

ANUARIO DE ESTUDIOS MEDIEVALES  
41/2, julio-diciembre de 2011  
pp. 699-721  
ISSN 0066-5061

LE PROCÉDÉ DE BLANCHIMENT  
DANS LES ATELIERS MONÉTAIRES FRANÇAIS  
AU XV-XVI<sup>ème</sup> SIÈCLE :  
APPROCHE ARCHÉOMÉTRIQUE ET EXPÉRIMENTALE

*THE PROCESS OF BLANCHING  
IN FRENCH MINTS (15th-16th CENTURIES):  
AN ARCHAEOMETRICAL AND EXPERIMENTAL APPROACH*

ADRIEN ARLES  
UMR 5060, IRAMAT,  
Centre Ernest Babelon, Orléans  
FLORIAN TÉREYGEOL  
UMR 5060, IRAMAT,  
Laboratoire Métallurgies et Cultures, Belfort

*Résumé* : À la fin des années quatre-vingt-dix, des fouilles menées à La Rochelle (France) ont permis de mettre au jour les vestiges d'un atelier monétaire royal du XVI<sup>e</sup> siècle. Cette découverte a permis la collecte de matériel directement liée à la fabrication monétaire. Le corpus exceptionnel rassemblé est l'objet d'une étude qui vise à mettre en évidence la chaîne opératoire de fabrication de monnaie à l'époque considérée. Un intérêt particulier est porté à une technique d'argenture qui intervient avant la frappe des monnaies, le blanchiment des flans. Bien documenté pour les périodes antiques, le matériel de La Rochelle offre la possibilité de mettre en évidence ce procédé pour une période plus récente et dans un cadre officiel. De plus, à partir d'expériences de reconstitution, il a été possible de proposer un mécanisme réactionnel. Les hypothèses proposées permettent alors de dégager des implications historiques dans le procédé de fabrication.

*Mots clés* : atelier monétaire ; fabrication monétaire ; blanchiment ; archéologie expérimentale.

*Abstract*: In the late nineties, excavations in La Rochelle (France) have discovered the remains of a royal mint of the sixteenth century. This discovery enabled the collection of artefacts directly related to the manufacture of coins. The exceptional *corpus* gathered is the subject of a study of the *chaîne opératoire* of coining in the medieval time. Special attention is paid to an operation which takes place before the strike: the blanching of blanks. Well documented in ancient times, the samples from La Rochelle offer the opportunity to study this process during the medieval period and in a royal mint. In addition, thanks to reconstitution experiments, it is possible to define a reaction mechanism that helps to understand our historical observations.

*Keywords*: mint; minting coinage; blanching; experimental archaeology.

## SOMMAIRE

1. Texte.– 2. Lexique.– 3. Bibliographie.

## 1. TEXTE

Au cours de deux campagnes de fouilles menées entre octobre 1994 et mars 1997, sur le site de la place de Verdun à La Rochelle (figure 1), les vestiges d'un atelier monétaire ont été mis au jour. Ces travaux menés sous la direction d'Anne Bocquet, Pierre Mille et Jean-Paul Nibodeau, ont permis d'étudier environ 900m<sup>2</sup> de la place et ce jusqu'aux niveaux les plus anciens, c'est-à-dire correspondant à des phases antérieures à l'établissement de l'Hôtel de la Monnaie<sup>1</sup>.

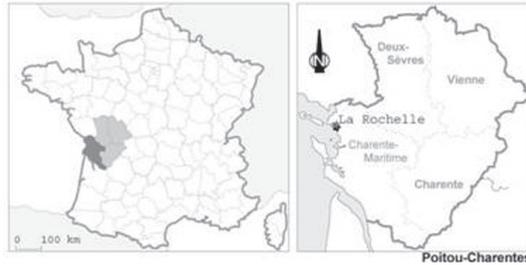


Fig. 1. Localisation de La Rochelle.

Les archives attestent de la présence d'un atelier monétaire royal qui aurait fonctionné du début du XV<sup>ème</sup> siècle, jusque sous le règne de Louis XIV avant d'être transféré dans l'actuelle rue de La Monnaie en 1690. Un grand nombre d'objets directement liés à la fabrication monétaire a été trouvé, dont plusieurs fours. L'un d'eux contenait des fiolettes du Dauphin frappées à partir de 1419 et décriées en 1422. Ce four fut certainement utilisé peu après 1422 avant d'être abandonné. Il semble attester de l'installation de l'atelier de La Rochelle sur la place de Verdun avant 1422. Étant donné que le secteur a été peu bouleversé par l'urbanisation de la place, il a été possible, à partir d'une étude stratigraphique lors des fouilles<sup>2</sup>, de mettre en évidence une chronologie en six phases de l'atelier, dont quatre correspondent au fonctionnement de l'Hôtel de la Monnaie, entre le XV<sup>ème</sup> siècle et le XVII<sup>ème</sup> siècle. Les découvertes faites à La Rochelle sont remarquables car elles permettent *a priori*, la compréhension du fonctionnement d'un atelier monétaire royal à la fin du Moyen Âge<sup>3</sup>. En effet, il est le seul atelier officiel découvert en France à ce jour. D'autres ateliers non clandestins ont été retrouvés en Norvège<sup>4</sup>, et en particulier celui de Trondheim<sup>5</sup>. Pour la France, une ordonnance de François I<sup>er</sup> du mois de janvier 1549<sup>6</sup> montre qu'il n'existe à cette époque que 27 ateliers monétaires royaux en France, ceci explique la rareté et l'intérêt d'une telle découverte. Alors que les ateliers de faux-monnayage sont

<sup>1</sup> A. Bocquet, P. Mille, *La Rochelle*.

<sup>2</sup> J. P. Nibodeau, *Rapport de sauvetage*.

<sup>3</sup> A. Arles, *Entre monnayage*.

<sup>4</sup> A. Soderberg, *Metallurgic ceramic*, pp. 115-124.

<sup>5</sup> C. McLees, *Itinerant craftsmen*, pp. 121-135.

<sup>6</sup> J. Boizard, *Traité des monoyes* (rééd. A. Clairand, J.-Y. Kind, *Le traité des monnaies*), p. 52.

plus susceptibles d'être mis au jour, car leur démantèlement était effectué avec moins de rigueur que celui des ateliers officiels, afin d'éviter toute possibilité de fraude, et de plus, étaient dissimulés<sup>7</sup>, pour des raisons évidentes. Ils livrent alors parallèlement du matériel permettant d'avoir une vision des techniques de mises en forme. Néanmoins, toutes les informations que l'on pourra extraire de l'étude de tels vestiges, seront toujours liées à une activité frauduleuse. C'est pourquoi l'étude menée à partir du matériel de La Rochelle est intéressante car il s'agit de matériel ayant été mise en forme avec un agrément officiel.

L'importance et la diversité du matériel retrouvé, lié à la fabrication monétaire, offrent ici l'opportunité de mettre en place pour la première fois une recherche globale dans une optique de compréhension de l'histoire des techniques monétaires. Les objets retrouvés au cours des fouilles apparaissent, pour une grande partie d'entre eux, directement associables à l'activité propre de l'atelier, avec un *corpus* à la fois métallique et métallurgique : flans, carreaux, parois de four, creusets, coupelles de cendre, pierre de touche. La partie métallique est peut-être la plus surprenante car deux lots se distinguent, l'un composé d'artefacts d'alliages base cuivre et le second argent allié ou non. Elle regroupe près de 300 échantillons décrivant *a priori* tous les stades de mise en forme (figure 2), ainsi que quelques déchets de production. On peut remarquer que la majorité de ce matériel appartient aux contextes correspondant à une mise en forme ayant *a priori* eu lieu XVI<sup>ème</sup> siècle.

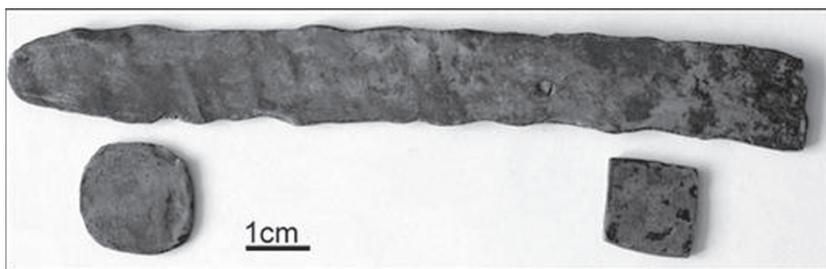


Fig. 2. Lame, carreau et flan (La Rochelle).

La totalité du matériel monétaire retrouvé fait l'objet d'une étude archéométrique qui vise à mieux comprendre le fonctionnement au sein d'un atelier monétaire royal entre le XV<sup>ème</sup> et le XVII<sup>ème</sup> siècle en France. Par une approche analytique, il est tenté de mettre en évidence les matières premières utilisées dans la fabrication des monnaies, notamment en référence aux règlements. De plus, il est aussi envisagé de déterminer leur origine. Ces informations permettraient alors de dégager des échanges économiques qui étaient en place dans la région de La Rochelle. Parallèlement, une étude structurale et expérimentale permettra d'établir une description du procédé de fabrication. On s'intéressera en particulier à certaines étapes de la chaîne opératoire, qui n'ont jamais fait l'objet de réflexions approfondies. Dans cet article seront alors présentés les résultats et les nouvelles hypothèses qui traitent d'une de ces étapes, le blanchiment des flans.

