johnson, C.M., Cox, L., Sun, H., Nealson, K.H., Aguiliar, C., 1999. Iron isotope biosignatures. Science 285, 1889–1892.
Beard, B.L., Johnson, C.M., Skulan, J.L., Nealson, K.H., Cox, L., Sun, H., 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. Chem. Geol. 195, 87–117.
Benvenuti, M., Dini, A., D'Orazio, M., Chiarantini, L., Corretti, A., Costagliola, P., 2013. The tungsten and tin signature of iron ores from Elba Island (Italy): a tool for provenance studies of iron production in the Mediterranean region. Archaeometry 55, 479–506.
Benvenuti, M., Orlando, A., Borrini, D., Chiarantini, L., Costagliola, P., Mazzotta, C., Rimondi, V., 2016. Experimental smelting of iron ores from Elba Island (Tuscany, Italy): results and implications for the reconstruction of ancient metallurgical processes and iron provenance. J. Archaeol. Sci. 70, 1–14.
Béziat, D., Coustures, M.-P., Tollon, Fr, 2016a. Les minerais de fer de la Montagne Noire : minéralogie et chimie, quelques éléments de réponse aux questions d'approvisionnement et de traitements minéralurgiques. Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43. In: Fabre, J.-M., Domergue, C., Dabosi, F. (Eds.), Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), p. 560.
Béziat, D., Coustures, M.-P., Dabosi, Fr, Fabre, J.-M., Renoux, G., Tollon, Fr, 2016b. Les expérimentations au domaine des Forges et sur la plate-forme de Lastours. Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43. In: Fabre, J.-M., Domergue, C., Dabosi, F. (Eds.), Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), p. 560.
Blakelock, E., Martinón-Torres, M., Veldhuijzen, H.A., Young, T., 2009. Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study. J. Archaeol. Sci. 36, 1745–1757.
Brauns, M., Schwab, R., Gassmann, G., Wieland, G., Pernicka, E., 2013. Provenance of Iron Age iron in southern Germany: a new approach. J. Archaeol. Sci. 40, 841–849.
Buchwald, V.F., Wivel, H., 1998. Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects. Mater. Charact. 40, 73–96.
Bullen, T.D., White, A.F., Childs, C.W., Vivit, D.V., Schulz, M.S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. Geology 29, 699–702.
Charlton, M.F., Crew, P., Rehren, T., Shennan, S.J., 2010. Explaining the evolution of ironmaking recipes - an example from northwest Wales. J. Anthropol. Archaeol. 29, 352–367.
Charlton, M.F., Blakelock, E., Martinon-Torres, M., Young, T., 2012. Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate methods. J. Archaeol. Sci. 39, 2280–2293.
Charlton, M.F., 2015. The last frontier in 'sourcing': the hopes, constraints and future for iron provenance research. J. Archaeol. Sci. 56, 210–220.
Cheng, Y.B., Mao, J.W., Zhu, X.K., Wang, Y., 2015. Iron isotope fractionation during supergene weathering process and its application to constrain ore genesis in Gaosong deposit, Gejiu district, SW China. Gondwana Res. 27, 1283–1291.
Coustures, M.-P., Béziat, D., Tollon, F., Domergue, C., Long, L., Rebiscoul, A., 2003. The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar links: examples from two Gallo-Roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret). Archaeometry 45, 599–613.
Coustures, M.-P., Rico, C., Béziat, D., Djaoui, D., Long, L., Domergue, C., Tollon, F., 2006. La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer. Etude archéologique et archéométrique. Gallia 63, 243–261.
Coustures, M.-P., Dieudonné-Glad, N., Dillmann, Ph, Béziat, D., 2014. Tentative chemical characterization of a Roman smelting workshop (Oulches, France): from the ore to the finished product. In: Cech, B., Rehren, Th (Eds.), Early Iron in Europe. Monographies Instrumentum 50.
Coustures, M.-P., Dabosi, F., 2016. Les expérimentations de réduction du minerai de fer dans les bas fourneaux de la Montagne Noire : vingt ans après. Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43. In: Fabre, J.-M., Domergue, C., Dabosi, F. (Eds.), Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), p. 560.
Craddock, P.R., Dauphas, N., 2010. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites. Geostand. Geoanalytical Res. 35 (1), 101–123.
Crew, P., 2000. The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags. Bienno: Proceedings of the International Conference (October 2-4, 1998. In: Tizzoni, C.C., Tizzoni, M. (Eds.), Iron in the Alps: Deposits, Mines and Metallurgy from Antiquity to the XVI Century, pp. 38–48.
Degryse, P., Schneider, J.C., Kellens, N., Waelkens, M., Muchez, P., 2007. Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos (south-west Turkey): combined lead and strontium isotope study on iron artifacts and ores. Archaeometry 49, 75–86.
Desaulty, A.-M., Dillmann, P., L'Héritier, M., Mariet, C., Gratuze, B., Joron, J.L., Fluzin, P., 2009. Does it come from the Pays de Bray? Examination of an origin hypothesis for the ferrous reinforcements used in French medieval churches using major and trace element analyses. J. Archaeol. Sci. 36, 2445–2462.
Dillmann, P., L'Héritier, M., 2007. Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. J. Archaeol. Sci. 34, 1810–1823.
Dillmann, P., Leroy, S., Disser, A., Bauvais, S., Vega, E., Fluzin, P., 2015. Dernières avancées des études sur la production, la circulation et la datation des métaux ferreux archéologiques. Les Nouv. l'archéologie 138, 28–34.
Disser, A., Dillmann, P., Bourgain, C., L'Héritier, M., Vega, E., Bauvais, S., Leroy, M., 2014. Iron reinforcements in Beauvais and Metz Cathedrals: from bloomery or finery? The use of logistic regression for differentiating smelting processes. J. Archaeol. Sci. 42, 315–333.
Domergue, C., Cauuet, B., Lavielle, E., Pailler, J.-M., Sablayrolles, R., Sillieres, P., Tollon, F., 1993. Un centre sidérurgique romain de la Montagne Noire. Le domaine des Forges (Les Martys, Aude). Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise27, 477 p.
Domergue, C., Jarrier, C., Tollon, F., 1999. La métallurgie extractive du fer dans la Montagne noire (France) à l'époque romaine, nouveaux documents. Rev. archéologique Narbonnaise 32, 147–156.
Fabre, J.-M., Domergue, C., Dabosi (dir), F., 2016. Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43, p. 560.
Fehr, M.A., Andersson, P.S., Halenius, U., Morth, C.-M., 2008. Iron isotope variations in Holocene sediments of the Gotland deep, Baltic Sea. Geochimica Cosmochimica Acta 72, 807–826.
Fluzin, Ph, Ploquin, A., Dabosi, F., 2004. Approches métallurgiques et archéométriques. « Archéologiques ». In: Mangin, M. (Ed.), Le Fer. édition Errance, Paris, collection, 239 pp.
Frierdich, A.J., Beard, B.L., Scherer, M.M., Johnson, C.M., 2014. Determination of the Fe(II)aq–magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a multi-direction approach to equilibrium. Earth Planet. Sci. Lett. 391, 77–86.
Halverson, G.P., Poitrasson, F., Hoffman, P.F., Nédélec, A., Montel, J.-M., Kirby, J., 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. Earth Planet. Sci. Lett. 309, 100–112.
Hedges, R.E.M., Salter, C.J., 1979. Source determination of iron currency bars through analysis of slag inclusions. Archaeometry 22, 161–175.
Hin, R.C., Schmidt, M.X., Bourdon, B., 2012. Experimental evidence for the absence of iron isotope fractionation between metal and silicate liquids at 1 GPa and 1250–1300 C and its cosmochemical consequences. Geochimica Cosmochimica Acta 93, 164–181.
Horn, I., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Steinhoefel, G., Markl, G., 2006. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. Geochimica Cosmochimica Acta 70, 3677–3688.
Jarrier, C., 1993. Minéralogie, pétrologie et géochimie des résidus sidérurgiques gallo-romains (Ariège et Montagne Noire); comparaison avec les résultats des essais in situ de réduction directe du fer. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier de Toulouse, 225 pp.
Jarrier, C., Andrieux, Ph, Domergue, Cl, Pieraggi, B., Ploquin, A., Tollon, F., 1997. Elaboration du fer par réduction directe : essai de reproduction des procédés antiques, Revue de Métallurgie. CIT/Science Génie des Matériaux 691–704.
Johnson, C.M., Skulan, J.L., Beard, B.L., Sun, H., Nealson, K.H., Braterman, P.S., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. Earth Planet. Sci. Lett. 195, 141–153.
Johnson, C.M., Beard, B.L., Beukes, N.J., Klein, C., O'Leary, J.M., 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. Contributions Mineralogy Petrology 144, 523–547.
Johnson, C.M., Beard, B.L., Klein, C., Beukes, N.J., Roden, E.E., 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. Geochimica Cosmochimica Acta 72, 151–169.
Leroy, M., Merluzzo, P., 2004. La réduction : du minerai au métal. « Archéologiques ». In: Mangin, M. (Ed.), Le Fer. édition Errance, Paris, collection, 239 pp.
Leroy, M., Merluzzo, P., Le Carlier, C., 2015. Archéologie du fer en Lorraine. Minette et production du fer en bas fourneaux dans l'Antiquité et au Moyen-Age. Fensch Vallée éditions, Knutange, 372 pp.
Leroy, S., Cohen, S.X., Verna, C., Gratuze, B., Tereygeol, F., Fluzin, P., Bertrand, L., Dillmann, P., 2012. The medieval iron market in Ariege (France). Multidisciplinary analytical approach and multivariate analyses. J. Archaeol. Sci. 39, 1080–1093.
Long, L., Rico, C., Domergue, C., 2002. Les épaves antiques de Camargue et le commerce maritime du fer en Méditerranée nord-occidentale. In: Ier siècle avant, J.-C., Ier après, J.-C. (Eds.), L'Africa Romana XIV, Sassari 2000, Rome, 2002, pp. 161–188.
Mahé-Le Carlier, C., 1997. Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Étude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse de Doctorat (multigraphiée). Institut national polytechnique de Lorraine, 395 pp.
Mameli, P., Mongelli, G., Oggiano, G., Rovina, D., 2014. First finding of early medieval iron slags in sardinia (italy): a geochemical–mineralogical approach to insights into ore provenance and work activity. Archaeometry 56 (3), 406–430.
Mangin (dir), M., 2004. Le Fer. « Archéologiques ». édition Errance, Paris, collection, 239 pp.
Markl, G., von Blanckenburg, F., Wagner, T., 2006. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. Geochimica Cosmochimica Acta 70, 3011–3030.
Milot, J., 2016. Utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens:

