



HAL
open science

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.

Anne-Marie Desaulty

► **To cite this version:**

Anne-Marie Desaulty. 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.. Sciences de l'Homme et Société. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université de Besançon, 2008. Français. NNT: . tel-00552060

HAL Id: tel-00552060

<https://theses.hal.science/tel-00552060>

Submitted on 5 Jan 2011

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.

Ecole Doctorale Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques
Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et
Université de Besançon

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-
MONTBELIARD ET DE L'UNIVERSITÉ DE BESANCON

Spécialité : Sciences pour l'Ingénieur

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.

Par :

Anne-Marie DESAULTY

Soutenue le 24 septembre 2008 devant le jury composé de :

Francis Albarède
Danielle Arribet-Deroin
Ludovic Bellot-Gurlet
Philippe Dillmann
Philippe Fluzin
Bernard Gratuze
Vincent Serneels

Président
Invité
Examineur
Co-directeur de thèse
Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur

Remerciements

Lors de cette thèse j'ai rencontré un très grand nombre de personnes, beaucoup ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, je n'ai pas la place de les remercier tous ici, cela n'est pas un oubli...

Je tiens à remercier Philippe Dillmann, co-directeur de cette thèse pour la qualité de son encadrement et sa patience. J'exprime ma profonde gratitude à Philippe Fluzin, directeur de ce travail, pour la confiance qu'il m'a accordée et son soutien.

Je remercie l'ensemble des membres du jury. Sincères remerciements à Francis Albarède, président de jury, son enthousiasme et son énergie m'ont beaucoup aidé. Je remercie mes deux rapporteurs Bernard Gratuze et Vincent Serneels pour leurs conseils et leurs remarques. Un grand merci à Ludovic Bellot-Gurlet et Danielle Arribet-Deroin qui ont bien voulu être examinateur dans ce jury de thèse. Je les remercie aussi pour les expériences ante rédaction (Glinet, Melles...).

Mes années de thèse se sont déroulées au Laboratoire Pierre Süe. Aussi, je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire et notamment Christophe C., Solenn, Charlotte, Mélanie, Judith, Guillaume, Maxime, Mandana... je remercie aussi tout particulièrement Olfa, Eddy, Walter et Nicolas.

Un grand merci à Clarisse Mariet, je pense que sans elle je n'aurais pas pu aboutir ce travail, je la remercie pour son soutien et pour tous ce qu'elle m'a appris durant ces années. Une pensée aussi pour nos discussions qui m'ont permis de relativiser bien des choses (tchéchénie, goulag, workshop).

Je remercie Daniele Brunelli pour m'avoir soutenu, combler mes lacunes en langage géologique et surtout pour m'avoir appris ce qu'était la cristallisation fractionnée. Je le remercie aussi pour m'avoir encouragé à rencontrer les « bonnes personnes ».

J'exprime ma gratitude à Michel Treuil et Jean Louis Joron pour les discussions fructueuses, mais aussi pour les résultats et les manips en INAA.

Je tiens à remercier Maxime L'Héritier pour les voyages Paris-Saclay, Paris-Glinet en musique mais aussi pour avoir relu avec beaucoup d'attention ma thèse.

Un merci particulier à Florian Tereygeol sur qui je peux compter même en plein milieu du désert.

Je remercie également Michel Fialin et Fred Couffignal qui m'ont recueilli chez eux à Camparis pendant presque 6 mois. Leur gentillesse et leur joie de vivre m'ont permis de

supporter ces longs mois de rédaction. Un merci particulier à Agnès Samper, sa présence et ses conseils m'ont été très utiles. J'aimerais aussi remercier Simon, Christiane, Anne-Marie Nicolas R...

Je ne peux pas oublier le laboratoire où j'ai soutenu, l'IMPMC je remercie son directeur Bernard Capelle, ainsi que l'ensemble de son personnel particulièrement les doctorants Simon, Amélie BetJ, Mounir, mon « fils » Fabien, Adrien, Dik...mais aussi Ferial, Delphine, Guillaume...

Je remercie très vivement Georges Ona, je pense particulièrement aux week-ends de travail, aux mails difficiles...je le remercie pour avoir été là pour moi.

Je tiens également à remercier très chaleureusement Karim Benzerara et Nicolas Menguy qui m'ont démontré qu'il était possible de travailler dans une ambiance saine.

Un grand merci à Agnès Elmaleh pour la nuit de l'ANR, la relecture de la partie « choix des éléments », les conseils et les fou rires.

Enfin je remercie Adrien, Guillaume, Sylvain, Emilien, Michel, Quentin et Merlin.

Sommaire

Introduction	9
Chapitre I : Synthèse bibliographique	19
1. Formation des minerais et géochimie	20
1.1 Classification des minerais	20
1.2 Données de la géochimie	22
1.2.1 Comportement des éléments traces	22
1.2.2 Composition de la croûte terrestre supérieure	23
1.2.3 Eléments sensibles à l'altération	24
2. Les processus sidérurgiques	26
2.1 Description et comportement des éléments	28
2.1.1 Les traitements préliminaires du minerai	28
2.1.2 L'étape de réduction pour les deux filières	28
2.1.2.1 La réduction des oxydes de fer	28
2.1.2.2 Evolution historique des procédés	30
2.1.2.3 Les différentes sources d'apport d'élément chimique	31
2.1.2.4 Comportement des éléments chimiques au cours de la réduction	34
2.1.3 L'étape d'affinage dans la filière indirecte	39
2.1.3.1 Description de l'opération	39
2.1.3.2 Comportement des éléments chimiques au cours de l'affinage	39
2.2 Description des déchets et produits	41
2.2.1 Réduction	41
2.2.1.1 Déchets	41
2.2.1.2 Produits	41
2.2.2 Affinage	47
2.2.2.1 Déchets	47
2.2.2.2 Produits	49
3. Etudes basées sur la connaissance du comportement des éléments dans les chaînes opératoires anciennes	50
3.1 Distinction procédé direct/indirect	50
3.2 Etudes de provenance	52
4. Bilan et confrontations	68
Bibliographie	76
Chapitre II : Méthodologie	85
1. Protocole expérimental	86
2. Techniques expérimentales	88
2.1 Analyses macroscopiques	88
2.1.1 Préparation des échantillons	88
2.1.2 Analyses structurales : Diffraction des rayons X	88
2.1.3 Analyses élémentaires	89
2.1.3.1 Composition en éléments majeurs	89
2.1.3.2 Composition en éléments traces	90
2.2 Analyses microscopiques	90
2.2.1 Préparation des échantillons	90
2.2.2 Analyses élémentaires	91

2.2.2.1 Composition en éléments majeurs et mineurs	91
2.2.2.2 Composition en éléments traces	92
2.3 Analyses métallographiques	94
Bibliographie	95
Chapitre III : Corpus	101
1. Pays de Bray	102
1.1 Minerais	102
1.2 Réductions expérimentales	103
1.2.1 Expérimentation 1 : XP03	103
1.2.2 Expérimentation 2 : XP05	103
1.2.3 Expérimentation 3 : XP09	104
1.3 Le site du Prés de Montadet	106
1.4 Le site du Chemin des flots	111
1.5 Scories collectées dans les ferriers du Pays de Bray	114
1.6 Le site de Glinet	115
2. Autres Régions	122
2.1 Site de Guichainville	122
2.2 Lorraine : minerai oolithique	123
2.3 Avignon	125
3. Fers de construction des églises rouennaises	125
Bibliographie	127
Chapitre IV : Résultats	133
1. Pays de Bray	134
1.1 Minerais	134
1.1.1 Minerais géologiques	134
1.1.2 Minerais archéologiques	138
1.1.2.1 Minerais Prés de Montadet	138
1.1.2.2 Minerais Glinet	144
1.1.3 Essai de localisation des éléments traces	151
1.1.4 Variabilité de la composition en éléments traces	154
1.1.5 Bilan	156
1.2 Procédé direct	157
1.2.1 Comportement des éléments : Réductions expérimentales	158
1.2.1.1 Expérimentation : XP03	158
1.2.1.2 Expérimentation : XP05	163
1.2.1.3 Expérimentation : XP09	166
1.2.1.4 Bilan	167
1.2.2 Choix des couples d'éléments déterminants	177
1.2.3 Caractérisation de la signature du Pays de Bray : Données archéologiques	180
1.2.3.1 Scories collectées sur le site du Prés de Montadet	180
1.2.3.2 Scories collectées sur le site du Chemin des flots	187
1.2.3.3 Scories collectées dans les ferriers du Pays de Bray	191
1.2.3.4 Bilan	193
1.3 Procédé indirect	199
1.3.1 Comportement des éléments : données archéologiques	199
1.3.1.1 L'étape de réduction	199

1.3.1.2 L'étape d'affinage	210
1.3.1.3 Bilan	221
1.3.2 Choix des couples d'éléments déterminants	224
1.3.3 Caractérisation de la signature du Pays de Bray : données archéologiques	224
1.4 Bilan : signature du Pays de Bray	227
1.4.1 « Signature déchet »	227
1.4.2 « Signature métal »	230
2. Autres Régions	231
2.1 Guichainville	231
2.2 Lorraine : Minerai oolithique	234
2.3 Avignon	240
3. Objets de provenance inconnue	241
3.1 Fers de construction des églises rouennaises	241
3.2 Objets mis au jour sur le site archéologique de Glinet	250
Bibliographie	251
Chapitre V : Discussion	257
1. Comportement des éléments	258
1.1 Procédé direct	258
1.2 Procédé indirect	259
2. Méthodologie	262
2.1 Vers une distinction des procédés	262
2.1.1 Principe	262
2.1.2 Comparaison procédé direct/indirect au sein du Pays de Bray	264
2.2 Mise en évidence de signatures chimiques régionales : comparaison avec le Pays de Bray	268
2.2.1 Principe	268
2.2.2 Comparaison de la « signature métal » du Pays de Bray avec d'autres régions	269
2.2.3 Comparaisons de la « signature déchet » du Pays de Bray avec d'autres régions	271
2.2.3.1 Comparaisons des teneurs et rapports d'éléments majeurs	271
2.2.3.2 Comparaisons des teneurs en éléments traces	274
2.2.3.3 Comparaisons des rapports des teneurs en éléments traces	276
2.2.3.4 Utilisation de l'Analyse en Composantes Principales (ACP)	284
3. Applications	287
3.1 Objets mis au jour à Glinet	287
3.2 Fers de construction des églises rouennaises	289
3.2.1 Distinction procédé direct/indirect	289
3.2.2 Origine	290
3.2.2.1 Comparaison avec la signature du Pays de Bray	290
3.2.2.2 Comparaison avec la signature d'une région proche : Guichainville	295
Bibliographie	305
Conclusion	309

Introduction

Introduction

Le fer est un des éléments chimiques les plus abondants et les mieux répartis dans la croûte terrestre (7 %)¹, son minerai est extrêmement courant sur la surface du globe. D'un point de vue archéologique, les vestiges relevant de la sidérurgie « ancienne »² (métal, structure, déchets) sont également très nombreux et souvent bien répartis sur l'ensemble du territoire. La recherche en paléosidérurgie est donc un outil puissant pour étudier, sur de vastes espaces et dans la longue durée, l'organisation des sociétés anciennes à travers leurs activités de production.

L'étude de la sidérurgie ancienne n'est pas née d'un intérêt récent, celui-ci existe dès la première moitié du XIX^e siècle. Les *Annales des Mines* présentent la description de vestiges de « travaux anciens » découverts par des ingénieurs³, et le chimiste J.B. Dumas décrit, dans un de ces traités, des procédés anciens d'élaboration du fer tels que la « méthode directe »⁴. Toutefois, malgré cet intérêt précoce, c'est seulement depuis ces trois dernières décennies que la compréhension de l'histoire des techniques a été entreprise en suivant une méthodologie basée sur la collaboration entre métallurgistes, archéologues, historiens, géologues et physiciens. Ces recherches en Paléoméallurgie ont des objectifs multiples. Elles s'attachent notamment à appréhender et à recréer les procédés anciens, en particulier grâce à l'étude des vestiges archéologiques, le dépouillement des sources historiques et la reconstitution expérimentale⁵. Ces études ont aussi pour but de comprendre l'organisation d'un site de

9

¹ 1. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

² On appelle ici « ancienne » la sidérurgie de sa naissance (~ - 2500 BC) à la seconde partie du XIX^e siècle (affinage à l'état solide).

³ 1. Ibid.

⁴ 2. Dumas, j.-b., *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchet Jeune. 744.

⁵ Par exemple 3. Fluzin, P., *Apport de l'archéométrie à la restitution de la chaîne opératoire en sidérurgie ; matériaux et procédés. Etudes métallographiques*, in *6^{ème} cours d'archéologie d'Andorre ; l'obtention du fer par le procédé direct du IV^{ème} au XIX^{ème} siècle*. 2002, Govern D'Andorra, Ministeri de Cultura: Andorra la Vella. p. 388, 4. Lechevallier, G., et al. *L'affinage wallon des fontes phosphoreuses, approche expérimentale et historique*. in *Arts du feu et production artisanale-XXe Rencontres d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*. 2000. Antibes: APDCA, 5. Urteaga, M., et al. *Restitution ethnoarchéologique et conduite des procédés, Forges*

production ou de transformation⁶, mais également à une échelle plus étendue elles peuvent également chercher à déterminer la diffusion des produits à travers des zones géographiques⁷. En effet, cette diffusion, traceur des échanges, est un outil intéressant afin de reconstituer les territoires techniques, politiques, culturels et économiques. Ce sont ces deux derniers axes que nous allons particulièrement développer dans ce travail de thèse avec un esprit pluridisciplinaire, indispensable pour mener à bien de telles études.

Deux procédés destinés à transformer le minerai de fer en métal se sont succédé au cours de l'histoire de la sidérurgie : le procédé direct apparu aux origines a lieu dans un bas fourneau en dessous de la température de fusion du métal. Le produit de cette réduction est une loupe de fer ou d'acier qui contiendra une certaine quantité des déchets de l'opération c'est-à-dire les scories sous forme d'inclusions. Au Moyen Age, en Europe, apparaît un nouveau procédé. Celui-ci se déroule en deux étapes : la réduction du minerai en haut fourneau, donnant naissance à la fonte, le déchet de cette opération étant le laitier, suivie de l'étape d'affinage qui consiste à décarburer cette fonte afin d'obtenir du fer ou de l'acier. Cette étape a lieu à une température inférieure à celle de la fusion du fer et des aciers jusque dans la seconde partie du XIX^e siècle. La masse de métal obtenue contiendra donc toujours une partie des déchets de cette opération sous forme d'inclusions. Celles-ci contenues dans les objets issus des deux procédés pourront apporter un certain nombre d'informations sur le minerai utilisé ou sur les différents processus subis par l'objet. Afin de correctement appréhender ces informations, il est indispensable de comprendre leur formation et notamment de pister le comportement des éléments majeurs et traces du minerai jusqu'à ces inclusions.

Si le comportement des éléments majeurs lors des processus chimiques liés à ces deux filières a bien été établi dans de nombreux travaux⁸, celui des éléments présents à l'état de trace a quant à lui été très peu étudié. Or une fois ce comportement cerné, il est raisonnable de penser

d'Agorregi, Pays basque, Espagne. in *Arts du feu et production artisanale-XXe Rencontres d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*. 1999. Antibes: APDCA.

⁶ Par exemple 6. Leroy, M., et al. *La sidérurgie ancienne en Lorraine et les conditions de l'utilisation du minerai oolithique lorrain en réduction directe. L'exemple de l'atelier de Frouard (Ve - VIe s.)*. in *La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéologie et archéométrie*. 1993. Besançon: Les Belles Lettres.,7. MANGIN, M., et al., *Forgerons et paysans des campagnes d'Alésia (Haut-Auxois, Côte-d'Or) Ier siècle avant-VIIIe siècle après J.C.* CRA Monographies, ed. C.C.d.E.P.A.M. Age. Vol. 22. 2000, Paris: CNRS Edition. 508.

⁷ Par exemple 8. Pagès, G., et al., *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*, 2008.,9. Paynter, S., *Regional variations in bloomery smelting slag of the iron age and romano-british periods*. *Archaeometry*, 2006. **48**(2): p. 271-292.,10. Degryse, P., et al., *Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos (south-west Turkey): a combined lead and strontium isotope study on iron artefacts ans ores*. *Archeometry*, 2007. **49**: p. 75-86.

⁸ 11. Dillmann, P. and M. L'Heritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. *Journal of Archaeological Science*, 2007. **34**: p. 1810-1823, 12. Crew, P. *The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags*. in *Iron in the Alps*. Bienno, 13. Buchwald, V.F. and H. Wivel, *Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects*. *Materials Characterization*, 1998. **40**: p. 73-96.

que ce comportement pourra nous fournir de nouveaux outils pour appréhender l'étude des objets ferreux, qui viendront compléter les informations fournies par les éléments majeurs. Ces nouveaux outils, basés sur des travaux analytiques seront susceptibles d'apporter des informations, non seulement à l'échelle d'un site archéologique : compréhension de la chaîne opératoire (ajout, minerai utilisé...), mais également dans le cadre de problématiques plus larges, notamment pour la distinction des procédés et les études de provenance. Ces deux derniers axes seront particulièrement développés. En effet, d'une part nous essayerons de trouver des nouveaux facteurs basés sur le comportement des éléments traces, afin de déterminer le procédé à l'origine de l'élaboration d'un objet. D'autre part nous chercherons à établir une méthodologie basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces, afin de caractériser la signature chimique d'une région géologique, en vue d'effectuer des études de provenance. En effet, même si des études destinées à déterminer l'origine d'objets ferreux existent⁹, aucune véritable méthodologie liant à la fois l'apport des éléments traces et majeurs et prenant en compte l'influence des procédés sur ces éléments n'a jusqu'à présent été mise en place.

Comme nous venons de le voir, avant d'aborder l'une ou l'autre de ces problématiques, il sera nécessaire de préciser le comportement des éléments pour chacune des deux filières. Dans ce but, nous allons analyser les minerais, déchets et produits issus de sites archéologiques d'une région géologique donnée. Pour cela, il nous faut étudier une zone où les deux procédés ont été utilisés. De plus, afin de rendre le recours aux éléments traces d'autant plus nécessaire et intéressant pour caractériser la signature chimique d'une région, nous allons également travailler sur une zone géologique, où le minerai est peu typé, c'est-à-dire où le minerai a une composition en éléments majeurs difficile à différencier de celle de la plupart des minerais collectés en France.

11

⁹ 9. Paynter, S., *Regional variations in bloomery smelting slag of the iron age and romano-british periods*. Archaeometry, 2006. **48**(2): p. 271-292., 14. Hedges, R.E.M. and C.J. Salter, *Source determination of iron currency bars through the analysis of slag inclusions*. Archaeometry, 1979. **21**: p. 161-175., 13. Buchwald, V.F. and H. Wivel, *Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects*. Materials Characterization, 1998. **40**: p. 73-96., 15. Schwab, R., et al., *The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach*. Archaeometry, 2006. **48**(3): p. 433-452., 10. Degryse, P., et al., *Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos (south-west Turkey): a combined lead and strontium isotope study on iron artefacts and ores*. Archeometry, 2007. **49**: p. 75-86., 16. Devos, W., et al., *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace analysis of early-medieval archaeological iron finds*. Fresenius J Anal Chem, 2000. **366**: p. 873-880., 17. Coustures, M.-P., D. Béziat, and F. Tollon, *The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar iron links: examples from two gallo-roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret)*. Archaeometry, 2003. **45**(4): p. 599-613, 18. Fiset, M., et al., *Analyse par activation neutronique et par microsonde électronique de fers produits à la forge basse des forges du Saint Maurice (1736-1741)*. Les Cahiers d'Archéologie du CELAT, 2001. **10**: p. 33-49.

Le Pays de Bray, région située entre la Normandie et la Picardie, bien documentée par des sources historiques et des fouilles archéologiques remplit tous ces critères et sera donc choisi comme région d'étude.

En plus de ces échantillons archéologiques, dans le but d'analyser des scories et des objets métalliques obtenus dans des conditions connues, nous allons étudier des échantillons issus de plusieurs réductions expérimentales de minerai du Pays de Bray.

Cette démarche couplant deux approches, à la fois l'étude d'échantillons archéologiques et la reconstitution expérimentale, est indispensable pour une bonne compréhension du comportement des éléments traces.

Enfin, afin de tester et d'appliquer les méthodologies mises en place, ce corpus sera complété par des échantillons provenant d'autres régions. Nous utiliserons également des analyses issues d'une base de données précédemment établie par les archéomètres, la base Palsid¹⁰.

Cette étude sera développée en cinq chapitres :

Tout d'abord, nous allons faire le point sur les précédentes études qui à partir de l'analyse chimique des objets archéologiques ferreux tentent de pister leur provenance et de déterminer le procédé à l'origine de leur élaboration. Cet état de l'art permettra d'orienter notre propre recherche et de dégager les objectifs de notre étude.

Le deuxième chapitre sera consacré à la méthodologie mise en œuvre, l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans cette étude sera également abordé. L'accent sera mis sur la nécessité d'employer, non seulement une approche multi technique (analyse des éléments majeurs, analyse des éléments traces), mais également une approche multi échelle (analyse microscopique, analyse macroscopique) exigée par la taille des inclusions contenues dans les objets ferreux (10 μm -500 μm).

Le corpus d'échantillons analysés sera présenté dans le chapitre suivant, avec les conditions des réductions expérimentales, ainsi qu'une brève description des sites archéologiques étudiés.

Le Chapitre IV correspond aux résultats issus de l'application de la méthodologie sur ces échantillons. Le comportement des éléments pour les deux filières sera présenté. Nous caractériserons également la signature chimique du Pays de Bray et nous exposerons les résultats pour les spécimens provenant des autres régions.

Enfin, nous discuterons les résultats : les méthodologies mises en place pour distinguer les objets issus des deux filières et en déterminer la provenance seront développées. Ces deux méthodologies seront également testées grâce à des échantillons dont le procédé d'élaboration et la provenance sont connus. Pour finir, nous les appliquerons à des problématiques

historiques précises, avec une étude sur la provenance des fers de constructions des églises rouennaises.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

1. Formation des minerais et géochimie	20
1.1 Classification des minerais	20
1.2 Données de la géochimie	22
1.2.1 Comportement des éléments traces	22
1.2.2 Composition de la croûte terrestre supérieure	23
1.2.3 Eléments sensibles à l'altération	24
2. Les processus sidérurgiques	26
2.1 Description et comportement des éléments	28
2.1.1 Les traitements préliminaires du minerai	28
2.1.2 L'étape de réduction pour les deux filières	28
2.1.2.1 La réduction des oxydes de fer	28
2.1.2.2 Evolution historique des procédés	30
2.1.2.3 Les différentes sources d'apport d'élément chimique	31
2.1.2.4 Comportement des éléments chimiques au cours de la réduction	34
2.1.3 L'étape d'affinage dans la filière indirecte	39
2.1.3.1 Description de l'opération	39
2.1.3.2 Comportement des éléments chimiques au cours de l'affinage	39
2.2 Description des déchets et produits	41
2.2.1 Réduction	41
2.2.1.1 Déchets	41
2.2.1.2 Produits	41
2.2.2 Affinage	47
2.2.2.1 Déchets	47
2.2.2.2 Produits	49
3. Etudes basées sur la connaissance du comportement des éléments dans les chaînes opératoires anciennes	50
3.1 Distinction procédé direct/indirect	50
3.2 Etudes de provenance	52
4. Bilan et confrontations	68
Bibliographie	76

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Dans cette étude bibliographique, nous allons faire le point sur les éléments de la littérature ayant trait à l'analyse chimique des objets archéologiques ferreux dans l'optique de pister leur provenance et de déterminer le procédé à l'origine de leur élaboration (procédé direct et indirect). Les données indispensables afin de trouver de bons facteurs pour tracer la signature chimique du minerai jusqu'à l'objet fini, et distinguer les deux procédés sidérurgiques seront ainsi récapitulées. Cette étude bibliographique va s'articuler autour de quatre points. Le premier présentera les concepts de la géochimie nécessaires afin de définir des éléments adéquats pour caractériser la signature du minerai. Le second montrera comment cette signature est modifiée par les processus sidérurgiques, nous mettrons particulièrement l'accent sur les différences de comportement des éléments selon la filière utilisée (procédé direct, indirect). Le troisième point présentera les études qui se servent de ces différences pour distinguer les procédés et les études destinées à déterminer la provenance d'objet en fer. Enfin dans le dernier point nous montrerons comment cet état de l'art nous permettra d'orienter notre propre recherche et nous présenterons la problématique développée dans cette thèse.

1. Formation des minerais et géochimie

1.1 Classification des minerais

Les minerais de fer sont composés de minéraux ferrifères associés à d'autres constituants qui forment la gangue. Le Tableau 1 présente les principaux minéraux riches en fer. Les éléments qui composent la gangue sont également très variés. Un moyen de classer ces minerais est de les répartir en fonction des mécanismes responsables de leurs formations (classification métallogénique). Serneels [1, 2] propose de classer les principaux minerais en 8 groupes¹¹ (Tableau 2).

Tableau 1 : Principaux minéraux riches en fer [2]¹².

Nom	Hématite	Magnétite	Gœthite	Sidérite	Pyrite	Fe-chlorite
Formule	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeOOH	FeCO ₃	FeS ₂	Fe ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₆
Famille	Oxydes	oxydes	oxydes	carbonates	sulfures	silicates
% Fe	72,4	69,9	62,9	48,3	46,6	± 28

¹¹ Il ne s'agit pas d'une liste exhaustive. Certains minerais sont formés par des processus plus complexes qui ne sont pas présentés ici (par exemple les skarns Dannemora en Suède) 2. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

¹² La limonite n'est pas présentée dans ce tableau, car il s'agit d'un mélange de différents hydroxydes de fer et de minéraux argileux, ce n'est donc pas un minéral au sens strict 2. Ibid.

Tableau 2 : Classification métallogénique des principaux minerais de fer [1, 2].

Type	Mode de gisement	Exemple	Remarques
Magmatique	Lentilles ou veines de magnétite et d'ilménite (FeTiO_3) associées aux magmas basiques		Teneur en Ti élevée
Métasomatiques de contact	Gisements généralement massifs et irréguliers composés de magnétite ± hématite associés aux skarns ¹³	Mont Chemin (Suisse)	Sulfures généralement présents
Hydrothermaux	Veines ou filons à sidérite	Allevard (Alpes)	Gangue de quartz, calcite ou de barytine
	Veines ou filons à hématite	Rancié (Pyrénées)	
	Imprégnation massive de sidérite	Batère (Pyrénées)	
Volcano-sédimentaires	Gisements stratifiés composés principalement d' hématite accompagnée de silicate de fer, de sidérite et de pyrite associés aux géosynclinaux	Gonzen (Suisse)	Gangue siliceuse, calcaire ou tufacée ¹⁴
Sédimentaires marins	Couches continues sur plusieurs centaines de m jusqu'à quelques km composées d' oolithes ferrugineuses (Limonite, hématite, glauconie, sidérite, chamosite ou mélange de ces différents minéraux ¹⁵)	« Minette » de Lorraine	Teneurs en Fe relativement basse (souvent moins de 20 %) matrice argileuse ou calcaire
	Placers¹⁶ marins de magnétite		
Sédimentaires continentaux	Encroûtements et concrétions de limonite impures associés aux marais et tourbières		Accompagné fréquemment d'oxyde de manganèse
Altération superficielle	Chapeaux de fer¹⁷ (ou gossans) sur filon sulfuré	Montagne Noire	
	Latérite sur roche basique		
	Latérite¹⁸ sur roche sédimentaire et formation karstique/Sidérolithique¹⁹	Bordure Massif Central (Périgord, Berry) Haute Provence	Gangue argileuse
Métamorphique rubané (Banded Iron Formation)	Formation stratifiée de grande extension d'âge précambrien formée principalement d'hématite accompagnée par une gangue siliceuse	Absent en Europe	

21

¹³ Roches qui apparaissent sous l'action des solutions hydrothermales accompagnant la mise en place d'un magma granitique au sein de roches encaissantes en partie carbonatées.