Bien que disposant d'un grand nombre d'objets retrouvés porteurs d'importantes informations, il est nécessaire d'appuyer les raisonnements sur des sources

<sup>7</sup> G. Rancoule, S. Nouvian, R. Souleres, *La grotte nord de Lauradieu*, pp. 99-100 ; R. Ayme, M. Dhenin, H. Duday *et al.*, *Ateliers de faux-monnayeurs*, pp. 99-100.

d'archives afin de proposer des hypothèses pouvant être vérifiées en laboratoire. Dans son traité des monnaies<sup>8</sup>, Jean Boizard, maître monnayeur du XVII<sup>ème</sup> siècle, décrit avec beaucoup de détails la fabrication monétaire de son époque. Il s'agit du procédé, dit mise en forme au balancier, qui utilise le laminoir l'emporte pièce (coupoir) et une presse mécanique pour frapper les monnaies (balancier). Cependant, il n'est pas contemporain du matériel retrouvé lors des fouilles. Or, Jean Boizard a pris soin de décrire les méthodes antérieures, telles qu'elles étaient pratiquées à l'époque qui nous intéresse. On dispose donc d'un instantané du travail tel qu'il devait être mis en œuvre au sein de l'atelier de La Rochelle, de l'alliage des métaux, jusqu'à la frappe des monnaies<sup>9</sup>. La récupération et le traitement des déchets font aussi l'objet de descriptions détaillées. Et, il est important de remarquer que ces descriptions font référence aux textes de loi et aux gestes en pratique dans les ateliers monétaires royaux. L'étude en laboratoire des artefacts archéologiques permettra leur comparaison avec cette source historique, complétée par d'autres<sup>10</sup>. Le procédé ayant été extrait de cette étude des textes, pourra être appelé mise en forme au marteau et se décompose ainsi :

- Dans un premier temps, les alliages sont préparés au titre correspondant à l'espèce devant être fabriquée. Concernant cette étape du procédé, il est fait peu de recommandations. Les seules indications sont celles qui sont toujours en vigueur dans les ateliers de fonte, comme le fait de ne pas utiliser des outils froids pour mélanger le métal fondu et de ne pas fondre les métaux précieux en trop grande quantité afin de minimiser les pertes en cas de rupture. Mais il n'est pas fait mention d'une technique particulière de fonte qui pourrait, par exemple, préciser l'ordre d'adjonction des métaux, ou même si c'est peu probable, l'emploi de fondants. La seule indication suggère de charger progressivement le creuset car les matières fondues sont moins volumineuses. Liquides, les métaux forment un bain plutôt qu'un enchevêtrement plus ou moins compact.

- Avant d'être coulés, les alliages sont essayés, de manière à déterminer si leur titre est conforme à celui de l'espèce fabriquée. C'est ce qui s'appelle faire l'essai en bain<sup>11</sup>. L'essayeur prélève une petite quantité d'alliage avec laquelle il réalisera l'essai<sup>12</sup>. De manière à ce que les ouvriers n'aient pas à refondre la totalité de la fonte en cas de mauvais titre. C'est à partir d'un prélèvement restreint que l'alliage, encore en fusion, est évalué. Cependant, l'essai par coupellation nécessitant environ deux heures<sup>13</sup>, le creuset de la fonte devra être en fer car, selon Boizard, il y a un risque de rupture à utiliser un creuset en terre sur une durée aussi longue. Les alliages d'or, comme il semble s'allier avec le fer, obligent l'emploi de creusets en terre et doivent donc être essayés après la coulée. Dans tous les cas, lorsque le titre n'est pas réglementaire, l'ouvrier ajoutera du métal précieux s'il est sous dosé, ou du cuivre dans le cas inverse.

- Quand l'alliage est fondu et au titre voulu, il est jeté en lame, forme initiale qui sera par la suite travaillée (figure 2). Les dimensions que propose Jean Boizard pour ces objets sont liées au procédé utilisant le laminoir. De ce fait, il est possible qu'elles ne puissent pas être comparées à celles utilisées dans la mise en forme au marteau, compte tenu des contraintes différentes de déformation. Toutefois, la mention

<sup>8</sup> J. Boizard, *Traité des monnoyes* (rééd. A. Clairand, J.-Y. Kind, *Le traité des monnaies*).

<sup>9</sup> *Ibidem*, pp. 81-83.

<sup>10</sup> F. Téreygeol, N. Thomas, *La coupellation*, pp. 171-181 ; M. Dehin, *Le vocabulaire du monnayage*, pp. 275-276 ; M. Bompaire, F. Dumas, *Numismatique médiévale*, 687 pp. ; Musée de la Monnaie, inventaire 228. ; Monnaie de Paris, MS f. 58, «Mémoire sur la fabrication des sols de billon, ordonnée par édit du mois d'octobre 1738».

<sup>11</sup> Ou « essai à la goutte ».

<sup>12</sup> F. Téreygeol, N. Thomas, *La coupellation*, pp. 171-181.

<sup>13</sup> J. Boizard, *Traité des monnoyes*, p. 71.

qui suggère une épaisseur des lames voisine de celle de l'espèce fabriquée, paraît aussi être applicable dans la mise en forme au marteau, dans un souci d'économie de travail.

Dans son ouvrage, Jean Boizard décrit la préparation des lames par moulage au sable ce qui permet d'avoir des formes standardisées grâce à l'emploi de préformes. Pourtant certains auteurs<sup>14</sup> citent aussi l'utilisation de lingotières, d'emploi *a priori* plus simple, mais qui ne permettent pas un contrôle facile de l'épaisseur (ceci a été particulièrement observable lors d'expérimentations).

- Après avoir été coulées, les lames sont ébarbées et brossées afin de les débarrasser des aspérités et du sable.

- Puis elles sont étendues, c'est ce que l'on appelle « battre la chaude ». Lors de cette étape, l'ouvrier va marteler ces formes préliminaires afin de les amener à l'épaisseur voisine de l'espèce fabriquée, martelage qui est couplé à des recuits. Ici encore Jean Boizard est assez succinct dans sa description. Il n'est fait aucune mention de la température à laquelle la matière est travaillée ou recuite. La mise en forme à chaud, bien que possible, n'est pas obligatoire. Et bien que cette mise en forme soit désignée par « battre la chaude », il est envisageable que cela fasse seulement référence à une position dans le déroulement du procédé. En effet, il n'est pas explicitement demandé de travailler à chaud. On notera ici que la seule consigne quant à la fin de cette mise en forme, est l'approche de l'épaisseur de la monnaie fabriquée.

- Après avoir été mises à l'épaisseur, les lames sont découpées en carrés « à peu près de la grandeur des espèces », appelés carreaux (figure 2).

- Les carreaux sont par la suite de nouveau étendus au marteau, appelé flattoir. Le but de cette étape est difficile à interpréter. Est-ce pour finir de mettre les carreaux à l'épaisseur des monnaies ? Ce n'est sans doute pas la raison, étant donné qu'il est plus facile de travailler la lame entière plutôt que les carreaux un par un. L'autre hypothèse, plus plausible, serait d'aplanir les carreaux déformés lors de la coupe. Si c'est le cas, cela suppose que les lames ont été coupées à l'aide de cisailles et non d'un ciseau à un seul tranchant qui ne déforme pas l'objet lors du sectionnement.

- Les carreaux voient ensuite leurs angles découpés à l'aide de cisailles appelées cisoires, de manière à atteindre leur masse réglementaire par comparaison avec des poids appelés dénéraux : on « approche carreau ».

- Ajustés, ils sont arrondis par frappe sur la tranche, tenus avec des estanques. Selon Jean Boizard, le marteau employé est appelé réchaussoir et la frappe se fait sur l'enclume. Mais l'iconographie et différents auteurs, évoquent d'autres méthodes. Un vitrail strasbourgeois représentant un atelier monétaire<sup>15</sup> suggère l'utilisation d'un outil dormant, sorte de gouttière facilitant la mise en forme. De plus, il serait aussi possible de les tenir en pile à l'aide de tenailles pour les arrondir ensemble<sup>16</sup>. Arrondis et aplanis, les carreaux sont alors appelés flans (figure 2).

- Après cette dernière mise en forme, les ébauches sont recuites une dernière fois, afin qu'elles ne cassent pas lors de la frappe.

- Avant d'être frappés, les flans sont blanchis. Ils sont trempés dans une solution dont le but est de nettoyer leur surface et de faire ressortir la couleur de l'argent si l'alliage qui les compose en contient. Chronologiquement, deux procédés se sont succédés. Jean Boizard ne donne pas la date de la transition. Le procédé le plus ancien utilise comme réactif « l'eau forte » (mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique<sup>17</sup>). Cependant il a été abandonné car provoquant une dissolution partielle de l'argent des

<sup>14</sup> M. Dehin, *Le vocabulaire du monnayage*, pp. 275-276.

<sup>15</sup> Musée de la Monnaie, inventaire 228.

<sup>16</sup> M. Bompaire, F. Dumas, *Numismatique médiévale*, p. 83.

<sup>17</sup> J. Boizard, *Traité des monnoyes* (rééd. A. Clairand, J.-Y. Kind, *Le traité des monnaies*), p. 103.

monnaies. La récupération de celui-ci pouvait être mise en place (Jean Boizard décrit deux procédés le permettant<sup>18</sup>), mais elle était coûteuse en temps. Le procédé qui lui a succédé utilise un autre acide, moins fort, de pH plus élevé. La solution de blanchiment est composée de sel commun (sel de mer, composé en majorité de chlorure de sodium) et de tartre de Montpellier. Ce deuxième composé est aussi appelé selon les sources, tartre gravelé ou gravelle. C'est un solide cristallisé, résidu de fermentation alcoolique. Composé en majorité de bitartrate de potassium ou de sodium, il est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau et va donc précipiter dans les fûts de vieillissement de vin. Jean Boizard ne donne aucune consigne de proportion entre ces deux produits. Cette information est disponible dans un mémoire sur la fabrication des sols de billon de 1738<sup>19</sup> qui décrit une grande quantité de recettes pratiquées dans plusieurs ateliers monétaires français. Bien qu'associé à une époque différente, on remarque que ce paramètre n'est pas limitant<sup>20</sup> étant donné le nombre de mélanges présentés. L'autre information importante qui n'est pas renseignée, est la concentration des deux composés dans la solution. Compte tenu de la faible solubilité du bitartrate de potassium, il est envisageable que celui-ci soit en concentration de saturation. En ce qui concerne le développement du procédé, les flans sont trempés deux fois dans une solution chauffée de gravelle et de sel commun. La solution est portée à ébullition afin de permettre la dissolution du bitartrate de potassium qui est très peu soluble dans l'eau à température ambiante. Puis les flans sont séchés et décrassés au torchon. On peut remarquer qu'il n'est pas fait mention d'une durée de traitement. La seule indication quant à sa fin est « jusqu'à ce qu'ils soient devenus tout à fait blancs » (flans d'argent).

▪ Une fois recuits et blanchis, les flans peuvent devenir des monnaies après avoir été frappés entre les coins qui imposent les motifs. Le flan étant placé sur la pile (coin inférieur), fixée à l'enclume, on dispose ensuite par-dessus le trousseau (coin mobile), sur lequel l'ouvrier vient frapper avec un marteau. L'empreinte doit être marquée sur toute la face ; si ce n'est pas le cas, il faut rengrenner, refrapper le flan en le replaçant au même endroit entre les coins. Si l'espèce n'est pas bien rengrennée, on pourra observer des trefflages, c'est-à-dire un dédoublement des motifs sur les faces.