développement méthodologique et applications archéologiques, p. 304. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.
Moeller, K., Schoenberg, R., Grenne, T., Thorseth, I.H., Drost, K., Pedersen, R.B., 2014. Comparison of iron isotope variations in modern and Ordovician siliceous Fe oxyhydroxide deposits. Geochimica Cosmochimica Acta 126, 422–440.
Ohtani, E., 1983. Formation of olivine textures in pallasites and thermal history of pallasites in their parent body. Phys. Earth Planet. Interiors 32, 182–192.
Okamoto, H., 1993. Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. Materials Park, Ohio.
Pagès, G., Long, L., Fluzin, F., Dillmann, P., 2008. Réseaux de production et standards de commercialisation du fer antique en méditerranée: les demi-produits des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). Rev. Archéologique Narbonnaise 41, 261–283.
Pagès, G., Dillmann, P., Fluzin, P., Long, L., 2011. A study of the Roman iron bars of Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). A proposal for a comprehensive metallographic approach. J. Archaeol. Sci. 38, 1234–1252.
Paynter, S., 2006. Regional variations in bloomery smelting slag of the Iron Age and Romano-British periods. Archaeometry 48 (2), 271–292.
Platzner, I.T., 1997. Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry. John Wiley & sons, Chichester, 514 pp.
Pleiner, R., 2000. Iron in Archaeology: the European Bloomery Smelters. Archaeologicky Ustav Aver, Praha.
Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. Chem. Geol. 235, 195–200.
Poitrasson, F., Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. Chem. Geol. 222, 132–147.
Poitrasson, F., Levasseur, S., Teutsch, N., 2005. Significance of iron isotope mineral fractionation in pallasites and iron meteorites for the core-mantle differentiation of terrestrial planets. Earth Planet. Sci. Lett. 234, 151–164.
Poitrasson, F., Roskosz, M., Corgne, A., 2009. No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000 C and 7.7 GPa: experimental evidence and implications for planetary differentiation and accretion. Earth Planet. Sci. Lett. 278, 376–385.
Poitrasson, F., Delpech, G., Grégoire, M., 2013. On the iron isotope heterogeneity of lithospheric mantle xenoliths: implications for mantle metasomatism, the origin of basalts and the iron isotope composition of the Earth. Contribution Mineralogy Petrology 165, 1243–1258.
Rico, C., 2016. Le domaine des Forges : au coeur d'une région sidérurgique. Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise 43. In: Fabre, J.-M., Domergue, C., Dabosi, F. (Eds.), Le fer romain de la Montagne Noire, Martys 2 : les débuts, 25 années de recherches pluridisciplinaires (1988-2013), p. 560.
Roger, F., Respaut, J.-P., Brunel, M., Matte, P., Paquette, J.-L., 2004. Première datation U–Pb des orthogneiss oeillés de la zone axiale de la Montagne noire (Sud du Massif central) : nouveaux témoins du magmatisme ordovicien dans la chaîne Varisque. Comptes Rendus Geosci. 336, 19–28.
Roskosz, M., Luais, B., Watson, H.C., Toplis, M.J., Alexander, C.M.O., Mysen, B.O., 2006. Experimental quantification of the fractionation of Fe isotopes during metal segregation from a silicate melt. Earth Planet. Sci. Lett. 248, 851–867.
Rostoker, W., Bronson, B., 1990. Pre-Industrial Iron: Its Technology and Ethnology. Archaeomaterials Monograph n°1, Philadelphia.
Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J.N., Fouquet, Y., 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. Chem. Geol. 202, 155–182.
Schwab, R., Heger, D., Höppner, B., Pernicka, E., 2006. The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach. Archaeometry 48, 433–452.
Shahar, A., Hillgren, V.J., Horan, M.F., Mesa-Garcia, J., Kaufman, L.A., Mock, T.D., 2015. Sulfur controlled iron isotope fractionation experiments of core formation in planetary bodies. Geochimica Cosmochimica Acta 150, 253–264.
Skulan, J.L., Beard, B.L., Johnson, C.M., 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. Geochimica Cosmochimica Acta 66, 2995–3015.
Steinhoefel, G., Horn, I., von Blanckenburg, F., 2009. Micro-scale tracing of Fe and Si isotope signatures in banded iron formation using femtosecond laser ablation. Geochimica Cosmochimica Acta 73, 5343–5360.
Taylor, G.J., Keil, K., McCoy, T., Haack, H., Scott, E.R.D., 1993. Asteroid differentiation: pyroclastic volcanism to magma oceans. Meteorit. Planet. Sci. 28, 34–52.
Tollon, F., 1969, Le district aurifère de Salsigne (Aude). Thèse d'Etat Sciences, Toulouse. La Combe du Saut par Conquessur- Orbiel, Soc. Mines et prod. chim. Salsigne, 1970, 175 p.
Tylecote, R.F., 1986. The Prehistory of Metallurgy in the British Isles. Institute of Metals, London.
Wawryk, C.M., Foden, J.D., 2015. Fe-isotope fractionation in magmatic-hydrothermal mineral deposits: a case study from the Renison Sn–W deposit, Tasmania. Geochimica Cosmochimica Acta 150, 285–298.
Welch, S.A., Beard, B.L., Johnson, C.M., Braterman, P.S., 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). Geochimica Cosmochimica Acta 67, 4231–4250.
Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., de Waal, E.C., Weser, U., Burgess, B.K., Salvato, B., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 200, 47–62.

Annexe 2: Présentation de l'article « Formation of fluid inclusions during heat treatment of Barremo-Bedoulian flint: Archaeometric implications »

Cet article publié dans le journal *Archaeometry* a été rédigé au cours de cette thèse mais porte sur des travaux antérieurs, réalisés entre 2011 et 2012 dans le cadre du projet ANR « ProMiTraSil » dirigé par Vanessa Léa (CNRS, TRACES, France). Ce projet portait sur l'étude des méthodes de traitement thermique dans l'industrie lithique au Chasséen (5ème – 4ème millénaire a.v. J.C., en Méditérranée occidentale.

Résumé:

A la fin du cinquième millénaire av. J.C., les sociétés néolithiques méditerranéennes montrent d'importants changements socio-économiques. Le développement d'une industrie lithique spécialisée au sein des sociétés chasséennes du département du Vaucluse et la dissémination de la production à l'échelle européenne atteste ces changements. Le silex barrémo-bédoulien constitue la matière première de cette industrie lithique. Les recherches archéologiques menées sur le sujet ont permis de mettre en évidence le traitement thermique systématique de ces silex, ce qui améliore le tranchant des lamelles débitées par pression. On peut alors distinguer les sites producteurs qui maitrisent cette technique des sites consommateurs qui ne la maitrisent pas.

Nos observations au microscope de silex archéologiques et géologiques, chauffés et non chauffés ont permis de mettre en évidence l'apparition d'inclusions fluides induite par le traitement thermique. Nos analyses microthermométriques montrent que ces inclusions contiennent de l'eau pure qui résulte de la déshydratation de la calcédoine de type quartzine, selon le modèle proposé par Schmidt, 2012 (libération d'eau structurale et fermeture de la porosité la plus fine). Nos résultats ont permis de définir plus précisément la température de traitement thermique utilisée par les artisans Chasséen, autour de 230°C. Nous proposons le modèle de la « cocotte-minute » pour expliquer la migration d'eau liquide dans les nodules de silex à 230°C. La capacité d'un silex à être chauffé dépend donc (1) de sa teneur en quartzine qui contrôle la quantité d'eau libérer lors de la chauffe et (2) du volume total de porosité disponible pour stocker cette eau de déshydratation. Le bon équilibre entre ces facteurs explique la bonne capacité du silex barrémo-bédoulien à être chauffé et permet de

comprendre les raisons de l’indéniable succès de ce silex au sein des sociétés chasséennes, pendant près de 700 ans.

archaeometry

Archaeometry ••, •• (2016) ••–•• doi: 10.1111/arcm.12256

FORMATION OF FLUID INCLUSIONS DURING HEAT TREATMENT OF BARREMO-BEDOULIAN FLINT: ARCHAEOMETRIC IMPLICATIONS*

J. MILOT,[1,2]† L. SIEBENALLER,[1] D. BÉZIAT,[1] V. LÉA,[2] P. SCHMIDT[3] and D. BINDER[4]

[1]*Université de Toulouse, UPS, CNRS, IRD, Géosciences Environnement Toulouse, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse CEDEX 9, France*

[2]*Université de Toulouse, UT2J, CNRS, Travaux et Recherches Archéologiques sur les Cultures les Espaces et les Sociétés, Maison de la Recherche, 5 allées Antonio Machado, F-31058 Toulouse CEDEX 9, France*

[3]*Eberhard Karls University of Tübingen, Department of Prehistory and Quaternary Ecology, Schloss Hohentübingen, 72070 Tübingen, Germany*

[4]*Université de Nice Sophia Antipolis, CNRS, Cultures et Environnements, Préhistoire, Antiquité, Moyen-âge, Pôle Universitaire Saint Jean d'Angély, 24 avenue des Diables Bleus, F-06357 Nice CEDEX 4, France*

At the end of the fifth millennium BC, *the development of a specialized lithic industry in the Chassey societies of south-eastern France and its dissemination as far as Catalonia and Tuscany attest to important socio-economic changes in the Mediterranean Neolithic societies. The lithic production was made on barremo-bedoulian flint that was heat-treated to improve the sharpness of the tools produced. Microscopic observations of archaeological and geological, heated and unheated barremo-bedoulian flint samples allowed us to highlight the heat-induced formation of fluid inclusions. Microthermometry analyses showed that these inclusions contain pure* H_2O, *most probably resulting from the dehydration of length-slow (LS) chalcedony and the closure of narrow pores, according to the model proposed by Schmidt et al. (2012). Our results enable us to estimate the heating temperatures used by Chassey artisans to ≈ 230°C. We also propose the 'pressure cooker' model to explain the migration of liquid water in flint nodules heated to 230°C. Then, we discuss the ability of a particular type of flint to be heat-treated, and hence its value for Neolithic society, which depends on: (1) the amount of LS chalcedony that ensures the water release at relatively low temperature; and (2) on the total volume of porosity available to store the dehydration water.*

KEYWORDS: CHASSEY CULTURE, BARREMO-BEDOULIAN FLINT, HEAT TREATMENT, FLUID INCLUSIONS, MICROTHERMOMETRY

INTRODUCTION

The archaeological context

At the end of the fifth millennium BC, Neolithic societies from the north-western Mediterranean area show important socio-economic changes. The increased craft specialization and the development of trade over long distances are two interrelated phenomena that illustrate these changes. The wide dissemination of specialized lithic production made in the Vaucluse region in the south of France (Léa 2005) by Chassey societies (Phillips 1982) from –4100 to –3500 cal. BC attests to this evolution. This production was made from a particular type of light-yellowish flint of Barremian to lower Aptian age, which has sometimes been called 'honey flint' but that we henceforth call 'barremo-bedoulian flint' in analogy to the commonly used name in French. About a

*Received 27 February 2015; accepted 30 March 2016
†Corresponding author: email jean.milot@get.obs-mip.fr
© 2016 University of Oxford

thousand Chassey sites have been discovered and for some of them, the barremo-bedoulian flint production represents nearly 99% of all tools (Léa *et al*. 2007). These exchange networks cover the north-western Mediterranean coast and reach Tuscany (Italy) and Catalonia (Spain) (Léa 2005). The exceptional development of this lithic industry is certainly due to the systematic heat treatment that was applied to the flint before pressure knapping of bladelets (Binder 1984, 1991, 1998). While there are other examples of heat treatment in prehistory, the high degree of standardization of the process and the regularity with which it was applied to a particular raw material during the Chassey culture are remarkable. Treatment before breakdown is rare and the large scale of this phenomenon in the Chassey culture is exceptional. Even if heat treatment has been identified on Chassey industry since the 1980s, its precise influence on the raw material remained unclear until a recently terminated interdisciplinary research programme (ANR ProMiTraSil, directed by V. Léa).