¹⁴ Formée par des débris volcaniques.

¹⁵ Chamosite : $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$

Limonite : mélange de goëthite et de minéraux argileux

Glauconie : silicate de fer apparenté aux argiles

¹⁶ Couche formée par le tri mécanique de minéraux lourds par la mer à proximité de gisements primaires (sables noirs) 1. Serneels, V., *Archéométrie des scories de fer. Recherche sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale*, ed. C.d.A. Romande. Vol. 71. 1993, Lausanne. 240.

¹⁷ Formation superficielle d'oxydes et d'hydroxydes de fer résultant de l'altération par les agents atmosphériques (pluie...) d'un filon minéralisé de sulfure 2. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

¹⁸ Couche formée sous un climat tropical par le lessivage du sol qui emporte les substances solides alors que les hydroxydes d'Al et Fe s'accumulent sur place 1. Serneels, V., *Archéométrie des scories de fer. Recherche sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale*, ed. C.d.A. Romande. Vol. 71. 1993, Lausanne. 240.

¹⁹ Concentration des hydroxydes de Fe d' Al et de Mn qui se dépose dans le karst par la dissolution des carbonates 1. Ibid.

Pour reconstituer les mécanismes à l'origine de la formation d'un minéral, les géologues étudient généralement leurs compositions en éléments traces²⁰ ou les rapports isotopiques d'éléments [3-5]. Les compositions élémentaires et isotopiques permettent donc de distinguer des minéraux d'histoires géologiques différentes et par conséquent des minéraux issus de régions géologiques distinctes. Le choix des isotopes utilisés dans ce but sera discuté au § 3.2 (variation naturelle...). Enfin concernant les éléments traces, leurs utilisations obligent à rappeler quelques concepts de base de la géochimie. Nous allons donc à présent faire un bilan de ces concepts.

1.2 Données de la géochimie

1.2.1 Comportement des éléments traces

Goldschmidt [6] indique que les paramètres qui conditionnent les facultés d'incorporation des éléments traces dans les sites cristallins et permettent ainsi de rendre compte des propriétés géochimiques essentielles d'un élément sont la charge et le rayon ionique. Il en résulte que les éléments formant les couples (Hf, Zr), (Ta, Nb) et (W, Mo), qui ont des charges et des rayons ioniques pratiquement identiques²¹, se comportent comme des *quasi isotopes*. Les rapports de ces éléments dans les différents minéraux seront donc très proches et ne permettront pas de distinguer différentes provenances d'objets (Figure 1)²². Il est toutefois possible d'utiliser des rapports d'éléments convenablement choisis pour séparer des régions différentes comme l'ont fait par exemple Joron *et al.* [8] pour distinguer des roches volcaniques de contextes structuraux différents.

22

²⁰ Nous désignons par le terme éléments traces, les éléments présents à l'état de trace dans les échantillons, c'est-à-dire ceux dont les teneurs sont inférieures à 1000 ppm.

²¹ (Hf⁴⁺ (0,78Å), Zr⁴⁺ (0,79Å)), (Ta⁵⁺ (0,68Å), Nb⁵⁺ (0,69Å)) (W⁶⁺ (0,62Å), Mo⁶⁺ (0,62Å)) 6. Hagemann, R. and M. Treuil, *Introduction à la géochimie et ses applications*. CEA ed. Vol. 1. 1998. 445.

²² Des techniques d'analyse plus précises précédées d'un protocole de séparation permettraient de mesurer des rapports Zr/Hf différents 7. David, K., *Mise au point analytique de la mesure du rapport Zr/Hf dans les roches terrestres et extraterrestres par dilution isotopique en spectrométrie de masse à thermo-ionisation et à source plasma multicollection* 1997, Paris VII.

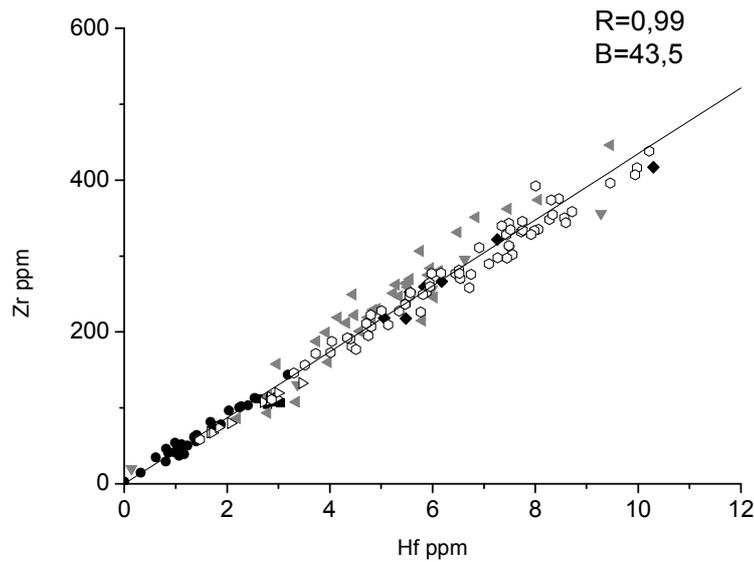


Figure 1 : Rapport Zr/Hf dans des minerais de fer issus de différentes régions (base Palsid) [9].

1.2.2 Composition de la croûte terrestre supérieure

Afin d'avoir une première idée de la spécificité de la composition d'un minerai, il est important de la comparer dans un premier temps à celle de la croûte terrestre supérieure, qui a été déterminée par Taylor [10] à partir de l'analyse des sédiments à grains fins²³. La Figure 2 présente les teneurs en terres rares (REE pour Rare Earth Elements) de la croûte terrestre supérieure. Les REE sont trivalents dans les conditions naturelles, à l'exception de Ce qui peut être tétravalent en milieu oxydant et Eu qui peut être bivalent en milieu réducteur. Dans certains cas, Eu peut avoir un degré d'oxydation et donc un comportement différent des autres REE qui va entraîner un enrichissement ou appauvrissement en Eu par rapport aux REE voisins (Sm, Ga) appelé *anomalie en Eu*. La Figure 2 montre que la croûte terrestre supérieure possède une anomalie négative en Eu²⁴. Or les roches ignées provenant du manteau (MORB, andésite...) duquel la croûte continentale dérive, ne possèdent pas cette anomalie. Taylor [10] indique que cet appauvrissement en Eu des roches sédimentaires et donc de la croûte supérieure peut être expliqué par la formation de roches granitiques riches en K qui possèdent une anomalie négative en Eu. A cause de ce déficit, le matériel résiduel dans la croûte

23

²³ Afin de déterminer la composition de la croûte terrestre supérieure, Taylor a tout d'abord pris en compte les éléments qui ne sont pas sensibles aux fractionnements liés aux processus de la différenciation sédimentaire (désagrégation, érosion, transport et diagenèse). Puis pour déterminer les concentrations des autres éléments il s'est basé sur les principes géochimiques 10. Taylor, S.R. and S.H. Mclennan, *The Continental Crust : Its composition and evolution* 1985, Oxford: Blackwell scientific Publications.

²⁴ Comme nous le verrons plus loin, cette anomalie s'avère être un outil intéressant afin de distinguer différents types de minerais.

continentale inférieure va être particulièrement riche en Eu, ce qui justifie l'anomalie positive de cette partie de la croûte (Figure 2).

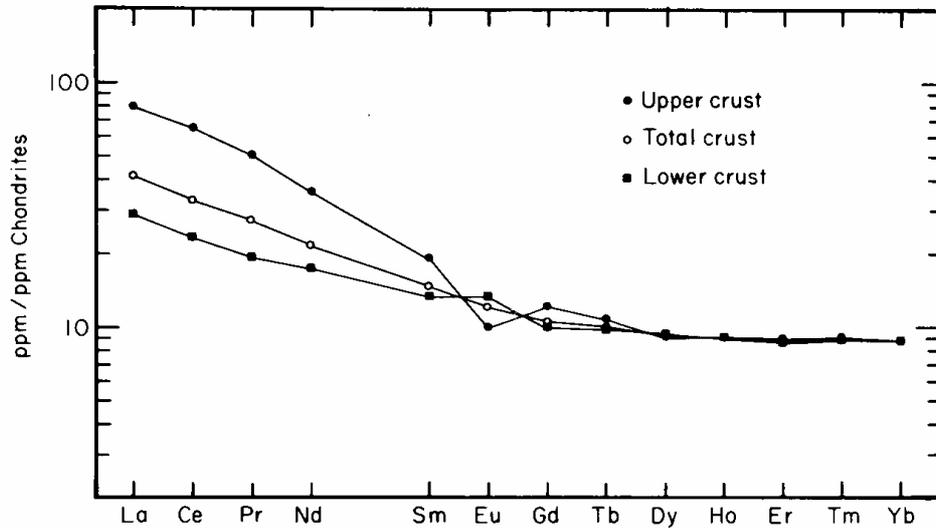


Figure 2 : Spectre²⁵ des REE pour la croûte terrestre supérieure comparé à ceux de la croûte terrestre inférieure et totale [10].

Les comparaisons entre la composition du minerai et celle de la croûte terrestre supérieure, permettront de mettre en évidence le cas échéant une anomalie en Eu dans le minerai. Etant donné qu'elle est fortement liée à son processus de formation, elle pourra être un outil intéressant pour distinguer des minerais de régions géologiques différentes.

1.2.3 Eléments sensibles à l'altération

L'eau qui ruisselle et s'infiltre dans les unités rocheuses va altérer les gisements de minerai et modifier localement leurs compositions. Cette altération va toucher les éléments très solubles donc très mobiles dans les eaux de ruissellement. Ces phénomènes sont complexes et nécessitent une bonne connaissance du milieu (pH, E° ...). Toutefois à partir des paramètres spécifiques d'un élément (charge, rayon cristallin) il est possible d'avoir une première idée de son comportement lors de l'hydrolyse du minéral qui l'abrite.

Goldschmidt [6] utilise le potentiel ionique Z_i/R_i pour rendre compte de la mobilité dans l'eau des éléments. Le diagramme de la Figure 3 qui porte son nom définit des domaines de plus ou moins grande solubilité et donc de plus ou moins grande mobilité. Trois domaines peuvent être distingués :

24

²⁵ La représentation graphique des abondances en REE nécessite un traitement particulier, afin d'éviter l'effet de zig-zag dû à la loi de oddo-Harkins : les éléments à numéro atomique pair sont beaucoup plus abondants que ceux à numéro atomique impair. Ce traitement consiste à diviser pour chaque élément la teneur observée par la teneur correspondante dans les chondrites. Cette représentation graphique est appelée spectres ou patrons (de l'anglais patern) 11. Vidal, P., *Géochimie*. DUNOD ed. 1994. 190.

- $Z/R < 3$: éléments dont la solubilité est liée à leur caractère très électropositif donnant des cations de faibles charges et de gros rayons, fortement solubles.
- $Z/R > 10$: cations de fortes charges et de petits rayons dont le pouvoir polarisant est responsable de la formation avec l'oxygène d'oxyanions très solubles ($\text{MnO}_4^- \dots$).
- $3 < Z/R < 10$: entre ces deux domaines se situe celui des hydrolysats insolubles. Ce sont des ions dont Z/R est trop élevé pour donner des cations simples solubles et trop faible pour donner des anions solubles.

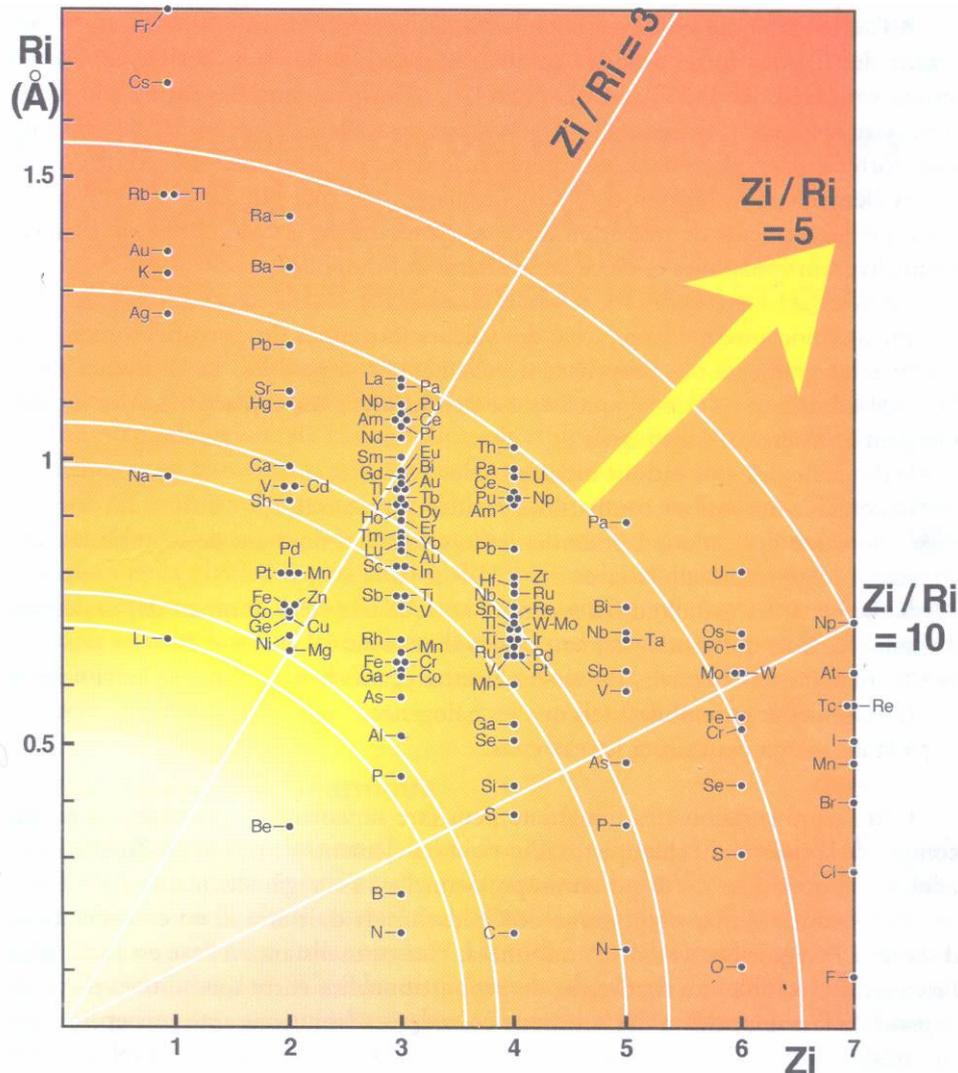


Figure 3 : Diagramme de Goldschmidt (l'intensification de la couleur orange marque l'augmentation de la solubilité) [6].

Cependant Treuil²⁶ [6] montre que le diagramme de Goldschmidt doit être lu en considérant un deuxième niveau de lecture : la distance à l'origine des axes de coordonnées. Plus cette distance à l'axe est forte, plus l'élément est soluble²⁷.

25

²⁶ Treuil indique que cette représentation très imparfaite peut être améliorée en tenant compte de la théorie des champs cristallins pour les éléments de transition 3d et en prenant une fonction Z^2/R proportionnelle à l'énergie

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 3, déterminer le comportement d'un élément lors de phénomène de ruissellement à partir de ces paramètres spécifiques (charge, rayon cristallin) est assez complexe. On peut toutefois dégager les grandes tendances quant à ce comportement²⁸, en se basant sur leurs coefficients de partage entre eau et roche [10] :

- Les éléments alcalins (K, Na...) et alcalino-terreux (Ca, Sr...) sont très solubles, bien que les plus grands cations tels que Rb, Cs et Ba soient généralement maintenus, adsorbés par les argiles.
- Les éléments relativement immobiles incluent le Al-groupe (Al, Ga), le Ti-groupe (Ti, Zr, Hf), les REE (+Y, Sc) et d'autres ions de grande valence tels que Th et Nb.

Les éléments définis ci-dessus comme peu mobiles (REE, Th, Sc...) seront peu tributaires des phénomènes d'altération comme ceux liés au ruissellement. Ces éléments peu sensibles à ces phénomènes locaux seront donc adéquats pour caractériser la signature d'un minerai à l'échelle d'une région.

2. Les processus sidérurgiques

Nous allons à présent étudier les processus sidérurgiques (Figure 4), nous pourrons ainsi évaluer leur impact sur la signature des minerais. L'accent est ici mis sur le comportement des éléments, pour plus de détails sur les processus eux-mêmes, le lecteur pourra se reporter à des articles et ouvrages de référence [12-17].

réticulaire 6. Hagemann, R. and M. Treuil, *Introduction à la géochimie et ses applications*. CEA ed. Vol. 1. 1998. 445.

²⁷ Le coefficient de proportionnalité entre solubilité et distance dépend de la composition des solutions considérées.6. Ibid.

²⁸ La spécificité du comportement de certains éléments (U..) sera abordée dans le chapitre IV.

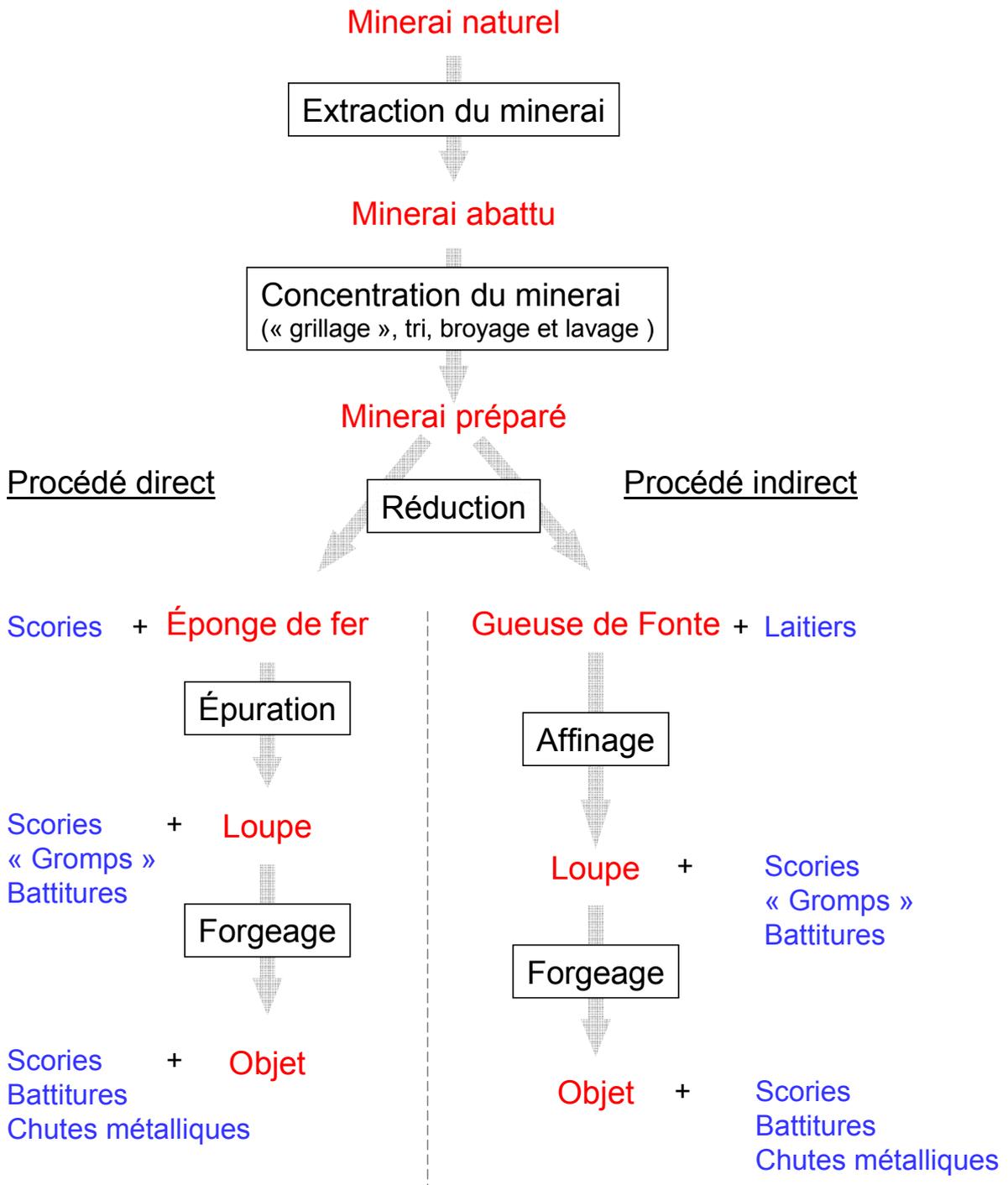


Figure 4 : Les chaînes opératoires directe et indirecte²⁹.

²⁹ Une description détaillée de l'affinage wallon est présentée en Annexe 3.

2.1 Description et comportement des éléments

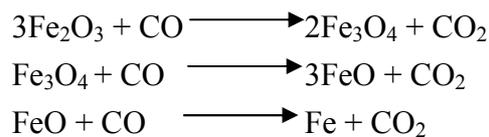
2.1.1 Les traitements préliminaires du minerai

La valeur d'un minerai pour la réduction est donnée par sa teneur en fer mais également par la composition de sa gangue. Ainsi, plusieurs traitements avant la réduction, visent à améliorer l'état du minerai. Ces traitements peuvent être physiques comme le tri, le broyage et le lavage, qui servent essentiellement à séparer le minerai du stérile, mais également thermiques. Le minerai est alors chauffé entre 300 à 600 °C pour en évacuer l'eau et le soufre (grillage), et dissocier les carbonates en CO₂ [2, 18, 19].

2.1.2 L'étape de réduction pour les deux filières

2.1.2.1 La réduction des oxydes de fer

La réduction du minerai est une opération qui consiste, d'une part à apporter de l'énergie sous forme de chaleur pour rompre les structures cristallines et les liaisons moléculaires liant le fer aux autres éléments et d'autre part à combiner l'oxygène présent à un élément plus réducteur que le fer. En sidérurgie « ancienne »³⁰, ces deux conditions sont remplies en brûlant du charbon de bois en présence de minerai dans un milieu confiné semi-ouvert. La combustion du charbon dégage à la fois la chaleur nécessaire et produit du monoxyde de carbone qui va réagir avec les oxydes de fer pour former du fer métallique et du gaz carbonique. La réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone se fait suivant les équations suivantes :



Les courbes de chaudron indiquent dans quelles conditions de température et de pression partielle de CO les oxydes de fer sont réduits (Figure 5). En fonction de la température, la réduction de Fe₃O₄ en fer à l'aide de l'oxyde de carbone se déroule soit en trois temps (Fe₃O₄ → FeO → Fe, T > 570 °C) ou en deux temps (Fe₃O₄ → Fe, T < 570 °C) à supposer bien entendu que la phase gazeuse ait une teneur suffisante en monoxyde de carbone. Les conditions de formation de CO sont données par la réaction de Boudouard (courbe rouge). En présence de carbone libre et à température élevée (à droite de la courbe rouge), le CO₂ présent est réduit par C et la pression partielle de CO augmente. A température plus faible (à gauche

³⁰ On appelle ici « ancienne » la sidérurgie de sa naissance (~ - 2500 BC) 2. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239. à la seconde partie du XIX^e siècle (affinage à l'état solide).

de la courbe rouge), en présence de C solide, CO est instable et devrait s'oxyder en CO₂. Toutefois, la vitesse de cette réaction est très faible et un équilibre apparent s'instaure entre les oxydes de fer et le gaz (courbe bleue en pointillés). On constate donc que même à faibles températures, en présence d'une grande proportion de CO dans le gaz, la réduction est possible [1].

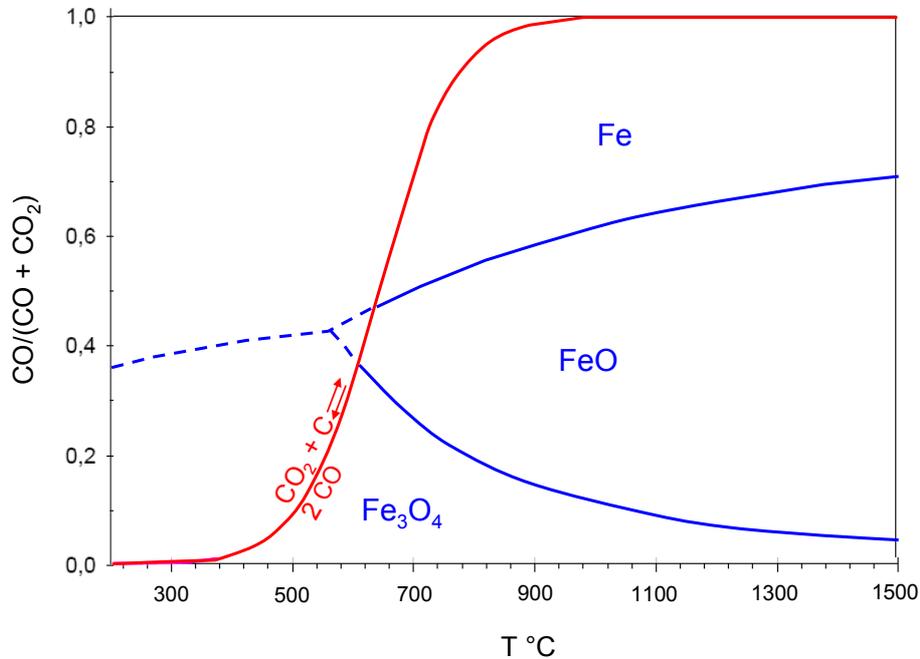
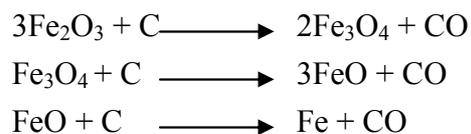


Figure 5: Courbe d'équilibre de chaudière pour la réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone [1].

La Figure 5 montre donc que la réduction des oxydes de fer est réalisable à l'état solide en dessous de la température de fusion du fer (fer pur 1536 °C). Cette réaction est d'autant plus facile que la température est élevée, que le gaz est riche en CO et que le temps de contact entre les oxydes de fer et le CO est grand. En théorie, cette réduction pourrait être complète et la totalité des oxydes de fer présents dans le minerai deviendrait du métal. Cependant dans les conditions réelles de fonctionnement d'un fourneau, cette situation demanderait trop de temps et de combustible. Une partie du fer du minerai reste donc toujours sous forme d'oxyde [1, 20].

Le carbone solide peut également jouer un rôle. En effet les oxydes de fer peuvent être réduits directement par le carbone présent dans le charbon de bois. Cette réaction ne peut toutefois se faire qu'en cas de bon contact entre les produits réagissant (état pâteux) [18].