On remarquera que ce procédé de mise en forme ne connaît pas de mécanisation. L'introduction d'outils tels que le laminoir, le coupoir ou le balancier est beaucoup plus tardive. C'est à partir de 1645 seulement que la loi oblige leur utilisation. Le matériel retrouvé à La Rochelle est avec certitude associable au procédé de mise en forme au marteau car il a été retrouvé dans des couches datées du XVI<sup>ème</sup>. De plus, les morphologies observées montrent la présence de carreaux, formes qui ne sont pas produites dans les procédés modernes utilisant l'emporte pièce.

Après avoir présenté le procédé dans sa globalité, on va s'intéresser à l'étape du blanchiment des flans. Cette technique peut être assimilée à une technique d'argenteure. Or, différents moyens qui permettent d'obtenir une surface argentée ont fait l'objet d'études, mais presque exclusivement associées aux périodes antiques<sup>21</sup>. Le matériel retrouvé offre donc la possibilité de caractériser ce traitement à une époque plus récente. De plus, l'observation de la coupe métallographique d'un flan de La Rochelle a permis de révéler un enrichissement surfacique en argent très important (figure 3) qui pourrait être lié au procédé de blanchiment. Enfin, les premières

<sup>18</sup> *Ibidem*, p. 104.

<sup>19</sup> Monnaie de Paris, MS f. 58, « Mémoire ».

<sup>20</sup> Une moyenne des données fournies par le mémoire a donc pu être arbitrairement choisie lors des différentes expérimentations, soit une part de sel marin pour 1,14 part de gravelle.

<sup>21</sup> L.H. Cope, *Surface-silvered*, pp. 261-270 ; S. La Niece, *Silvering*, pp. 201-210 ; A. Giumliamair, *Colouring Treatments*, pp. 767-776.

reconstitutions de la totalité du procédé de fabrication, menées sur une plateforme d'expérimentations archéologiques de Melle (France), ont conduit à des résultats pertinents. Des flans blanchis présentaient alors un aspect argenté, l'alliage utilisé contenant seulement 10 mass% de métal blanc. A partir de ce nouveau *corpus*, à la fois archéologique et expérimental, il semble possible de répondre à certaines problématiques liées à ce procédé d'argenture médiéval.

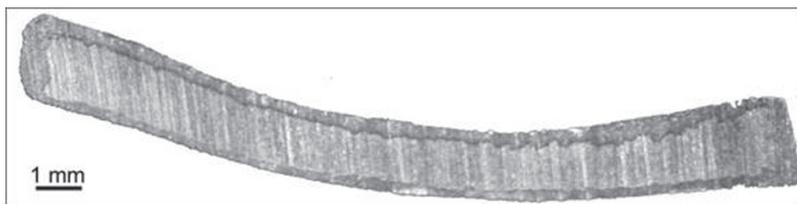


Fig. 3. Coupe métallographique de l'échantillon 1029 isolat 01 (La Rochelle), enrichissement de surface.

Le paramètre temporel qui n'est pas décrit dans les sources (la seule consigne décidant de l'arrêt du traitement semblant seulement basée sur une considération esthétique<sup>22</sup>) doit être estimé, car ce sera une information importante dans la compréhension du travail au sein de l'atelier. On cherchera donc à proposer une loi de vitesse permettant de modéliser la variation d'épaisseur enrichie en fonction du temps de blanchiment. Par la suite, en revenant sur des objets archéologiques ayant été blanchis, à l'estimation de l'épaisseur d'enrichissement on pourra faire correspondre une durée de traitement.

De plus, la connaissance du mécanisme réactionnel et du rôle des différents réactifs employés permettra d'appréhender les connaissances des ouvriers monnayeurs et dans quelle mesure ils maîtrisaient leur procédé. On s'interrogera par exemple sur l'utilité de l'ajout de sel commun dans la solution de blanchiment, car son rôle ne paraît pas *a priori* nécessaire.

Le protocole expérimental retenu s'est borné à ne faire varier qu'un seul paramètre. Très peu documenté, c'est la variation du temps qui a été choisie, on fera subir une durée de blanchiment différente à chacun de nos échantillons. Mais, l'expérience développée sera aussi une base qui permettra de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, grâce à un échantillonnage rigoureux des différents réactifs et produits, mais aussi sur l'objet au long de sa mise en forme.

L'opération de blanchiment étant une étape finale de la fabrication, il était nécessaire de réaliser des analogues ayant subi toutes les étapes antérieures de fabrication. Les paramètres de mise en forme n'intervenant pas, selon les textes, dans le mécanisme de blanchiment, il a été tenté de les minimiser. Dans cette optique, la lame par la suite travaillée, a été coulée dans une lingotière profonde, permettant d'obtenir des épaisseurs fines ; de plus, nous n'avons pas recherché l'obtention de morphologies finales particulièrement minces. Cependant, il a tout de même été décidé de réaliser toutes les mises en forme selon le protocole historique, donc en excluant le recours au laminoir.

<sup>22</sup> J. Boizard, *Traité des monoyes*, « devenus tout à fait blancs » (rééd. A. Clairand, J.-Y. Kind, *Le traité des monnaies*), p. 73.

La composition de l'alliage utilisé s'appuie sur les observations menées sur l'échantillon archéologique, à l'origine de cette étude, car présentant des structures superficielles d'enrichissement (figure 3). En supposant alors qu'elles étaient associées au procédé de blanchiment. Il a donc été choisi de travailler avec des compositions similaires afin d'autoriser une comparaison. Les dosages effectués dans les zones homogènes de l'objet, c'est-à-dire à cœur, ont révélé un mélange binaire cuivre et argent, dans un rapport moyen de 71-29 mass%. Après une estimation de la masse de la lame coulée, la fonte a été préparée à partir de 21,4 g de cuivre et 9,2 g d'argent.

Un creuset de graphite dans lequel est mis le cuivre, est placé dans un four électrique et porté à 1150 °C. Lorsque le métal est fondu, on ajoute l'argent qui fond rapidement car présentant une température de fusion plus faible. L'alliage est homogénéisé par mélange avec une baguette en bois. Puis il est coulé dans la lingotière. Le lingot obtenu a pour dimensions 6 cm x 1 cm x 0,4 cm. Il a ensuite été mis en forme par martelages et recuits, avec un marteau à pane plane sur une enclume. Les recuits étaient faits pendant 10 minutes dans le four dont la température était fixée à 700 °C et suivis d'une trempe agitée. Plusieurs échantillonnages ont été faits, après des phases de martelage et des phases de recuit, tout au long de la mise en forme. Celle-ci s'est développée en quatre passes de déformation et recuit pour obtenir l'épaisseur voulue. Il a aussi été possible de récupérer des battitures de couleurs rouge, noire et argentée, dans le bain de trempe. Elles ont été appelées ainsi car on retrouvait les mêmes types d'éclats lors du martelage. Elles ont aussi été analysées. Au cours de la mise en forme, on constate un changement de couleur global de la lame. Le lingot brut de coulée présente une couleur cuivrée claire. A la sortie du four de recuit, les couleurs sont sombres. Il s'agit en fait d'une couche superficielle qui disparaît en partie après la trempe, laissant alors apparaître une couleur qui se rapproche peu à peu de celle de l'argent tout au long de la mise en forme. La surface mate qui suit la trempe (figure 4a) devient brillante après martelage (figure 6b). On remarque ici, que le blanchiment semble commencer au cours de la mise en forme, chose que l'on n'avait pas constatée lors des précédentes expérimentations menées sur des alliages moins concentrés en métal précieux. Les dimensions finales de la lame sont de 9,94 cm x 1,85 cm x 0,16 cm. Cette lame est ensuite découpée au massicot pour obtenir la série d'échantillons nécessaires à l'expérience (figure 5a).

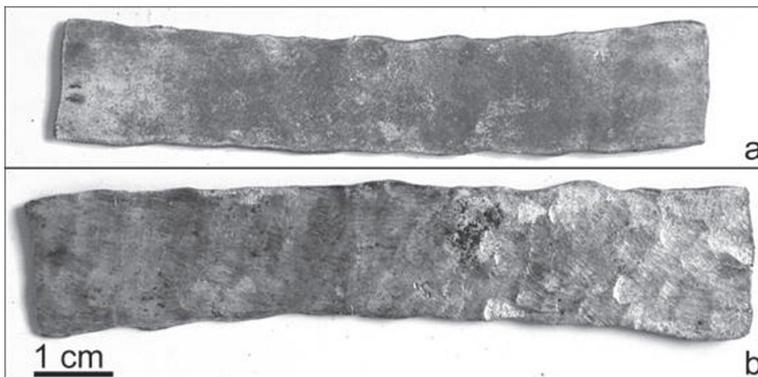


Fig. 4. (a) lame après le 3<sup>ème</sup> recuit ; (b) lame après dernière déformation.

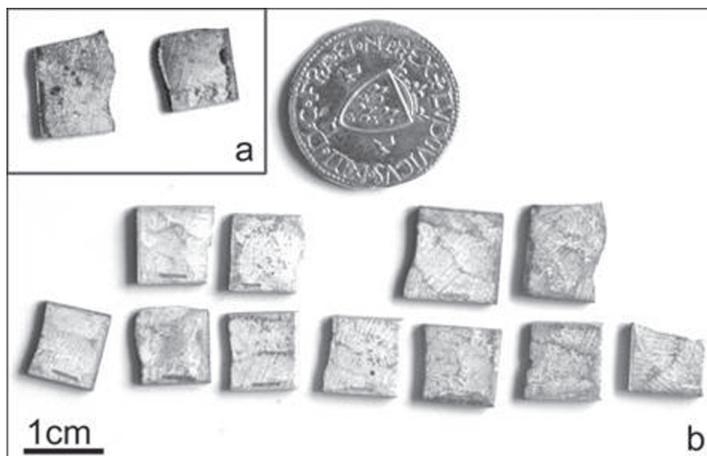


Fig. 5. (a) Échantillons avant blanchiment (éch. exp.) ; (b) Échantillons blanchis, la monnaie en argent permet de comparer la couleur et la brillance. De gauche à droite, les échantillons ont été traités de 3 min à une semaine.