Between 2003 and 2008, a first collective research programme allowed us to uncover a dozen Chassey production sites near rich flint outcrops in the Vaucluse region (PCR 'Sites producteurs et consommateurs en Vaucluse, France', directed by V. Léa). The major discovery was the site of Saint-Martin, near the town of Malaucène: archaeological excavations began in 2006 and uncovered particularly well preserved evidence of lithic production workshops and Chassey habitats (excavation supervised by V. Léa; cf., Léa *et al.* 2012). The spectacular amount of lithic material found on this site provides information on each of the stages of preparation of flint. The operational sequence of bladelets manufacture was archaeologically identified: it first consists in shaping a flint nodule to create a standard form, heat-treating it according to a standardized protocol, shaping it a second time to remove the outer layer and then knapping this preform by pressure to make bladelets. This knowledge was not shared by all Chassey communities; it was spatially and temporally segmented. The delicate process of shaping flint before and after heating and the heat treatment itself were carried out on the production sites in the Vaucluse, while the bladelet knapping was performed on consumer sites (Binder and Gassin 1988; Binder and Perlès 1990; Léa 2004). Indeed, heat-treated artefacts made from barremo-bedoulian flint can be found all over the Chassey cultural sphere, from central and northern Italy to eastern Spain, and archaeologists have been wondering about the reasons for the exceptionally widespread distribution of this material. What are the properties that explain the systematic use of this flint to make lithic tools? Understanding the heat-induced transformations in barremo-bedoulian flint may help us to understand the reasons for the extent of this phenomenon, which lasted for more than 500 years (Léa *et al*. 2012).

Intentional heat treatment of flint is a phenomenon that has been identified since the 1960s. Palaeoindian populations from North America were shown to deliberately heat-treat flint, and the benefits that this treatment confers to the knapping process have been mentioned (Crabtree and Butler 1964; Bleed and Meier 1980; Schindler *et al*. 1982). The manufacture of objects from intentionally heated flint by the Solutrean culture of Western Europe was reported (Bordes 1969) and the heat treatment was described as a laborious process that required time and good control of the heating temperature. Other studies have shown that heating of flint has been carried out in various parts of the world from about 164 000 years ago up to recent times (Hester 1972; Mandeville 1973; Brown *et al*. 2009; Domanski *et al*. 2009; Mourre *et al*. 2010). In Europe, this practice reached its peak during the Neolithic, especially in the Chassey society of south-eastern France, where large preforms were heated for blade knapping (Binder 1991; Léa 2004, 2005).

The heating of flint can be considered as a technique to produce a 'new man-made material', the knapping qualities of which have been described as being closer to those of obsidian (Crabtree and Butler 1964). The process induces transformations of the fracture pattern, causing

an increased lustre on the fracture surfaces and allowing for the production of sharper blades with respect to flint that has not been heat-treated (Léa *et al.* 2012; Torchy 2012; Schmidt *et al.* 2013a). This may partially result from the fact that heat treatment reduces the porosity of flint (Roqué-Rosell *et al.* 2011, Schmidt *et al.* 2011, 2012). In order to better understand the benefits of flint heat treatment, the physico-chemical changes occurring during this process have been investigated over past years. Several authors have tried to explain the heat-induced transformation as being due to the transformation of accessory iron oxides (Purdy and Brooks 1971; Schindler *et al.* 1982), internal fracturing (Flenniken and Garrison 1975) or recrystallization (Domanski and Webb 1992). Most of these hypotheses have more recently been refuted. Other models suggest the fundamental role of water in the heat-induced transformation of silica rocks. Griffiths *et al.* (1987) proposed an improved knapping quality of flint due to water migration, but his explanation was based on the hypothesis of water integration in flint of Micheelsen (1966), which is now mainly refuted (Flörke *et al.* 1982; Graetsch *et al.* 1985). More recently, Schmidt *et al.* (2012) explained the major heat-induced transformation of flint to be the loss of chemically bound water. Water in flint is present as molecular water (H_2O) and chemically bounded hydroxyl (silanol, Si–OH) (Flörke *et al.* 1982). In this model, the loss of silanol causes the formation of H_2O molecules that can be evacuated through a network of interconnected pores, and it eventually allows for the formation of new Si–O–Si bonds that alter the physical properties of the rocks (Schmidt *et al.* 2012).

Flint is normally composed of more than 90% of chalcedony: an arrangement of nanometer-sized quartz crystals that align to form a fibrous-like texture (Michel-Levy and Munier-Chalmas 1892). Two kinds of chalcedony can be distinguished: length-fast (LF) chalcedony is the most common type, and length-slow (LS) chalcedony is a less common type. Schmidt *et al.* (2013b) showed that the heat-induced reduction of silanol occurs at different temperatures in different types of chalcedony: LF chalcedony loses its silanol from 250 to 550°C, while LS chalcedony loses it between 200 and 300°C (Schmidt *et al.* 2013b).

In the present work, we aim to investigate the role of this structural H_2O by analysing fluid inclusions in heat-treated flint. In order to understand the genesis of these inclusions, we investigated heat-treated archaeological and experimentally heat-treated geological samples. Petrographic analyses of the barremo-bedoulian flint microstructure show the distribution of fluid inclusions in heated flint. Microthermometric and Raman spectrometric analyses of fluid inclusions are used to investigate the composition of the water inclusions and to quantify the heat-treatment temperature. Based on our experimental results, we discuss the particular interest of the barremo-bedoulian flint during heat treatments and we propose a model of the thermal behaviour of flint nodules.

Fluid inclusions: theoretical background

The study of fluid inclusions in a rock is commonly applied in mineralogy, where it may provide valuable information on the mode of formation of minerals (Roedder 1984; Goldstein 2003). During the formation of a crystal from a fluid, irregularities in the crystal growth surface can lead to the trapping of small amounts of the fluid. Generally, we call a 'fluid inclusion' a microcavity in a crystal filled with a fluid phase, sometimes accompanied by a vapour phase and/or a solid phase. The inclusion may have a sub-microscopic size but can also measure up to several hundred micrometres in diameter. In transparent minerals such as quartz, or transparent rocks such as flint, these fluid inclusions can be observed with an optical microscope. This method allows us to determine whether a trapped fluid was in contact with the mineral during its growth (primary inclusions) or whether it was trapped therein after its formation (secondary inclusions).

Fluid inclusions of the latter kind may have been trapped during subsequent deformation from ductile towards brittle (Siebenaller *et al*. 2013) or during pressure–temperature changes inducing recrystallization (bulging or grain boundary migration recrystallization) of the quartz crystals and coeval trapping of fluids (Urai *et al*. 1986; Drury and Urai 1990; Schmatz and Urai 2011). Fluid inclusions represent closed systems where the physico-chemical properties (composition, density) of the original fluid are conserved. The fluid, trapped in the temperature and pressure conditions of the forming environment, will shrink upon cooling of the rock and a bubble-shaped vapour phase will appear in the inclusion.

The microthermometric study of fluid inclusions allows the tracing of part of the chemical composition of the trapped fluid as well as the temperature and pressure conditions prevailing at the time of trapping (cf., Roedder 1984, fig. 2). This technique consists in cooling and/or heating samples that contain fluid inclusions while observing the inclusions with a microscope and measuring the temperatures during which phase transitions occur (solid, liquid and vapour). The salinity of the inclusion can be measured by cooling the inclusion (step 1) until total freezing (T_{sol}). Upon reheating (step 2), the temperature at the beginning of melting (the eutectic temperature, T_{e}, which is characteristic of the fluid composition) and the temperature at which the inclusion melts completely (T_{m}, which is characteristic of the fluid salinity) are recorded (Bodnar 1993). A supplementary analysis consists in heating the samples until the liquid and vapour phases in the fluid inclusions are homogenized (the homogenization temperature, T_{h}). This change from a heterogeneous two-phase fluid inclusion to a homogenous fluid corresponds to the point at which the isochore intersects the phase transition curve in Figure 1. This temperature corresponds to a minimum temperature for formation of the inclusion. However, the real trapping temperature and pressure of an inclusion lies on the corresponding isochore, and can be constraint by other techniques such as maximum *P–T* for mineral assemblages and other thermobarometers. Isochores represent the evolution of pressure (*P*) and temperature (*T*) conditions for a given fluid inclusion and corresponding molar volume, and can be calculated using the

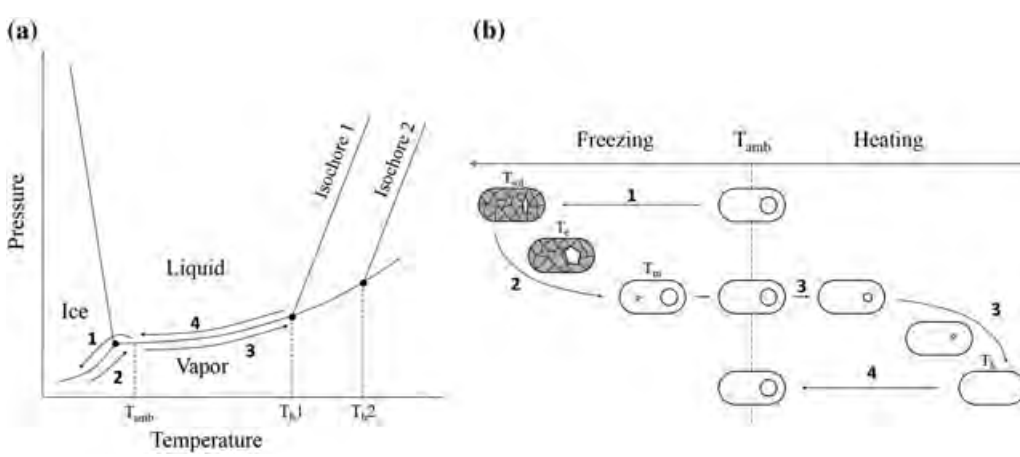

Figure 1 *(a) The P–T diagram of pure water: each isochore curve (1 and 2, respectively) represents the evolution of P and T after homogenization of corresponding inclusions and their specific molar volume at different temperatures T_h1 and T_h2. (b) The evolution of phase changes of an inclusion from cooling upon heating. Step 1: the inclusion is cooled until total frozen (T_{sol}). Step 2: the inclusion is progressively heated: T_e and T_m correspond to the first droplet appearance and the final ice melting temperature, respectively. Step 3: the inclusion is heated until total homogenization of vapour and liquid (T_h). Step 4: the inclusion returns to the ambient temperature (T_{amb}) and the vapour phase reappears.*

method of Wagner and Pruss (1993. The trapping *P* and *T* conditions of inclusions are located on these isochore curves (for a review of H_2O inclusions, see Diamond 2003).