2.1.2.2 Evolution historique des procédés

En France, jusqu'au XIV^e siècle, la réduction du minerai de fer se fait selon le procédé direct, en bas fourneau [21]. Les températures atteintes dans ce type de structure avoisinent les 1300 °C dans une fourchette allant de 1100 à 1400 °C [18]. Dans ces conditions où la température de fusion du métal (fer pur : 1536 °C) n'est pas atteinte, la réduction se déroule à l'état solide. Le produit de ce procédé est une masse de fer et/ou d'acier fortement chargée de scories constituées des composés non réduits du minerai. Pour épurer cette masse de fer, elle doit être battue énergiquement à chaud. On obtient alors un demi produit qui contient encore un certain nombre de scories sous forme d'inclusions. La transition entre le procédé direct et indirect est encore aujourd'hui mal connue. Il est toutefois généralement admis que les deux filières coexistent en Europe au cours d'une période comprise entre le XIV^e et le XVI^e siècle, et que la filière indirecte supplante presque complètement³¹ celle directe au cours du XVI^e siècle³². Pour plus de détail sur l'apparition de ce procédé, le lecteur pourra consulter plusieurs références [24-29]. Le procédé indirect est lié à une meilleure maîtrise des procédés de soufflerie. En effet, en raison de l'utilisation de la force hydraulique pour actionner les soufflets, la température à l'intérieur du fourneau va augmenter. Cette augmentation va faciliter la diffusion du carbone dans le fer et on obtient alors un alliage fer-carbone : la fonte (> 2,11 % de carbone). Cet alliage ayant un point de fusion inférieur à celui du fer, il sort à l'état liquide du haut fourneau. La séparation avec les composés non réduits du minerai se fait alors facilement. Ceux-ci sous forme de laitier de densité moindre, flottent à la surface de la fonte. Le métal obtenu est coulé sous forme de gueuses, qui pourra être refondue et utilisée pour réaliser des objets moulés (boulets, poteries...). La fonte étant peu ductile et cassante, elle ne peut être forgée. Il faut donc, dans une deuxième étape appelée affinage, éliminer le carbone excédentaire. Cette étape a lieu à une température inférieure à celle de la fusion du fer et des aciers jusque dans la seconde partie du XIX^e siècle. La masse de métal obtenue contiendra donc toujours une partie des déchets de cette opération, issus principalement de l'oxydation de certains éléments de la fonte, sous forme d'inclusions. Cette étape d'affinage sera décrite en détails au § 2.2.2.

30

³¹ Exception faite de certaines régions du sud (péninsule ibérique, sud de la France)22. Cantelaube, J. *Apparition et évolution de la forge à la catalane dans l'Est des Pyrénées françaises, XVIIe-XXe siècle*. in *La farga catalana en el marc de l'arqueologia siderúrgica. Simposi internacional sobre la Farga catalana*. 1993. Ripoll.

³² La méthode établie par Dillmann *et al.* afin de distinguer les procédés à partir de l'analyse des inclusions sera explicitée au § 3.1 23. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. *Journal of Archaeological Science*, 2007. **34**: p. 1810-1823.

2.1.2.3 Les différentes sources d'apport d'élément chimique

Si l'on veut considérer la totalité des éléments et composés qui sont introduits dans le système lors d'une réduction, il faut tenir compte du fait que la charge introduite dans le bas fourneau ou haut fourneau n'est pas uniquement constituée d'oxydes de fer. Elle contient également d'autres éléments apportés par la gangue du minerai, les cendres de charbon de bois et les pollutions engendrées par l'utilisation d'un foyer en argile ou par d'éventuels ajouts. Nous allons passer en revue ces différentes sources de contamination.

Charbon de bois

L'opération de réduction nécessite de grandes quantités de charbon de bois³³, d'une part afin de dégager de la chaleur et d'autre part afin de jouer le rôle d'agent réducteur. Lors de la combustion de ce charbon, un reliquat incombustible composé des sels minéraux du bois (Ca, K, Mg...) se forme : les cendres. La quantité de ce résidu³⁴ et sa composition sont très variables et peuvent différer selon l'essence et la partie de l'arbre utilisée pour la fabrication du charbon et en fonction de la nature du substratum sur lequel cet arbre a poussé [20, 30]. L'étude du charbon dans le contexte archéologique est très difficile puisque celui-ci, contaminé lors de l'enfouissement, n'a pas une composition représentative du combustible utilisé. On trouve toutefois dans la littérature des analyses de cendre de charbon de bois utilisé lors de réductions expérimentales directes [20, 31, 32]. Le Tableau 3 présente quelques-unes de ces analyses. Celles-ci permettent de dégager les grandes tendances sur les compositions des cendres. Elles sont principalement composées d'oxydes de Ca et K³⁵ et contiennent également toujours une certaine proportion de Mg, P, Al et Si, dont les teneurs ne dépassent généralement pas les 10 %_{mass}. Les éléments traces les plus abondants sont Sr, Rb et Ba.

31

³³ Serneels montre à partir des expérimentations dans le four basque d'Agorregi que la masse de charbon utilisée est généralement 1,5 à 2 fois plus élevée que celle du minerai. Ce rapport de 3 charbons pour 2 minerais est relativement proche des données historiques de Don Benito di Ansotegui et Joachim Almunia 20. Serneels, V., *Analyse chimique des matières premières et des produits de l'opération de réduction dans le four basque d'Agorregi*, in *La ferreria y los molinos de Agorregi-Aia, Gipuzkoa*, Arkeolan, Editor. 2002, Diputacion Foral de Gipuzkoa - European community: San Sebastian. p. 93- 121.

³⁴ Entre 2 et 3 % selon Serneels 1. Serneels, V., *Archéométrie des scories de fer. Recherche sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale*, ed. C.d.A. Romande. Vol. 71. 1993, Lausanne. 240..

³⁵ Serneels indique que les teneurs en Ca sont généralement supérieures à celles en K (rapport Ca : K = de 1 à 10). Cependant cela n'est pas vérifié dans les autres études. Des conditions de préparation différentes des cendres (cendre lavée, tamisée..) pourraient expliquer ces différences. Toutefois comme les auteurs ne précisent pas ces conditions, cette hypothèse ne peut être confirmée.

20. Serneels, V., *Analyse chimique des matières premières et des produits de l'opération de réduction dans le four basque d'Agorregi*, in *La ferreria y los molinos de Agorregi-Aia, Gipuzkoa*, Arkeolan, Editor. 2002, Diputacion Foral de Gipuzkoa - European community: San Sebastian. p. 93- 121.

31. Crew, P. *The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags*. in *Iron in the Alps*. Bienno, 32. Kronz, A. *Ancient iron production compared to medieval techniques in Germany : Fayalitic slag and elemental mass balances*. in *Archeometallurgy in Europe*. 2003. Milan, Italie. *ds le four basque d'agorregi*, in *La ferreria y los molinos de Agorregi-Aia, Gipuzkoa*, Arkeolan, Editor. 2002.

Tableau 3 : Exemples de composition en éléments majeurs et traces de cendres de charbon de bois.

Echantillon	AGOC9561 chêne [20]	AGOC9571 chêne [20]	XP27 [31] ³⁶	Ash_1 Peuplier [32]	Ash_2 Chêne [32]
%					
SiO ₂	5,44	5,94	2,42	3,55	6,82
TiO ₂	0,10	0,10	0,02		0,11
Al ₂ O ₃	1,29	1,57	0,29	0,20	2,76
Fe ₂ O ₃	2,38	6,56	0,47		
FeO				1,22	1,39
MnO	0,91	0,95	0,24	0,20	2,03
MgO	9,31	7,49	6,49	10,36	6,47
CaO	52,72	37,14	25,37	16,75	54,27
Na ₂ O	0,11	0,22	0,58	2,34	3,50
K ₂ O	4,32	8,81	63,13	55,03	13,90
P ₂ O ₅	3,89	3,65	0,99	10,36	8,73
H ₂ O	1,28	1,63			
CO ₂	6,71	9,82			
C. org.	10,17	13,23			
S	1,03	1,15			
ppm					
Zr	135	124	61		
Y	7	31	8		
Sr	1620	1069	2309		
Rb	8	163	296		
Ba	957	826	1395		
V	10	11	11		
Sn	<4<	<4<			
Sb	<3<	<3<			
Ag	<1<	<1<			
As	5	<3<	10		
Pb	6	<2<			
Zn	170	66	86		
Cu ³⁷	478	323	24		
Ni	45	31			
Cr	27	22			
Co	16	5			

Parois

Les parois des bas fourneaux sont généralement constituées d'argile et de sable, qui peuvent essentiellement apporter les éléments Si et Al au système (Tableau 4). Pour les éléments traces, il existe peu de données dans la littérature. Il semble cependant que les parois contamineraient le système essentiellement en Ti et Ba (Tableau 4). Pour le procédé indirect, Cécile Mahé-Le Carlier [19] indique que les parois des hauts fourneaux résistent mieux aux

32

³⁶ Pour cet échantillon, l'essence utilisée n'est pas précisée dans l'article.

³⁷ Une contamination par la tuyère en Cu explique la teneur élevée de cet élément dans les échantillons 20. Serneels, V., *Analyse chimique des matières premières et des produits de l'opération de réduction dans le four basque d'Agorregi*, in *La ferreria y los molinos de Agorregi-Aia*, Gipuzkoa, Arkeolan, Editor. 2002, Diputacion Foral de Gipuzkoa - European community: San Sebastian. p. 93- 121.

températures élevées³⁸. Plus réfractaires, elles sont moins polluantes pour la charge que les parois de bas fourneau.

Tableau 4 : Exemples de composition en éléments majeurs et traces des parois de bas fourneau de différents sites archéologiques et utilisées pour des réductions expérimentales.

Parois de fourneau de Boécourt BOE 7022 [34]				Argile utilisée pour un bas fourneau de réduction expérimentale [31]		Parois de bas fourneau de Hillesheim [32]
%		ppm		%		
SiO ₂	79,46	Zr	192	SiO ₂	63,7	68,86
TiO ₂	0,42	Y	16	TiO ₂	1,04	1,20
Al ₂ O ₃	10,74	Sr	57	Al ₂ O ₃	18,08	12,73
Fe ₂ O ₃	2,27	Rb	127	Fe ₂ O ₃	9,39	
FeO	1,34	Ba	525	FeO		6,53
MnO	0,05	V	76	MnO	0,22	0,20
MgO	0,70	Sn	5	MgO	1,91	1,03
CaO	0,26	Sb	5	CaO	0,46	2,67
Na ₂ O	0,26	Ag	2	Na ₂ O	1,13	0,46
K ₂ O	2,75	As	29	K ₂ O	2,91	3,82
P ₂ O ₅	0,08	Pb	5	P ₂ O ₅	0,21	0,89
H ₂ O	0,51	Zn	29	ppm		
CO ₂	0,26	Cu	31	Ba		400
C. org.	0,13	Ni	39			
		Cr	123			
		Co	34			

Les ajouts

Des matériaux peuvent également être ajoutés à la charge afin de rendre les déchets de l'opération plus fusibles et de favoriser la formation d'un déchet pauvre en fer. Cécile Mahé-Le Carlier [19] indique que si ces « fondants » sont employés régulièrement depuis le XVI^e siècle, l'utilisation de ceux-ci est attestée dès l'époque gallo-romaine. Ainsi de l'erbue³⁹, des cendres de fougère, de l'argile, du calcaire ou de la castine⁴⁰ (en général de la calcite CaCO₃ mais aussi de la dolomite ((Ca,Mg)CO₃)) peuvent être ajoutés lors de la réduction [19, 35]. Selon leurs natures, ces « fondants » introduisent dans le système des éléments différents : la castine apporte du Ca et Sr mais également du Mg s'il s'agit d'un calcaire magnésien [35], l'argile fournit essentiellement Al et Si, l'erbue, matériau sablo-argileux, apporte aussi au

33

³⁸ Par exemple le haut fourneau de Glinet est composé d'une paroi interne (pierres de grès jointes avec de l'argile) d'une paroi intermédiaire (alternance de lit de pierres et de lit de tuiles) et d'une paroi externe (tuiles de 1,5 cm posées à plat séparées par des joints d'argile)³³. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVI^e siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799..

³⁹ Matériau silico-argileux.

⁴⁰ Pour les périodes plus modernes les ajouts sont surtout calciques et magnésiens 19. Mahé-Le-Carlier, C., *Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle*. 1997, Institut National Polytechnique de Lorraine: Nancy. p. 378.

système ces deux éléments mais également du K, Ti et des éléments traces tels que Rb, V, Cr et Zr [19].

Nous venons de présenter les pollutions qui peuvent intervenir et modifier la teneur des éléments dans les différents produits et déchets de la chaîne opératoire. Toutefois, il est important de rappeler que l'importance de l'influence d'un élément présent dans une de ces sources de contamination dépend de la teneur de celui-ci dans le minerai. En effet, on peut s'attendre à ce que, si un élément a une teneur faible dans le minerai l'influence des pollutions pour cet élément sera d'autant plus perceptible.

2.1.2.4 Comportement des éléments chimiques au cours de la réduction

Les éléments contenus dans les composés de la charge qui sont réduits vont migrer dans la masse métallique. Sinon, ils passent dans le déchet de l'opération, scorie⁴¹ ou laitier. Le diagramme d'Ellingham (Figure 6) qui présente les variations d'enthalpie libre (ΔG°) en fonction de la température permet d'avoir une première idée du comportement de ces éléments. En effet, à chaque couple métal/oxyde est associée une fonction ΔG° qui permet de déterminer l'énergie de dissociation de l'oxyde à une température donnée. Ainsi à une température T on peut réduire l'oxyde AO à l'aide de l'élément B si $|\Delta G^\circ|$ de B est supérieure à $|\Delta G^\circ|$ de A. On constate que pour le carbone l'enthalpie libre $|\Delta G^\circ|$ (droite rouge) augmente avec la température et croise la plupart des droites représentant les autres oxydes. Le carbone sera donc à haute température, un réducteur pour les autres éléments.

A partir du diagramme d'Ellingham on peut ainsi classer les éléments en trois groupes [1]⁴² :

- Les éléments réductibles à l'état métallique à « basse » température qui vont donc majoritairement migrer dans la matrice métallique pour tous les types de fours anciens : Cu, Pb, Ni, Co...
- Les éléments réductibles à température « moyenne » qui seront plus facilement réduits dans les conditions de haut fourneau et dont le comportement va par conséquent différer selon le procédé : Si, Cr, Mn, V, P, Fe...
- Les éléments réductibles à température très « élevée », qui ne seront pas réduits et se concentreront pour les deux procédés dans les déchets de l'opération, les scories ou les laitiers : Th, Ca, Mg, Al, Zr, Ce...

⁴¹ Rappelons que, pour le procédé direct, on obtient une masse de fer fortement chargée de scories. Les éléments qui ne sont pas réduits lors de ce procédé vont donc également se retrouver dans la loupe sous forme d'inclusions.

⁴² Il s'agit ici d'une classification très simplifiée. En effet, il aurait fallu également considérer les températures de stabilité des oxydes vis-à-vis des carbures.

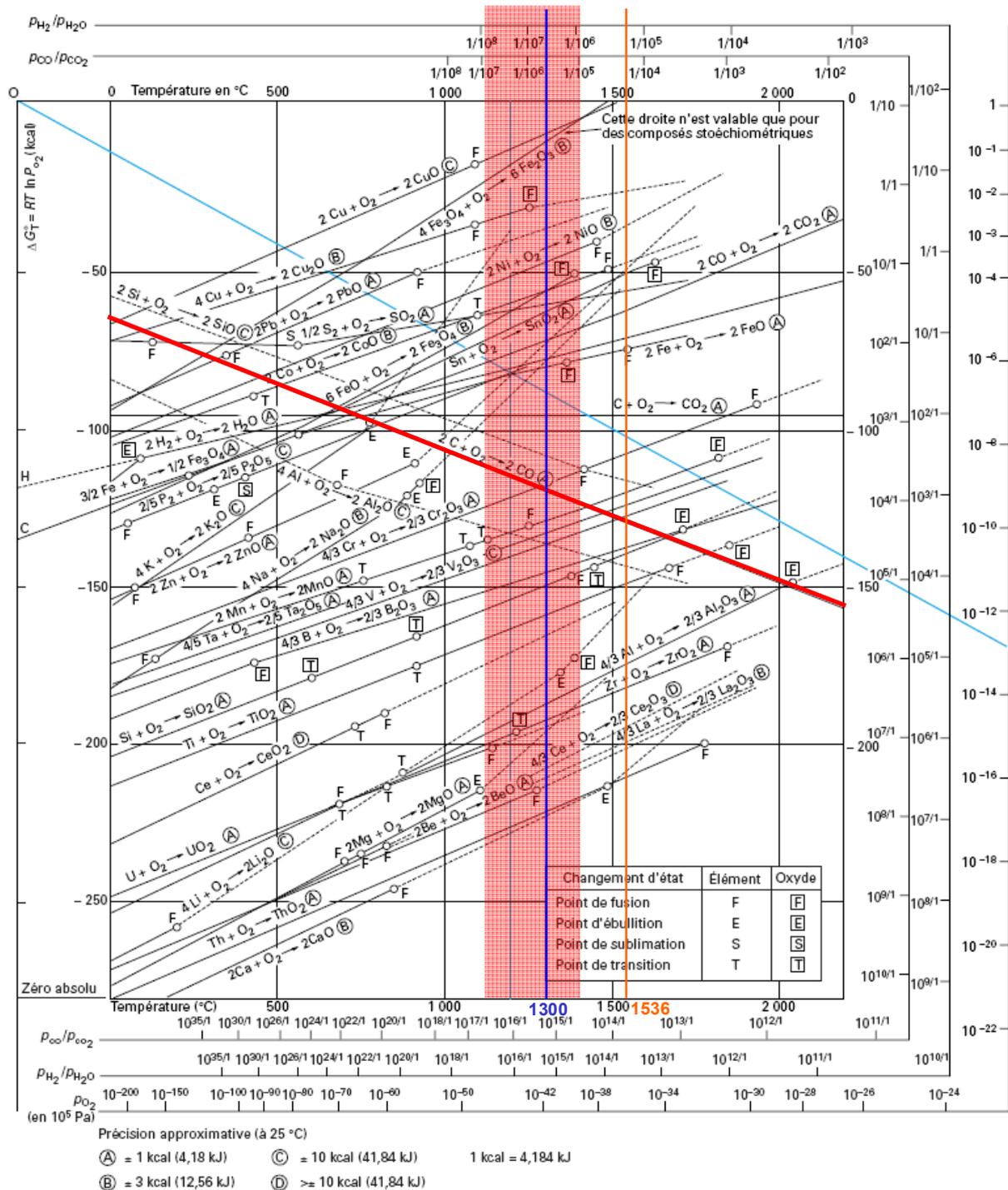


Figure 6 : Enthalpie libre de formation des oxydes en fonction de la température (diagramme d'Ellingham) [36].

Comportement des éléments majeurs lors de la réduction

Si la thermodynamique nous permet d'avoir une première idée du comportement des éléments lors de la réduction, il faut être prudent avec ces données qui décrivent des réactions à l'équilibre dans des milieux homogènes. Or, dans le cas présent, il y a des mélanges et des interactions complexes entre différentes phases. Cette approche thermodynamique a donc dû être combinée à l'étude d'objets archéologiques et à la reconstitution expérimentale des

procédés. A partir de ces études Crew, Buchwald et Dillmann *et al.* [23, 30, 31] ont établi les grandes tendances du comportement des éléments majeurs lors des réductions directe et indirecte (Tableau 5).

Tableau 5 : Comportement des composés au cours des deux réductions M : totalement réduit, CNR : Composé Non Réduit, (M/O) : partiellement réduit en fonction des conditions locales dans le fourneau [23, 30, 31].

Oxydes	Réduction directe	Réduction indirecte
Fe	(M/O)	M*
Si	CNR**	(M/O)
Mn	CNR***	M/O sulfure
Mg	CNR	CNR
Al	CNR	CNR
P	(M/O)	M Fe ₃ P
Ca	CNR	CNR
K****	CNR	CNR
Ti	CNR	(M/O) carbonitrures
V	CNR	(M/O) carbonitrures
Cr	CNR	(M/O) carbonitrures

*La teneur en oxydes de fer du laitier est généralement faible (Fe₂O₃ ~ 15-20 %).

**Teneur dans le métal inférieure à 0,02-0,04 %_{mass} selon Buchwald [30].

***Très majoritairement Mn passe dans la scorie mais de très faibles quantités pourraient être réduites. Notamment sous la forme d'un carbure mixte de manganèse et de fer (dès 1223 °C) [18].

Buchwald [30] indique des teneurs en Mn généralement inférieures à 0,02-0,04 %_{mass} dans le métal issu du procédé direct.

****Crew [31] montre que K sort en partie du système car il est volatil.

Au final, ces résultats sont assez cohérents avec les données de la thermodynamique. Les éléments réductibles à température « moyenne » (P, V, Mn, Cr, Si) ont bien un comportement différent selon le procédé, alors que les éléments réductibles à température « élevée » (Al, Ca, Mg, K) vont migrer dans le déchet de l'opération quelle que soit la filière. Rappelons que pour la réduction directe les composés non réduits (CNR) se retrouveront également dans la masse métallique sous forme d'inclusions. L'étude de ces inclusions est donc un outil intéressant d'une part pour pister la signature du minerai et d'autre part pour distinguer les deux procédés.

Comportement des éléments traces lors de la réduction

Le comportement des éléments traces a été beaucoup moins étudié dans le cadre de la sidérurgie ancienne. Pour le préciser, il faudrait, en toute rigueur, analyser les compositions en éléments traces des minerais, déchets et produits issus des réductions. Or, si les compositions des minerais, scories et laitiers sont déterminées dans un certain nombre d'études, celles des produits métalliques ne sont généralement pas caractérisées. Toutefois, le bilan des masses, basé sur l'idée que l'ensemble de la matière qui constitue la charge du four doit se retrouver dans les produits de l'opération permet déjà d'avoir une bonne idée de ce comportement.

Bilan des masses

Soit la concentration d'un élément p dans le constituant N exprimée par C^P_N .

a, b et c étant les proportions de minerai, paroi et cendre incorporées au système, on peut en prenant comme unité 100 g de scories écrire le bilan des masses suivant :

$$a * C^P_{\text{minerai}} + b * C^P_{\text{parois}} + c * C^P_{\text{charbon}} = C^P_{\text{scorie}}$$

On détermine a, b, c à partir des CNR dans les minerais, parois, cendres et scories.

Pour un élément dont on ne connaît pas le comportement lors de la réduction si :

$$a * C^P_{\text{minerai}} + b * C^P_{\text{parois}} + c * C^P_{\text{charbon}} \neq C^P_{\text{scorie}}$$

On peut alors envisager différentes hypothèses :

- l'élément p est volatil
- l'élément p se partage entre le produit métallique et la scorie

Par exemple pour le fer on peut écrire :

$$a * C^{\text{Fe}}_{\text{minerai}} + b * C^{\text{Fe}}_{\text{parois}} + c * C^{\text{Fe}}_{\text{charbon}} = C^{\text{Fe}}_{\text{scorie}} + d * C^{\text{Fe}}_{\text{produit métallique}}$$

Avec d la proportion de Fe produite pour 100 g de scorie.

Connaissant les teneurs en Fe des différents constituants, il est facile de déterminer d.

On pourra ainsi à partir de cette modélisation estimer la composition du produit métallique sans l'avoir analysée. Par exemple, la concentration en Ni de la masse métallique sera :

$$C^{\text{Ni}}_{\text{produit métallique}} = (a * C^{\text{Ni}}_{\text{minerai}} + b * C^{\text{Ni}}_{\text{argile}} + c * C^{\text{Ni}}_{\text{charbon}} - C^{\text{Ni}}_{\text{scorie}}) / d$$

Pour la réduction directe, à partir d'échantillons archéologiques et issus de réductions expérimentales, Crew [31] a ainsi montré que Co, Ni, As et Sn présents dans le minerai migrent préférentiellement dans le métal. Selon Thomas [37], le Mo présente un comportement similaire. Pb et Cu étant en excès dans le bilan des masses ($a * C^P_{\text{minerai}} + b * C^P_{\text{parois}} + c * C^P_{\text{charbon}} > C^P_{\text{scorie}}$), Thomas [37] en déduit que ces deux éléments sortent du système car ils sont volatils. L'étude des propriétés de Pb et Cu [38] nous amène cependant davantage à tendre vers l'hypothèse de Serneels [1] selon laquelle ces deux éléments ayant des points de fusion relativement bas, peuvent être séparés de la masse de fer en s'écoulant vers le fond du foyer sous forme de goutte de métal liquide. Contrairement à ce que nous avons indiqué précédemment (Tableau 5), ces études montrent également que lors du procédé direct Cr [31, 37] et V [31] passent en partie dans le métal^{43,44}. Zn et Na [1, 20, 31] passent quant à eux à l'état gazeux et quittent le système. La plupart des autres éléments (REE, Ba, Y...) ne sont pas réduits et migrent ainsi dans la scorie [31, 37].

37

⁴³ En comparant les minerais et scories mis au jour sur le site de production de fer en réduction directe de Montcherand, Serneels constate un appauvrissement en Cr et V des déchets, qui indiquent vraisemblablement que ces éléments se partagent entre le métal et la scorie lors de la réduction. Serneels, V., *Archéométrie des scories de fer. Recherche sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale*, ed. C.d.A. Romande. Vol. 71. 1993, Lausanne. 240.

⁴⁴ Ces éléments peuvent se retrouver sous forme de carbonitrides dans le métal.

Pour le procédé indirect, peu d'études existent. Toutefois, les compositions des déchets de la réduction donnent déjà une première idée du comportement des éléments : les très faibles teneurs en Ni et Co généralement mesurées dans les laitiers montrent clairement que ces éléments subissent une réduction importante⁴⁵ [35].

Contributions des différentes sources d'apport d'élément chimique à la formation du déchet de l'opération de réduction

D'après ces résultats, au cours des deux réductions les éléments présents dans les sources de pollution (cendre, parois, ajout) vont migrer dans les déchets de l'opération. À partir d'échantillons issus de sites archéologiques et de réductions expérimentales du procédé direct, différentes études s'appliquent à modéliser l'apport de ces pollutions à la formation de la scorie [20, 31]. Le Tableau 6 montre quelques exemples de ces contributions.

Tableau 6 : Exemples de la contribution des différents composés de la charge à la formation de 100 g de scorie (procédé direct) [31].

	Origine des échantillons	Quantités nécessaires à la formation de 100 g de scorie		
		Quantité de minerai (g)	Quantité d'argile (g)	Quantité de cendre (g)
XP27	Expérimentation	141	20	5
XP63	Expérimentation	122	4	19
XP74	Expérimentation	100	10	18
Boécourt1	Site archéologique ⁴⁶	120	12	
Boécourt2	Site archéologique	120	12	7
Mont Chemin	Site archéologique	221	20	
Maron	Site archéologique	140	4	

Même si la scorie est principalement composée des éléments du minerai, l'apport des contaminations à sa production peut donc être très importante (jusqu'à 20 % du déchet peut être formé à partir des cendres ou des parois). Les compositions des scories et des inclusions formées lors de la réduction sont donc très dépendantes de ces différentes contributions. Pour les déchets des étapes de post-réduction (épuration, forgeage), Leroy *et al.* [39] montrent que dans le cas de la minette de Lorraine, les scories d'épuration conservent une image chimique certes atténuée mais toutefois reconnaissable du minerai d'origine (teneurs en P, Be, V). Serneels [1] indique que si la scorie de réduction contribue de manière importante à la formation du déchet de l'épuration, la scorie de forge a quant à elle pratiquement perdu tout héritage de la composition chimique du minerai.

38

⁴⁵ Les conditions étant plus réductrices dans le haut fourneau, il semble évident que ces éléments qui sont déjà réduits en procédé direct aient le même comportement lors de la réduction indirecte.

⁴⁶ La composition du charbon de bois est modifiée lors de son enfouissement. Pour les sites archéologiques la contribution des cendres n'a donc pu être clairement évaluée. Pour Boécourt2, cet apport a été calculé en utilisant la composition des cendres de charbon de bois utilisé lors des expérimentations.