On dispose donc de 18 analogues pour les essais de blanchiment. Le montage est simple et se compose d'un erlenmeyer surmonté d'une colonne réfrigérante. Il est placé sur une plaque chauffante avec une agitation magnétique. Dans l'erlenmeyer, on porte à ébullition une solution de chlorure de sodium et de gravelle (dépôt récupéré pour l'expérimentation dans des fûts de vieillissement du vin) dans les proportions d'une part de sel marin pour 1,14 part de gravelle<sup>23</sup>, en veillant à avoir des cristaux non dissous, ceci maintenant alors une concentration constante tout au long de la réaction. La colonne réfrigérante permet de maintenir des conditions identiques tout au long de la semaine qu'a duré l'expérience. La solution à ébullition, les analogues sont alors introduits. Cela définit l'instant initial ( $t = 0$ ). Une agitation est maintenue grâce à un barreau aimanté, on veille à ce qu'elle ne soit pas trop puissante de manière à éviter une usure par friction. Le planning de prélèvement se présente ainsi :

Temps	0	3 min	4 min	9 min	16 min	32 min
Échantillons	1	1	2	2	1	2
Temps	2 h	4 h	8 h	1 jours	2 jours	1 semaine
Échantillons	2	1	2	1	2	2

Tableau 1 : Échantillonnage en fonction du temps.

<sup>23</sup> Monnaie de Paris, MS f. 58, « Mémoire ». La donnée 1,14 est une moyenne des prescriptions consignées dans ce mémoire.

Les échantillons blanchis sont lavés à l'eau dans une cuve à ultrasons, puis séchés. Ils sont ensuite découpés en deux, indurés et polis jusqu'au 1 µm, afin de pouvoir réaliser des observations métallographiques.

Afin d'appréhender la totalité des conditions expérimentales, les réactifs utilisés et les produits de la réaction ont été prélevés pour être analysés. On peut remarquer que la solution est de couleur bleue après l'expérience, ce qui trahit, en général, une présence d'ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

Les premières analyses<sup>24</sup> ont été menées sur l'un des réactifs. Seule la gravelle, qui est dissoute avec le sel de mer dans la solution de blanchiment, nécessitait d'être caractérisée. Car il s'agissait, pour les expériences réalisées, d'un composé prélevé dans des fûts de vieillissement de vin et dont la composition n'était pas connue précisément. Le sel de mer a, pour l'expérimentation, été remplacé par du chlorure de sodium de laboratoire, un produit pur.

La diffraction des rayons X n'a permis d'analyser que la phase cristallisée de la gravelle. La phase non cristallisée n'a pas été caractérisée, car il a été supposé que s'agissant d'un dépôt prélevé, elle ne regroupait que des particules organiques qui ne représentent pas le composé. Le spectre de diffraction réalisé montre que le produit étudié est particulièrement propre, c'est-à-dire composé seulement de deux produits cristallisés : le bitartrate de potassium<sup>25</sup> et le bitartrate de calcium hydraté<sup>26</sup>. Bien que l'on ne puisse pas proposer une quantification, le rapport des intensités des pics suggère que le bitartrate de potassium est majoritaire. Ce qui est confirmé par des analyses EDS<sup>27</sup> d'une pastille de gravelle. Avec des rapports molaires de 9 moles de potassium pour une de calcium, on a donc bien neuf fois plus de bitartrate de potassium que de calcium, étant donné que les deux composés sont chacun associés à un seul des deux ions. Or c'est bien le bitartrate majoritaire qui est *a priori* le réactif, en offrant une fonction acide.

La seconde série d'analyses a été menée sur les produits échantillonnés après la réaction. Leur but est de mettre en évidence, la dissolution partielle des métaux qui composent les flans, et en particulier de constater l'existence d'une attaque préférentielle de la phase cuivreuse. C'est dans cette optique que l'on s'est particulièrement intéressé aux rapports cuivre-argent dans la solution de blanchiment ainsi que dans les précipités formés. La phase aqueuse a été analysée par ICP-MS<sup>28</sup>. Il apparaît qu'il y a 80 fois plus de cuivre que d'argent en solution. Bien que faible, une quantité d'argent est passée dans le bain de traitement, car, tout en étant minime, sa concentration est nettement supérieure à celles des autres métaux dosés (Ti, V, Zn, Au, Pb, As...). Il ne peut donc pas s'agir d'une quantité présente à l'origine dans la solution de blanchiment. L'analyse en EDS des précipités extraits de cette solution, ne montre pas la présence de métal précieux. L'argent présent dans le bain provient sans doute de la solution solide (Cu) qui a été oxydée puis attaquée. En effet, elle peut contenir jusqu'à

<sup>24</sup> Les moyens analytiques utilisés pour caractériser les différents prélèvements sont la diffraction et la fluorescence des rayons X ainsi que de l'EDS couplé à un microscope électronique à balayage pour les produits solides et de l'ICP-MS pour les liquides. On disposera alors d'informations à la fois élémentaires et structurales pour les différents réactifs et produits.

<sup>25</sup> De formule chimique semi-développée ( $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COO}$ )K

<sup>26</sup> De formule chimique semi-développée ( $\text{OOC-CHOH-CHOH-COO}$ )Ca,  $4\text{H}_2\text{O}$

<sup>27</sup> *Energy dispersive spectroscopy* : permet d'identifier les éléments d'un solide grâce à l'énergie qu'ils émettent après avoir été excités par un bombardement d'électrons, généralement associé à un microscope électronique à balayage.

<sup>28</sup> *Inductively coupled plasma – mass spectrometry* : les différents éléments sont séparés en fonction de leur masse pour être ensuite analysés.

8 mass% d'argent. On peut donc affirmer, compte tenu des rapports de concentration, que lors du traitement de blanchiment en solution des flans, il y a bien dissolution préférentielle du cuivre par rapport à l'argent.

Enfin, les trempes pratiquées lors des différents recuits de mise en forme des échantillons, ont permis de décoller une partie des composés superficiels. Il s'agit d'un mélange de paillettes rouge sombre et argentées. L'analyse en diffraction de ces produits montre la présence d'argent métallique et d'oxydes de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ , sans pouvoir proposer un rapport de concentration entre ces deux composés. Néanmoins, ces résultats sont en accord avec la couleur des produits recueillis, le  $\text{CuO}$  étant noir et le  $\text{Cu}_2\text{O}$  rouge.

A partir de ces informations sur les conditions expérimentales, il faut maintenant s'intéresser aux résultats esthétiques du traitement de blanchiment sur les analogues. D'un point de vue macroscopique et sans avoir réalisé de coupe, il semble qu'il n'y ait pas de différence de coloration entre les échantillons étant restés très peu de temps dans la solution (3 minutes) et ceux ayant été traités beaucoup plus longtemps (1 semaine). Globalement, ils ont tous évolué d'une coloration légèrement rosée vers une teinte blanche argentée. Cependant, l'aspect mat s'oppose au brillant caractéristique de l'argent métal. La figure 5b permet d'évaluer la différence de brillance des artefacts expérimentaux par rapport à une monnaie d'argent et de constater l'invariance temporelle. Rappelons ici que lors de la mise en forme de la lame, il avait été constaté un changement de couleur, d'un aspect cuivré vers un éclaircissement argenté et une transition du mat au brillant lors des frappes au marteau.

D'un point de vue microscopique, l'observation des morphologies présentes dans le brut de coulée montre un alliage biphasé, ce qui est en accord avec les prévisions dictées par le diagramme d'équilibre de l'alliage cuivre-argent, compte tenu de l'alliage utilisé. On remarquera la présence de dendrites rouges de solution solide de cuivre (Cu) entre lesquelles se place une phase eutectique<sup>29</sup> composée d'une solution solide d'argent (Ag), blanche, dans laquelle ont grossi des globules de solution solide (Cu). De plus, la coupe ne montre pas de déséquilibre superficiel initial en phase argentée. Les structures du cœur sont semblables à celles de la périphérie (figure 6a). On constatera seulement la présence à la superficie d'un composé que les dosages en EDS permettent de qualifier d'oxyde de cuivre, sans doute les mêmes que ceux qui ont été caractérisés précédemment (cf. battitures de trempe). L'échantillon prélevé après une première mise en forme présente une légère texturation, mais ne révèle pas une ségrégation particulière. Néanmoins, sans doute à cause de leur fragilité, les oxydes ont été éliminés, éjectés, sous les coups de marteau (figure 6b). Le dernier échantillonnage avant le blanchiment permet de constater un enrichissement en argent, composé d'une couche de solution solide (Ag), plus ou moins régulière, dans laquelle est incluse, en quantité variable, une phase que des dosages EDS permettent d'associer à des oxydes de cuivre (figure 6c).

---

<sup>29</sup> Phase qui s'est solidifiée en dernier étant donné une température de solidification plus faible. Bien que composé d'un mélange de plusieurs phases à l'échelle microscopique, elle se comporte comme une seule, avec une température de fusion unique.

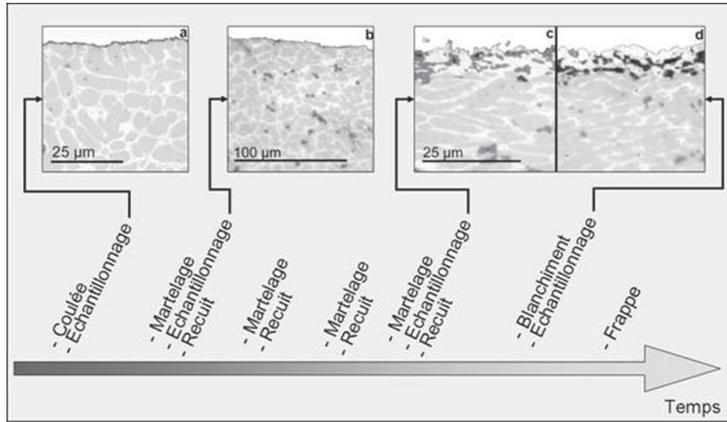


Fig. 6. (a) Brut de coulée, phase argentée en clair, pas d'enrichissement, oxyde de cuivre en surface (éch. exp.) ; (b) Après une première passe de déformation, pas d'enrichissement, pas d'oxyde de cuivre en surface (éch. exp.) ; (c) Avant dernier recuit, enrichissement avec beaucoup d'oxydes de cuivre (éch. exp.) ; (d) Enrichissement avant et après blanchiment (éch. exp.).

L'augmentation de la quantité de métal précieux en surface serait donc un processus qui commence à partir de la mise en forme et qui est terminé par l'action de la solution de blanchiment. Qu'en est-il des morphologies issues de ce traitement? L'invariance temporelle constatée macroscopiquement, se confirme dans l'observation des coupes des analogues expérimentaux. Bien que la couche superficielle ne puisse être homogène à l'échelle microscopique étant donné qu'elle résulte, nous l'avons vu, d'un martelage, il a été possible de mettre en évidence des épaisseurs de ségrégation comparables après des traitements en solution variant de trois minutes jusqu'à une semaine. L'emprise maximale de la structure ne dépassant pas 15 µm de profondeur.