Materials

Our work is based on the observation and analysis of archaeological and geological barremo-bedoulian flint samples (Table 1). We selected 17 heated and four unheated archaeological samples unearthed during the excavation of Saint-Martin. Heated artefacts were selected on the basis of the macroscopic observations of the gloss on fracture surfaces. Their size was between 2 and 5 cm, and they were about 1 cm thick. We observed that three of these samples showed signs of thermal cracking. All these archaeological flints are honey-coloured.

Geological flint samples were collected in the Vaucluse during successive survey campaigns and 53 nodules were cut into thin sections (the B-B flint series). Their size varied from 5 to 10 cm.

Additionally, experimental heat-treatment experiments were performed in an electrical furnace. Geological barremo-bedoulian flint samples were first shaped to a size of about 10 cm long by 1–2 cm thick and an unheated witness flake was then taken off each sample. Pieces were buried in a terracotta pot filled with different materials (heating environments), which serve to control the transmission of heat to the flint. A first series of seven flint pieces were heated in sandy clay (A series). This material is abundant and easily available near the site of Saint-Martin. A second series of seven pieces was heated in ochre (B series), which is abundant in the Vaucluse. This material contains clay and iron oxides, mainly goethite (FeO(OH)). During heat

Table 1 *Descriptions of the analysed samples: for more detailed information about the micro-facies of barremo-bedoulian flint and the experimental heat-treatment protocol, see the text*

Archaeological flint				
Sample name(s)	*Number of samples*	*Description*		
AC1 to AC17	17	Honey-coloured, pieces from the core of heat-treated nodules, 2–5 cm in diameter and 1 cm thick		
ANC1 to ANC4	4	Honey-coloured, pieces of unheated nodules, 2–5 cm in diameter and 1 cm thick		
Geological unheated flint				
Sample name(s)	*Number of samples*	*Description*		
B-B flint	53	Nodules of barremo-bedoulian flint, different micro-facies, 5–10 cm in diameter		
Geological experimentally heat-treated flint				
Sample name(s)	*Number of samples*	*Heating environment*	*Heating mode*	*Description*
B1 to B7 (B series)	7	Sandy clay	170–290°C in an oven (temperature step of 20°C)	Honey-coloured flint pieces, 10 cm long and 1–2 cm thick
B1 to B7 (B series)	7	Ochre		

treatment, ochre turns red because of the transformation of goethite into hematite (Fe_2O_3) at about 250°C (Gualtieri and Venturelli 1999). Thus, we tested here the interest of ochre as a potential natural thermometer in the prospect of future heating experiments in Neolithic conditions.

The principal aim of these experiments was to specify the temperature range for the appearance of fluid inclusions. For this, each sample of both the A and B series was heated to a maximum temperature of 170, 190, 210, 230, 250, 270 or 290°C. Each of these temperature ramp and cooling progressions lasted for 10 h. The maximum heating temperatures were maintained for 6 h. After the heat treatment, each sample was flaked to detect any increased lustre on fracture surfaces, which would indicate that the heat treatment had been efficient. All samples were cut into polished thin sections of 30 μm thickness for petrographic analysis, and into 200 μm thick sections, polished on both sides, for fluid inclusion analysis. Sections were made in the Thin Section Laboratory of Toul, France, and in the GET laboratory of Toulouse, France.

METHODS

Petrographic analysis

Determination of the exact quantity of each type of chalcedony is of great importance for understanding the thermal transformations of barremo-bedoulian flint. For this purpose, we cut standard thin sections for microscopic analysis using a petrographic microscope (Fig. 2). The distinction between LF and LS chalcedony was made using a full wave plate. Petrographic analysis of the samples also allowed us to detect the presence or absence of fluid inclusions.

Fluid inclusions: analytical techniques

The microthermometry analyses were performed in the GET laboratory of Toulouse, France, using a LINKAM THMS600 heating/freezing stage adapted to an OLYMPUS BX 51 microscope, allowing observation at a 1000× magnification, given the small size of the fluid inclusions (< 5 μm). The accuracy of our measurements was ensured by calibration on the freezing point of water (0°C) and the critical point of water (374.6°C) in a synthetic pure water inclusion. We estimate errors of about ±0.2°C for T_m measurements and ±10°C for T_h. Flint sections were first examined under the petrographic microscope, and fragments of the doubly polished sections were then cut to proceed to the heating/freezing experiments.

The freezing protocol consisted in cooling the samples to –100°C with a rate of –30°C min^{-1} (step 1) to ensure total freezing of the fluid inclusions. Subsequent heating of the samples was progressive, by adapting slow heating rates (1°C min^{-1}) when approaching phase changes. T_m was taken to be the temperature at which the last visible ice crystal melted. When this last crystal was not observable, T_m was inferred from the temperature at which the observed vapour bubble started moving freely in the liquid phase.

Raman spectroscopy was used to determine the composition of the vapour phase (Burruss 2003). We applied this method to some fluid inclusions to analyse vapour phases and to detect the possible presence of CO_2, CH_4 and other gases. Raman micro-spectrometric analysis on fluid inclusions was performed at the G2R laboratory, University of Nancy, France. The Raman spectrometer used was a Labram type (Dilor®), equipped with a Notch (Kaiser®) filter and with only one grating (1800 grooves mm^{-1}), which resulted in high optical throughput. The detector was a CCD, cooled at –30°C. The exciting radiation of 514 nm was provided by an Ar^+ laser

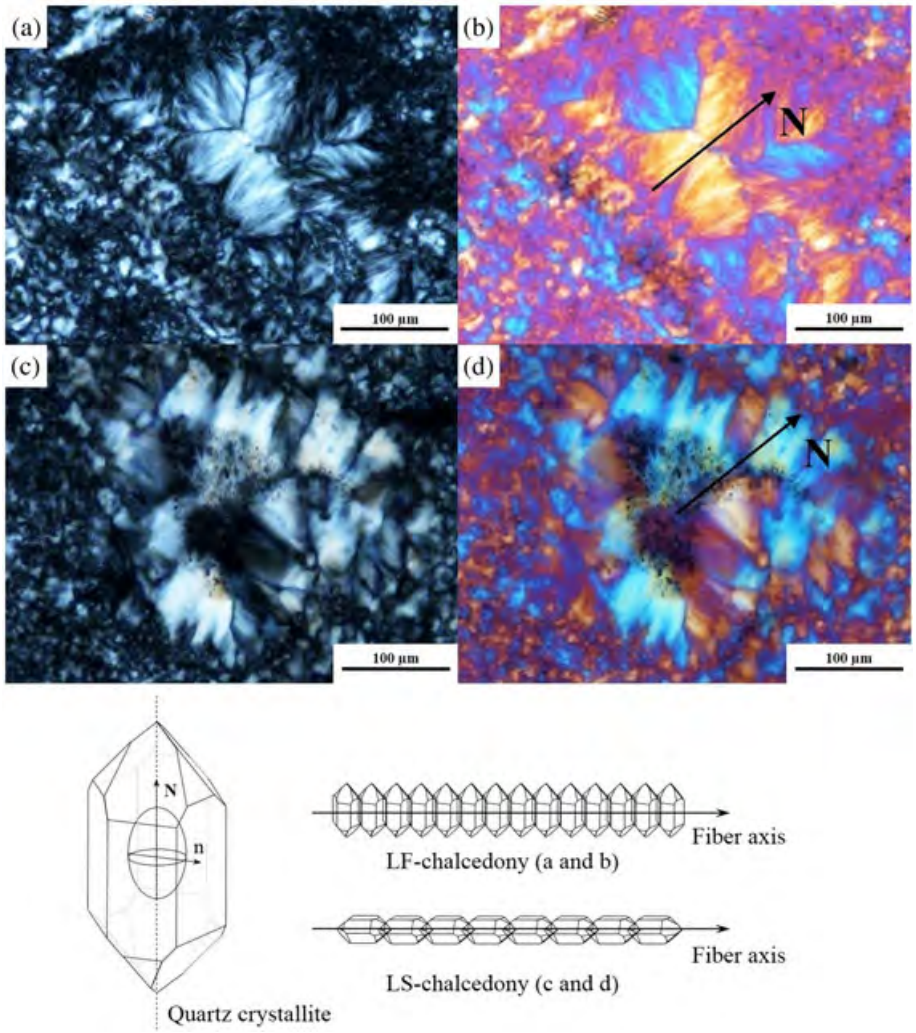

Figure 2 *Sample AC17, cross-polarized microphotographs of LF chalcedony (a, b) and LS chalcedony (c, d). On (b) and (d), the direction N represents the slow direction of the superimposed full wave plate. We can distinguish the orange tint of LF (b) and the blue tint of LS chalcedony (d) on similarly oriented crystals (chalcedony fibres elongated in the SW–NE direction).*

(Spectraphysics® Type 2020). CO_2 and CH_4 were evaluated using the Raman bands at 1200 and 2860 cm^{-1}. The spectral resolution was 2 cm^{-1}.