2.1.3 L'étape d'affinage dans la filière indirecte

2.1.3.1 Description de l'opération

Si la fonte peut être refondue et utilisée pour réaliser des objets moulés, son manque de ductilité en fait un matériau très cassant qui ne peut être mis en forme par forgeage. Il est donc nécessaire, pour obtenir du fer ou de l'acier forgeable, d'enlever une partie du carbone de la fonte par oxydation à chaud. Cette opération s'appelle l'affinage. Un des procédés le plus ancien est le procédé wallon, ainsi nommé car il a été inventé en principauté de Liège puis a été propagé dans le reste de l'Europe par des ouvriers wallons [33]. Une description détaillée de l'affinage reconstituée à partir des traités de chimie des XVIII^e et XIX^e siècles [40-42] est présentée en Annexe 3.

2.1.3.2 Comportement des éléments chimiques au cours de l'affinage

La principale réaction chimique mise en jeu lors de l'étape de l'affinage est une décarburation, c'est-à-dire une évacuation du carbone de la fonte sous forme de CO et de CO₂. Deux phénomènes sont à l'origine de cette décarburation : le dioxygène contenu dans l'air⁴⁷ et un bain de scorie oxydante dans le foyer. Selon les traités anciens, cette étape débute par une fusion de la fonte. L'examen du diagramme fer carbone nous montre que cet état ne peut être obtenu qu'entre 1100 °C et 1400 °C en fonction de son taux de carbone (Figure 12). Lors d'expérimentations destinées à reconstituer le procédé wallon, l'étude des produits obtenus [43] a montré que le passage devant le vent de la tuyère n'avait pas été suffisant pour décarburer la fonte, le « brassage » des matières fondues dans le foyer semble indispensable⁴⁸. Le diagramme d'Ellingham (Figure 6) donne une première indication sur l'ordre d'oxydation des éléments. Entre 1100 °C et 1400 °C, Si est le premier élément à s'oxyder. L'analyse de la loupe issue de l'affinage expérimental [43] confirme ce résultat : alors que Si a été presque totalement éliminé C et P n'ont été que très faiblement oxydés.

Utilisation d'ajouts déphosphorants ?

P est un élément considéré par les métallurgistes contemporains comme très nocif car il rend l'acier cassant à froid [44]. Or, des études ont montré que des scories ayant un indice de basicité⁴⁹ élevé pouvaient avoir un pouvoir déphosphorant sur le métal lors de l'affinage [45].

39

⁴⁷ L'affinage wallon s'effectuait en foyer ouvert.

⁴⁸ Lors de cette expérimentation en raison du manque d'espace dans le foyer et de l'uniformité de la loupe, il a été difficile de « brasser » les matières fondues. Finalement, après 5h30, la fonte grise a été transformée en acier hypereutectoïde (0,8 < % C < 2,1).

⁴⁹ L'indice de basicité déterminé à partir de la composition des scories est défini : $B = \frac{\%_{mas} CaO + \%_{mas} K_2O}{\%_{mas} SiO_2}$.

En effet, Ca forme avec P un phosphate stable qui pourra ainsi être éliminé par les scories. L'élimination du P pourrait donc être facilitée grâce un ajout calcique. Nous avons précédemment constaté que la fonte ne pouvait pas contenir du Ca et du K car les composés de ces éléments, non réduits, sont éliminés dans le laitier. Un indice de basicité élevé de la scorie serait donc la conséquence d'une pollution engendrée par les cendres ou d'un ajout exercé par l'ouvrier affineur. Des ajouts calciques déphosphorant sont d'ailleurs attestés dès le XVIII^e siècle [46].

Comportement des éléments majeurs lors de l'affinage

A partir des données de la thermodynamique et de l'étude des échantillons archéologiques Dillmann *et al.* [23] ont pu établir les grandes tendances du comportement des éléments majeurs lors de l'affinage (Tableau 7).

Tableau 7 : Comportement des composés au cours de l'affinage d'après Dillmann *et al.* [23]
 O : Composé oxydé, (M/O) : partiellement oxydé en fonction des conditions locales dans le fourneau.

Oxydes	Procédé indirect/affinage
Fe	(M/O)
Si	O
Mn	O*
Mg	-
Al	-
P	(M/O)
Ca	-
K	-
Ti	O**
V	O**
Cr	O**

*Le comportement du Mn dans les conditions de l'affinage ancien est peu connu. D'après les données de la thermodynamique, on peut toutefois s'attendre à ce que cet élément soit oxydé lors de l'affinage.
 **Si les composés contenant ces éléments sont sous forme de carbure, il faut considérer les températures de stabilité des oxydes vis-à-vis des carbures. D'après les données de la thermodynamique, l'affinage doit se dérouler à des températures en-dessous de 1230 °C pour que les oxydes de titane et de vanadium se forment [18].

Le comportement des éléments traces lors de l'affinage, peu étudié est donc encore très mal connu.

2.2 Description des déchets et produits

Nous allons à présent décrire brièvement les déchets issus des différents processus sidérurgiques. Pour une description plus détaillée de ces échantillons, notamment leurs morphologies et l'observation microscopique des phases qui les composent, on pourra se référer aux travaux de Fluzin [47], Serneels [1] et Mahé-Le Carlier [19].

2.2.1 Réduction

2.2.1.1 Déchets

Les déchets de réduction peuvent avoir des compositions minéralogiques et surtout chimiques très diverses qui dépendent non seulement de la composition du minerai, des pollutions et des éventuels ajouts (cf. § 2.1.2.3), mais également des conditions thermodynamiques qui règnent dans le fourneau (température, durée, capacité réductrice des gaz) (cf. § 2.1.2.4). Ces déchets peuvent toutefois être séparés en deux grands groupes :

Scories « denses » : $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 60\%$ [2]

Déchets communément associés à des contextes archéologiques de bas fourneaux. Leurs morphologies dépendent du mode de fonctionnement du four (accumulation interne, écoulement hors du four). Elles sont principalement composées de fayalite (Fe_2SiO_4) dans laquelle ont cristallisé des dendrites de wüstite (FeO). Si le minerai est riche en Al, il peut y avoir formation d'hercynite (FeAl_2O_4) ; si il est calcique ou alumino-calcique des cristaux de kirschsteinite (FeCaSiO_4) et de mélilite ($(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Al},\text{Si})\text{SiO}_7]$) peuvent également se former.

Laitiers $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 15\text{-}20\%$ [2]

Déchets typiques des hauts fourneaux, ils contiennent généralement peu de fer comparé aux scories denses. Les laitiers ont un aspect « vitreux » et peuvent être de couleur bleu claire à vert bouteille. Ils sont principalement composés d'une matrice silicatée souvent vitreuse dans laquelle il est possible de trouver des pyroxénoïdes ou pyroxènes, des reliques de minerai qui n'ont pas fondu lors de la réduction ainsi que des billes de fonte.

2.2.1.2 Produits

Procédé direct

Comme nous venons de le voir (cf. § 2.1.2), la réduction directe a lieu à une température inférieure à celle de la fusion du fer, qui ne permet pas de séparer la totalité des scories du fer

métallique. Le produit de cette réduction est donc une éponge plus ou moins carburée de structure très hétérogène contenant encore une partie de scorie sous forme d'inclusion [30].

- Métal

Généralement, les teneurs en carbone du métal n'excèdent pas 1,2 à 1,4 %. Jusqu'à 2,11 %, il s'agit d'acier ; au-delà se situent les fontes dont l'obtention est très fortuite en réduction directe (Figure 12) [2]⁵⁰. Du fait de la variabilité des conditions thermodynamiques locales dans les foyers anciens et les traitements de mise en forme à haute température, le métal est généralement très hétérogène. Un même objet peut en effet présenter des zones contenant des teneurs en C (fer-acier) et des microstructures très variées (structure de widmanstätten, perlite lamellaire...) (Figure 7).



Figure 7 : Mise en évidence (attaque nital) de l'hétérogénéité de la teneur en carbone d'un fer de construction de la cathédrale Notre Dame de Rouen (ROU314) [50]⁵¹.

En plus du carbone, le métal peut contenir d'autres éléments comme P. Vega *et al.* [45] montrent que certains objets issus de la filière directe peuvent contenir des teneurs moyennes en P dans la matrice métallique atteignant 5000 ppm. Les auteurs indiquent également que la répartition du P dans ces fers est très hétérogène. Elle se retrouve à plusieurs échelles : mésoscopique (de l'ordre du mm) et microscopique (structures fantômes⁵²) (Figure 8).

42

⁵⁰ Notons toutefois que plusieurs blocs de fonte ont été mis au jour à Ponte di Val Gabbia, près de Bienno (V-VI^e siècle). Il s'agirait d'une production délibérée et non accidentelle 48. Fluzin, P. *Ponte di Val Gabbia III (Bienno). Les premiers résultats des études métallographiques.* in *Iron in the Alps, Deposits, mines and metallurgy from antiquity to the XVI century.* 1998. Bienno - Italie: Comune di Bienno, 49. Fluzin, P. *Synthèse des études métallographiques d'échantillons de la forge de ponte di Val Gabbia III (Bienno V-VI^eth century AD). Mise en évidence de la décarburation de la fonte.* in *Prehistoric and medieval direct iron smelting in Scandinavia and Europe.* 1999. Sandjberg: Aarhus University Press.

⁵¹ L'attaque au réactif nital, permet de révéler la structure métallographique des échantillons (cf. Chapitre II)

⁵² Ce terme a été choisi car on peut les distinguer après attaque nital en faisant varier légèrement la mise au point 45. Vega, E., P. Dillmann, and P. Fluzin, *Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne.* La revue d'Archéométrie, 2002. **26**: p. 197-208.

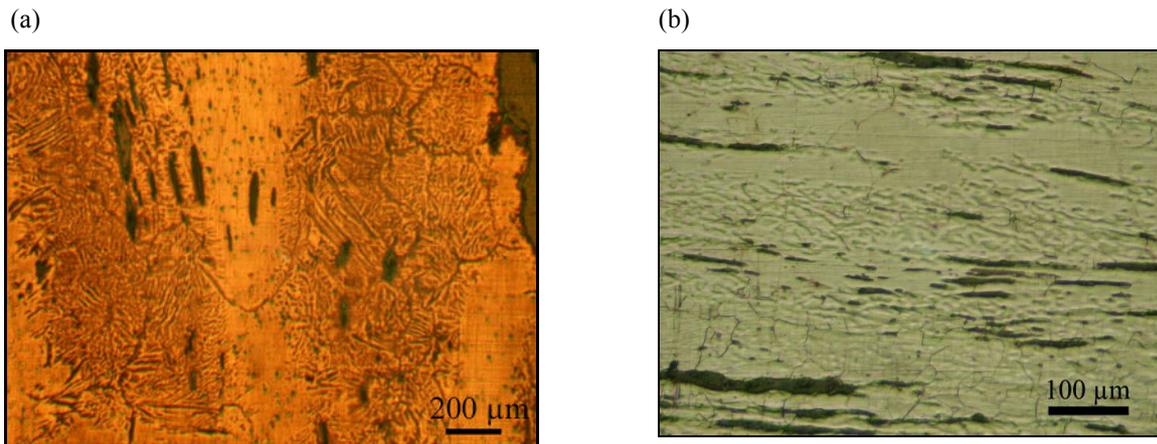


Figure 8 : Mise en évidence de l'hétérogénéité de la teneur en phosphore de deux fers de construction des églises rouennaises (OUEN15a, ROUTN6) (a) Variations mésoscopiques et microscopiques (attaque Oberhoffer⁵³) ; (b) Structures fantômes (attaque nital) [50].

▪ Inclusions

Les inclusions ont des compositions minéralogiques voisines de celles des déchets de l'opération. Dillmann [18] a montré que les phases cristallines présentes dans ces inclusions étaient principalement la fayalite et la wüstite (Figure 9). Il est également possible d'y trouver de l'hercynite et d'autres phases aluminées de type spinelle.

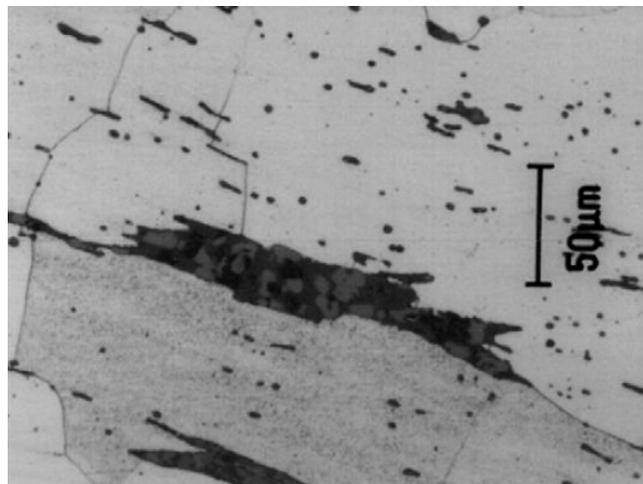


Figure 9 : Inclusions contenant des dendrites de wüstite dans une matrice fayalitique [23].

Les inclusions ont également des compositions élémentaires relativement proches de ce qui peut être observé dans les scories de réduction. Or il a été établi précédemment que la

⁵³ Ce réactif fait apparaître en sombre au microscope optique les régions comportant du P en faible quantité en y précipitant préférentiellement du cuivre 51. Stewart, J.W., J.A. Charles, and E.R. Wallach, *Iron-Phosphorus-Carbon system part II - Metallography behaviour of Oberhoffer's reagent*. Materials science and technology, 2001. **16**: p. 283-290.

composition en éléments majeurs de ces scories est très dépendante des différentes contaminations extérieures (cf. § 2.1.2.3). Ainsi le rapport de deux CNR (Tableau 5) ne sera pas constant du minerai aux scories jusqu'aux inclusions de l'objet. Toutefois Dillmann *et al.* [23] ont montré que si ces rapports ne peuvent « signer » un minerai, ils permettent en revanche de caractériser un atelier utilisant toujours le même type de minerai, fourneau charbon et éventuellement ajout. La Figure 10 présente le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les inclusions de loupes issues de différentes réductions expérimentales se déroulant dans le même four et au cours desquelles les mêmes minerais et charbons ont été utilisés. On constate bien que les inclusions issues des différentes expérimentations ont des rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ assez proches. Dans certains cas cependant, les rapports de CNR ne sont pas constants pour toutes les inclusions de l'objet analysé (ceci est par exemple le cas pour quelques inclusions de la Figure 10). Cela est dû à un effet de concentration de certains éléments lors d'une grande fragmentation des inclusions dite « effet de pépite ». Pour pallier cet effet et obtenir des teneurs « globales » par objet, les auteurs ont introduit une correction des teneurs en fonction de la surface de chaque inclusion analysée. Cette correction sera présentée en détail dans le Chapitre II.

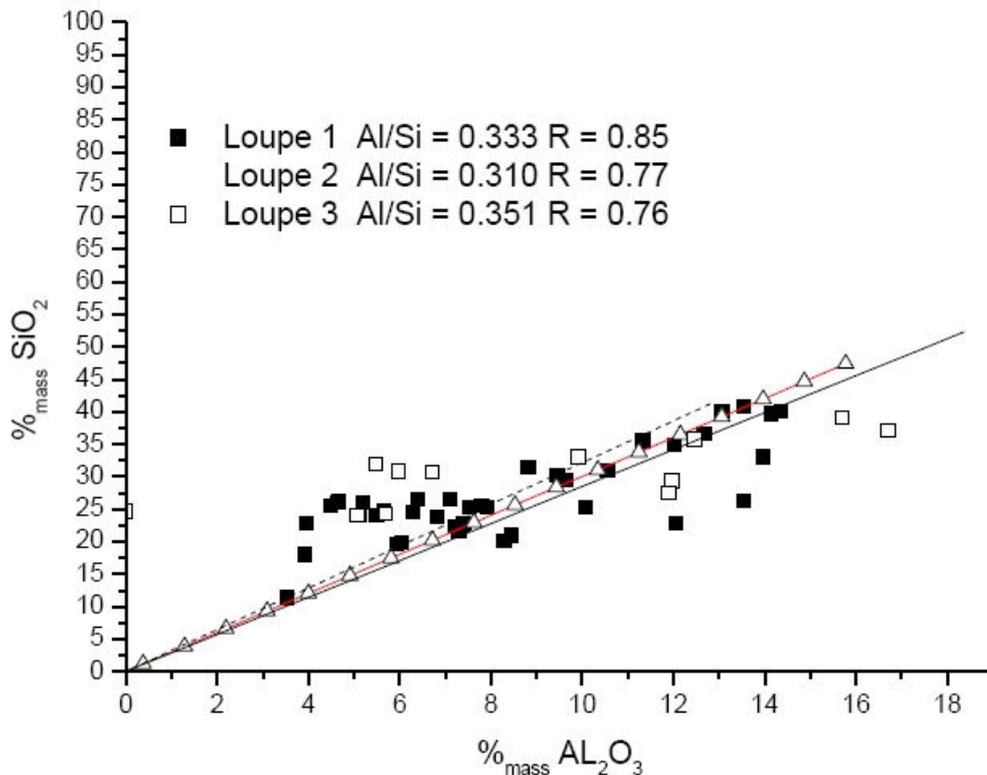


Figure 10 : Teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 dans les inclusions d'objets ferreux issus de trois opérations de réduction expérimentales avec le même minerai [23].

Lors des travaux de post-réduction (épuration, forgeage), il y aura à nouveau contribution des parois du four et des cendres. Lors du forgeage, des ajouts de natures variées constitués essentiellement de grains de sable, d'argile ou de scories pilées peuvent également être

utilisés⁵⁴. Ces ajouts peuvent considérablement contaminer les inclusions. Dillmann *et al.* observent leurs effets, en comparant les compositions d'inclusions d'objets issus de la même expérimentation, mais forgés en utilisant des ajouts sableux. La Figure 11 montre que si certaines inclusions conservent le rapport des CNR de la réduction, la plupart d'entre elles sont polluées en SiO₂ voire sont quasiment exclusivement composées d'oxydes de silicium. Ces résultats montrent la nécessité, dans le cadre d'études de provenance, d'analyser des objets peu travaillés dont les inclusions seront probablement moins contaminées par des pollutions lors des étapes de post-réduction.

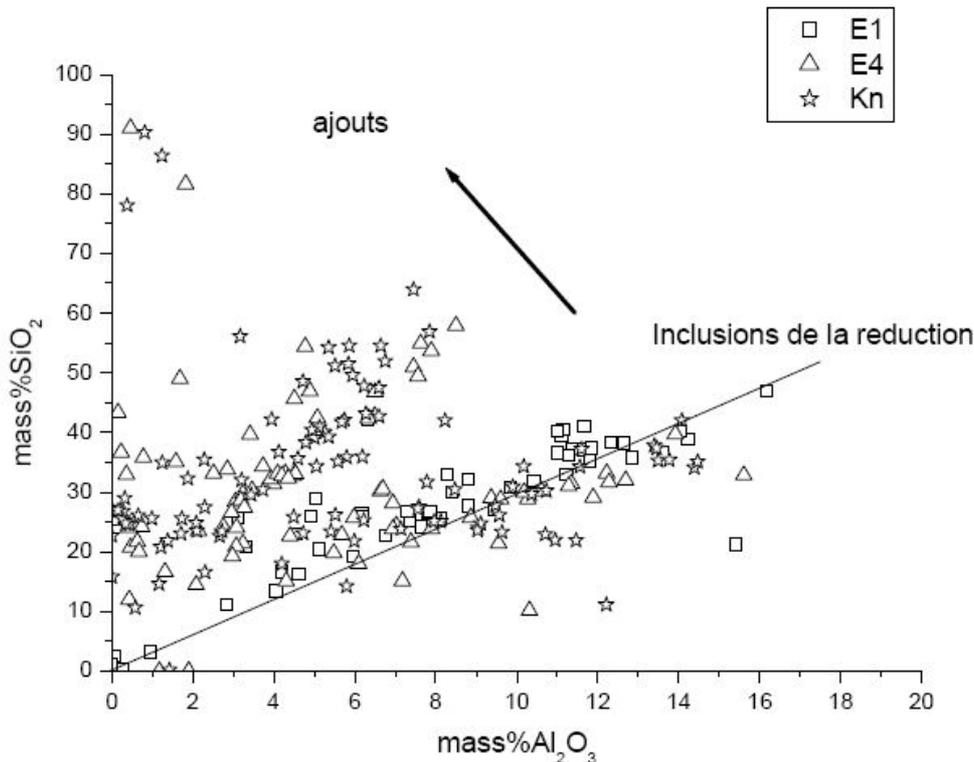


Figure 11 : Teneurs en SiO₂ et Al₂O₃ dans les inclusions d'objets ferreux forgés avec ajouts [23].

Procédé indirect

Pour la filière indirecte, l'augmentation de la température facilite la diffusion du carbone dans le métal ; le produit obtenu est donc de la fonte (% C > 2,11) qui ne contient quasiment aucune inclusion non métallique puisqu'elle sort à l'état liquide du bas fourneau. Cette fonte est qualifiée d'hypoeutectique ou d'hypereutectique suivant que sa teneur en carbone est inférieure ou supérieure à 4,3 % (Figure 12) et de fonte grise, blanche ou truitée selon la forme de ce carbone (graphite, cémentite) [52]. Ces matériaux peuvent également contenir du

⁵⁴ Ces ajouts ont pour but d'éviter la réoxydation du métal lors du forgeage et la formation d'une couche de calamine néfaste pour les soudures.

Si⁵⁵ et du P, celui-ci en excès se combine avec le fer pour former des eutectiques (Fe₃P-Fe, Fe₃P-Fe₃C-Fe). Les fontes archéologiques contiennent aussi fréquemment des inclusions ou des précipités endogènes non métalliques de formes polygonales constituées de carbonitrides de Cr, Ti et V ((Cr, Ti, V) (N, C)) (Figure 13) et de sulfure de Fe, Mn ((Fe, Mn)S) [18].

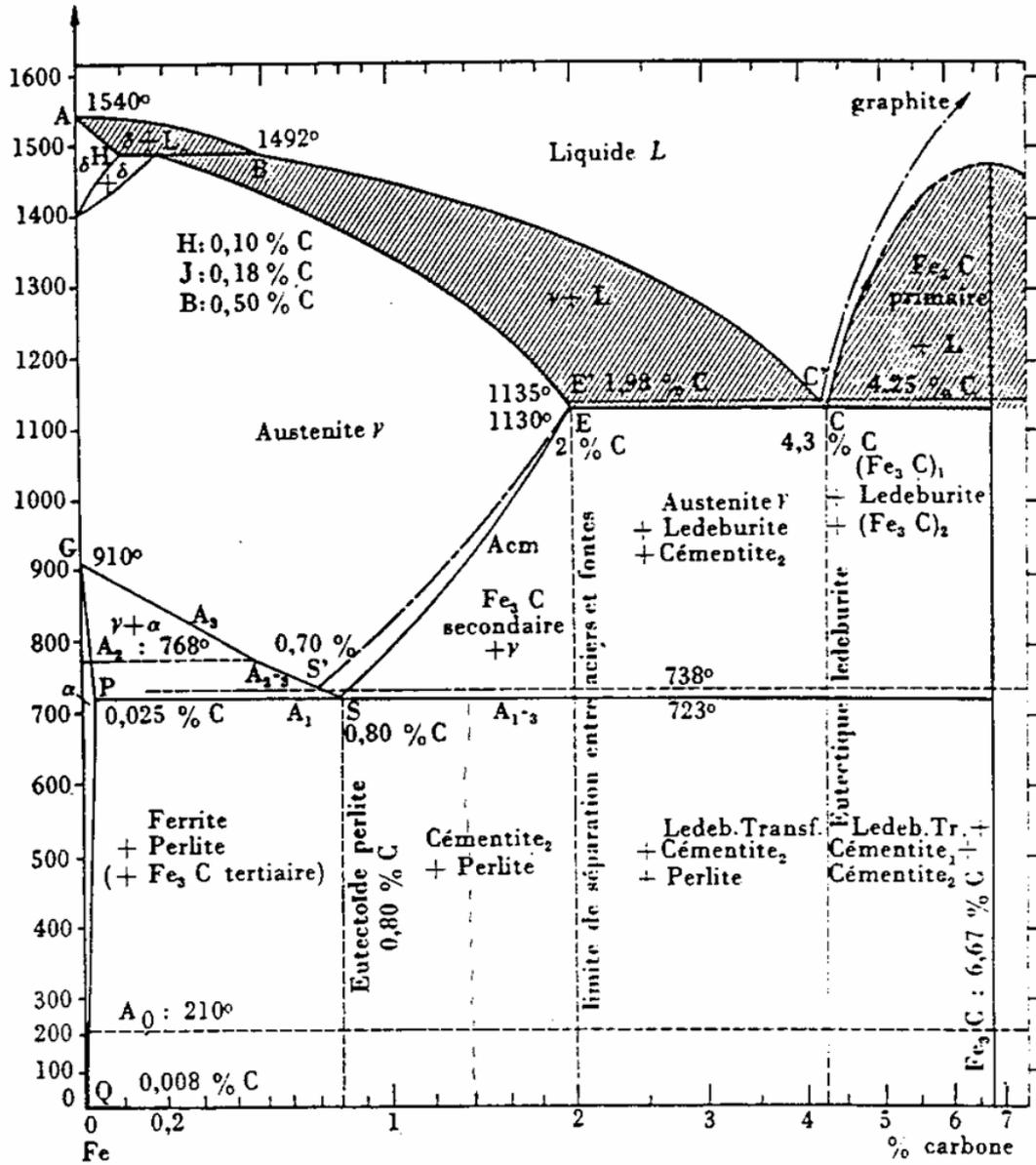


Figure 12 : Diagramme d'équilibre fer-carbone (Trait plein : diagramme métastable fer-cémentite Trait pointillé : diagramme d'équilibre stable fer-graphite) [52].

46

⁵⁵ Cet élément est prépondérant dans les fontes grises (jusqu'à 4 %) qui peuvent être considérées comme des alliages ternaires fer-carbone-silicium 52. Arvieu, C. and I. Guillot, *Atlas métallographique*, ed. U.d.T.d. Compiègne. 1997.

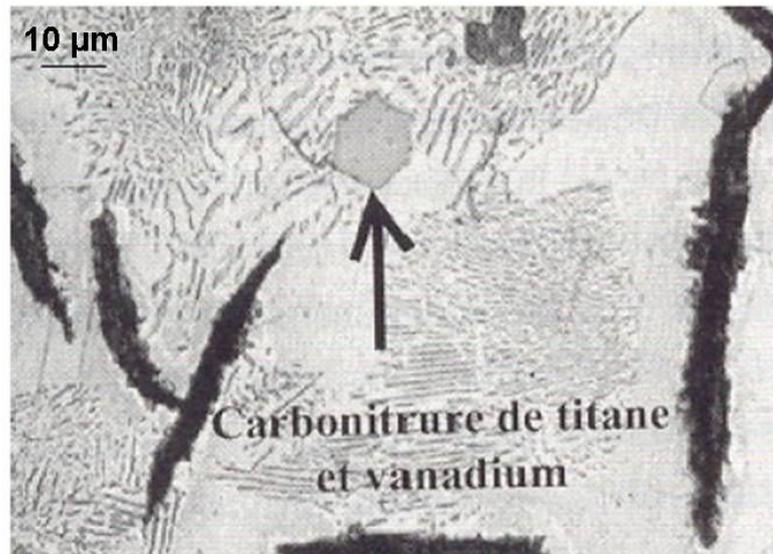


Figure 13 : Carbonitride de titane et vanadium dans une fonte grise (chantilly, 1879) [46].

2.2.2 Affinage

2.2.2.1 Déchets

Contrairement aux déchets de réduction directe, les scories d'affinage ont été jusqu'ici peu étudiées. Les scories analysées sont généralement des fonds de foyer de grandes dimensions⁵⁶, de forme plano convexe, légèrement concaves sur le dessus [24, 53-55] (Figure 14).



Figure 14 : Scorie d'affinage mis au jour à Glinet [54].