Il apparaît que le bain de blanchiment n'a pour seul effet que de dissoudre les oxydes de cuivre formés lors des étapes de mise en forme précédentes (figure 6d). Le faciès alors épuré présente une morphologie en éponge, très aérée et assimilable à celle observée sur l'échantillon de La Rochelle. Les différences portent sur son importance (plus épaisse archéologiquement) et sur sa densité (plus dense expérimentalement). Quant à son uniformité, elle semble meilleure sur les objets historiques, car il existe des zones des analogues expérimentaux, où la couche enrichie paraît avoir été dégradée, montrant un relief très accidenté. Ceci explique sans doute la présence de paillettes d'argent métal dans les battitures. Il faut aussi remarquer que l'argenteure est à certains endroits, assez impressionnante lorsque l'on considère qu'elle n'existait pas avant la mise en forme, localement épaisse et totalement composée de solution solide (Ag) (figure 7). Il faut tout de même noter que ces densifications sont assez localisées et en moins grande proportion que les structures en éponge. Elles sont sans doute la manifestation du point d'impact direct du marteau, compactant ainsi le réseau argenté.

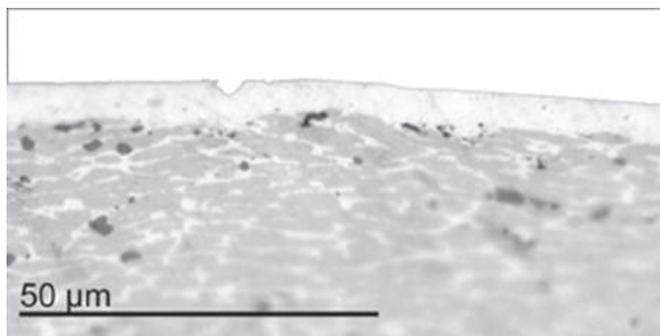


Fig. 7. Couche très dense (éch. exp.).

En s'appuyant sur les résultats analytiques et les observations métallographiques, il est maintenant possible de proposer des hypothèses quant aux mécanismes réactionnels qui sont en jeu dans le procédé de blanchiment.

Les premières réflexions développées s'appuyaient sur la description du blanchiment que donne les sources historiques : un traitement des flans par une solution aqueuse acidifiée par la présence de bitartrate de potassium (pH=3,5, dans l'eau à 20 °C en solution saturée). Les hypothèses initiales suggéraient une corrosion préférentielle du cuivre par rapport à l'argent. Le moyen de vérifier cette supposition est alors de considérer leurs potentiels standard redox. Or, les divers couples redox faisant intervenir ces deux métaux, sont tous positifs (à 25°C  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,7996\text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})=0,522\text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0,3402\text{ V}$ <sup>30</sup>), il ne peuvent pas réagir avec les ions  $\text{H}^+$  de la solution ( $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)=0\text{ V}$ ). De plus, en considérant les autres espèces en solution (K, Na, Cl), il n'y a pas de réaction pouvant expliquer une attaque préférentielle du cuivre. Cette hypothèse a donc été abandonnée au profit d'une seconde qui s'appuie sur les résultats expérimentaux. En effet, il est apparu que le phénomène prépondérant n'était pas de la corrosion aqueuse, mais qu'il s'agissait en fait de corrosion en phase sèche à haute température.

Les observations aux divers stades de préparation des échantillons, ont montré la présence d'oxydes de cuivre que les analyses (cf. analyses des battitures) ont caractérisé comme étant du  $\text{CuO}$  et du  $\text{Cu}_2\text{O}$ . L'argent ne semble pas oxydé.

La compréhension de cette transformation préférentielle doit être traitée d'un point de vue thermodynamique. On utilise alors l'approximation d'Ellingham<sup>31</sup> afin d'exprimer l'enthalpie libre standard de réaction des métaux et de leurs oxydes, ramenée à une mole de dioxygène. Leurs représentations en portant la température sur l'axe des abscisses et l'enthalpie libre sur l'axe des ordonnées, permet d'obtenir un diagramme d'Ellingham. Grâce à cette représentation on peut comparer la stabilité des différents composés en fonction de la température. Les données nécessaires au calcul de l'enthalpie libre de réaction sont disponibles dans la littérature<sup>32</sup> :

<sup>30</sup> R. Weast, *Handbook of Chemistry*, p. D-76.

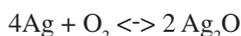
<sup>31</sup> On néglige les variations avec la température de l'enthalpie et l'entropie standard de réaction.

<sup>32</sup> R. Weast, *Handbook of Chemistry*, p. D-41 et p. D-46.

Composé	Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO	Ag	Ag <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)	0	-166,66	-155,2	0	-30,58	0
$S_{298}^{\circ}$ (J/mol.K)	33,3	100,82	43,51	42,71	121,69	205,0

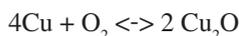
Tableau 2 : Données thermodynamiques.

À partir de ces valeurs, on calcule les enthalpies libres de formation des différents oxydes en fonction de la température (expressions en kJ) :



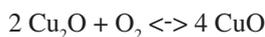
$$G_{298}^{\circ}(T) = -30,58 \times 2 - T \times (12,16910^{-3} \times 2 - 42,7110^{-3} \times 2 - 20510^{-3})$$

$$G_{298}^{\circ}(T) = -61,16 + 132,4610^{-3}T$$



$$G_{298}^{\circ}(T) = -166,66 \times 2 - T \times (100,8210^{-3} \times 2 - 33,310^{-3} \times 4 - 20510^{-3})$$

$$G_{298}^{\circ}(T) = -333,32 + 136,5610^{-3}T$$



$$G_{298}^{\circ}(T) = (-155,2 \times 4 + 166,66 \times 2) - T \times (43,5110^{-3} \times 4 - 100,8210^{-3} \times 2 - 20510^{-3})$$

$$G_{298}^{\circ}(T) = -287,48 + 232,610^{-3}T$$

Avec ces expressions et en posant des hypothèses sur le milieu de réaction, les domaines de stabilité des oxydes vont pouvoir être mis en évidence. Il faut donc proposer un milieu réactionnel correspondant à celui qui est en place dans un four de recuit. Le travail des alliages base cuivre, ne nécessite pas un foyer particulièrement chaud. En effet, on rappellera que le recuit d'un billon ne doit pas être fait à des températures supérieures à celle du pallier eutectique, soit 780 °C, de manière à ne pas « brûler » l'alliage. Si cette température est atteinte et dépassée, il en résulte une « décohésion » interne de l'alliage, due à la fonte de la phase eutectique seulement. Si l'objet est par la suite martelé, il se brise alors très facilement. En laboratoire, on a utilisé un four électrique dont la température a été fixée à 700 °C. Les reconstitutions menées sur une plateforme d'expérimentation de Melle (France), effectuées dans des foyers au charbon, sous ventilation au soufflet, ont permis d'obtenir des morphologies similaires à celles obtenues au laboratoire. À partir de ces constatations, on peut proposer des hypothèses quant au milieu réactionnel. Les foyers utilisés étant de type ouvert, on supposera que la pression partielle en dioxygène est celle que l'on trouve dans l'air, soit  $p\text{O}_2 = 0,2$  atm. Quant au dégagement de gaz carbonés (CO<sub>2</sub>, CO) qui pouvaient intervenir dans les foyers médiévaux et ceux utilisés lors des reconstitutions, à cause de la combustion du charbon, ils ont été considérés comme très dilués. Car les températures nécessaires aux recuits ne nécessitent pas d'enfouir son métal dans le charbon. Cette hypothèse est confirmée par la ressemblance des structures obtenues dans le foyer au charbon et celles résultant de l'utilisation du four électrique, dans lequel la pression partielle en gaz carbonés est négligeable.

À partir de ces hypothèses, il est possible de tracer le diagramme d'Ellingham du système considéré, les enthalpies libres de réaction des métaux et de leurs oxydes ainsi que la droite représentative de l'oxygène,  $-RT\ln(pO_2)$  (figure 8). La droite du couple  $Ag_2O/Ag$  coupe celle du dioxygène à  $146^\circ C$  et celle du couple  $Cu_2O/CuO$  la coupe à  $895^\circ C$ . Cela signifie que dans les conditions définies précédemment, c'est l'argent métal qui est la forme stable au dessus de  $146^\circ C$ . Il sera réduit à haute température et oxydé à température ambiante. Cependant les cinétiques n'étant pas les mêmes, en simplifiant, on estime que les réactions sont plus rapides aux températures élevées (loi d'Arrhenius), on suppose, et on le constate *de visu* (analyse battitures), qu'il n'est pratiquement pas oxydé au cours du procédé de mise en forme. Ce qui n'est pas le cas du cuivre. En effet, le diagramme montre que les formes stables qui se succèdent lors de la montée en température sont : le  $CuO$  jusqu'à  $895^\circ C$ , puis le  $Cu_2O$ , le  $Cu$  métal se conservant à des températures beaucoup plus élevées, présentant d'ailleurs une phase liquide, incompatible avec la mise en forme. Dans les conditions en jeu lors du travail de la matière, le système évolue vers l'oxydation du cuivre en  $CuO$ . Cette évolution peut être négligée à température ambiante, pendant la mise en forme. Mais lors des traitements de recuit, elle est accélérée et donc à prendre en compte. La présence de  $Cu_2O$  dans les battitures est sans doute imposée par la thermodynamique. Le diagramme d'Ellingham (figure 8) montre que l'oxyde cuivrique ( $CuO$ ) est sous toutes conditions, instable en présence de cuivre. Le métal va donc d'abord s'oxyder en  $Cu_2O$ , composé intermédiaire instable aux températures considérées, pour ensuite se transformer en  $CuO$  qui est la forme stable.