RESULTS

Micro-facies of barremo-bedoulian flint

The observation of the 53 geological flint nodules (B-B flint series) allowed us to establish a classification based on macroscopic criteria. We distinguished the 'honey facies' (light brown colour, translucent appearance, 20 samples), the 'Bouche-grasse facies' (grey/blue colour, mat

appearance, 13 samples), the 'detrital facies' (grey/honey colour, opaque with a high detrital content, 11 samples), the 'grey facies' (grey colour, milky appearance, six samples) and the 'Murs facies' (black colour, bright appearance, three samples).

These criteria are also related to some of the microscopic characteristics. The samples contain from less than 10% to 50% carbonates, which are responsible for the grey colour and milky/mat appearance. The detrital load is mainly composed of microfossils, mostly sponge spicules and foraminifer remains (orbitolinidae, textulariidae) and accessory minerals, mainly pyrite. Barremo-bedoulian flint contains different forms of silica. Quartz in the form of chalcedony represents more than 90% of the silica, while opal-CT lepispheres represent less than 10%. Detrital quartz grains can occasionally be found in the matrix. The honey facies is the 'purest' type and contains less than 5% of carbonate impurities. However, all our samples, including those of the honey-facies type, contain zones rich in impurities, with variable geometry. These zones enclose coarse porosity and zones of chalcedony with longer fibres (up to 300 µm, while they measure 50 µm at most in the rest of the rocks) (Figs 3 (a) and 3 (b)). Barremo-bedoulian flint contains both LF and LS chalcedony. For the majority of the observed samples, the composition of chalcedony can be estimated to about 85% LF and 15% LS chalcedony.

Results of experimental heat treatment

Both the A and B experimental series, heated in the furnace, were successful and no heat-induced fracturing occurred. No significant difference was observed between samples from the two

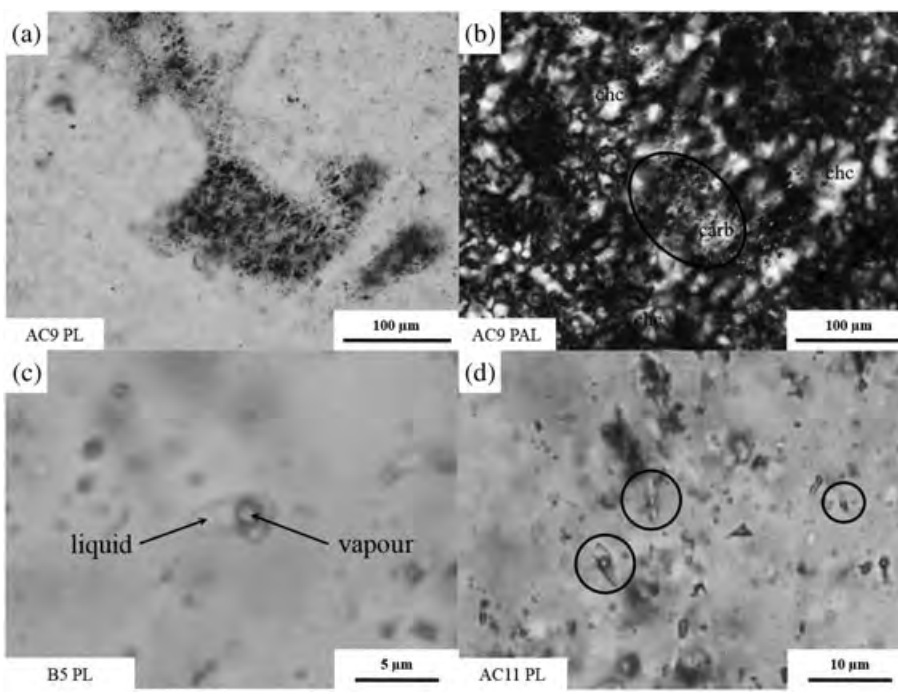

Figure 3 *(a) A porous zone that is favourable for the formation of fluid inclusions in an archaeological heat-treated flint (sample AC9). (b) This porous zone is associated with carbonated impurities (carb) and long fibre chalcedony (chc). (c) A fluid inclusion composed of a vapour and a liquid phase (sample B5). (d) Fluid inclusions of different sizes and shapes in highly porous areas (sample AC11). Microphotographs under plane-polarized (PL) and cross-polarized light (PLA).*

heating environments placed in the furnace. In both cases, we noted that the lustre of the fracture surfaces did not increase for flint pieces heated to 170 and 190°C. At 210°C, the fracture surfaces of the pieces showed a slightly increased lustre. The lustre of the fracture surfaces is strongest from 230°C to higher temperatures.

Fluid inclusion distribution

Fluid inclusions were detected in all heated archaeological samples, while none of the unheated samples contained inclusions. Concerning the flint samples heated in the furnace, no fluid inclusions were observed in the samples heated to 170 and 190°C. However, some fluid inclusions occurred in the samples heated to 210°C, which coincided with a slightly increased lustre of the fracture surfaces. The samples treated at 230 and 250°C contained a large amount of fluid inclusions, but the samples heated to 270°C showed a significantly smaller amount of fluid inclusions. The samples heated to 290°C and the unheated control samples did not contain any fluid inclusions.

Fluid inclusions were observed in small clusters in porous zones, but not as isolated single inclusions. The presence of such zones is not heat-induced, since they can also be observed in unheated flint. The geometry of these porous zones is variable, and fluid inclusions also show variable sizes and shapes (Figs 3 (c) and 3 (d)). All fluid inclusions generally measure less than 5 μm, with an average size of approximately 3 μm. Their estimated degree of liquid with respect to vapour filling varies from 50% to 90%.

Another important feature concerning the distribution of the fluid inclusions is that in the experimentally heated samples, they are abundant in porous zones located in the centre of the pieces, while they are rare in the outer rim of the initial samples. This observation could not be made on archaeological samples, because the exact orientation of the flakes within the original volume of the heat-treated flint is unknown.

The microthermometry of archaeological flint

A total of 53 inclusions from eight archaeological heated flints were selected for analysis from amongst the purest sample sections, since the presence of impurities in the flint makes it difficult to observe fluid inclusions. The results of the freezing and heating runs are shown in Figure 4.

During the cooling runs, the vapour bubble disappeared in all cases and did not reappear before the ice melted. This happened at a T_m value between –0.5°C and 0°C (Fig. 4 (a)). Considering the given error of ± 0.2°C, this temperature range is fairly close to 0°C, and is consistent with pure or almost pure water, with no or only a very small amount of salt.

During heating, the inclusions homogenized (T_h) into a single liquid phase between 225 and 285°C. The great majority homogenized between 230 and 240°C. Six inclusions homogenized above 300°C (Fig. 4 (b)).

Raman analysis was performed on some of the largest fluid inclusions. The results indicate that, at room temperature, the vapour phase is exclusively water vapour. Neither CO_2 nor CH_4 could be detected.

The microthermometry of experimentally heat-treated flint

We performed T_h measurements on experimentally heat-treated flints in order to verify the consistency of the results obtained on archaeological samples with a specific heating temperature. Measurements were performed on 40 fluid inclusions from each B4 and B5 sample, heated to

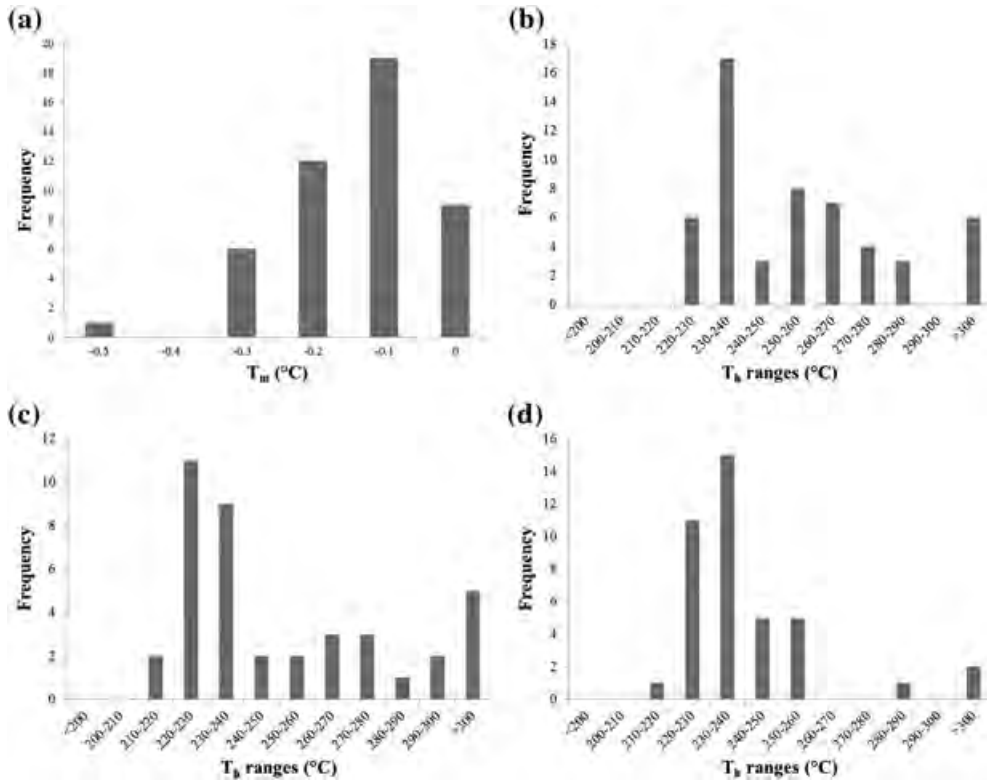

Figure 4 *(a) The distribution of the final ice-melting temperature (T_m) for fluid inclusions in archaeological heated flint samples. (b) The distribution of the homogenization temperature (T_h) of fluid inclusions in archaeological heated flints. (c, d) The distribution of fluid inclusions in geological samples B4 (c) and B5 (d) respectively, heated in an oven at 230 and 250°C.*

230 and 250°C respectively (B series). We selected these two samples because they contain enough fluid inclusions to have a statistical view of the T_h distribution. Those heated to lower or higher temperatures did not contain enough fluid inclusions. The T_h values of samples B4 and B5 are shown in Figures 4 (c) and 4 (d). Both histograms show a majority of fluid inclusions homogenizing between 220 and 240°C and spreading of higher homogenization temperatures, up to 300°C for some inclusions. Thus, the distribution of homogenization temperatures of inclusions from samples B4 and B5 is similar to that obtained in the archaeological samples.

DISCUSSION

The genesis of fluid inclusions

The T_m value of fluid inclusions from archaeological flint was found to be close to 0°C, which indicates the presence of pure water. Knowing that flint had formed in a marine environment, the presence and influence of diagenetic water can be disregarded, because the salinity of sea water would result in a T_m value around –2°C. Moreover, diagenetic water inclusions would also be present in unheated flint. Their absence in unheated flint clearly shows that their appearance is a heat-induced phenomenon.