Ces déchets sont principalement composés de fayalite (Fe_2SiO_4) et de wüstite (FeO) sous forme de dendrite ou de globule. Ils contiennent également des billes et fragments métalliques plus ou moins carburés ainsi que de gros morceaux de charbon de bois [53, 55]. Les scories

47

⁵⁶ Environ 26 x 22 cm sur le site de Montagney 53. Fluzin, P., *Etudes métallographiques préliminaires concernant les vestiges sidérurgiques du site de Montagney*. Minaria Helvetica, 2000. **20b**: p. 91-104. et 40 x 30 cm sur le site de Glinet 54. Dillmann, P., *et al. Early modern cast iron and iron at Glinet*. in *Norberg-Nora, 700 years of ironmaking*. 2003. Norberg.

d'affinage ont des compositions globales proches de celles du procédé direct, avec toutefois des teneurs en CaO et P₂O₅ (Tableau 8) généralement plus importantes. Une concentration élevée en P₂O₅ serait la marque de l'affinage d'une fonte phosphoreuse et une grande quantité de CaO pourrait résulter d'ajouts lors de cette étape pour éliminer P. Les éléments traces ont rarement été analysés dans ces déchets ; Serneels [35] montre cependant que les scories peuvent contenir des teneurs élevées en Sr, Ba, V, Cr et Co⁵⁷.

Tableau 8 : Compositions en éléments majeurs et traces de scorie d'affinage.

	Scories issues du site de Maglio [35]				Scories d'affinage du ferrier de Brévon [55]
	TIC001	TI002	TI081	TIC151	
%					
SiO ₂	7,19	4,21	5,06	4,25	10
TiO ₂	0,11	0,09	0,10	0,08	
Al ₂ O ₃	1,96	1,37	1,65	1,32	1
Fe ₂ O ₃	26,36	35,72	30,35	56,22	70
FeO	43,13	40,95	47,67	22,00	
Fe m	6,09	8,45	7,78	0,47	
MnO	0,54	0,34	0,21	0,44	
MgO	1,13	0,90	1,00	1,23	
CaO	3,29	2,29	3,02	4,58	10
Na ₂ O	0,25	0,10	0,09	0,19	
K ₂ O	0,63	0,31	0,32	0,97	
P ₂ O ₅	8,81	5,57	1,50	7,43	1-3
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	
CO ₂	0,28	0,00	0,55	0,19	
C. org.	0,00	0,00	0,13	0,08	
ppm					
Sr	201	149	228	297	
Ba	774	496	561	980	
V	829	602	133	656	
Cr	543	384	130	441	
Co	225	249	280	155	

⁵⁷ Les études précédentes ont montré que Ba et Sr ne sont pas réduits. Les teneurs élevées en ces éléments proviennent donc de pollutions ou d'ajouts lors de l'affinage. En revanche, V, Cr et Co, présents dans la fonte, sont probablement issus de celle-ci.

2.2.2.2 Produits

Etant donné que l'affinage se déroule à l'état solide jusque dans la seconde moitié du XIX^e siècle, le produit de cette opération est une loupe plus ou moins carburée de structure très hétérogène [30] contenant encore une partie de scories sous forme d'inclusions.

- Métal

Comme pour le procédé direct, en raison de son mode d'élaboration (variabilité des conditions thermodynamiques dans le foyer d'affinage, mise en forme...) le métal issu de la filière indirecte sera un matériau très hétérogène : microstructure, répartition de la teneur en C et P [45].

- Inclusions

Dillmann [18] a montré que les phases cristallines majoritairement présentes dans ces inclusions étaient comme pour le procédé direct la fayalite et la wüstite. On trouve également dans celles-ci des phosphates de fer de calcium et de silicium ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_9\text{O}_8\text{PO}_4$) ainsi que des oxydes de vanadium, chrome et titane (V_2O_3 , V_4O_9 , TiO_2)⁵⁸. Ces derniers forment des inclusions de forme angulaire qui semblent être une réminiscence des carbonitrides de la fonte. Les compositions élémentaires de ces inclusions sont proches de celles des scories d'affinage. Les inclusions peuvent ainsi, comme les déchets de l'opération, contenir des teneurs importantes en CaO liées à des pollutions ou des ajouts lors de cette étape. Au sein d'un même objet nous pouvons également être confrontés à de grandes hétérogénéités de composition en éléments majeurs liées à l'« effet de pépite »[23]. Pour corriger cet effet et obtenir des teneurs « globales » par objet il est nécessaire d'appliquer une correction des teneurs en fonction de la surface de chaque inclusion analysée (cf. Chapitre II).

⁵⁸ Ces phases ont été identifiées uniquement dans les inclusions d'objets issus de la filière indirecte 18. Dillmann, P., *Diffraction X, Microdiffraction X et Microfluorescence X sous Rayonnement Synchrotron et analyses comparées pour la caractérisation des inclusions. Application à l'étude de l'évolution historique des procédés d'élaboration des objets ferreux (procédés direct et indirects)*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 1998, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 300.

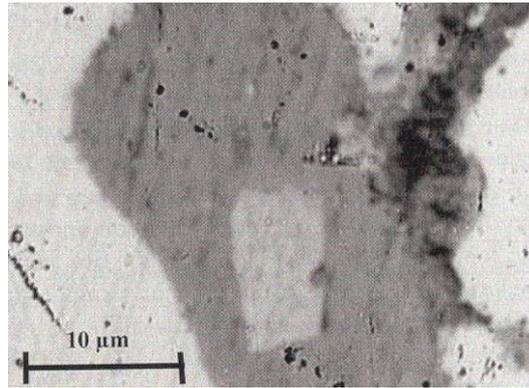


Figure 15 : Inclusion angulaire à forte teneur en oxyde de titane et vanadium observée après décarburation de cette fonte 4 h à 1100 °C à l'air [46].

3. Etudes basées sur la connaissance du comportement des éléments dans les chaînes opératoires anciennes

Une fois le comportement des différents éléments présents dans le système cerné en fonction des chaînes opératoires et de leurs différentes étapes, il devient possible de se servir de ces lois pour plusieurs types d'études. Puisque ce comportement est différent pour certains éléments en fonction de la filière, on peut se proposer de distinguer celles-ci à l'aide de l'analyse chimique des inclusions non métalliques contenues dans les objets archéologiques. On peut également envisager de retrouver la signature chimique ou isotopique initiale du minerai dans les objets finis, conduisant à effectuer des études de provenance. Nous allons donc passer en revue l'état de l'art pour ces deux problématiques.

3.1 Distinction procédé direct/indirect

Quel que soit le procédé sidérurgique utilisé avant la seconde moitié du XIX^e siècle, au moins une étape de la chaîne opératoire se déroule à l'état solide [18]. De ce fait, le métal contiendra toujours une certaine quantité d'inclusions non métalliques. Dillmann *et al.* [23] ont montré qu'en prenant en compte les comportements différents des éléments dans les deux chaînes opératoires (Tableau 5, Tableau 7), ainsi que leurs spécificités du point de vue des ajouts et des pollutions éventuelles, il est alors possible de discriminer des objets issus des deux procédés par l'analyse de leurs inclusions. Les auteurs proposent différents facteurs discriminants :

- **Les teneurs en MgO, K₂O et Al₂O₃ des inclusions**

Si le minerai utilisé est composé de MgO, K₂O et Al₂O₃, ces éléments vont se retrouver lors de la réduction directe dans les scories et donc dans les inclusions. En revanche pour le procédé indirect, ils vont être éliminés dans le laitier. La fonte obtenue ne contiendra ainsi pas

de Mg, K et Al, et les inclusions générées lors de l'affinage seront donc particulièrement pauvres en ces éléments. La teneur en MgO, K₂O et Al₂O₃ des inclusions est donc un facteur permettant de discriminer les deux procédés⁵⁹.

- **Les teneurs en FeO des inclusions**

Lors du procédé direct, les conditions dans le bas fourneau sont particulièrement réductrices, alors que dans le foyer d'affinage les conditions sont majoritairement oxydantes. Il en résulte que les teneurs en FeO des inclusions du procédé indirect peuvent être particulièrement élevées (> 80 %_{mass}) comparées à celles du direct.

- **La présence d'inclusions angulaire à forte teneur en V, Cr et Ti**

Les oxydes de Cr, Ti et V, alors qu'ils ne sont pas réduits dans les conditions du procédé direct vont, au cours du procédé indirect, migrer dans la fonte et former des carbonitrides de formes polygonales. Lors de l'affinage, ces phases s'oxydent et forment ainsi des inclusions de formes angulaires à très forte teneur en ces éléments. Ces inclusions de formes particulières et riches en Ti, V et Cr n'ont jamais été observées dans des objets issus du procédé direct. Elles sont spécifiques du procédé indirect.

- **Les teneurs en P₂O₅ des inclusions**

Lors de la réduction directe P va se partager entre le métal et la scorie, alors que pour le procédé indirect cet élément va migrer majoritairement dans la fonte et former des eutectiques phosphoreux (Fe₃C-Fe₃P-Fe). P sera ensuite en partie oxydé lors de l'affinage formant ainsi des inclusions particulièrement riches en cet élément. Des inclusions contenant des teneurs élevées en P existent également pour le procédé direct, lorsque le minerai utilisé pour la réduction est un minerai phosphoreux (minette de Lorraine [56]). C'est pourquoi uniquement de très fortes concentrations en P₂O₅ des inclusions peuvent constituer un facteur discriminant du procédé indirect.

A partir des facteurs les plus influents, Dillmann *et al.* [23] ont proposé un diagramme sur lequel les teneurs pondérées⁶⁰ d'inclusions d'objets dont le procédé d'élaboration est connu sont représentées (Figure 16). Cette représentation permet de distinguer deux domaines exclusifs, un pour le procédé direct et l'autre pour le procédé indirect. Une zone indéterminée

51_____

⁵⁹ Cependant, comme les cendres et les parois sont susceptibles de polluer la composition de la scorie, la distinction basée sur ce paramètre est dans certains cas limitée.

⁶⁰ Rappelons que cette pondération est nécessaire afin de pallier « l'effet pépite » dû à un effet de concentration de certains éléments lors d'une grande fragmentation des inclusions.23. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34**: p. 1810-1823.

La méthodologie employée pour effectuer cette pondération sera présentée dans le Chapitre II.

où les objets issus des deux procédés coexistent. Il est évident que si par exemple le minerai utilisé pour le procédé direct est pauvre en MgO , K_2O et Al_2O_3 ou que celui employé pour le procédé indirect a des teneurs très faibles en P_2O_5 et que des pollutions importantes sont introduites au système lors de l'étape d'affinage (parois, cendre, ajout de calcaire magnésien), il sera alors difficile de distinguer les deux chaînes opératoires.

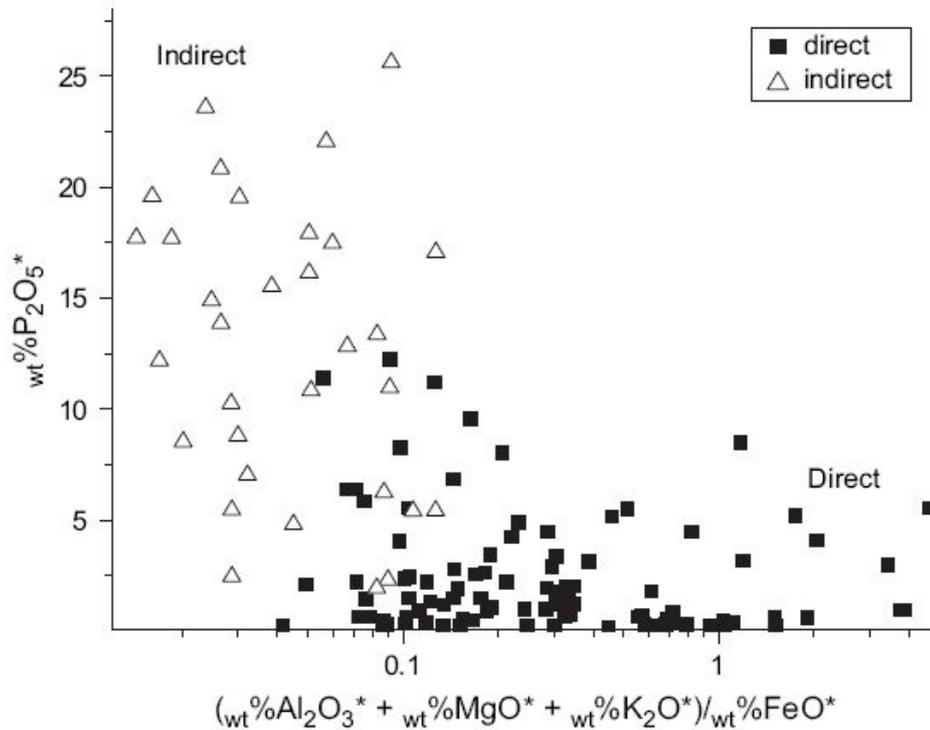


Figure 16 : Diagramme permettant de distinguer les objets issus de la filière directe et indirecte [23].

3.2 Etudes de provenance

Depuis ces dernières années, un certain nombre d'études destinées à déterminer la provenance d'objets en fer ont été menées. Elles cherchent généralement à faire le lien entre un objet ferreux et des minerais, des régions géologiques ou des sites archéologiques.

Afin d'identifier le minerai utilisé, les compositions en éléments majeurs des scories mises au jour sur les sites archéologiques ont souvent été déterminées et comparées à celles des minerais potentiels. Ces études ont en particulier été menées en Lorraine afin de distinguer l'emploi du minerai oolithique (« minette de Lorraine») et du minerai sidérolithique (« fer fort ») [39, 56]. Leroy *et al.* [39] ont montré que l'indice de basicité SiO_2/CaO foncièrement différent pour ces deux minerais représente un élément d'identification essentiel.

Puisque un objet issu du procédé direct contient encore de la scorie sous forme d'inclusions, des analyses d'inclusions ont été réalisées généralement en utilisant la spectrométrie

dispersive en énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometry) couplée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) ou à la microsonde de Castaing (EPMA pour Electron Probe Micro Analysis) afin de relier un objet d'origine inconnue à un minerai et donc à une zone géologique. Toutefois (cf. § 2.2.1.2), la filiation entre le minerai et la scorie n'est pas toujours simple à établir. En effet, la composition en éléments majeurs des scories et donc des inclusions est fortement influencée par les différentes contaminations extérieures (parois, charbon, ajout), non seulement lors de la réduction, mais également lors des étapes de post-réduction (épuration, forgeage) (Figure 11).

▪ Afin de contourner ces difficultés, une solution est de caractériser un site ou une région géologique non pas à partir de l'analyse des minerais mais à partir de celle des scories. Paynter [57] a utilisé cette approche dans le but de déterminer la provenance de *currency bars*⁶¹ collectées en Angleterre et analysées par Hedges *et al* [58]. Pour cela, il a caractérisé différentes régions géologiques de ce pays en analysant par EDS les teneurs en Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, K₂O, CaO, TiO₂, MnO et FeO des scories issues de divers sites et ferriers (Figure 17).

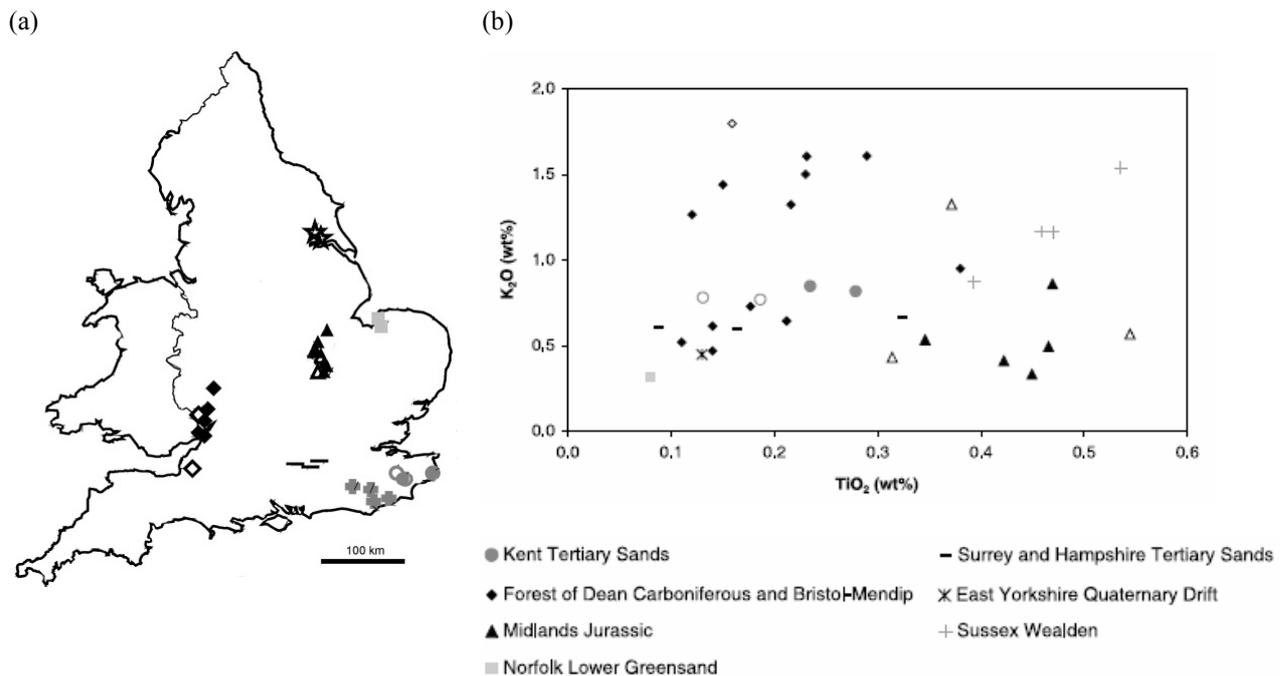


Figure 17 : (a) Localisation des sites archéologiques où les scories étudiées ont été prélevées et (b) Comparaisons des teneurs en K₂O et TiO₂ des scories [57].

⁶¹ Ces barres de forme peu élaborée, sont bien adaptées à des études de provenance car leurs inclusions ont probablement été peu contaminées par des pollutions lors des étapes de post-réduction.

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

Afin de déterminer la provenance des *currency bars*, l'auteur effectue différentes comparaisons :

- Il ne compare pas de manière absolue les teneurs en P des scories et des inclusions contenues dans les *currency bars*, car celles-ci peuvent être enrichies en P par rapport aux scories⁶². En revanche, l'auteur tire des conclusions à partir de l'absence ou de la présence de cet élément dans les échantillons. Paynter [57] indique ainsi que les *currency bars* mises au jour à Beckford, en raison de leurs teneurs très faibles en P₂O₅ (~ 1000 ppm), ont pu être produites dans la région de la *Forest of Dean Carboniferous and Bristol-Mendip* (Figure 17), région pour laquelle les scories ont également des concentrations peu élevées en P₂O₅ (<5000ppm). Les inclusions des barres de Beckford ont aussi des teneurs qui concordent avec quelques sites de la région *Midlands Jurassic* située dans le centre de l'Angleterre. Les barres de Gretton ont quant à elles des teneurs relativement élevées en P₂O₅ (> 2 %) proches de celles des autres régions étudiées (*Kent Tertiary Sands*, *Sussex Wealden*...) (Figure 17).
- L'auteur compare ensuite les rapports CaO/MgO et Al₂O₃/TiO₂ dans les inclusions des *currency bars* et dans les scories (Figure 18). Cette comparaison confirmerait que les échantillons de Beckford auraient sans doute été produits dans la région de la *Forest of Dean Carboniferous and Bristol-Mendip*. En revanche, la grande dispersion des rapports pour les barres de Gretton et pour les régions potentiellement productrices ne permet pas d'établir leur provenance (Figure 18).

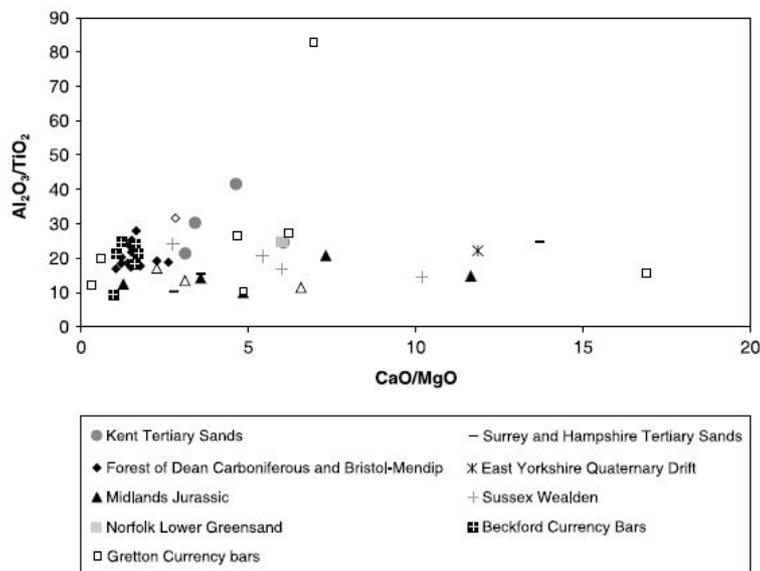


Figure 18 : Comparaison des rapports Al₂O₃/TiO₂ et CaO/MgO dans les scories et les inclusions des *currency bars* [57].

⁶² D'autres études ont montré cet enrichissement en P des inclusions par rapport aux scories. 45. Vega, E., P. Dillmann, and P. Fluzin, *Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne*. La revue d'Archéométrie, 2002. 26: p. 197-208.

▪ Buchwald *et al.* [30] cherchent également à mettre en évidence la variabilité de composition en éléments majeurs au niveau régional en analysant des objets (fers à cheval, haches, couteaux, épées, divers outils, loupes, barres ...) provenant de différentes régions de Scandinavie (Norvège, Suède, Danemark). Les teneurs en SiO₂, FeO, MnO, BaO, P₂O₅, CaO, Al₂O₃, K₂O, MgO, TiO₂, (V₂O₅)⁶³, SO₃ et Na₂O de deux à cinq inclusions par échantillon ont été déterminées par EDS. Etant donnée la dispersion importante de la composition en éléments majeurs des inclusions mise en évidence par Dillmann *et al.* [23] au sein d'un même objet, le nombre d'inclusions analysées est peu élevé et ne permettra pas d'avoir une composition représentative de la composition « globale » de la scorie contenue dans l'échantillon. Nonobstant, les auteurs montrent que la comparaison des rapports Al₂O₃/CaO, K₂O/MgO et des teneurs en P permet clairement de distinguer les objets provenant du Danemark de ceux de Norvège et Suède (Figure 19). Les échantillons issus de ces deux pays sont en revanche plus difficiles à différencier. Il faut avoir recours aux éléments traces pour faire cette distinction : les concentrations en V₂O₅ dans les inclusions des objets suédois sont plus importantes (~ 0,1 %_{mass}) que dans celles des objets norvégiens.

Les auteurs concluent que si les inclusions des échantillons du Danemark ont bien une composition très particulière héritée du minerai utilisé dans cette région⁶⁴, les échantillons de Suède et de Norvège ont des teneurs et rapports en éléments majeurs plus variables qui les rendent peu différenciables d'échantillons provenant d'autres pays comme l'Angleterre, l'Espagne, la Bohême et la Suisse [30]. Cette remarque est très intéressante, toutefois il est important de souligner que dans cet article les compositions de ces objets provenant d'autres pays ne sont pas données et qu'aucune figure ne vient illustrer cette observation.

⁶³ Les teneurs en V₂O₅ sont généralement en dessous de la limite de détection en EDS. Cette limite de détection n'est pas précisée dans l'article.

⁶⁴ La moraine qui recouvre le Danemark est responsable de la composition particulière du minerai de cette région. Buchwald, V.F. and H. Wivel, *Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects*. *Materials Characterization*, 1998. **40**: p. 73-96.

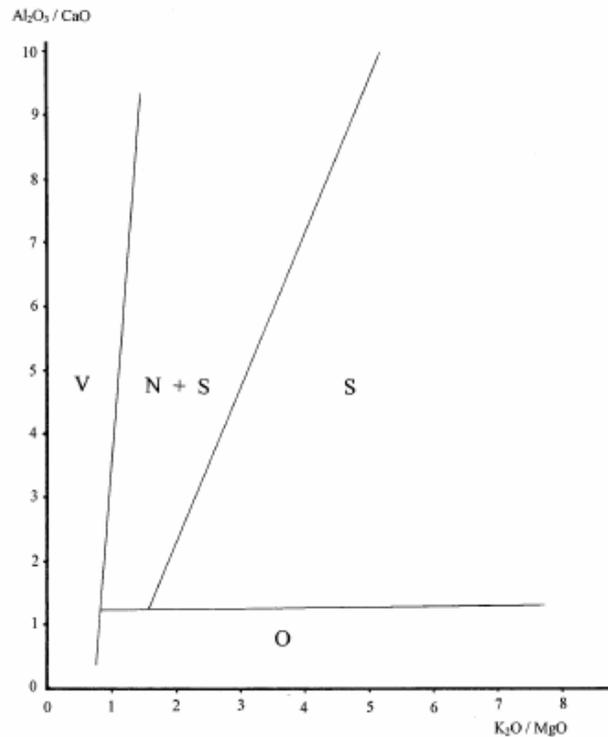


Figure 19 : Rapports $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ et $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$ dans les inclusions d'objets provenant de l'est du Danemark (O), de l'ouest du Danemark (V), de la Norvège (N) et de la Suède (S) [30].

▪ Dans le but de déterminer quel minerai a été utilisé pour fabriquer des objets (couteau, burin, pointe de flèche, lime, lance...) retrouvés dans l'oppidum celtique de Manching (Allemagne). Schwab *et al.* [59] analysent ces échantillons et différents minerais (*bog ores*, *crust*, *bean ores*) retrouvés dans des sites archéologiques à proximité (Feilenmos) et dans des zones plus éloignées (Rothtal, Bohnerz). Il s'agit ici d'une approche multi échelle et multi technique : les isotopes du Pb et les éléments traces contenus dans les échantillons ont également été déterminés. Ces résultats seront présentés plus loin. Pour les éléments majeurs (K_2O , MgO , MnO , SiO_2 , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5), les compositions des inclusions contenues dans les spécimens de Manching ont été déterminées par EPMA (10 à 20 analyses par échantillons), les minerais ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES pour Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), spectrométrie d'absorption atomique (AAS pour Atomic-Absorption Spectroscopy) et spectrométrie dispersive en longueurs d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy) dans le cadre d'autres études. Il en résulte que dans cet article, Schwab *et al.* ne fournissent pas les compositions des minerais et donnent peu de détail sur leurs analyses. A partir de ces résultats, les auteurs insistent sur le fait que P, souvent considéré comme un indicateur de l'utilisation de *bog ores* ne peut servir ici comme traceur, en raison de la grande variabilité de ces teneurs dans les inclusions ($\text{P}_2\text{O}_5 \sim 0,07-7,76\%$) mais aussi car il peut être amené par les cendres de charbon de bois lors de la réduction. Les autres

concentrations en éléments majeurs des inclusions (K_2O , MgO , MnO , SiO_2 , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3) bien que déterminées ne sont pas comparées à celles des minerais. Les auteurs ne précisent pas pourquoi ces comparaisons ne sont pas effectuées.

Finalement ces études montrent que la composition en éléments majeurs des inclusions apporte un certain nombre d'informations :

- Lorsque les compositions des inclusions sont très typées caractéristiques d'un minerai de signature forte (par exemple « Minette » de Lorraine [39, 56] ou *bog ores* du Danemark [30, 60]), il est possible de déterminer le minerai qui a été utilisé et donc l'origine de l'objet.