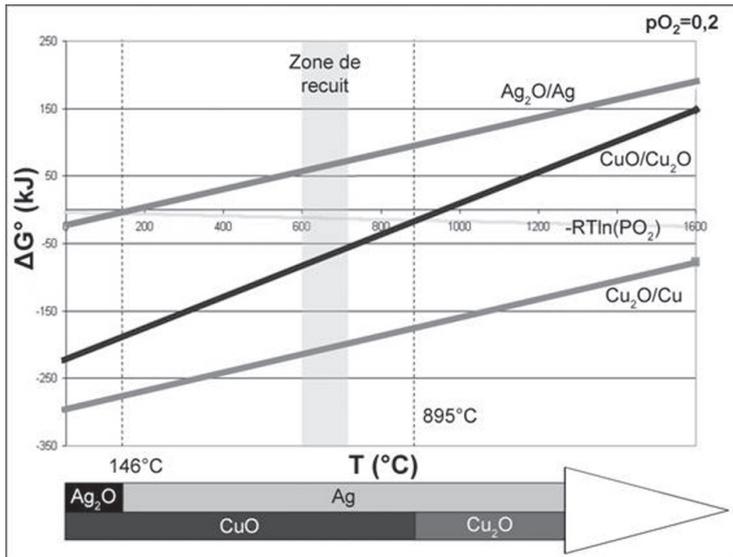


Fig. 8. Stabilité des composés en fonction de la température.

On comprend qu'il existe bien une corrosion préférentielle du cuivre par rapport à l'argent. Toutefois, elle a lieu lors des recuits, et non dans le bain de blanchiment. En effet, c'est lors de ces traitements à haute température que vont intervenir les réactions d'oxydation. La fonction de la solution de bitartrate de potassium est alors uniquement de dissoudre les oxydes formés lors de la mise en forme.

On remarquera que l'hypothèse proposée préalablement quant à la composition en dioxygène de l'atmosphère de recuit n'a pas une grande influence sur le mécanisme proposé, car une pression partielle plus faible, aurait pour seule conséquence de diminuer les températures caractérisant les domaines de stabilité. L'ordre global qui prévoit une oxydation préférentielle du cuivre sera conservé.

La séquence d'enrichissement en phase argentée peut donc être décrite ainsi pour un alliage cuivre-argent :

- Coulée en lingotière, des oxydes de cuivre se forment aux interfaces métal air. Il n'y a pas de ségrégation initiale.

- Le martelage a pour effet de briser les oxydes formés, plus fragiles que le métal. Divisés, ils peuvent aussi se détacher.

- Lors des recuits, le cuivre peut à nouveau s'oxyder, l'argent ne réagit pas. Ce processus d'oxydation est thermiquement activé mais sans doute limité par la possibilité d'arrivée de l'oxygène dans la zone de réaction. Ce passage se fait par diffusion dans la couche d'oxyde nouvellement formée, et ce, d'autant plus facilement que la température est élevée, cependant le phénomène prépondérant est sans doute l'échange dans les fractures qui se forment dans les oxydes au cours du martelage.

- Durant les martelages suivants, les oxydes seront à nouveau fracturés, facilitant ainsi les réactions d'oxydations ultérieures. De plus, les produits formés étant plus durs que l'alliage travaillé, ils vont être déplacés vers la surface et éjectés, selon un phénomène comparable à celui mis en jeu lors du cinglage du fer pour éliminer les inclusions. L'argent qui persiste alors superficiellement, au cours des séries de martelage, forme une pellicule plus ou moins compacte selon les déformations subies.

- Enfin, les oxydes persistants sont éliminés dans le bain acide de bitartrate de potassium. Les flans présentent un enrichissement en métal précieux, de compacité variable, les oxydes ayant laissé place à des vides. Cette nouvelle structure très aérée et accidentée révèle alors un aspect mat.

- La frappe de la monnaie aura pour conséquence de compacter une dernière fois la couche superficielle, révélant ainsi un éclat métallique.

Il faut noter que ce type de mécanisme n'est possible que pour des alliages cuivre-argent présentant un mélange de deux phases distinctes. Il n'y aura pas de ségrégation pour des titres en métal précieux inférieurs à 8,8 mass%. En effet, le diagramme d'équilibre cuivre-argent montre que pour des concentrations massiques en argent inférieures à 8,8 mass%, l'alliage obtenu présentera seulement une phase de solution solide (Cu) dans laquelle sera dissous l'argent. Or, le processus qui vient d'être décrit, suppose la présence du mélange de deux solutions solides. La solution solide (Cu) est éliminée au profit de celle d'argent.

Compte tenu de ces hypothèses dont la construction s'appuie sur des observations expérimentales et un raisonnement thermodynamique, il est maintenant nécessaire de s'interroger sur leurs implications sur le procédé de blanchiment et de tenter de comprendre quelles furent les bases de sa définition tel qu'il est décrit chez Jean Boizard.

La première conséquence porte sur la totalité de la fabrication de la monnaie. Un blanchiment efficace suppose une mise en forme minimale, ou du moins un traitement thermique permettant le développement d'oxydes de cuivre. Sans cela, il sera impossible d'obtenir un aspect argenté, la solution de traitement n'ayant pas d'effet sur les métaux et donc leur ségrégation. Il sert alors seulement à nettoyer la surface des flans. Or les textes ne font pas état du rôle important des phases préliminaires de mise en forme dans l'obtention d'un aspect argenté et ne donnent pas une description précise des attentes quant à une épaisseur d'argenteure. L'indication qui demande que

les lames moulées aient une épaisseur voisine de l'espèce fabriquée<sup>33</sup> suggérerait une mise en forme minimale. Cependant étant donné qu'elle n'est pas explicite, cela pourrait faire tout aussi bien référence aux difficultés de maîtriser parfaitement la fonte. La pellicule de 15 µm qu'il a été possible d'obtenir expérimentalement après quatre passes de martelage et de recuits est-elle suffisante ?

Enfin, en revenant sur le mécanisme proposé, il est envisageable de considérer les échantillons archéologiques avec un œil nouveau. En effet, une première constatation montre que l'enrichissement sera moins important au niveau des côtés du flan, car moins contraints lors de la mise en forme (pas de frappe directe). Ceci est observable sur des artefacts de La Rochelle qui présentent une texturation interne moins importante sur les bords. De plus, il a été vu que les structures de ségrégation de l'argent se mettent en place lors du martelage. La découpe des carreaux qui intervient ensuite, créera de nouveaux bords qui, en aucun cas, ne pourront révéler un enrichissement. De telle sorte qu'il serait peut être possible de déterminer l'orientation et la position d'un objet sur la lame dont il provient en évaluant la variation de l'épaisseur de la nouvelle structure répartie autour. Néanmoins, une telle étude devra d'abord être mise en place expérimentalement afin de proposer un protocole d'observations précis.

Une autre question que soulève la mise en évidence du mécanisme proposé, est le choix des réactifs utilisés. Le bain de blanchiment nécessitant un acide pour dissoudre les oxydes de cuivre formés, pourquoi est-ce le bitartrate de potassium qui a été choisi ? Et quel est le rôle de l'ajout de chlorure de sodium à la solution, puisqu'il n'intervient pas directement dans la réaction ?

Pour ce qui est de l'acide, les expériences ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'utiliser une solution acide avec un pH très faible, un traitement de trois minutes seulement dans une solution ayant un pH de 3,5 ayant été concluant. Quels sont alors les acides dont pouvaient disposer les ouvriers monnayeurs ? Le traité de Jean Boizard<sup>34</sup> montre que l'eau forte avait déjà été utilisée dans le procédé initial. L'acide nitrique et sulfurique auraient donc pu être utilisés, mais ces deux réactifs ont été abandonnés car ils attaquent aussi l'argent<sup>35</sup>. Les acides organiques tels que ceux présents dans les légumes et les fruits, ou dans les produits de fermentation (acide acétique, acide lactique) pourraient à l'inverse convenir. L'hypothèse proposée pour justifier leur non emploi, est que les quantités nécessaires au traitement de blanchiment sont importantes lorsqu'on réfléchit en terme de production au sein d'un atelier monétaire. Le choix d'un réactif par rapport à un autre sera dicté soit par son coût, soit par la charge de travail supplémentaire nécessaire à son obtention. Le souci économique semble comme dans toute production être un facteur important. C'est ce que l'on peut notamment constater dans un mémoire sur la fabrication des sols de billon<sup>36</sup> à propos du sel, second réactif utilisé dans la solution de blanchiment. Une mention y indique l'utilisation de « sel de morue pris au grenier »<sup>37</sup> qui compte tenu de sa réutilisation, devait signifier un coût moins important. Si on applique cette remarque à la recherche d'un acide pour le traitement des flans, le bitartrate de potassium, en tant que déchet de production du vin, ne devait pas représenter une dépense importante, et donc s'avérait le produit idéal. Cette hypothèse pourra alors être vérifiée en comparant

<sup>33</sup> J. Boizard, *Traité des monoyes* (rééd. A. Clairand, J.-Y. Kind, *Le traité des monnaies*), pp. 82 et 70.

<sup>34</sup> *Ibidem*, p. 74.

<sup>35</sup> *Ibidem*.

<sup>36</sup> Monnaie de Paris, MS f. 58, « Mémoire ».

<sup>37</sup> Monnaie de Paris, MS f. 58, « Mémoire ».

les prix des matières premières utilisées indiqués dans le mémoire précédemment cité<sup>38</sup> avec celui du vinaigre par exemple.

Qu'en est-il de l'intérêt d'utiliser du sel commun dans le procédé ? Des expériences de traitement d'échantillons de cuivre dans des solutions de blanchiment ne contenant pas de chlorure de sodium n'ont pas montré de différences avec les résultats obtenus en présence de sel. Il n'intervient pas, et le mécanisme proposé le montre, dans la réaction de dissolution acide des oxydes. Représentant un coût non négligeable<sup>39</sup>, pourquoi était-il introduit ? Une première hypothèse proposée pour expliquer cet emploi, s'appuie sur des descriptions des papyrus de Leyde et de Stockholm<sup>40</sup>, dans lesquels il est plusieurs fois fait référence à des bains de blanchiment<sup>41</sup>. Notamment celui de la recette 19 du papyrus de Leyde<sup>42</sup> est particulièrement intéressant car la technique décrite est à peu près similaire au procédé qui est l'objet de cet article. Et, il est remarquable de constater qu'il y est expressément indiqué que le traitement de blanchiment sera meilleur si les chauffes et les trempes de l'objet<sup>43</sup> dans la solution sont nombreuses (« Plus souvent vous trempez en mettant au feu, plus il devient beau »<sup>44</sup>). Il y avait donc une conscience de l'importance des traitements à haute température. Si l'on considère alors les compositions des différents bains, on constate qu'ils s'agit d'une solution regroupant trois principaux réactifs : l'alun parfois lamelleux, le sel commun et le vinaigre. Or notamment en ce qui concerne l'alun et le vinaigre, il subsiste des incertitudes quant à ces composés. En effet, le vinaigre que l'on assimile aujourd'hui à l'acide acétique, pourrait faire référence à un acide en général<sup>45</sup>, fort ou faible. Quant à l'alun lamelleux utilisé dans la recette 19, il serait en fait un sulfate de fer<sup>46</sup>. Il apparaît donc qu'excepté l'alun, le sel commun et le vinaigre sont des réactifs comparables à ceux utilisés dans les ateliers monétaires français, car il a été vu que la gravelle était un acide faible. La présence de sel dans la solution de traitement pourrait donc être due à l'adaptation d'une recette antique. Toutefois, l'alun lamelleux ayant quant à lui disparu, on peut toujours s'interroger sur sa conservation. Si le sulfate de fer avait été éliminé à cause d'un coût que sa présence inutile dans la solution ne pouvait pas justifier, qu'en est-il du sel ?