We noted the frequent presence of carbonate fossil relics trapped in the matrix of flint. These carbonates were spatially associated with longer fibres of chalcedony, which is in agreement with the hypothesis of a crystallization of chalcedony replacing carbonate fossil skeletons by an epigenetic phenomenon (Cayeux 1929; Fröhlich 1981). Larger bioclasts that are included in the flint nodules during early crystallization are dissolved during the silicification, creating zones with larger pores in which the development of long fibres of chalcedony is facilitated. However, in barremo-bedoulian flint, this carbonate dissolution is not totally achieved and we observe some carbonate impurities and coarse porosity in the chalcedony (Figs 3 (a) and 3 (b)). These porous areas act as potential traps for the fluids resulting from chalcedony dehydration.

Our results are consistent with the model of Schmidt *et al.* (2012), which proposes the heat-induced water release of flint to be due to the loss of free H_2O and the dehydration of chalcedony by reduction of silanol groups, according to the following reaction:

$$\text{Si–OH} + \text{HO–Si} = \text{Si–O–Si} + H_2O. \tag{1}$$

The first reaction that occurs during progressive heating from 100°C upwards is that free H_2O, held in the network of interconnected pores is evaporated from the flint. At temperatures above 200°C, silanol is dehydrated and the rock's network of open porosity is progressively closed at sites where two silanol groups are sufficiently close on opposite pore-walls to form new Si–O–Si bridges (Schmidt *et al.* 2012). As a result of reaction (1), molecular H_2O is synthesized and must be evacuated through the network of pores leading to the surface of the flint nodule (Schmidt 2014). However, this H_2O evacuation is increasingly hampered as the network of interconnected pores is lost (Schmidt 2014), and the remaining molecular water will be trapped to form fluid inclusions within areas of coarse porosity. The closure of the fine intergranular porosity by the formation of Si–O–Si bonds is responsible for the structural changes of heat-treated flint (Schmidt *et al.* 2012).

Our study shows that fluid inclusions are formed between 200 and 250°C in barremo-bedoulian flint. This is in agreement with Schmidt *et al.* (2013a because we observed this flint to contain approximately 15% of LS chalcedony, which dehydrates at lower temperatures compared to LF chalcedony (approximately 200–300°C) (Schmidt *et al.* 2013b). The presence of LS chalcedony may explain the high reactivity of barremo-bedoulian flint at low temperatures during heat treatment.

Considering that fluid inclusions in flint are secondary inclusions, trapped when the structural water migrates towards porous zones that act as a reservoir during the heat-induced dehydration of chalcedony, the filling of the pores during the heat treatment may not necessarily be complete. Partially filled inclusions, having different total molecular volumes, must be expected to homogenize over a larger range of temperatures. Moreover, microfractures may appear adjacent to completely filled fluid inclusions due to rising temperature and vapour pressure, causing similar effects (Sterner and Bodnar 1989). The series of inclusions that gave the most consistent homogenizing temperature, between 220 and 240°C, can therefore be interpreted as corresponding to fluid inclusions that are totally filled and unaffected by post-entrapment modifications such as microfractures. If this is confirmed, our measurements of these inclusions would represent the temperatures of trapping and, consequently, the heating temperatures applied to the flint during manufacturing by the Chassey artisans. Unusually high homogenization temperatures, of greater than 240°C, may correspond to incompletely filled and/or microfractured cavities, where part of the fluid has leaked out (Bakker and Jansen 1990).

The T_h distribution of the two experimentally heated flint samples B4 and B5 are very similar, and both are centred around 230°C. This distribution was expected for the B4 sample, which has

been heated to 230°C, but it is surprising for the B5 sample, heated to 250°C. This similarity of the T_h distributions may be related to the endothermic character of reaction (1). As the reaction evolves, it consumes heat, maintaining a lower temperature within the flint nodule with respect to its enveloping heating environment. Once this reaction is completed, the inner part of the flint will rise in temperature and pressure if the heat treatment persists. A possible explanation for the discrepancy between the actual heating and homogenization temperatures of the fluid inclusions in sample B5 would be that the interior part of the flint nodule remained close to a temperature of 230°C during dehydration of the chalcedony, even though the surface of the rock was heated to a higher temperature. Admitting this hypothesis, the dehydration reaction (1) would be more complete in sample B5 than in sample B4. This could explain why we observe a greater number of fluid inclusions in sample B5.

Furthermore, our study showed that all analysed fluid inclusions homogenize from a liquid–vapour mixture into a homogenous liquid phase, indicating higher trapping pressures compared to the case where such inclusions homogenize into vapour (Diamond 2003). The phase diagram of pure water allows us to estimate a minimum pressure of between 15 and 40 bars, which corresponds to a homogenization temperature range from 200 to 250°C, because the water was trapped in the liquid phase field above the critical curve (Fig. 5 (b)). According to the method developed by Wagner and Pruss (1993, internal pressures of 19, 28 and 74 bars correspond to homogenization temperature of 210, 230 and 290°C. We can then calculate the fluid density and trace isochores on the *P–T* diagram of pure water (Fig. 5 (b)). The increase in temperature leads to higher internal pressure in the inclusions, until a breakpoint called 'decrepitation' is reached. This decrepitation of fluid inclusions causes micron-scale cracks along the grain boundaries and the crystallographic axis of chalcedony, ending up with thermal cracking that runs through the entire nodule. The cracks most probably opened during heating, causing a decrease in thermal diffusivity. Branlund and Hofmeister (2008 have reported that this effect is greatest in samples containing large fluid-filled pores, suggesting that the expansion of pore fluids, and especially in this case the decrepitation of fluid inclusions, could be the main cause of thermal cracking. This results in subsequent pressure drop and vaporization of water once the fracture network is connected to the atmosphere.

The total absence of inclusions homogenizing into vapour at the studied temperatures indicates that the H_2O migrating during heat treatment is exclusively liquid water, which can only occur if the inner part of the flint nodule is under pressure. Elsewise, H_2O would start boiling and be trapped in the typical form of H_2O- and vapour-rich fluid inclusion assemblages. Moreover, porous areas located in the rim of the experimentally heat-treated nodules do not contain any fluid inclusions. Similar porous areas located in the inner core of the rocks contain a large number of inclusions. This characteristic spatial distribution of fluid inclusions may be due to the diachronism of the reaction of chalcedony dehydration. Indeed, flint is a poor heat conductor —according to Horai (1971, the thermal conductivity of quartz is 7.69 W^{-1} m^{-1} K at normal temperature and pressure—and the temperature rises faster in the rim of the nodule than in its core. Thus, dehydration first occurs in the outer part where H_2O cannot be trapped, because the porosity is connected with the external environment. The progressive closure upon heating of that peripheral part of the porosity 'disconnects' the internal part of the porosity from the external environment. Consequently, fluid pressure increases in the core of the nodule when it reaches the dehydration temperature and the released H_2O migrates as a liquid from the finer part of the porosity towards areas of coarser porosity. This is what we call the 'pressure cooker' effect (Fig. 5 (a)).

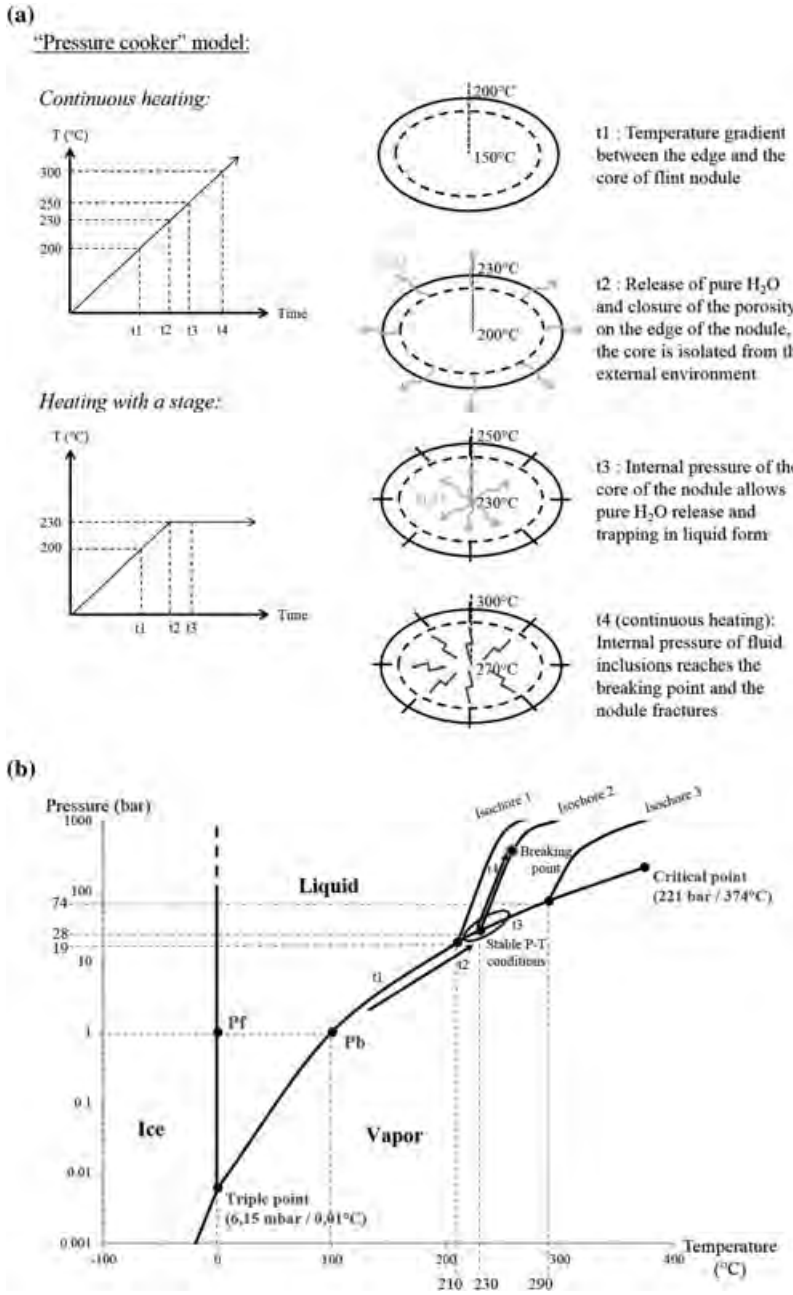

Figure 5 *(a) The 'pressure cooker' model. (i) The case of continuous heat treatment: when the dehydration reaction is completed, the rising temperature induces an increasing pressure in the fluid inclusions until the breaking pressure is reached. (ii) Case of heat treatment with a stage: a stage at 230°C allows the internal pressure of fluid inclusions to be maintained below the breaking pressure of the flint. The temperatures presented here are theoretical temperatures to better illustrate the phenomenon. (b) A general pressure–temperature reconstruction of the conditions prevailing in flint: Pf and Pb, the freezing and boiling points of pure water respectively; isochores 1, 2 and 3, the T and P evolution of inclusions homogenized at 210, 230 and 290°C respectively. The y-axis is on a logarithmic scale.*