- Cette approche sur les éléments majeurs permet également d'établir dans les cas favorables des groupes de provenance [23]. Par exemple, sur la Figure 17, les teneurs en K_2O et TiO_2 permettent de discriminer des scories d'origines différentes (Kent Tertiary Sands, Sussex Wealden) [57]. Cet aspect est très important car il signifie que pour des corpus homogènes d'objets du point de vue de la morphologie, il sera possible le cas échéant d'établir des distinctions à partir de la composition en éléments majeurs de leurs inclusions [23, 61]. Toutefois, ces analyses ne permettront pas de relier ces groupes à une provenance régionale particulière. Pour cela, il sera nécessaire d'employer une autre méthodologie.

Récemment des études de provenance utilisant des techniques d'analyse moins accessibles et plus sophistiquées (INAA, ICP-MS, TIMS..) ont été entreprises.

- Schwab [59] propose une approche multi technique afin de déterminer quel minerai (*bog ores*, *crust*, *bean ores*) a été utilisé pour fabriquer des objets retrouvés dans l'oppidum celtique de Manching (Allemagne).

- Bien que les compositions en éléments majeurs des échantillons aient été déterminées, les auteurs n'effectuent pas de comparaison entre les inclusions des objets et les minerais potentiels. En revanche, à partir des concentrations en éléments traces (Ce_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , BaO , Cr_2O_3 , SrO) analysées dans ces mêmes échantillons en utilisant les mêmes techniques (ICP-AES, AAS, WDS), les auteurs émettent les observations suivantes :

- Le rapport TiO_2/Zr , même s'il ne permet pas de distinguer clairement les différentes sources de minerai⁶⁵, montre toutefois que, pour la plupart des échantillons, les *bog ores* ont pu être utilisés (Figure 20).

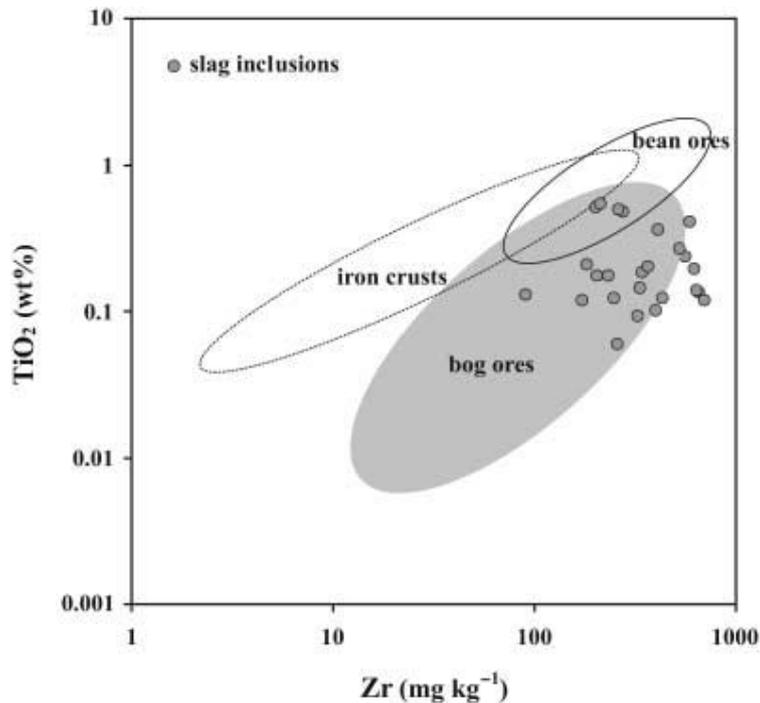


Figure 20 : Comparaison de la valeur du rapport TiO_2/Zr dans les différents minerais (*bog ores*, *crust*, *bean ores*) et les inclusions des objets collectés à Manching [59].

- Les concentrations en Cr_2O_3 et V sont généralement faibles dans les inclusions ($Cr_2O_3 < 200$ ppm, $V < ldd^{66}$) alors que les *bean ores* et les scories issues de la réduction de ces minerais en contiennent des teneurs importantes (Figure 21). Les teneurs en Cr_2O_3 et V semblent donc rejeter l'utilisation du *bean ores*.

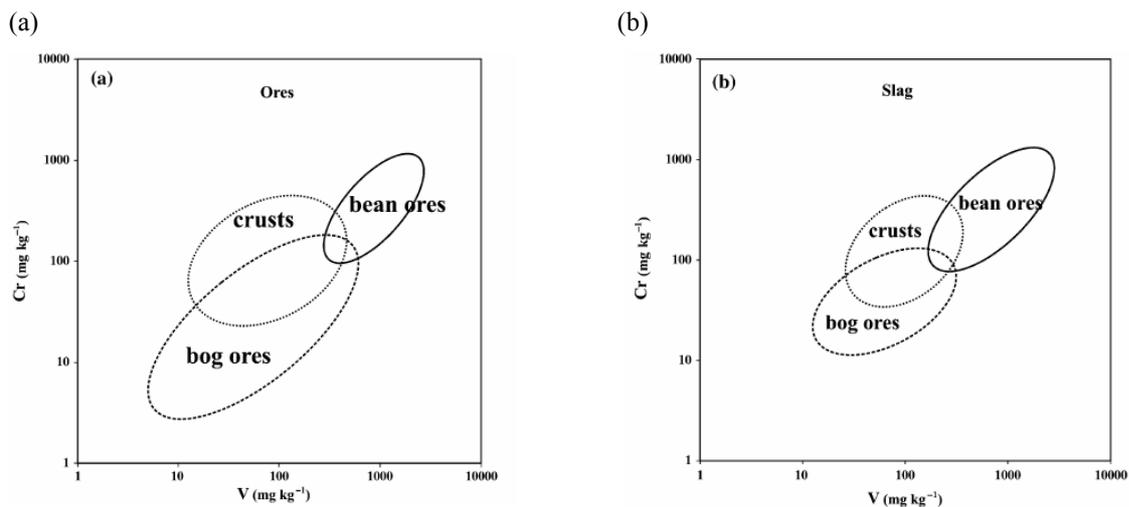


Figure 21 : Teneurs en Cr et V (a) dans les différents minerais et (b) dans les scories issues des réductions de ces minerais [59].

58

⁶⁶ Ldd : limite de détection. Elle n'est pas précisée dans cet article.

- Bien qu'ils ne précisent pas leurs teneurs dans les minerais, les auteurs indiquent que Ba et Sr ont des concentrations élevées dans le *bog ores*, ce qui concorde avec les compositions riches en Ba et Sr des inclusions (BaO , $\text{SrO} > 5000$ ppm).

Schwab *et al.* [59] concluent que les compositions en éléments traces (Ce_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , BaO , Cr_2O_3 , SrO) des inclusions contenues dans les échantillons de Manching sont cohérentes avec l'utilisation de *bog ores*.

- La deuxième approche de ces auteurs consiste à comparer les rapports isotopiques du Pb ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) analysés par spectrométrie de masse avec ionisation par plasma à couplage inductif à multi-collection (MC-ICP-MS pour Multi-Collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) dans les objets et les différents minerais. Ces rapports sont très variables, non seulement au sein d'un même type de minerai (Figure 22), mais également pour un même objet ferreux. Par exemple, pour l'échantillon 56, le rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ varie de 2,086 à 2,105. Cette grande dispersion rend difficile l'établissement d'un lien entre les objets ferreux et un gisement de minerai. La Figure 22 permet toutefois d'identifier le *bog ore* prélevé à proximité de l'oppidum de Manching (Feilenmos) comme minerai potentiel.

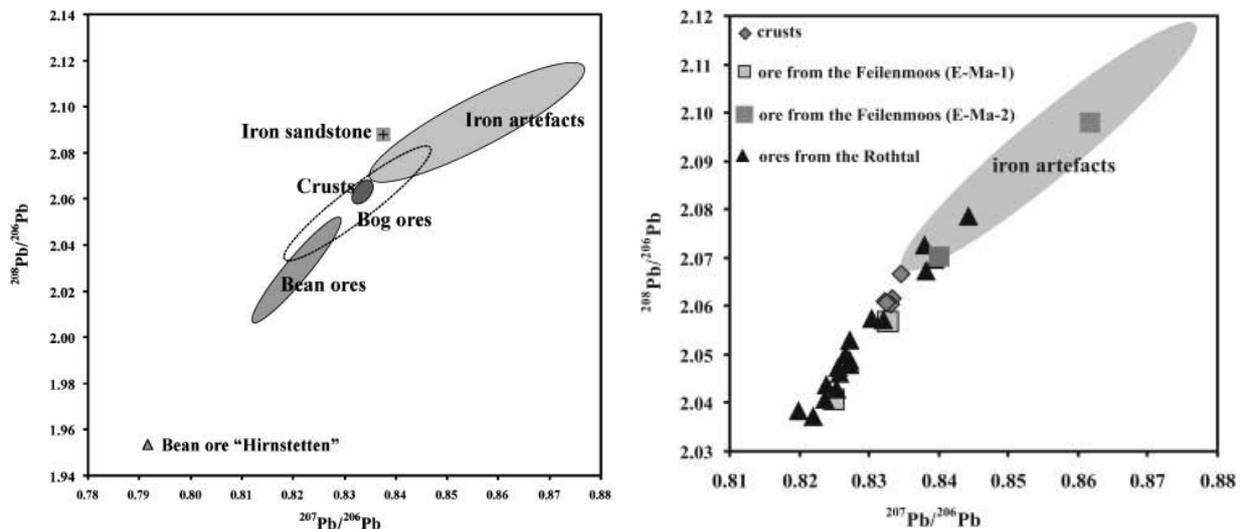


Figure 22 : Rapports isotopiques du Pb dans les minerais et les échantillons collectés à Manching [59].

- Les compositions globales (ICP-AES et AAS pour l'As) en éléments traces (Ni, Co, As, Cu, Cr et V) des objets ont également été comparées à celles des minerais. Toutefois, étant donné que les teneurs de ces éléments sont généralement en dessous des limites de détection (< 10 ppm) dans les *bog ores* et que leurs comportements lors de la réduction ont été peu étudiés, les auteurs ne tirent pas de conclusion à partir de ces analyses.

Schwab *et al.* [59] concluent à partir des résultats apportés par ces différentes techniques que la source la plus probable de minerai utilisé est le *bog ore* prélevé à proximité de Manching (Feilenmoos) ⁶⁷. En effet, les rapports isotopiques du Pb et les éléments traces analysés dans les inclusions semblent écarter les autres minerais (Figure 20, Figure 21, Figure 22). Les auteurs restent toutefois très prudents en ajoutant que d'autres analyses seront nécessaires afin de confirmer cette hypothèse.

Une autre hypothèse non abordée dans cette étude peut aussi être émise : un mélange de minerais aurait également pu être employé. Nous pouvons regretter que des comparaisons entre les rapports de CNR (par exemple Al_2O_3/SiO_2) dans les minerais et les scories n'aient pas été effectuées afin de vérifier cette hypothèse.

De plus le choix des techniques utilisées dans cette étude peut être critiqué :

- l'EPMA a des limites de détection qui sont assez élevées (entre 0,005 % et 0,05 %), ce qui explique que seulement les quelques éléments traces dont les teneurs sont les plus importantes ont pu être analysés dans les inclusions (Ce_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , BaO , Cr_2O_3 , SrO). Or l'utilisation d'un plus grand nombre d'éléments traces aurait peut-être permis une meilleure distinction des minerais (Figure 20, Figure 21).

- La même remarque peut être formulée pour les analyses des compositions globales en éléments traces (Ni, Co, As, Cu, Cr et V) par ICP-AES. Les analyses pour Cr, Cu et V sont généralement en dessous des limites de détection (10 ppm). Une autre technique avec une meilleure sensibilité comme l'ICP-MS aurait été mieux adaptée afin d'effectuer ces analyses. En raison de la grande dispersion qu'il existe pour un même gisement de minerai (Figure 22), le choix du Pb pour l'analyse isotopique peut également être critiqué.

En revanche, l'idée d'utiliser une approche multi échelle (analyse microscopique/analyse globale) et multi technique (analyses des éléments majeurs, traces, des isotopes) pour des études de provenance semble prometteuse. Il sera toutefois nécessaire d'améliorer l'approche développée dans cette étude notamment en employant des techniques plus adaptées à l'analyse des éléments traces.

- En vue d'établir la provenance des minerais utilisés pour la production locale à Sagalassos (sud-ouest de la Turquie) lors de la période antique, Degryse *et al.* [62] effectuent une étude combinée des rapports isotopiques du Pb ($^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$) et du Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$) par spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS pour Thermal Ionization Mass Spectrometry) dans des objets en fer d'époque romaine à byzantine et dans différents types de minerai. Les auteurs montrent les différences d'interprétation que l'on peut donner en considérant l'un ou l'autre des éléments. Par exemple pour des minerais et deux loupes retrouvés au même endroit et dont la relation semble incontestable, les rapports

⁶⁷ Les *bog ores* de Feilenmoos ont été collectés à proximité du site de Manching, alors que ceux de Rothtal ont été prélevés dans des zones plus éloignées.

isotopiques du Pb sont différents alors que ceux du Sr sont identiques (en rouge sur la Figure 23). Ce résultat montre les difficultés de l'utilisation des isotopes du Pb dans le cadre d'études de provenance d'objets ferreux. Selon Degryse *et al.* [62], ces difficultés sont liées non seulement aux erreurs analytiques dues à la mesure par TIMS (correction sur le fractionnement des masses), mais également à la très grande variabilité des rapports isotopiques du Pb déjà mise en évidence par Schwab *et al.* [59] pour un même type de minerai de fer.

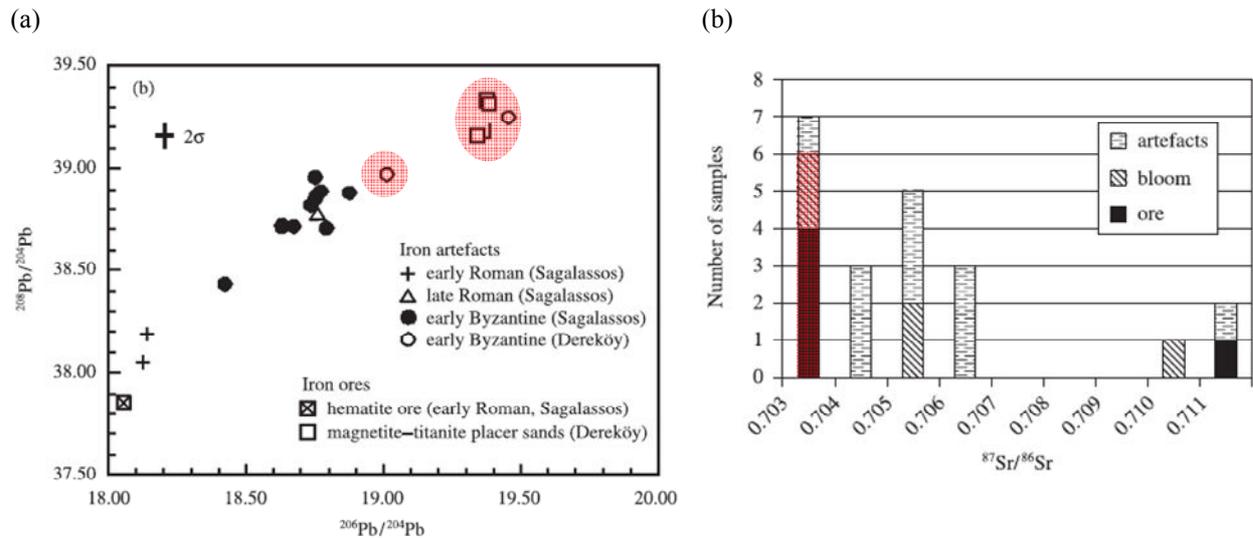


Figure 23 : (a) Rapports isotopiques du Pb et (b) rapport isotopique du Sr pour les différents minerais et objets ferreux de l'étude [62].

En revanche, les isotopes du Sr semblent être un outil beaucoup plus puissant qui permet de distinguer plus clairement les différentes sources d'exploitation (Figure 24). Toutefois, nous pouvons suggérer des limites quant à l'utilisation de cet élément. Sr peut être apporté au système en quantité importante par des contaminations externes (cendre, ajout) (cf. § 2.1.2.3). Or si, pour cette étude ces pollutions ne modifient pas le rapport isotopique initial en raison de la teneur élevée en Sr des minerais (0,05-2,5 %_{mass}), qu'en sera-t-il pour un minerai plus pauvre en Sr ? Comment sera modifié ce rapport si des ajouts calciques sont introduits lors de la réduction ? Ces questions importantes ne sont pas abordées dans cette étude.

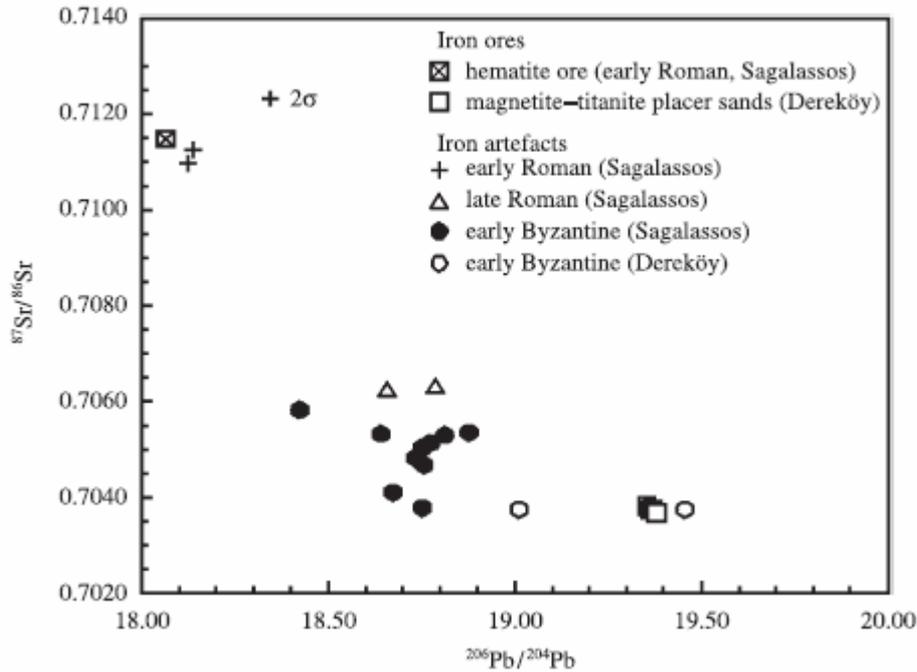


Figure 24 : Rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour les différents minerais et objets ferreux de l'étude [62].

▪ Devos *et al.* [63] utilisent la spectrométrie de masse avec ionisation par plasma à couplage inductif avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS pour Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) pour comparer les valeurs des rapports Cu/As et Co/Ni contenues dans les matrices métalliques d'échantillons mis au jour dans différents sites archéologiques de Suisse : Le site de Develier-Courtetelle (Canton Jura), la villa romaine de Neftenbach (Canton Zurich), le site de Wartau (Canton St Gallen). L'utilisation de ces rapports ne permet pas toujours une distinction évidente des différents échantillons, notamment pour les objets issus des sites de Neftenbach et de Wartau (Figure 25). On peut regretter que cette étude basée sur les éléments contenus dans la matrice métallique n'ait pas été couplée à celle des inclusions de l'objet. Le couplage de ces deux approches aurait sans doute permis une meilleure distinction des échantillons.

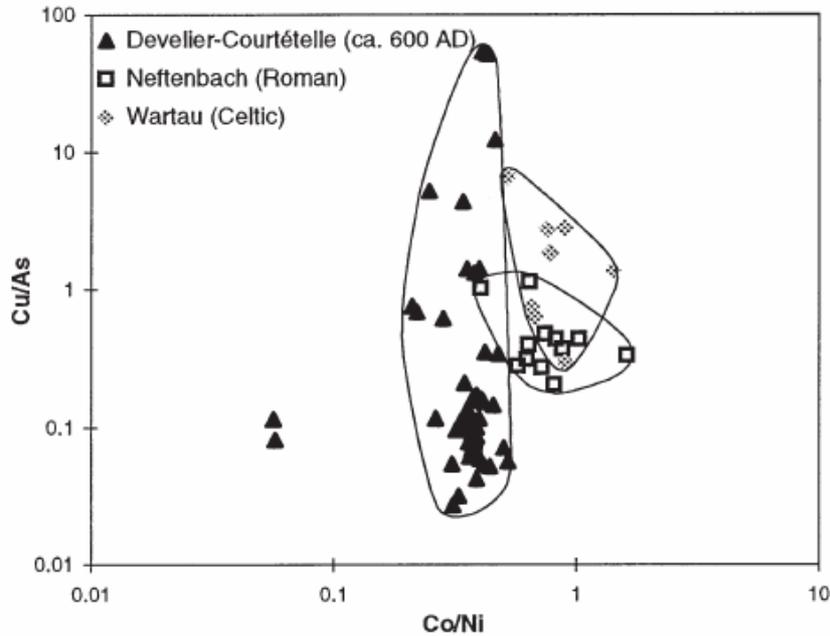


Figure 25 : Rapports Cu/As et Co/Ni dans les échantillons archéologiques de Neftenbach, Wartau et Develier-Courtételle [63].

▪ Dans leur étude Coustures *et al.* [64], cherchent à confronter les signatures chimiques de deux sites archéologiques contemporains (période Gallo-romaine) producteurs de fer direct : les Ferrys (Loiret) et les Martys (Montagne Noire). Pour caractériser ces sites, des échantillons de minerais, scories et des inclusions d'objets ont été analysés (ICP-MS, ICP-AES, LA-ICP-MS). Le nombre d'inclusions analysées par objet n'est pas précisé dans l'article. Même si les auteurs ne comparent pas les compositions en éléments majeurs, les données fournies par la publication permettent de constater que les échantillons⁶⁸ issus des deux sites ont des teneurs relativement faibles en P ($P_2O_5 \sim 0,5 \%$) et élevées en Mn ($MnO \sim 5 \%$). Afin de caractériser les sites archéologiques, les auteurs définissent un certain nombre de couples d'éléments traces, dont le rapport devrait rester constant du minerai aux inclusions (Ba-Sr, Rb-Cs, Hf-Zr, Th-Zr, Th-Hf, Nb-Ta et La-Ce). Parmi ces couples se trouve (Hf, Zr), deux éléments, qui comme nous l'avons vu précédemment, se comportent comme des *quasi isotopes* et ne peuvent ainsi en aucun cas caractériser une région ou un site archéologique. Le rapport Sr/Ba est également utilisé ; les auteurs indiquent que celui-ci peut être légèrement modifié en raison d'apport par des cendres ou par la pollution des parois, mais ne considèrent pas un éventuel ajout calcique qui pourrait pourtant considérablement le modifier. De plus Sr et Ba sont des éléments hygrophiles, très solubles dans l'eau. Leurs teneurs dans le minerai peuvent donc être fortement modifiées par des phénomènes d'altération locaux (ruissellement...). Finalement seul le rapport Cs/Rb permet de séparer correctement la

63

⁶⁸ Les teneurs en éléments majeurs des inclusions ne sont pas indiquées.

signature du site des Martys et des Ferrys (Figure 26). Cette étude montre cependant le potentiel de l'utilisation des éléments traces contenus dans les inclusions de l'objet pour le relier à un site archéologique ou à un minerai et effectuer une étude de provenance. De plus, les auteurs soulignent l'importance d'analyser plusieurs échantillons issus de l'ensemble de la chaîne opératoire (minerai, scorie, inclusions de la loupe) pour caractériser la signature d'un site et d'en évaluer la variabilité

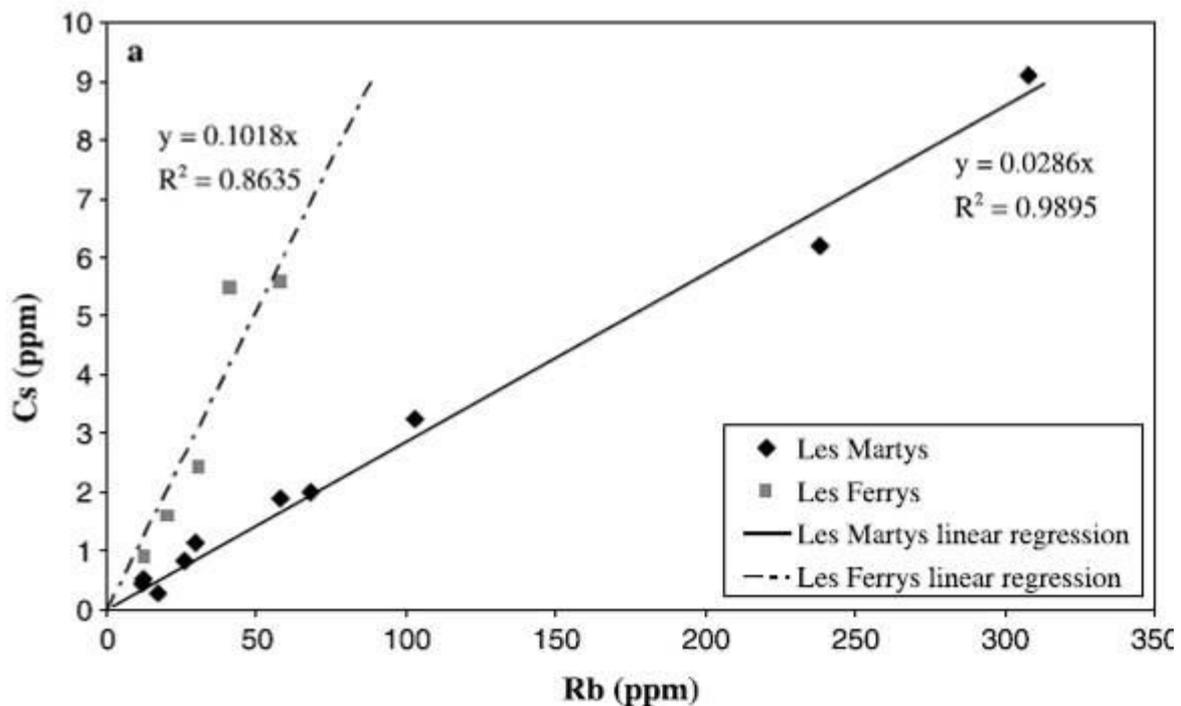


Figure 26 : Rapports Cs/Rb dans les échantillons archéologiques des Martys et des Ferrys [64].

- Les études présentées jusqu'ici étaient consacrées à des échantillons issus de la chaîne opératoire directe. Peu d'études existent pour le procédé indirect. Celle menée par Fiset *et al.* [65] porte sur des objets issus de cette chaîne opératoire et collectés sur le site des Forges du Saint-Maurice (1729-1883). Sur ce site, première industrie sidérurgique au Canada, deux hauts fourneaux et une forge ont été mis au jour. Des objets de forme élaborée (pioche, hache, clou, coin) provenant de la première occupation (1736-1741) ont été prélevés dans la Forge basse des Forges du Saint-Maurice. Afin de vérifier si ces échantillons ont bien été élaborés sur le site, leurs compositions en V, Co, Cu, Ga, As, Mo et Sb déterminées par INAA (Instrumental Neutron Activation Analyses) sont comparées à celles de barres massives vraisemblablement produites sur place. L'analyse statistique par classification hiérarchisée (*cluster analysis*) permet de séparer ces échantillons selon leurs teneurs en V, Co, Cu, Ga, As, Mo et Sb en deux groupes (Figure 27) :

- un groupe A (16 échantillons) contenant les barres de matière première produites aux Forges et quelques objets plus élaborés (plaque, clous, coins).
- un groupe B (6 échantillons) contenant essentiellement des objets finis (pioche, hache..).