Dans son traité, Jean Boizard fait une description très détaillée des différentes méthodes de récupération des métaux précieux dans les déchets. Parfois très complexes, il est cependant compréhensible qu'elles soient tout de même mises en place s'agissant de récupérer l'or et l'argent. Or il a été vu par l'analyse des produits de la solution de blanchiment, qu'il y avait une petite quantité d'argent présent en solution. Sa présence est peut-être due à la dissolution d'oxydes qui auraient pu se former à température ambiante. Mais il peut aussi provenir de la solution solide (Cu) qui en contenait une petite quantité, il a alors été libéré lors de la dissolution des oxydes de cuivre. Les quantités ne peuvent tout de même pas être comparées à celles que représente l'oxydation du métal rouge, étant donnée la différence des cinétiques de réaction. La tendance à la disparition préférentielle du cuivre est conservée. Cependant, la

<sup>38</sup> Monnaie de Paris, MS f. 58, « Mémoire ».

<sup>39</sup> On peut remarquer qu'à La Rochelle, il était *a priori* possible d'utiliser de l'eau de mer et que cette dépense était donc inexistante. Mais ce n'était pas le cas dans tous les ateliers monétaires.

<sup>40</sup> R. Halleux, *Les alchimistes grecs*, 242 pp.

<sup>41</sup> *Ibidem*, pp. 82, 87- 89, 96, 99 et 110-112 .

<sup>42</sup> *Ibidem*, p. 90.

<sup>43</sup> Dans la recette, il s'agit d'un statère ptolémaïque en alliage cuivre-argent.

<sup>44</sup> *Ibidem*, p. 90.

<sup>45</sup> *Ibidem*, p. 31.

<sup>46</sup> *Ibidem*.

concentration en argent de la solution de blanchiment qui est apparue très faible serait sûrement plus importante dans des configurations de production réelle, car augmentée par le grand nombre d'objets traités. Il est alors possible d'envisager que la présence d'ions chlorure dans la solution est un moyen de récupérer le métal précieux qui aurait pu passer en solution, grâce à la formation d'un précipité de chlorure d'argent. Réaction qui est fortement déséquilibrée en faveur de celui-ci. Le recyclage aurait pu ensuite être fait par calcination du précipité obtenu par filtrage de la solution de traitement. Si cette hypothèse peut être vérifiée, cela pourrait alors traduire une grande maîtrise de leur procédé par les monnayeurs. De la réponse à cette question naîtra dès lors une seconde : cette maîtrise s'appuie-t-elle sur un savoir antique ?

Enfin, bien que cette étude fasse référence à une mise en forme au marteau, il faut remarquer que le résultat du blanchiment de flans laminés (procédé de mise en forme qui sera utilisé à partir de la moitié du XVII<sup>ème</sup> siècle dans les ateliers monétaires français) pourrait être moins important, le laminoir permettant une mise en forme plus facile avec des passes sans doute moins nombreuses que celles pratiquées au marteau. Ce problème n'apparaît pas non plus dans les sources consultées. L'utilisation de cet outil favorise-t-il le travail de lames plus épaisses dont la déformation supplémentaire compense les passes manquantes ?

Avant de conclure, il est important de revenir sur les artefacts archéologiques ayant permis d'observer des structures intéressantes. Il s'agit en particulier d'un flan dont l'examen de la coupe a permis de révéler une ségrégation superficielle en phase argentée très importante (figure 3). Il semblait donc qu'il pouvait être le résultat d'un traitement de blanchiment. D'un point de vue de sa composition, des dosages à cœur ont permis de rapprocher ce flan d'un autre objet, qui est un carreau. Il est dès lors possible de comparer leurs faciès métallographiques. Les différences constatées sont directement associables à des étapes différentes dans la chaîne opératoire. En effet, le carreau montre un profil dendritique caractéristique, que l'on peut qualifier de brut de coulée. A l'inverse, la coupe métallographique du flan révèle une texturation importante, preuve d'une déformation. Le flan a subi une mise en forme plus importante que le carreau, ce qui est normal étant donné sa position dans la chaîne opératoire, un flan résultant de la mise en forme d'un carreau. Mais l'enrichissement observé résulte-t-il d'un processus de blanchiment ?

Dans un premier temps, la structure mise en évidence n'est pas assimilable à celles observées sur les analogues expérimentaux qui présentent des pellicules argentées beaucoup moins épaisses, avec un maximum de près de 15  $\mu\text{m}$ . Cela diffère beaucoup des 300  $\mu\text{m}$  des objets archéologiques. De plus, il reste des oxydes de cuivre, voir du cuivre métal à l'intérieur du réseau d'argent. Expérimentalement, la phase argentée de surface est beaucoup plus compacte. De manière à évaluer s'il y avait tout de même eu une densification globale très faible de la couche enrichie, il a été fait une évaluation de la densité de la solution solide (Ag) sur le bord de l'échantillon et au cœur de celui-ci, grâce à un traitement d'analyse d'image. Sur des photos des différentes régions intéressantes, le réseau de métal a été sélectionné et sa surface rapportée à l'aire totale considérée. Les résultats de cette évaluation ne montrent pas d'écart flagrant entre les deux zones. La couche observée dans sa globalité n'est donc pas comparable aux observations expérimentales. La périphérie présente seulement un léger avantage. La structure considérée serait-elle le résultat d'un autre phénomène, voire de la combinaison de plusieurs autres ? En considérant que l'alliage archéologique est identique à celui utilisé lors des expérimentations et que la texturation observée trahit une mise en forme du flan, il devrait tout de même présenter des enrichissements similaires à ceux des analogues expérimentaux. Si l'on s'intéresse alors à seulement une partie de la couche enrichie, on constate qu'à certains endroits de l'extrême périphérie, il y a une légère densification (figure 9).

De ce fait, il y a eu un blanchiment dans une certaine mesure dû à la mise en forme. Cependant, la compacité, bien que constatée, n'est toujours pas similaire aux reconstitutions. Il y aurait, semble-t-il, une différence dans le procédé de mise en forme. À ce jour, on peut seulement proposer des hypothèses. Compte tenu que le flan a subi une mise en forme mais que celle-ci n'a pas produit une densification importante du réseau argenté, il est envisageable que les passes de déformation n'aient pas été nombreuses. Cela sous entend alors peut-être un travail à chaud de la lame. Le métal ainsi plus ductile demanderait moins d'efforts de déformation. Enfin, on remarquera, sans pouvoir évaluer l'aspect initial du flan qui a apparemment été modifié par la suite, que la couche enrichie observée est plus épaisse que celles produites expérimentalement. Il faudra par la suite mener de nouvelles reconstitutions tenant compte de ces nouvelles hypothèses afin de les valider.

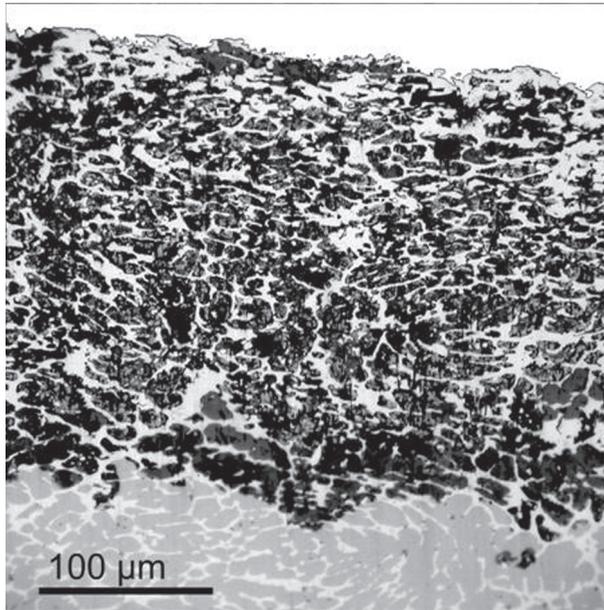


Fig. 9. Densification superficielle de la couche enrichie de l'échantillon 1029 isolat 01 (La Rochelle).

Il apparaît que la structure intéressante observée sur l'échantillon archéologique est la combinaison de plusieurs phénomènes. Le premier est lié au procédé de mise en forme. Alors que le second, ayant conduit à un enrichissement plus profond et moins dense, pourrait avoir une origine fortuite. Dans un premier temps, on peut noter que la ségrégation est présente sur toute la périphérie du flan, y compris sur les bords, avec des puissances plus importantes que sur les faces de l'objet. Or il a été vu que cela ne pouvait résulter d'une mise en forme normale. Il semble donc que l'épaisseur de la zone transformée, trop importante et généralisée soit due à un traitement thermique beaucoup plus long. Quelle en est sa cinétique ? Lors de la transformation d'un métal en oxyde, il y a aussi une transformation structurale, c'est-à-dire qu'il peut y avoir un changement de volume. Ce paramètre permet d'être évalué par le rapport

de Pilling-Bedworth<sup>47</sup>. Si il est supérieur à 1, cela signifie qu'il y a augmentation du volume lors de la formation de l'oxyde. Il est égal à 1,67 pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$  et 1,59 pour le  $\text{CuO}$ <sup>48</sup>. Ces deux composés vont occuper un volume plus important. Cette expansion provoque ensuite, des contraintes internes et la fermeture des fractures qui étaient nécessaires au passage du dioxygène vers la zone de réaction et donc à l'oxydation. Celle-ci devient alors contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde ou le métal, processus dont la cinétique est plus lente. Le faciès observé archéologiquement est en accord avec le mécanisme proposé, or les cinétiques lentes qu'elle suggère, sont incompatibles avec un objectif de production. Ce flan résulte apparemment d'un traitement particulier, en aucun cas équivalent avec celui lié à la fabrication. De plus, la densification inexistante et la présence de cuivre métal à l'intérieur des oxydes confirment l'hypothèse de l'absence de déformations pendant la formation de cette structure. Enfin, les restes de métal attestent que le processus d'oxydation a été lent et contrôlé par la diffusion de l'oxygène dans les oxydes et non dans les fractures qui auraient pu être formées lors d'un martelage. On peut donc proposer ici l'hypothèse que ce flan a été perdu dans un foyer, ceci expliquant un long traitement à haute température. Et compte tenu de sa morphologie, la perte aurait eu lieu au cours du recuit qui précède le traitement de blanchiment en solution.