Archaeological implications

According to the 'pressure cooker' model, the closure of the porosity in the outer part of the flint nodule allows the circulation and trapping of liquid water at 230°C in porous zones in the core of the nodule. In the case of heat treatment that is prolonged after the dehydration reaction is completed, the internal pressure in the inclusions rises up to the breaking point, at which the flint starts to fracture. In the case of heating while maintaining a temperature close to that of the LS chalcedony dehydration, the internal pressure does not exceed the breaking point of flint after the reaction is completed (Fig. 5). However, maintaining a constant temperature may have been difficult in the Neolithic, and a procedure was needed to prevent the temperature from rising too quickly and the flint from fracturing. In view of the extent of the Chassey lithic industry, we suppose than the heating process used was reproducible and standardized. Thus, for a calibrated volume of flint and a constant temperature of the fire (the maximum temperature of embers is about 700°C), only a strict protocol of heat treatment and a specific heating environment could have allowed the flint nodule to be maintained at a precise temperature. The use of ochre, which turns red at about 250°C (Gualtieri and Venturelli 1999) and is abundant in the Vaucluse region, may have helped to control the heating temperature. This underlines the fundamental role of the heating environment and can explain why the heat treatment of flint is a process difficult to control, which was not shared by all of the Chassey communities.

Our results indicate a temperature of heat treatment performed by Chassey artisans of around 230°C. This is in agreement with the results of Schmidt *et al*. (2013a, who found a heating temperature of between 200 and 250°C, and it allows us to further refine the temperature used for heat treatment during the Chassey period. This temperature corresponds to the lower part of the range of activation temperatures for flint heat treatment (Schmidt *et al*. 2012), although we expect that some flint nodules may be heated to higher temperatures, depending on the quantity of porous zones within the rocks and the degree of filling of the resulting inclusions. The ability to heat-treat flint to a given temperature appears to be governed by two factors. First, the amount of LS chalcedony determines the quantity of water released by the dehydration reaction at temperatures below 250°C. The second factor is the amount of intergranular and coarse porosity that acts as a reservoir to store the water produced by dehydration. In the case of flint that contains a lot of LS chalcedony and not enough porosity, fluid inclusions (coarse porosity) will rapidly be saturated after reaching the dehydration temperature and pressure will increase in the rock, causing the flint nodule to fracture. In the opposite case of a low LS chalcedony content and a high volume of coarse porosity, fluid inclusions will be less filled and the internal pressure rise will be limited, preventing the nodule from fracturing. In this latter case, the degree of filling of the inclusions is expected to be very variable, inducing the spread of T_h measurements that we observed in our results.

Flint that is exclusively made up of only LF chalcedony, containing no LS chalcedony, will most probably not react at a temperature as low as 230°C. The LF chalcedony dehydration temperature (250–550°C; Schmidt *et al*. 2013b) would have to be reached so that the nodule reacts to the heat treatment.

The good quality of barremo-bedoulian flint for heat treatment of large precores, as was the case during the Chassey period, may be explained by a proper balance between: (i) the amount of LS chalcedony, which confers a high reactivity to heating at temperatures below 250°C, producing a large quantity of H_2O released at these temperatures; and (ii) the amount of impurities and the degree of silicification that produced the porous space available to store the released H_2O. These combined characteristics generate the rare good ability of the barremo-bedoulian flint to be

heated, and the fact that it is only present around a specific area in France may explain the exceptional development of the Chassey specialized lithic industry in the Vaucluse and the value of this flint for Neolithic societies. It may also explain the exceptional expansion of this flint distribution network and the duration of this phenomenon for 500 years.

CONCLUSION

Microscopic observations of different types of barremo-bedoulian flint (archaeological and geological, heated and unheated samples) allowed us to apprehend its petrographic characteristics and to highlight the formation of fluid inclusions during heat treatment. Microthermometric measurements performed on these inclusions showed that the water contained in the inclusions is pure H_2O, although flint is formed in a marine environment. According to the model of Schmidt *et al*. (2012, the heat-induced dehydration reaction of LS chalcedony causes the release of structural H_2O and the closure of the fine porosity. Structural water accumulates in zones of coarse porosity, where it forms fluid inclusions. The closure of the fine intergranular porosity is responsible for the increased knapping ability of heated flint, as noted in Schmidt *et al*. (2013a.

The measurement of homogenization temperatures of fluid inclusions allowed us to access the temperature of heat treatment used by Chassey artisans. The flint nodules were heated to about 230°C, which corresponds to the dehydration temperature of LS chalcedony. Moreover, we noted that all of the inclusions were trapped in liquid phases despite the heating temperature of 230°C. This observation leads us to propose the 'pressure cooker' model to explain the dehydration reaction in a flint nodule during heat treatment. The dehydration reaction of chalcedony first occurs in the outer part of the flint, and then in the inner core. The early closure of the porosity of the rim of the nodule isolates the core, which then increases in pressure, allowing the migration of liquid water. Considering the extent of the lithic industry in the Vaucluse, it is probable that the heating process used by the Chassey artisans was standardized and reproducible. Thus, for a calibrated size of flint nodules and a constant heating temperature, only a specific heating environment and a well-controlled set of heating parameters allowed the maintenance of a constant temperature in the flint that was near the dehydration temperature of LS chalcedony.

Depending on the degree of filling of the inclusions, their internal pressure rises more or less rapidly during heating. If this pressure exceeds the breaking point of flint, the decrepitation of the fluid inclusions causes thermal parallel cracking, which runs through the entire nodule. This phenomenon has been identified on several archaeological samples and frequently occurs during heat treatment experiments. Thereby, the capacity of flint to be heated is governed by the quantity of released water and the total volume of pores available to store it. The presence of LS chalcedony in flint ensures its high reactivity to heat treatment and governs the quantity of released water. The purity of flint and the advancement of the silica replacement of carbonated fossils affect the total pore volume of flint. The archaeological interest of the barremo-bedoulian flint and its preciousness in Neolithic society are probably due to its proper balance between these factors. These rare characteristics, combined with a good control of temperature during heat treatment, may have ensured, for the Chassey communities from the Vaucluse region, the great success of their specialized lithic industry.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the ANR-09-BLANC0324 (Agence Nationale pour la Recherche, France) ProMiTraSil (programme directed by V. Léa) for their financial support, which allowed us to complete this

study. We also thank Philippe de Parseval from the GET laboratory and Philippe Sciau from the CEMES laboratory for their advice and their explanations of some of our results, and Marie-Pierre Coustures from the TRACES laboratory for her assistance with the microscopic observations and flint sampling. Finally, we thank the teams of the rock workshop and SEM of the GET laboratory for their daily assistance.

REFERENCES

Bakker, R. J., and Jansen, J. B. H., 1990, Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations, *Nature*, **345**, 58–60.

Binder, D., 1984, Systèmes de débitage laminaire par pression: exemples chasséens provençaux, in *Préhistoire de la pierre taillée, 2: économie du débitage laminaire: technologie et expérimentation: IIIe table ronde de technologie lithique. Meudon-Bellevue, octobre* 1982 (eds. J. Tixier, M. L. Inizan and H. Roche), 71–84, Cercle de Recherches et d'Etudes Préhistoriques, Paris.

Binder, D., 1991, Facteurs de variabilité des outillages lithiques chasséens dans le sud-est de la France, in *Identité du Chasséen, Actes du Colloque International de Nemours*, 1989 (eds. A. Beeching, D. Binder, J.-C. Blanchet, C. Constantin, J. Dubouloz, R. Martinez, D. Mordant, J.-P. Thevenot and J. Vaquer), 261–72, Mémoires du Musée de Préhistoire d'Ile de France, **4**, Nemours.

Binder D., 1998, Silex blond et complexité des assemblages lithiques dans le Néolithique liguro-provençal, in *Production et identité culturelle* (eds. A. D'Anna and D. Binder), 111–28, Association pour le développement des connaissances archéologiques, Antibes.

Binder, D., and Gassin, B., 1988, Le débitage laminaire chasséen après chauffe : technologie et traces d'utilisation, in *Industries lithiques, tracéologie et technologie* (ed. S. Beyries), 93–125, British Archaeological Reports, International Series, **411**, British Archaeological Reports, Oxford.

Binder, D., and Perlès, C., with the collaboration of Inizan, M. L., and Lechevallier, M., 1990, Stratégies de gestion des outillages lithiques au Néolithique, *Paléo*, **2**, 257–83.

Bleed, P., and Meier, M., 1980, An objective test of the effects of heat treatment of flakeable stone, *American Antiquity*, **45**, 502–7.

Bodnar, R. J., 1993, Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O–NaCl solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 683–4.

Bordes, F., 1969, Traitement thermique du silex au Solutréen, *Bulletin de la Société préhistorique française*, **66**(7), 197.

Branlund, J. M., and Hofmeister, A. M., 2008, Factors affecting heat transfer in natural SiO_2 solids, *American Mineralogist*, **93**, 1620–9.

Brown, K. S., Marean, C. W., Herries, A. I. R., Jacobs, Z., Tribolo, C., Braun, D., Roberts, D. L., Meyer, M. C., and Bernatchez, J., 2009, Fire as an engineering tool of early modern humans, *Science*, **325**, 859–62.

Burruss, R. C., 2003, Raman spectroscopy of fluid inclusions, in *Fluid inclusions: analysis and interpretation* (eds. I. Samson, A. Anderson and D. J. Marshall), 279–89, Short Course 32, Mineralogical Association of Canada, Québec.

Cayeux, L., 1929, *Les roches sédimentaires de France: roches siliceuses*, vol. **1**, Imprimerie Nationale, Paris.

Crabtree, D. E., and Butler, B. R., 1964, Notes on experiment in flint knapping, 1: heat treatment of silica materials, *Tebiwa*, **7**, 1–6.

Diamond, L. W., 2003, Systematics of H_2O inclusions, in *Fluid inclusions, analysis and interpretation* (eds. I. Samson, A. Anderson and D. J. Marshall), 55–79, Short Course 32, Mineralogical Association of Canada, Québec.

Domanski, M., and Webb, J. A., 1992, Effect of heat treatment on siliceous rocks used in prehistoric lithic technology, *Journal of Archaeological Science*, **19**, 601–14.