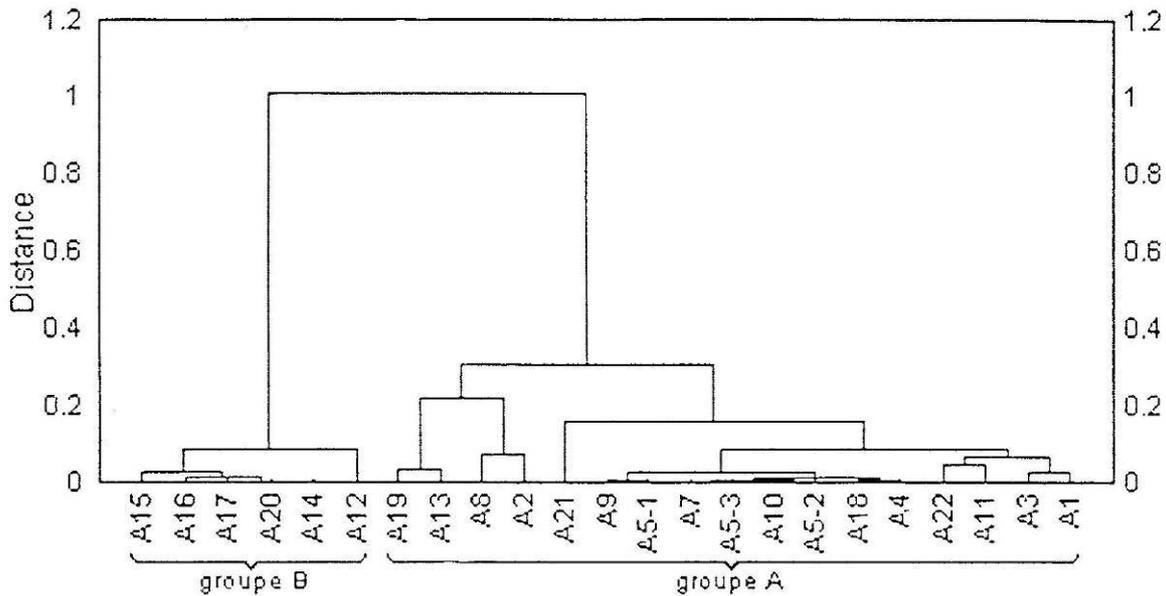


Figure 27 : Classification hiérarchisée des pièces provenant des Forges du Saint-Maurice, basée sur les éléments suivants : V, Co, Cu, Ga, As, Mo et Sb [65].

Les auteurs indiquent que les échantillons du groupe A ont des compositions très homogènes en V, Co, Cu, Ga, As, Mo et Sb qui traduisent bien leurs origines communes. Les quelques objets élaborés appartenant à ce groupe ont donc bien été produits aux Forges. En revanche, les échantillons du groupe B ont vraisemblablement été forgés à partir d'une matière première autre que celle produite sur le site.

Contrairement aux indications des auteurs, les concentrations en V, Co, Cu, Ga, As, Mo et Sb des échantillons du groupe A sont assez différentes d'un spécimen à l'autre (Figure 28). Par exemple, les teneurs en V varient de 3,4 à 34 ppm (A2, A6) pour le groupe A. Toutefois, il apparaît bien que les deux groupes sont constitués d'échantillons qui ont des compositions assez distinctes. Les objets du groupe A, principalement constitué des barres de matière première produites sur le site, ont des teneurs élevées en Mo (~ 50 ppm) et V (~ 15 ppm), et des teneurs faibles en Sb (~ 0,2 ppm), As (~ 5 ppm) par rapport à celles des échantillons du groupe B (Mo < 3 ppm, V ~ 2 ppm, Sb > 2 ppm, As > 10 ppm). Ainsi, dans ce contexte précis, le fait que les quelques objets élaborés du groupe A aient été produits sur le site alors que ceux du groupe B constitué d'objets finis aient été fabriqués à partir d'une matière première autre paraît assez cohérent. Cette hypothèse est d'ailleurs renforcée par le fait que

ces échantillons proviennent d'un contexte de début de production : les outils utilisés ne pouvaient donc pas tous avoir été fabriqués aux Forges même.

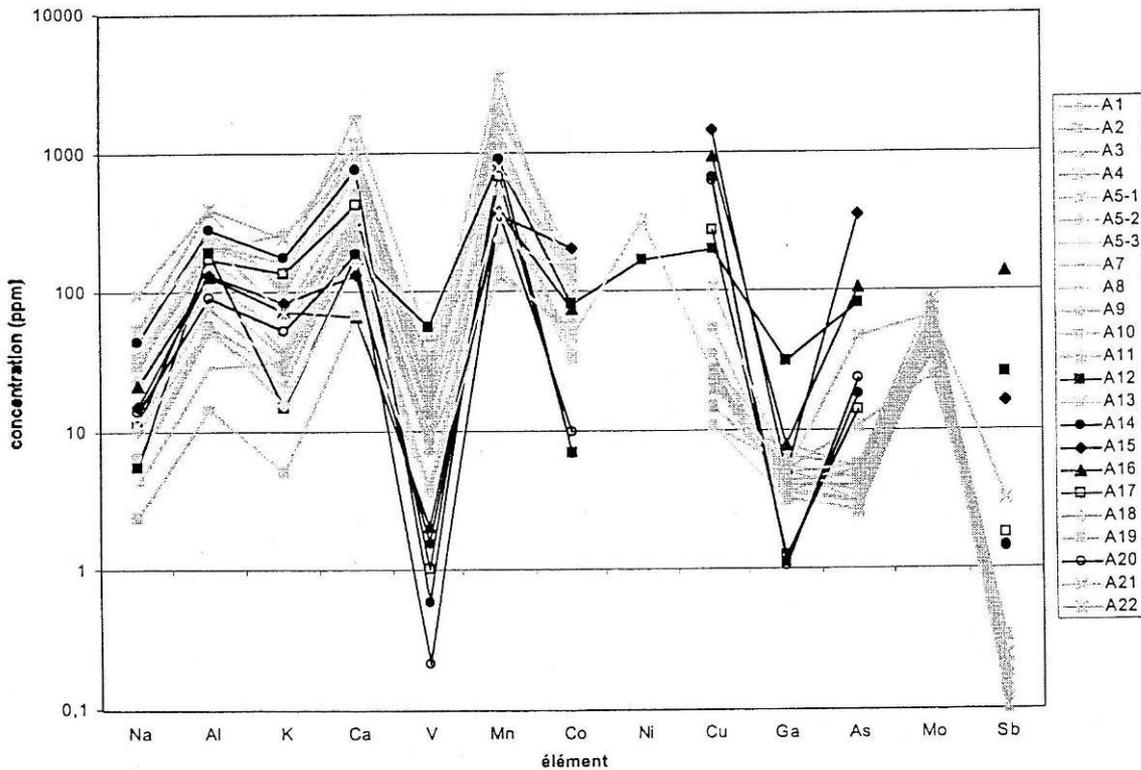


Figure 28 : Comparaison des compositions chimiques des pièces formant le groupe B (en noir) avec celles formant le groupe A (en gris) [65].

Fiset *et al.* [65] comparent ensuite ces échantillons à ceux collectés sur les sites de Louisbourg (Nouvelle-Ecosse), de Fort Chambly (Québec) et de Loyola (Guyane). La classification hiérarchisée de ces objets basée sur les teneurs en V, Co, Cu, As, Mo et Sb⁶⁹ sépare les échantillons de la Forge basse en deux groupes précédemment décrits (groupe A et B). Un clou de Chambly (FC6), de Louisbourg (L1) et une serpe de Loyola sont également liés au groupe A qui contient les barres de matière première des Forges du Saint-Maurice (Figure 29).

66

⁶⁹ Ga n'est pas utilisé pour cette analyse car il n'a pas été dosé dans les échantillons de Loyola.

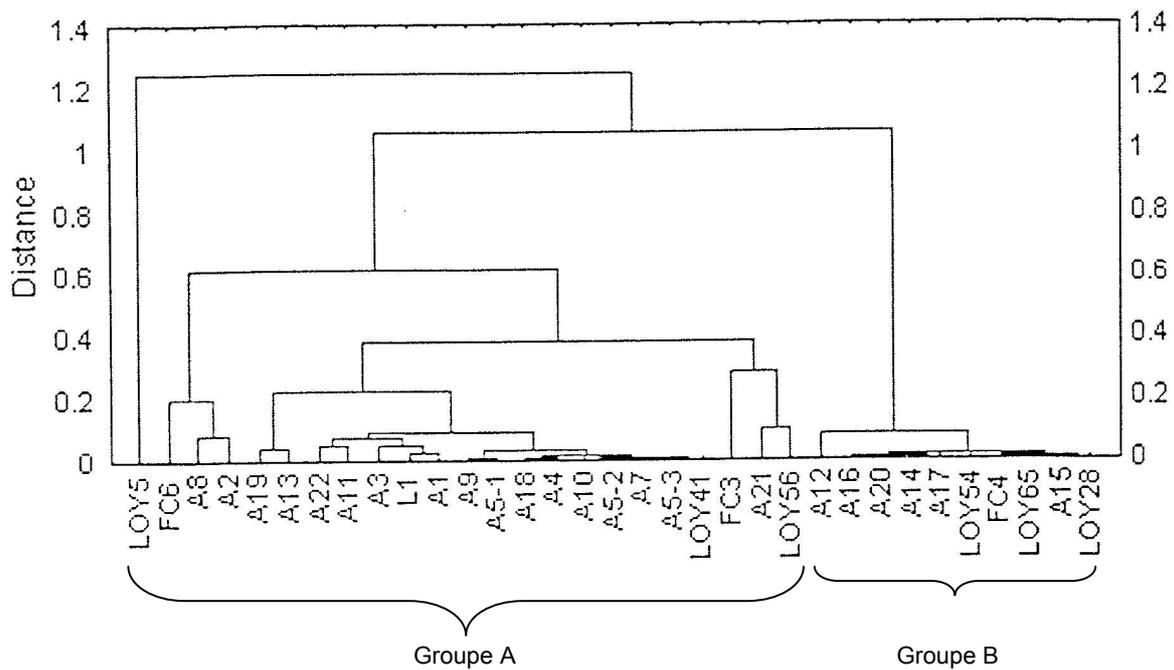


Figure 29 : Classification hiérarchisée de pièces provenant des Forges du Saint-Maurice, de Louisbourg, de Fort Chambly et de Loyola, basée sur les éléments suivants : V, Co, Cu, As, Mo et Sb [65].

A partir de ces résultats, les auteurs concluent que les clous trouvés à Louisbourg et à Fort Chambly ont probablement été fabriqués à partir de matières premières produites aux Forges du Saint-Maurice. La serpe de Loyola provient quant à elle d'un contexte archéologique contemporain aux Forges et à cette époque 0,2 % de la production des Forges était exportée directement vers les Antilles et 57,4 % vers la France où elle pouvait être éventuellement redistribuée vers les colonies. Les auteurs émettent alors l'hypothèse qu'une partie de la matière première utilisée par le forgeron de Loyola était importée directement ou indirectement des Forges du Saint-Maurice.

Ces conclusions sur les échanges entre les Forges de Saint-Maurice et Louisbourg, Fort Chambly et Loyola basées sur l'étude d'un seul objet par site paraissent peu vraisemblables, davantage d'analyses effectuées sur d'autres échantillons de ces sites seraient nécessaires avant d'émettre de telles hypothèses. De plus, il est regrettable que le comportement des éléments employés pour effectuer les distinctions (V, Co, Cu, As, Ga, Mo et Sb) ne soit pas discuté. Certains ont en effet des teneurs dans les objets qui peuvent être fortement liées aux conditions thermodynamiques qui règnent dans le haut fourneau, le foyer d'affinage, le foyer de forge⁷⁰... ceux-ci ayant des concentrations dans les objets très différentes d'une opération à l'autre ne seraient pas adaptés à des études de provenance.

67

⁷⁰ Par exemple Cu, ayant un point de fusion relativement bas, peut sortir du système en s'écoulant vers le fond du foyer sous forme de goutte de métal liquide. Sa teneur dans l'objet est donc fortement liée aux conditions thermodynamiques qui règnent lors de la réduction.

4. Bilan et confrontations

Cette étude des données bibliographiques permet de tirer plusieurs conclusions :

- L'étude du comportement des éléments majeurs pour les deux filières a permis d'établir une méthode afin de déterminer le procédé à l'origine de l'élaboration d'un objet, à partir de l'analyse de ses inclusions [23]. Toutefois, dans certains cas, si par exemple les inclusions ne contiennent ni P, Mg, Al ou K en quantités significatives, il est impossible de se prononcer pour l'une ou l'autre des filières (Figure 16). Afin d'augmenter le nombre de facteurs susceptibles de donner des indications sur le procédé employé, une solution serait d'introduire une nouvelle approche basée sur les éléments traces. Une telle approche ne sera réalisable que lorsque le comportement des éléments traces pour les deux chaînes opératoires sera convenablement caractérisé, ce qui n'est pas le cas aujourd'hui, en particulier pour la filière indirecte, dont les différents déchets et produits ont rarement été analysés.
- Pour les études de provenance d'objets issus de la filière directe, si les compositions en éléments majeurs des inclusions apportent un certain nombre d'informations quant à l'origine d'un objet, notamment si celles-ci ont des compositions qui traduisent l'utilisation d'un minerai de signature forte, la signature d'une région géologique établie à partir des éléments majeurs (minerais, scories, inclusions d'objets) est généralement trop dispersée pour être suffisamment discriminante (cas de la Suède et de la Norvège [30]).
- D'autres approches ont alors été utilisées afin d'établir l'origine d'un objet issu de la filière directe comme l'analyse des isotopes et celle des éléments traces :
 - En raison de la grande dispersion de leurs rapports, non seulement au sein d'un même type de minerai, mais également pour un même objet, les isotopes du Pb ne semblent pas être adéquats pour caractériser une région géologique [59, 62]. Les rapports isotopes du Sr s'avèrent être moins variables et donc plus adaptés pour cette caractérisation [62]. Cette approche paraît toutefois limitée si on considère les quantités importantes de Sr potentiellement apportées au système par les cendres de charbon de bois et les éventuels ajouts.
 - L'analyse des éléments traces présents dans la matrice métallique et les inclusions peut en revanche s'avérer être un outil intéressant [63, 64], si cette approche est couplée à une bonne connaissance de la chaîne opératoire (pollution, comportement des éléments), aux données de la géochimie (éléments hygrophiles) et bien sûr aux informations apportées par les éléments majeurs. Une telle étude est d'autant plus intéressante qu'une base de données dévolue à la

sidérurgie ancienne (Palsid), regroupant les compositions en éléments majeurs et traces de minerais et scories issus de différents sites archéologiques de France a déjà été mise en place [66]. Elle pourra fournir une première base de comparaison pour évaluer le potentiel de la méthodologie que nous allons mettre en place.

- Pour le procédé indirect, peu d'études dédiées à la provenance existent. La méthode développée par Fiset *et al.* [65] basée sur l'analyse statistique par classification hiérarchisée des teneurs en V, Co, Cu, Ga, Mo et Sb d'objets en fer est peu convaincante. Comme pour la filière directe, pour mener à bien une telle approche, elle doit être nécessairement associée à la compréhension du comportement des éléments traces lors du procédé.

En conclusion, l'étude des données bibliographiques nous permet d'orienter notre propre recherche : d'une part de trouver de nouveaux facteurs permettant de distinguer les procédés et d'autre part chercher à établir une méthodologie basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces, afin de caractériser la signature chimique d'une région géologique, en vue d'effectuer des études de provenance sur des échantillons issus des deux filières. Avant d'aborder l'une ou l'autre de ces problématiques, il sera nécessaire de préciser le comportement des éléments pour chacune de ces filières. Pour répondre à cet objectif, une solution est d'analyser les minerais, déchets et produits issus de sites archéologiques d'une région géologique donnée. Notre choix s'est porté sur une région située entre la Normandie et la Picardie : le Pays de Bray.

Le choix du Pays de Bray

Plusieurs raisons expliquent le choix de cette région comme zone d'étude :

- **Présence des deux filières de réduction**

Dans le Bray, des sites et des ferriers du direct datés de l'époque protohistorique à médiévale ont été mis au jour [67, 68]. De plus, l'intérêt de la sidérurgie brayonne repose également sur le fait qu'elle a été une étape de la diffusion du procédé indirect⁷¹. On y trouve donc des sites archéologiques fonctionnant selon ce procédé dès la fin du XV^e siècle, tel le site de Glinet, fouillé depuis une dizaine d'années où une affinerie et un haut fourneau ont été mis au jour [33, 54]. Nous allons donc pouvoir collecter dans cette région l'ensemble du matériel nécessaire à la réalisation de cette étude.

69

⁷¹ Ce procédé fut apporté, à partir de 1450 dans le Pays de Bray picard par des sidérurgiques originaires de Namur et de Liège puis à la fin du XV^e siècle, début XVI^e siècle, les sidérurgistes brayons ont immigré en grand nombre dans le Weald au sud-est de l'Angleterre permettant ainsi d'introduire la nouvelle sidérurgie dans ce pays 33. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVI^e siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.

• **Minerai de fer peu « typé », sans signature forte**

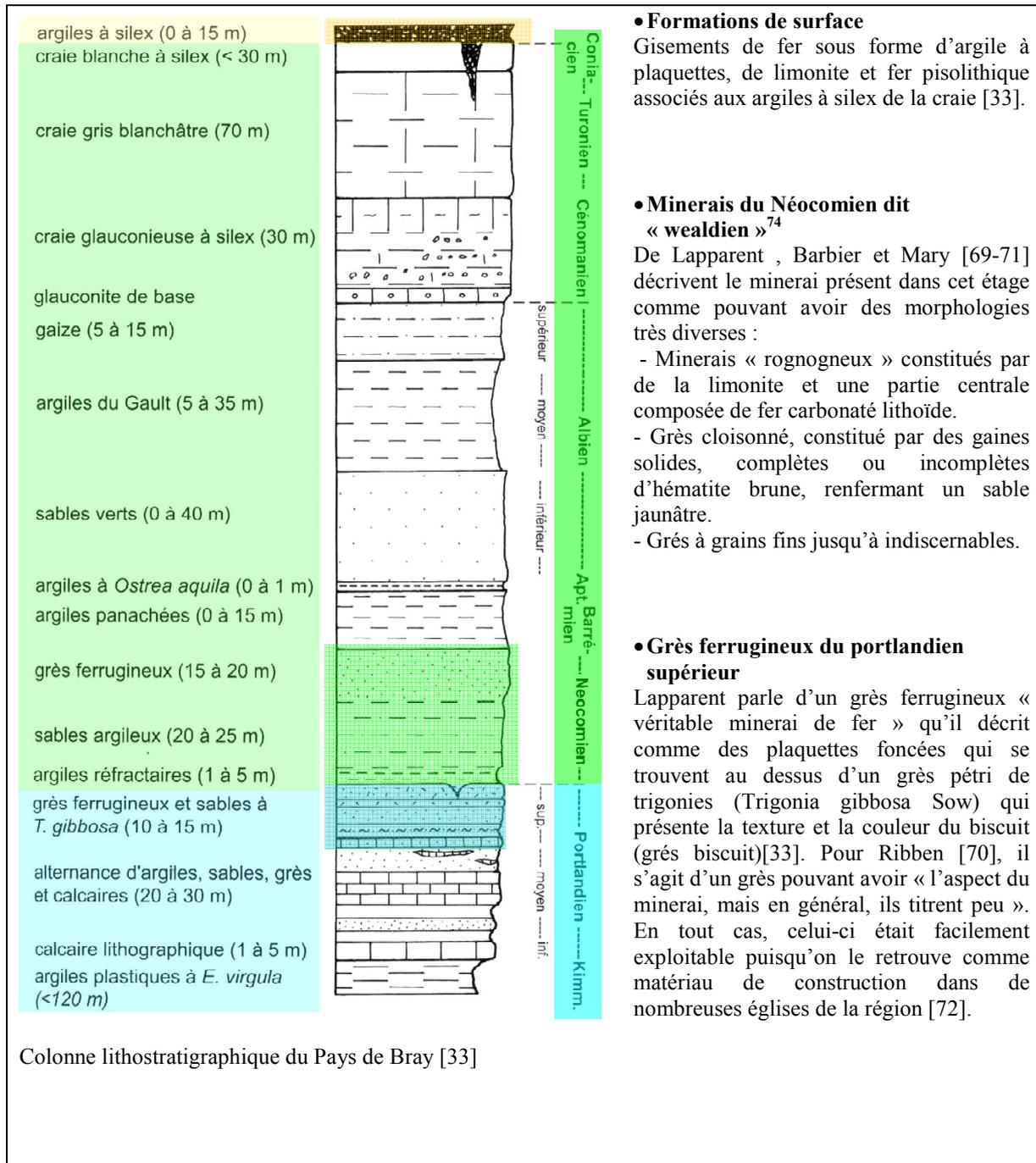
Le Pays de Bray a une géologie particulière : des contraintes tectoniques ont donné naissance à un pli anticlinal. Cette prééminence a été le jeu d'une érosion intense creusant une boutonnière et mettant au jour différentes formations d'âge secondaire [33](cf. Annexe 7). Dans le Tableau 9 sont présentées les différentes formations qui auraient pu potentiellement fournir du minerai de fer aux sidérurgistes brayons. Cependant les localisations des toponymes « Minières »⁷², documents écrits, et traces d'extractions sur la carte géologique [33] (cf. Annexe 7), ainsi que les descriptions faites dans des études anciennes du minerai de type wealdien [69-71] concordent avec celles des minerais retrouvés sur les sites archéologiques de la région [33, 68] et semblent montrer que c'est sans doute ce type de minerai qui a été utilisé⁷³. Dans sa thèse Arribet-Deroin [33] présente quelques analyses du minerai mis au jour sur le site de Glinet (Tableau 10). Contrairement aux minerais de la Lorraine [56] ou de la Montagne Noire [64], ils n'ont pas une signature forte. C'est un minerai peu « typé » dont la composition en éléments majeurs sera difficile à différencier de celle de la plupart des minerais collectés en France (base Palsid). Si cette donnée complique la caractérisation de la signature chimique de cette région, elle rend en revanche l'utilisation des éléments traces d'autant plus nécessaire et intéressante. Nous pourrions ainsi tester la potentialité de l'analyse des éléments traces pour distinguer des régions géologiques et mettre en évidence leurs intérêts pour les études de diffusion et de provenance.

70

⁷² Minière : exploitation d'où l'on tirait de la mine 2. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

⁷³ Avec toutefois un appoint possible en grès du portlandien supérieur, qui était accessible puisque des églises dont les plus anciennes datent de la fin du Moyen Age sont construites avec ce type de matériau 33. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.

Tableau 9: Les minerais potentiels du Pays de Bray.



71 _____

⁷⁴ Cet étage est souvent appelé wealdien en raison de son faciès proche de celui du weald-clay du sud de l'Angleterre.

Tableau 10 : Exemples de compositions en éléments majeurs et traces de minerai mis au jour dans un site archéologique du Pays de Bray (Glinet).

Echantillon	GL86-02	GL94-19	GL94-21
%			
SiO ₂	32,18	23,97	13,46
Al ₂ O ₃	0,71	1,4	3,81
Fe ₂ O ₃	52,73	60,05	51,59
MnO	0,38	0,62	0,94
MgO	tr	0,26	1,69
CaO	0,52	0,4	1,35
Na ₂ O	tr	tr	0,05
K ₂ O	0,05	0,35	0,36
TiO ₂	0,14	0,07	0,23
P ₂ O ₅	0,84	0,95	0,47
ppm			
Ba	59	170	106
Be		2,53	2,38
Co	65	9,69	9,16
Cr	29	43,5	49,0
Cu	16	70,6	20,1
Ga		2,36	5,25
Nb		1,88	4,67
Ni	87	31,7	15,2
Rb	16	17,9	22,3
Sr	27	15,7	73,4
Th		3,57	3,99
V	96	52,3	52,1
Zn		71,6	58,9
Zr		125	86,0

• Les débouchés commerciaux du fer brayon

Les contrats de vente de fer du XVI^e siècle donnent un aperçu des débouchés commerciaux du fer produit au Pays de Bray. La Figure 5 sur laquelle sont représentées les villes où habitent les acheteurs montre que les échanges étaient essentiellement régionaux⁷⁵. Toutefois peu de contrats de vente sont disponibles et ils ne concernent que le Bray normand. Les villes mentionnées ne sont donc peut-être pas représentatives des débouchés du fer brayon [33]. Ainsi, il est par exemple étonnant que la ville de Dieppe soit absente de ces échanges, alors que les comptes de son port montrent l'exportation régulière de fer vers l'Angleterre au tournant du XV^e et du XVI^e siècle [33]. Peu de données historiques existent pour la ville de Rouen, située à moins de 50 km du Pays de Bray. En effet, l'origine du fer est rarement mentionnée⁷⁶ dans les archives des chantiers rouennais et les quelques mentions où le Pays de Bray est nommé ainsi que les deux actes de vente qui mettent en évidence les relations commerciales entre le maître de forge de Glinet et des marchands de fer de Rouen (1512 à 1514) ne permettent pas de connaître précisément l'ampleur des échanges entre la capitale de la Normandie et le Bray [33, 73]. Préciser ces échanges peut être une application intéressante à notre étude. Dans ce but seront analysés des fers de construction des édifices religieux de cette ville (église Saint-Ouen, cathédrale Notre-Dame) qui ont l'avantage d'avoir été déjà étudiés par L'Héritier⁷⁷ [73], et dont la forme peu élaborée indique qu'ils ont été peu contaminés par des pollutions lors des étapes de post-réduction. Nous pourrions ainsi comparer leurs signatures chimiques à celle du Pays de Bray et évaluer la possibilité qu'ils aient été produits dans cette région.

73

⁷⁵ Cette figure indique également la revente de fer par les marchands de Neufchâtel à des professionnels de la petite métallurgie dans différentes villes de la région.

⁷⁶ Concernant les autres sources d'approvisionnement, dans sa thèse L'Héritier cite Lardin qui identifie le Pays d'Ouche et la région de Bellencombre comme fournisseurs en fer et Arnoux qui indique qu'une grande partie du fer consommé à Rouen viendrait d'Espagne 73. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285 .

⁷⁷ L'étude métallographique et l'analyse de la composition en éléments majeurs des inclusions de ces fers de construction ont été effectuées par L'Héritier dans sa thèse 73. Ibid.