Toutefois, il faut également envisager que l'enrichissement observé puisse être la conséquence de la corrosion au cours de l'enfouissement. Cependant, s'agissant d'un processus de transformation à très long terme, il restera difficile à modéliser étant donné que sur une longue durée, les conditions du milieu sont difficiles à fixer, ayant pu varier un grand nombre de fois. Le recours à l'utilisation d'une enceinte sous atmosphère contrôlée, permettant un vieillissement accéléré, pourrait apporter quelques réponses.

À partir de descriptions fournies par les sources historiques, il a été possible de reconstituer expérimentalement le procédé de fabrication monétaire. Les analogues produits ont ainsi permis de proposer un mécanisme réactionnel qui permet de décrire étape par étape ce qui est à l'origine d'un enrichissement en argent à la surface des flans, qualifié de blanchiment. Ce processus, validé par les expérimentations, permet de reconsidérer le procédé de blanchiment tel qu'il était pensé. En effet, il a été montré que la ségrégation des métaux se mettait en place bien avant le traitement des flans dans la solution dite de blanchiment. Et que pour obtenir une argenture correcte, les ouvriers monétaires devaient en tenir compte pendant les étapes de martelage et de recuit. Y a-t-il alors une bonne argenture ? C'est l'étude de l'échantillon archéologique évoqué qui aurait pu permettre d'y répondre. Cependant, les morphologies qui avaient été attribuées au procédé de blanchiment ont montré qu'elles ne peuvent pas s'expliquer par ce seul processus. Elles sont d'ailleurs encore difficiles à interpréter et soulèvent plus d'interrogations que de réponses. Mais, c'est à partir de ces nouvelles hypothèses que vont être réalisées d'autres expérimentations, à la fois de reconstitution et de vieillissement, permettant de répondre à ces nouvelles questions. De plus, dans l'optique de comprendre le blanchiment tel qu'il était voulu, il sera nécessaire d'étudier d'autres objets archéologiques qui présentent des structures moins perturbées. Il faudra peut être alors s'intéresser à des monnaies afin de s'assurer qu'il n'y ait pas eu corrosion post blanchiment.

Enfin, le mécanisme ayant été validé expérimentalement a révélé de nouvelles interrogations quant au procédé de blanchiment et aux connaissances des ouvriers monnayeurs du Moyen Âge. Nouvelles informations dont on recherchera des indices dans la littérature monétaire.

<sup>47</sup> Rapport entre le volume de l'oxyde formé et le volume du métal qui a été nécessaire pour sa formation.

<sup>48</sup> H. Mellotée, *Combustion des métaux*, p. 3.

## 2. LEXIQUE

*Ajuster carreau* : on ajuste la masse des carreaux à celle des monnaies frappées par découpes successives.

*Balancier* : procédé mécanique de frappe de la monnaie mis en place à partir du milieu du XVII<sup>ème</sup> siècle.

*Battre monnaie* : action d'imprimer un symbole monétaire sur un flan qui devient alors une monnaie. On dit aussi frapper une monnaie.

*Billon* : alliage monétaire cuivre-argent à bas titre d'argent. Il peut être qualifié de haut billon pour des titres allant jusqu'à 50 mass% ou de bas billon, voir billon noir, pour les plus bas titres (5 mass%).

*Blanchir* : procédé chimique qui consiste à nettoyer les flans et mettre en valeur l'argent qu'ils contiennent par enrichissement de surface.

*Carreau* : morceau de métal carré qui sera mis en forme pour devenir une monnaie.

*Carrés* : utilisé dans la frappe au balancier, ils sont l'équivalent des coins monétaires de la frappe au marteau. Ils portent l'inscription en creux des motifs que l'on souhaite apposer sur les monnaies.

*Cisaille* : déchet de découpe.

*Cisoires* : cisailles utilisées pour la découpe des métaux.

*Coin* : poinçon utilisé pour imprimer les motifs monétaires sur les flans lors de la frappe des monnaies.

*Coupeellation* : procédé utilisé par l'essayeur lorsqu'il souhaite déterminer le titre d'un alliage d'argent ou de billon. Il consiste à placer dans une coupelle de cendre, une masse connue de l'alliage dosé. Cette coupelle est disposée dans un four de coupeellation pour fondre l'alliage. On ajoute alors du plomb qui en s'oxydant va extraire les métaux autre que l'argent. Les oxydes ainsi formés sont absorbés par la coupelle en cendre. En fin de réaction il reste un bouton d'argent que l'on pèse et par comparaison avec la masse initiale on détermine le titre en argent de l'alliage considéré.

*Dénéraux* : poids étalons des monnaies.

*Essai* : détermination du titre en métal précieux d'un alliage monétaire par l'essayeur. Il utilise la pierre de touche pour les alliages d'or et la coupeellation pour l'argent.

*Estantques* : tenailles utilisées pour tenir une pile de flan pour les arrondir avec un réchaussoir.

*Flan* : pièce de métal, ronde, destinée à être frappée pour devenir une monnaie.

*Flattir* : action de rabattre les coins des carreaux pour les arrondir. Ils deviennent alors des flans.

*Fondant* : adjuvant utilisé dans la fonte des métaux pour diminuer la température de fusion des alliages fondus, rendant alors l'opération plus facile.

*Frappe* : action d'imprimer un symbole monétaire sur un flan qui devient alors une monnaie. On dit aussi battre monnaie.

*Lame* : lingot dans lequel seront découpés les carreaux. Il a une épaisseur et une largeur voisines de celles de la monnaie frappée.

*Pierre de touche* : pierre utilisée par l'essayeur lorsqu'il souhaite déterminer le titre en or d'un alliage ou d'une monnaie. La méthode consiste à comparer la trace laissée par l'alliage sur la pierre avec celles laissées par des étalons connus.

*Réchaussoir* : marteau utilisé pour arrondir les flans.

*Rengrenner* : action de refrapper un flan dont le motif monétaire n'a pas été bien marqué. Il est possible d'observer un trefflage sur les flans qui ont été rengrennés.

*Trefflage* : défauts possibles lors d'un rengrennage. Si le flan est mal replacé dans les motifs du coin, il arrive que lors de la seconde frappe il y ait un décalage qui conduit à un double motif sur la monnaie.

## 3. BIBLIOGRAPHIE

- Arles, Adrien, *Entre monnayage officiel et faux-monnayage. La fabrication de la monnaie au marteau en France (XIIIe-XVIIe siècles). Approche physico-chimique, expérimentale et historique*, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle de l'Université d'Orléans, 2 vols., 2009, 633 et 141 pp.
- Ayme, René ; Dhenin, Michel ; Duday, Henri ; Guilaine, Jean ; Richard, Jean-Claude, *Ateliers de faux-monnayeurs de XII<sup>e</sup> siècle dans une grotte à Moux [Aude]*, « Bulletin de la Société Française de Numismatique » 31 (1976), pp. 99-100.
- Bocquet, Anne ; Mille, Pierre, *La Rochelle Place de Verdun*, DFS, Fouille préventive AFAN, octobre 1994 - Juillet 1995, Poitiers, 1995, non paginé.
- Bompaire, Marc ; Dumas, Françoise, *Numismatique médiévale* (coll. L'atelier du médiéviste, n.º 7), Turnhout, Brepols, 2000.
- Boizard, Jean, *Traité des monoyes, de leurs circonstances et dépendances*, Paris, 1692.
- Clairand, Arnaud ; Kind, Jean-Yves, *Le traité des monnaies de Jean Boizard* (coll. Documents d'Histoire Monétaire, n.º 1), Paris, K&H, 2000.
- Cope, Lawrence H., *Surface-silvered ancient coins en Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage*, London, 1972, pp. 261-270.
- Dehin, Michel, *Le vocabulaire du monnayage et la précellence du langage français : Henri Estienne, Project du livre intitulé : De la précellence du langage français, Paris, 1579*, « Bulletin de la Société Française de Numismatique » 32 (1977), pp. 275-276.
- Giumlia-Mair, Alessandra, *Colouring Treatments on ancient copper-alloys*, « La Revue de Métallurgie » 9 (2001), pp. 767-776.
- Halleux, Robert, *Les alchimistes grecs*, Paris, Société d'édition « Les belles lettres », 1981.
- La Niece, Susan, *Silvering dans Metal plating and patination : cultural, technical and historical developments*, Oxford, 1993, pp. 201-210.
- McLees, Christopher, *Itinerant craftsmen, permanent smithies and the archbishop's mint: the character and context of metalworking in medieval Trondheim*, « The Journal of the Historical Metallurgy Society » 30/2 (1996), pp. 121-135.
- Mellottee, Henry, *Combustion des métaux, prévention et lutte*, « Techniques de l'ingénieur », article M 580, 1978.
- Nibodeau, Jean-Paul, *Rapport de sauvetage urgent AFAN, 2<sup>e</sup> campagne : La Rochelle Place de Verdun*, septembre 1996 - mars 1997, Poitiers, 1997.
- Rancoule, Guy ; Nouvian, Serge ; Souleres, René, *La grotte nord de Lauradieu (Commune d'Auriac, Aude), Un atelier de faux monnayeur du XV<sup>e</sup> siècle*, « Bulletin de la Société d'Études Scientifiques de l'Aude » 74 (1975), pp. 171-176.
- Soderberg, Anders, *Metallurgic ceramic as a key to Viking Age workshop organisation*, « Journal of Nordic Archaeological Science » (2004), pp. 115-124.
- Téreygeol, Florian ; Thomas, Nicolas, *La coupellation des alliages cuivre-argent : approche expérimentale de l'essai d'argent par voie sèche*, « Revue d'Archéométrie » 27 (2003), pp. 171-181.
- Weast, Robert, *Handbook of Chemistry and Physics* (46<sup>th</sup> Ed.), Cleveland, The Chemical Rubber Co., 1966.

Fecha de recepción del artículo: julio 2011

Fecha de aceptación y versión final: octubre 2011