Domanski, M., Webb, J. A., Glaisher, R., Gurba, J., Libera, J., and Zakoscielna, A., 2009, Heat treatment of Polish flints, *Journal of Archaeological Sciences*, **36**(7), 1400–8.

Drury, M. R., and Urai, J. L., 1990, Deformation-related recrystallization processes, *Tectonophysics*, **172**, 235–53.

Flenniken, J. J., and Garrison, E. G., 1975, Thermally altered novaculite and stone tool manufacturing techniques, *Journal of Field Archaeology*, **2**, 125–31.

Flörke, O. W., Köhler-Herbertz, B., Langer, K., and Tönges, I., 1982, Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: agates, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **80**(4), 324–33.

Fröhlich, F., 1981, *Les silicates dans l'environnement pélagique de l'océan indien au Cénozoïque*, Mémoires du muséum national d'histoire naturelle, vol. XLVI, Editions du Muséum, Paris.

Goldstein, R. H., 2003, Petrographic analysis of fluid inclusions, in *Fluid inclusions: analysis and interpretation* (eds. I. Samson, A. Anderson and D. J. Marshall), 9–53, Short Course 32, Mineralogical Association of Canada, Québec.

Graetsch, H., Flörke, O. W., and Miehe, G., 1985, The nature of water in chalcedony and opal-C from Brazilian agate geodes, *Physics and Chemistry of Minerals*, **12**(5), 300–6.

Griffiths, D. R., Bergman, C. A., Clayton, C. J., Ohnuma, K., and Robins, G. V., 1987, Experimental investigation of the heat treatment of flint, in *The human uses of flint and chert, proceedings of the Fourth International Flint Symposium Held at Brighton Polytechnic*, 10–15 April 1983 (eds. G. d. G. Sieveking and M. H. Newcomer), 43–52, Cambridge University Press, Cambridge.

Gualtieri, A. F., and Venturelli, P., 1999, *In situ* study of the goethite–hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction, *American Mineralogist*, **84**, 895–904.

Hester, T. R., 1972, Ethnographic evidence for the thermal alteration of siliceous stone, *Tebiwa*, **15**(2), 145–62.

Horai, K., 1971, Thermal conductivity of rock-forming minerals, *Journal of Geophysical Research*, **76**(5), 1278–308.

Léa, V., 2004, Centres de production et diffusion des silex bédouliens au Chasséen, *Gallia préhistoire*, **46**, 231–50.

Léa, V., 2005, Raw, Pre-heated or ready to use: discovering specialist supply systems for flint industries in mid-Neolithic (Chasséen) communities in southern France, *Antiquity*, **79**, 51–65.

Léa, V., Binder, D., Vaquer, J., and Briois, F., 2007, Le Chasséen méridional à lamelles d'Arnal: évolution de notre perception des industries lithiques, in *Un siècle de construction du discours scientifique en Préhistoire* (ed. J. Evin), 263–75, Société Préhistorique Française, **3**, Paris.

Léa, V., Roque-Rosell, J., Torchy, L., Binder, D., Sciau, P., Pelegrin, J., Regert, M., Coustures, M.-P., and Roucau, C., 2012, Craft specialization and exchanges during the southern Chassey culture: an integrated archaeological and material sciences approach, in *Networks in the Neolithic: Exchange of raw materials, products and ideas in the Western Mediterranean (VIII–III millennium BC), Revista Rubricatum,* ***5***, 119–29.

Mandeville, M. D., 1973, A consideration of the pretreatment of chert, *Plains Anthropologist*, **18**, 177–202.

Micheelsen, H., 1966, The structure of dark flint from Stevns, *Denmark, Meddelesser fra Dansk Geologisk Forening*, **16**, 285–368.

Michel-Levy, A., and Munier-Chalmas, C. P. E., 1892, Mémoire sur les diverses formes affectées par le réseau élémentaire du quartz, *Bulletin de la société minéralogique de France*, **7**, 159–95.

Mourre, V., Villa, P., and Henshilwood, C. C., 2010, Early use of pressure flaking on lithic artifacts at Blombos Cave, *South Africa, Science*, **330**, 659–62.

Phillips, P., 1982, *The middle Neolithic in southern France*, 2 vols, British Archaeological Reports, 142, Oxford.

Purdy, B. A., and Brooks, H. K., 1971, Thermal alteration of silica minerals: an archeological approach, *Science*, **173**, 322–5.

Roedder, E., 1984, *Fluid inclusions, Reviews in Mineralogy,* ***12***, Mineralogical Society of America.

Roqué-Rosell, J., Torchy, L., Roucau, C., Léa, V., Colomban, Ph., Regert, M., Binder, D., Pelegrin, J., and Sciau, Ph., 2011, Influence of heat treatment on the physical transformations of flint used by Neolithic societies in the Western Mediterranean, in *Materials issues in art and archaeology IX* (eds. P. B. Vandiver, C. L. Reedy, J. L. Ruvalcaba Sil and W. Li), Materials Research Society Proceedings, 1319, Materials Research Society, Warrendale, PA.

Schindler, D. L., Hatch, J. W., Hay, C. A., and Bradt, R. C., 1982, Aboriginal thermal alteration of a central Pennsylvania jasper: analytical and behavioral implications, *American Antiquity*, **47**, 526–44.

Schmatz, J., and Urai, J. L., 2011, The interaction of migrating grain boundaries and fluid inclusions in naturally deformed quartz: a case study of a folded and partly recrystallized quartz vein from the Hunsrück Slate, *Germany, Journal of Structural Geology*, **33**, 468–80.

Schmidt, P., 2014, What causes failure (overheating) during lithic heat treatment? *Archaeological and Anthropological Sciences*, **6**(2), 107–12.

Schmidt, P., Badou, A., and Fröhlich, F., 2011, Detailed FT near-infrared study of the behaviour of water and hydroxyl in sedimentary length-fast chalcedony, SiO2, upon heat treatment, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **81**(1), 552–9.

Schmidt, P., Léa, V., Sciau, Ph., and Fröhlich, F., 2013a, Detecting and quantifying heat treatment of flint and other silica rocks: a new non-destructive method applied to heat-treated flint from the Neolithic Chassey culture, southern France, *Archaeometry*, **55**, 794–805.

Schmidt, P., Slodczyk, A., Léa, V., Davidson, A., Puaud, S., and Sciau, Ph., 2013b, A comparative study of the thermal behavior of length-fast chalcedony, length-slow chalcedony (quartzine) and moganite, *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 331–40.

Schmidt, P., Masse, S., Laurent, G., Slodczyk, A., Le Bourhis, E., Perrenoud, C., Livage, J., and Fröhlich, F., 2012, Crystallographic and structural transformations of sedimentary chalcedony in flint upon heat treatment, *Journal of Archaeological Science*, **39**(1), 135–44.

Siebenaller, L., Boiron, M.-C., Vanderhaeghe, O., Hibsch, C., Jessell, M., André-Mayer, A.-S., France-Lanord, C., and Photiades, A., 2013, Fluid record of rock exhumation across the brittle–ductile transition during formation of a Metamorphic Core Complex (Naxos Island, Cyclades, Greece), *Journal of Metamorphic Geology*, **31**, 313–38.

Sterner, S. M., and Bodnar, R. J., 1989, Synthetic fluid inclusions—VII. Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift, *Journal of Metamorphic Geology*, **7**, 243–60.

Torchy, L., 2012, *Heated bladelets management in the southern Chassey culture: use-wear analysis and efficiency test, Communication, International Conference on Use-Wear Analysis*, Faro, Portugal.

Urai, J. L., Means, W. D., and Lister, G. S., 1986, Dynamic recrystallization of minerals, in *Mineral and rock deformation; laboratory studies—the Paterson volume* (eds. B. E. Hobbs and H. C. Heard), 161–99, American Geophysical Union, Washington, DC.

Wagner, W., and Pruss, A., 1993, International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the international temperature scale of 1990, Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data **16**, 893 (1987), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **22**(3), 783–7.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse a été de développer l'utilisation des isotopes du fer pour le traçage des métaux anciens, principalement ferreux. Notre approche méthodologique s'est articulée autour de trois axes majeurs. Le premier axe a consisté à étudier l'influence potentielle des processus métallurgiques sur la composition isotopique du fer des métaux produits. Pour cela, nous avons mesuré la composition isotopique du fer d'échantillons issus d'expérimentations de réduction de minerai de fer en bas fourneau, réalisées sur un site sidérurgique majeur de la période romaine (la Montagne Noire, Sud-Ouest de la France). Le second axe a eu pour objectif de valider ce nouveau traceur en mesurant la composition des isotopes du fer de minerais, scories et objets en fer issus d'un contexte archéologique connu et dont la provenance avait déjà été identifiée par des analyses élémentaires. Nous avons alors mesuré la composition des isotopes du fer de barres de fer principalement retrouvées dans des épaves romaines au large des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). Enfin, le troisième axe a eu pour vocation d'estimer la pertinence, mais aussi les limites de ce nouvel outil en l'appliquant à deux terrains archéologiques très différents, où aucune étude de traçage classique n'avait été utilisée précédemment. Ces deux terrains concernaient la sidérurgie ancienne au Togo et la production de plomb argentifère médiévale au Maroc.

Les résultats obtenus montrent que la composition isotopique du fer de la scorie et du métal produit est similaire à celle du minerai correspondant. Il n'y a donc pas de fractionnement des isotopes du fer tout au long de la chaîne opératoire de production de fer. De plus, et contrairement à certains traceurs élémentaires, les isotopes du fer ne sont pas contaminés par la paroi du four très pauvre en cet élément durant la réduction. Ceci permet ainsi d'établir des liens de provenance directs entre un objet en fer et un minerai. L'application de cette méthode de traçage à un contexte archéologique déjà largement étudié a permis de valider les hypothèses de provenance d'objets archéologiques. En outre, les isotopes du fer peuvent être plus discriminants que les éléments en trace car ils permettent notamment de différencier des productions de fer temporellement et géographiquement très proches. Le traçage est ainsi affiné. Enfin, nos résultats préliminaires suggèrent que les analyses des isotopes du fer pourraient également être appliquées à l'étude de la production de métaux non ferreux.

Cette étude offre ainsi de nombreuses perspectives, telles que l'étude de la provenance de pièces de musée étant donné la faible quantité de matière nécessaire, l'établissement d'une base de données de composition isotopique du fer de minerais archéologiques et l'élaboration d'une méthode de traçage commune aux métaux ferreux et non ferreux.

Mots clefs :

Métaux anciens, Etudes de provenance, Isotopie du Fe, Traceurs géochimiques, Procédés métallurgiques