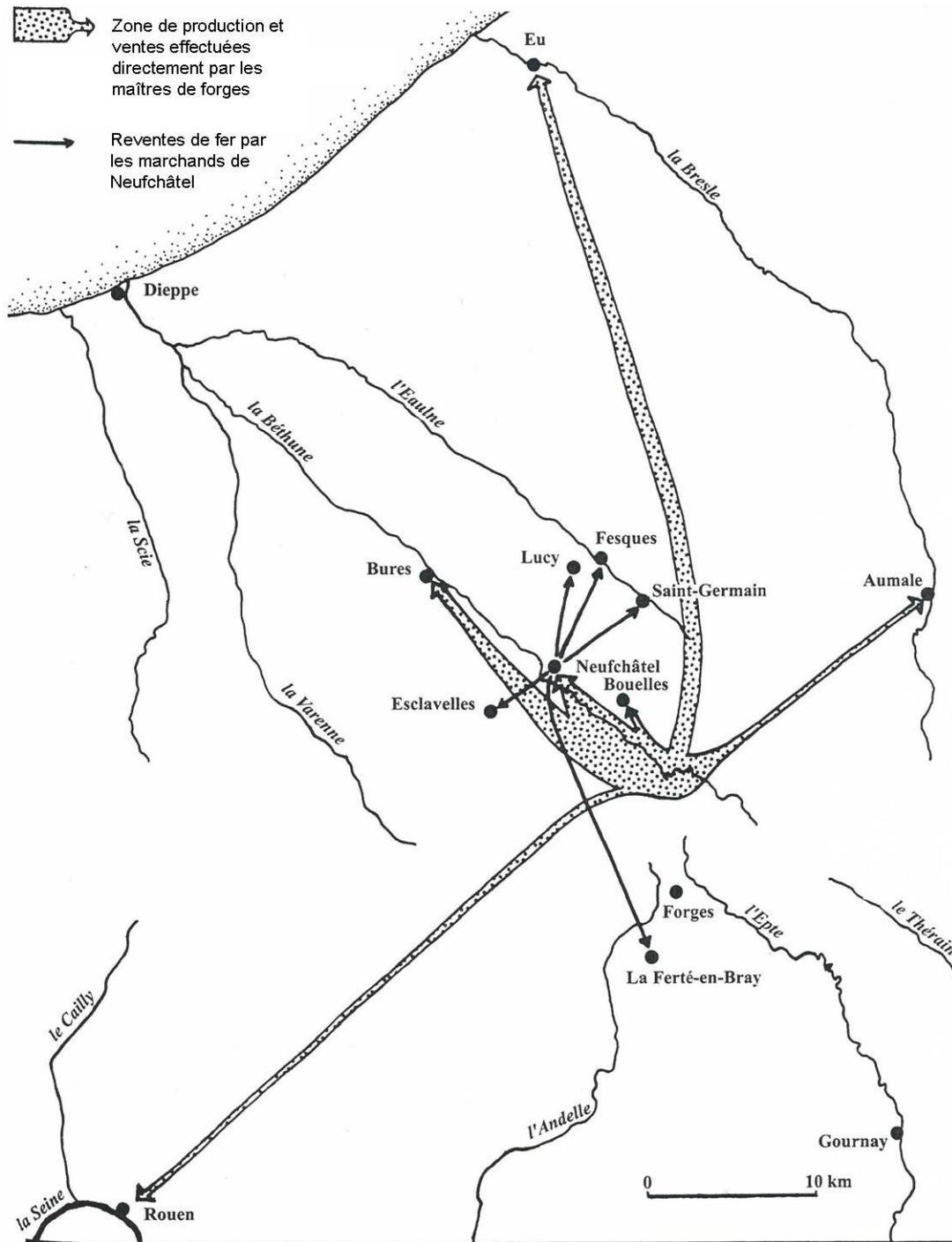


Figure 30 : Ventes de fer par les forges du Bray normand (1560-1560) [33].

En conclusion, afin de trouver de nouveaux facteurs permettant de distinguer les procédés et d'établir une méthodologie pour caractériser la signature chimique d'une région géologique, en vue d'effectuer des études de provenance, nous allons étudier les minerais, déchets et produits issus de sites archéologiques du Pays de Bray. Des échantillons issus de la réduction expérimentale de minerai de la région seront également analysés. Enfin, pour tester et appliquer nos méthodologies, ce corpus sera complété par des minerais, déchets et objets ferreux provenant d'autres régions. Dans ce but, les analyses issues de la base de données Palsid [9] seront également utilisées.

La méthodologie employée pour l'étude des échantillons et les techniques expérimentales associées sont présentées en détail dans le chapitre suivant.

Bibliographie

1. Serneels, V., *Archéométrie des scories de fer. Recherche sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale*, ed. C.d.A. Romande. Vol. 71. 1993, Lausanne. 240.
2. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.
3. Ohmoto, H., *Stable isotope geochemistry of ore deposits*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 1986. **16**(1): p. 491-559.
4. Pearce, J.A. and G.H. Gale, *Identification of ore-deposition environment from trace-element geochemistry of associated igneous host rocks* Geological Society, 1977. **Special Publications** (7): p. 14-24.
5. Barnes, H., *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 1997.
6. Hagemann, R. and M. Treuil, *Introduction à la géochimie et ses applications*. CEA ed. Vol. 1. 1998. 445.
7. David, K., *Mise au point analytique de la mesure du rapport Zr/Hf dans les roches terrestres et extraterrestres par dilution isotopique en spectrométrie de masse à thermo-ionisation et à source plasma multicollection*. 1997, Paris VII.
8. Joron, J.-L. and M. Treuil, *Utilisation des propriétés des éléments fortement hygromagmatophiles pour l'étude de la composition chimique et de l'hétérogénéité du manteau*. Bulletin de la société géologique de France, 1977. **XIX**(6): p. 1197-1205.
9. Ploquin, A. *Palsid : un prototype de base de données paléosidérurgiques*, in : *La sidérurgie ancienne de l'Est de la France dans son contexte européen : archéologie et archéométrie*. in *Actes du colloque international de paléométaballurgie de Besançon*. 1994: Les Belles Lettres.
10. Taylor, S.R. and S.H. Mclennan, *The Continental Crust : Its composition and evolution* 1985, Oxford: Blackwell scientific Publications.
11. Vidal, P., *Géochimie*. DUNOD ed. 1994. 190.
12. Fluzin, P., *Notions élémentaires de sidérurgie*, in *Métallurgies africaines. Nouvelles contributions*, N. ECHARD, Editor. 1983, Musée de l'Homme: Paris. p. 13-44.
13. Fluzin, P., *Apport de l'archéométrie à la restitution de la chaîne opératoire en sidérurgie ; matériaux et procédés. Etudes métallographiques*, in *6 ème cours d'archéologie d'Andorre ; l'obtention du fer par le procédé direct du IV ème au XIX ème siècle*. 2002, Govern D'Andorra, Ministeri de Cultura: Andorra la Vella. p. 388.
14. Fluzin, P., *La chaîne opératoire en sidérurgie : matériaux archéologiques et procédés .Apports des études métallographiques*, in *Aux origines de la métallurgie du fer en Afrique*. 2002, Editions de l'UNESCO-BPI. p. 58-92.
15. Fluzin, P., A. Ploquin, and Francis.Dabosi, *Approches métallurgiques et archéométriques*, in *Le Fer*, M. Mangin, Editor. 2004, ERRANCE: Paris. p. 113-174.
16. Pleiner, R., *Iron in Archaeology The european bloomery smelters*. 2000, Prague: Archeologicky Ustav av Cr. 400.
17. Urteaga, M., et al. *Restitution ethnoarchéologique et conduite des procédés, Forges d'Agorregi, Pays basque, Espagne*. in *Arts du feu et production artisanale-XXe Rencontres d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*. 1999. Antibes: APDCA.
18. Dillmann, P., *Diffraction X, Microdiffraction X et Microfluorescence X sous Rayonnement Synchrotron et analyses comparées pour la caractérisation des inclusions. Application à l'étude de l'évolution historique des procédés d'élaboration des objets ferreux (procédés direct et indirects)*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 1998, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 300.
19. Mahé-Le-Carlier, C., *Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés acuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle*. 1997, Institut National Polytechnique de Lorraine: Nancy. p. 378.

20. Serneels, V., *Analyse chimique des matières premières et des produits de l'opération de réduction dans le four basque d'Agorregi*, in *La ferreria y los molinos de Agorregi-Aia, Gipuzkoa*, Arkeolan, Editor. 2002, Diputacion Foral de Gipuzkoa - European community: San Sebastian. p. 93- 121.
21. Rouillard, J., *L'homme et la rivière : histoire du bassin de la Vienne au Moyen Âge (XIIIe-XVIe siècles)*, in *Histoire*. 2003, Paris I: Paris. p. 1199.
22. Cantelaube, J. *Apparition et évolution de la forge à la catalane dans l'Est des Pyrénées françaises, XVIIe-XXe siècle*. in *La farga catalana en el marc de l'arqueologia siderurgica. Simposi internacional sobre la Farga catalana*. 1993. Ripoll.
23. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. *Journal of Archaeological Science*, 2007. **34**: p. 1810-1823.
24. Knau, H.L., D. Horstmann, and M. Sonneck. *La production de fonte dans la haute vallée de la Volme : contribution à l'histoire de la sidérurgie en westphalie occidentale*. in *L'innovation technique au Moyen Age, VIème congrès international de la société d'archéologie médiévale*. 1996: ERRANCE.
25. Magnusson, G. *Lapphyttan. An example of medieval iron production*. in *Medieval Iron in Society*. 1985. Stockholm: Jernkontoret and Riksantikvarieämbetet.
26. Belhoste, J.-F., Y. Lecharbonnier, and M. Arnoux, *La métallurgie normande XIIIe-XVIIe siècles. La révolution du haut fourneau*. *Cahiers de l'Inventaire*. Vol. 14. 1991, Paris. 322.
27. Belhoste, J.-F., *et al.*, *La métallurgie comtoise. XVe-XIXe siècles*. *Etudes du Val-de-Saône*. 1994, Besançon.
28. Benoit, P., *L'eau et le fer : la mécanisation de la sidérurgie*. *Dossiers Pour la Science*, 2003. **37**: p. 98-102.
29. Gille, B., *L'évolution de la Technique Sidérurgique*. *Revue d'Histoire des Mines et de la Sidérurgie*.
30. Buchwald, V.F. and H. Wivel, *Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects*. *Materials Characterization*, 1998. **40**: p. 73-96.
31. Crew, P. *The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags*. in *Iron in the Alps*. Bienco.
32. Kronz, A. *Ancient iron production compared to medieval techniques in Germany : Fayalitic slag and elemental mass balances*. in *Archeometallurgy in Europe*. 2003. Milan, Italie.
33. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.
34. Serneels, V. *A propos de quelques scories : Le fer en Suisse romande*. in *Paléoméallurgie et Cultures*.
35. Serneels, *Les laitiers du haut fourneau de Carena TI. Premiers résultats*. *Minaria Helvetica*, 1999. **19b**: p. 24-40.
36. Blazy, P. and E.-A. Jdid, *Introduction à la métallurgie extractive*. *Techniques de l'Ingénieur*.
37. Thomas, G.R. and T. P.Young, *The determination of bloomery furnace mass balance and efficiency*. *Geoarchaeology: exploration, environments, resources*, 1999. **165**: p. 155–64.
38. *Handbook of chemistry and physic*. 1965: The Chemical Rubber Co.
39. Leroy, M., *et al.* *La sidérurgie ancienne en Lorraine et les conditions de l'utilisation du minerai oolithique lorrain en réduction directe. L'exemple de l'atelier de Frouard (Ve - VIe s.)*. in *La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéologie et archéométrie*. 1993. Besançon: Les Belles Lettres.

40. Hellot, J., *Cahier G*, in *Bibliothèque Municipale de Caen In-4° 171*, 121p.
41. Dumas, j.-b., *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchet Jeune. 744.
42. Gruner, *Traité de métallurgie* Vol. t.2. 1878.
43. Dillmann, P., et al. *Early wallon refining process : first experimental restitution and metallographic analyses*. in *Archeometallurgy in Europe*. 2007.
44. Stewart, J.W., J.A. Charles, and E.R. Wallach, *Iron-Phosphorus-Carbon system part I - Mechanical properties of low carbon iron - phosphorus alloys*. Materials science and technology, 2001. **16**: p. 275-282.
45. Vega, E., P. Dillmann, and P. Fluzin, *Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne*. La revue d'Archéométrie, 2002. **26**: p. 197-208.
46. Lechevallier, G., et al. *L'affinage wallon des fontes phosphoreuses, approche expérimentale et historique*. in *Arts du feu et production artisanale-XXe Rencontres d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*. 2000. Antibes: APDCA.
47. Fluzin, P., A. Ploquin, and V. Serneels, *Archéométrie des déchets de production sidérurgique, Moyens et méthodes d'identification des différents éléments de la chaîne opératoire directe*. Gallia, 2000(57): p. 100-121.
48. Fluzin, P. *Ponte di Val Gabbia III (Bienna)*. Les premiers résultats des études métallographiques. in *Iron in the Alps, Desposits, mines and metallurgy from antiquity to the XVI century*. 1998. Bienna - Italie: Comune di Bienna.
49. Fluzin, P. *Synthèse des études métallographiques d'échantillons de la forge de ponte di Val Gabbia III (Bienna V-VIth century AD)*. Mise en évidence de la décarburation de la fonte. in *Prehistoric and medieval direct iron smelting in Scandinavia and Europe*. 1999. Sandjberg: Aarhus University Press.
50. L'Héritier, M., et al., *Utilisation des alliages ferreux dans la construction monumentale du Moyen Age. État des lieux de l'avancée des études métallographiques et archéométriques*. La Revue d'Archéométrie, 2005. **29**: p. 117-132.
51. Stewart, J.W., J.A. Charles, and E.R. Wallach, *Iron-Phosphorus-Carbon system part II - Metallography behaviour of Oberhoffer's reagent*. Materials science and technology, 2001. **16**: p. 283-290.
52. Arvieu, C. and I. Guillot, *Atlas métallographique*, ed. U.d.T.d. Compiègne. 1997.
53. Fluzin, P., *Etudes métallographiques préliminaires concernant les vestiges sidérurgiques du site de Montagney*. Minaria Helvetica, 2000. **20b**: p. 91-104.
54. Dillmann, P., et al. *Early modern cast iron and iron at Glinet*. in *Norberg-Nora, 700 years of ironmaking*. 2003. Norberg.
55. Steck-Hauss, C. *Mines et métallurgie à Minot*. in *Paléoméallurgie du fer & cultures*. 1990.
56. Leroy, M., *La sidérurgie ancienne en Lorraine avant le haut-fourneau. Etude du développement historique et des conditions techniques de l'utilisation du minerai oolithique lorrain (la minette) en métallurgie de réduction directe*. 1997, CNRS: Besançon.
57. Paynter, S., *Regional variations in bloomery smelting slag of the iron age and romano-british periods*. Archaeometry, 2006. **48**(2): p. 271-292.
58. Hedges, R.E.M. and C.J. Salter, *Source determination of iron currency bars through the analysis of slag inclusions*. Archaeometry, 1979. **21**: p. 161-175.
59. Schwab, R., et al., *The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach*. Archaeometry, 2006. **48**(3): p. 433-452.
60. Horst-Madsen, L. and V.F. Buchwald, *The characterisation and provenancing of ore, slag and iron from the Iron Age settlement in Snorup*. The Journal of the Historical Metallurgy Society, 1999. **33**(2): p. 57-67.

61. Pagès, G., *et al.*, *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, 2008.
62. Degryse, P., *et al.*, *Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos (south-west Turkey): a combined lead and strontium isotope study on iron artefacts and ores*. Archeometry, 2007. **49**: p. 75-86.
63. Devos, W., *et al.*, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace analysis of early-medieval archaeological iron finds*. Fresenius J Anal Chem, 2000. **366**: p. 873–880.
64. Coustures, M.-P., D. Béziat, and F. Tollon, *The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar iron links: examples from two gallo-roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret)*. Archaeometry, 2003. **45**(4): p. 599-613.
65. Fiset, M., *et al.*, *Analyse par activation neutronique et par microsonde électronique de fers produits à la forge basse des forges du Saint Maurice (1736-1741)*. Les Cahiers d'Archéologie du CELAT, 2001. **10**: p. 33-49.
66. Ploquin, A. *L'analyse chimique en paléosidérurgie*. in *La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéométrie*. 1993. Besançon.
67. Colliou, C. and P. Dillmann, *Approche archéométrique de la métallurgie par réduction directe en pays de Bray*. Haute-Normandie Archéologique-Centre de Recherches Archéologiques de Haute-Normandie., 2004. **9**: p. 67-68.
68. Colliou, C., *Le Chemin du Flot, parcelle 136, commune de La Ferté St Samson*. 2005. p. 22.
69. Mary, A. and A. Mary, *Etude sur l'Urgonien du Bray à Rainvilliers (Oise)*. ompte rendu du Congrès national des sociétés savantes, 1907.
70. Barbier, E., *Une campagne de recherches minière en Seine-Inférieure*. Revue économique de l'Ouest, 1921.
71. Lapparent, A.D., *Le pays de Bray. Mémoire pour servir à l'explication de la carte géologique détaillée de la France*,. 1879, Paris.
72. Arribet-Deroin, D. and J.P. Deroin. *L'utilisation du grès ferrugineux dans les églises du Haut-Bray*. in *Carrière et constructions en France et dans les pays limitrophes III Actes du 119e Congrès des Sociétés Historiques et Scientifiques*. 1997. Amiens.
73. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285

Chapitre II

Méthodologie

1. Protocole expérimental	86
2. Techniques expérimentales	88
2.1 Analyses macroscopiques	88
2.1.1 Préparation des échantillons	88
2.1.2 Analyses structurales : Diffraction des rayons X	88
2.1.3 Analyses élémentaires	89
2.1.3.1 Composition en éléments majeurs	89
2.1.3.2 Composition en éléments traces	90
2.2 Analyses microscopiques	90
2.2.1 Préparation des échantillons	90
2.2.2 Analyses élémentaires	91
2.2.2.1 Composition en éléments majeurs et mineurs	91
2.2.2.2 Composition en éléments traces	92
2.3 Analyses métallographiques	94
Bibliographie	95

Chapitre II : Méthodologie

Le but de cette étude est d'essayer de comprendre le comportement des éléments traces dans les deux filières sidérurgiques. Les applications seront de deux ordres : (i) établir une méthodologie basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces, afin de caractériser la signature chimique d'une région géologique, en vue d'effectuer des études de provenance, (ii) trouver de nouveaux facteurs pour distinguer les procédés de réduction. Pour répondre à ces objectifs, un protocole analytique a été mis en place. Il s'applique non seulement à des échantillons mis au jour sur les sites archéologiques du Pays de Bray, mais également à ceux obtenus à l'issue de réductions expérimentales. Il sera également suivi pour étudier les minerais prélevés dans les coupes géologiques et les échantillons provenant d'autres régions. Les échantillons analysés seront présentés dans le Chapitre III.

1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental mis en place pour cette étude est représenté sur la Figure 31. Selon leur nature, les échantillons reçoivent différents traitements :

- Afin de pallier leurs hétérogénéités, les minerais, scories et laitiers sont entièrement broyés puis tamisés à 125 μ m. Des pastilles sont ensuite préparées à partir de ces poudres. Pour identifier les phases cristallines qu'elles contiennent et leurs compositions en éléments majeurs, elles sont ensuite analysées par Diffraction des Rayons X (DRX), spectrométrie dispersive en longueurs d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy) et spectrométrie dispersive en énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometry). Une certaine quantité de poudres (50-120 mg) est également prélevée pour caractériser sa composition en éléments traces par l'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA pour Instrumental Neutron Activation Analyses) et par spectrométrie de masse avec ionisation par plasma à couplage inductif (ICP-MS pour Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Notons que l'analyse par ICP-MS nécessite la mise en solution de l'échantillon. Pour ces analyses, un protocole de minéralisation a donc été mis en place.

- Les objets ferreux qui nécessitent une approche multi échelle sont soumis à une autre préparation. Des coupes transversales sont réalisées, puis mises en résine, polies et observées au microscope optique afin de repérer les zones d'intérêt. Ces échantillons sont ensuite analysés par EDS macroscopiquement (fenêtre de 500 μ m) et microscopiquement, afin d'établir leur composition globale et les teneurs en éléments majeurs des inclusions non métalliques qu'ils contiennent. Des analyses WDS sont aussi réalisées à l'interface scorie/métal. Concernant les concentrations en éléments traces, une analyse microscopique est effectuée sur les inclusions des objets en fer par ICP-MS avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS pour Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) et les compositions globales des fragments métalliques issus des différents échantillons sont également mesurées par INAA et ICP-MS.

Pour finir une analyse métallographique est réalisée sur les coupes transversales polies afin d'estimer la teneur en carbone de la matrice métallique de ces objets.

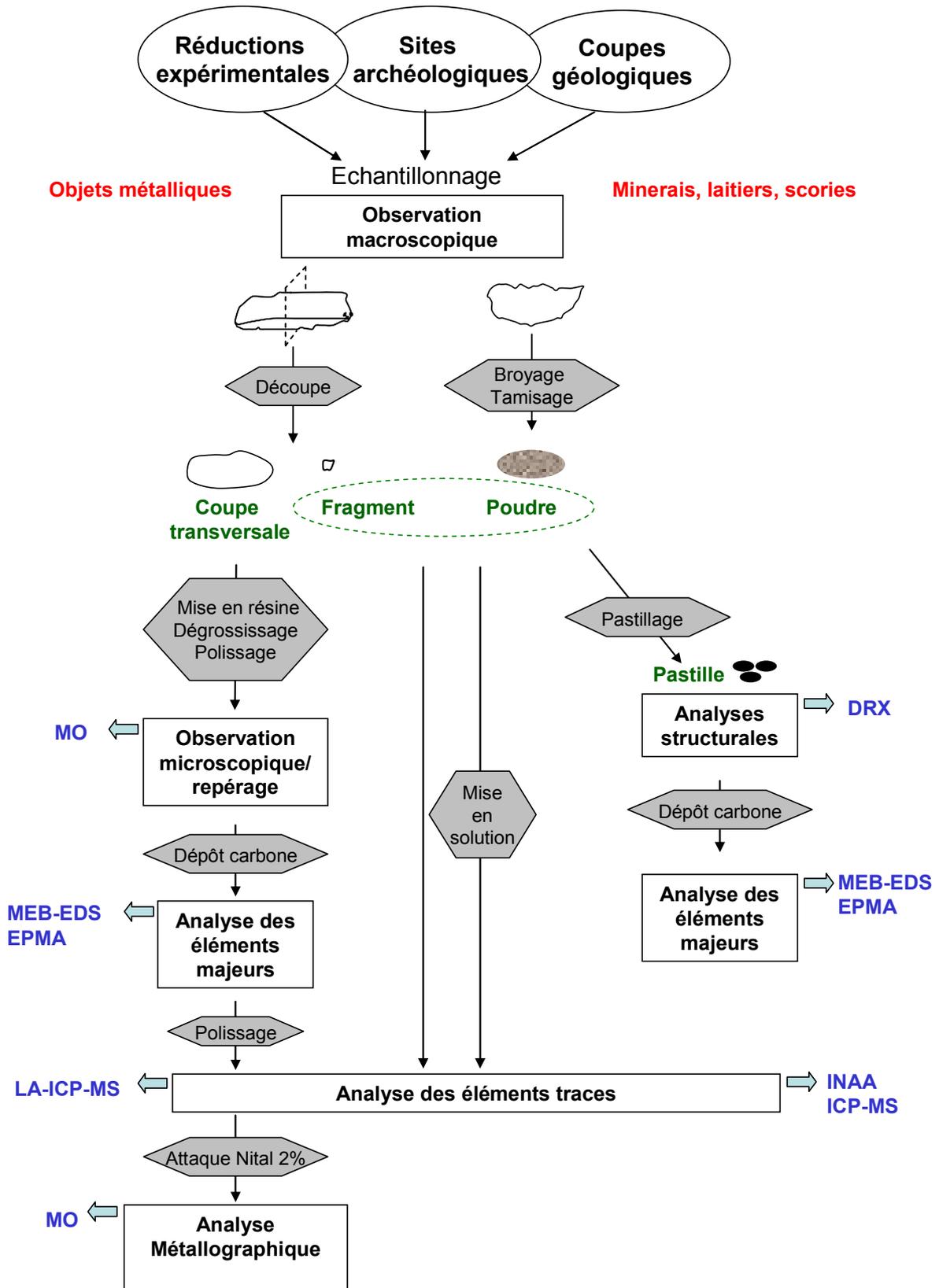


Figure 31 : Protocole expérimental utilisé dans cette étude.

2. Techniques expérimentales

2.1 Analyses macroscopiques

2.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de laitiers, minerais et scories sont préalablement concassés dans un broyeur à mâchoires en acier⁷⁸ puis réduits en poudre dans un broyeur en agate. Les éventuelles billes de fonte et fragments métalliques présents dans les laitiers et scories sont retirés en utilisant un aimant, puis l'échantillon est tamisé à 125 μm . Dans le but d'effectuer des analyses EDS, WDS et DRX, des pastilles sont préparées à partir de ces poudres. Afin d'analyser les compositions en éléments traces des objets en fer et en fonte (INAA, ICP-MS), des petits fragments de 50-100 mg sont prélevés à l'aide d'une scie diamantée. Pour déterminer leurs compositions globales en éléments majeurs (EDS), des coupes transversales de ces objets sont également réalisées. Les zones sélectionnées sont ensuite enrobées à froid sous résine, puis les surfaces à analyser font l'objet d'un dégrossissage et prépolissage aux papiers de carbure de silicium (SiC), grades 80 à 4000. Le polissage final se fait à la pâte diamantée, 3 et 1 μm . Les analyses EDS et WDS nécessitent que la surface de l'échantillon soit conductrice afin de permettre l'évacuation des charges. Une couche de carbone d'une épaisseur moyenne de 20 nm est donc pulvérisée sur l'ensemble de la surface des échantillons (section polie et pastille).

2.1.2 Analyses structurales : Diffraction des rayons X

Afin d'avoir une identification globale des phases cristallines qui composent les échantillons, la technique de diffraction des rayons X sur poudres a été employée [1]. L'appareillage utilisé est un générateur de rayon X à anode tournante en molybdène ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,7093 \text{ \AA}$, $E_{K\alpha 1} = 17,48 \text{ keV}$) (Laboratoire Pierre Süe CEA/CNRS, UMR 9956). Dans le montage utilisé, l'analyse s'effectue en configuration θ - 2θ , le faisceau de rayons X est canalisé jusqu'à un goniomètre quatre cercles. Il est avant cela filtré par une feuille de Nb de 50 μm permettant d'éteindre la contribution de la raie K_{β} du Mo.

Pour identifier les minéraux cristallins présents dans les échantillons, les diffractogrammes obtenus sont comparés aux références disponibles dans la base de données JCPDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards édité par l'International Center for Diffraction Data) à l'aide du programme Diffrac+. Les fiches JCPDF utilisées dans cette étude sont présentées dans le Tableau 11.

⁷⁸ L'échantillon ne subit qu'un bref passage entre les mâchoires du broyeur afin d'être concassé, ce qui limite les risques de pollution.

Tableau 11 : Fiches JCPDF utilisées afin d'identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons de cette étude.

Phases identifiées par XRD	n° de fiche JCPDF
Gœthite FeOOH	01-081-0462
Magnétite Fe ₃ O ₄	01-085-1436
Maghémite Fe ₂ O ₃	01-004-0755
Hématite Fe ₂ O ₃	01-033-0664
Sidérite FeCO ₃	01-029-0696
Fayalite Fe ₂ SiO ₄	01-076-0852
Wüstite FeO	01-086-2316
Méililite (Ca,Na) ₂ (Mg,Fe,Al)[(Al,Si)SiO ₇]	01-079-2423
Hercynite FeAl ₂ O ₄	01-082-0586
Quartz SiO ₂	01-082-0511

2.1.3 Analyses élémentaires

2.1.3.1 Composition en éléments majeurs

Les compositions globales en éléments majeurs sont déterminées en employant deux techniques :

- Spectroscopie dispersive en énergie - EDS

Les compositions globales sont mesurées par EDS couplé au MEB (Microscope Electronique à Balayage). Le MEB utilisé est de type LEO120 de Cambridge. L'emploi d'un détecteur Si(Li) pourvu d'une fenêtre mince en Béryllium et d'une chaîne numérique d'acquisition permet de détecter et mesurer les éléments relativement légers comme l'oxygène avec une bonne exactitude. Le système Idefix de SAMX Company est utilisé pour l'acquisition et la quantification des données. Les mesures sont effectuées avec une tension d'accélération de 15 kV. Les temps d'acquisition varient entre 100 et 300 s, selon la teneur de l'élément analysé. Afin de vérifier l'homogénéité des échantillons, des fenêtres d'analyse de l'ordre de 500 μm² sont déplacées à la surface des échantillons (pastille, section polie). Pour l'analyse du métal contenu dans les objets ferreux, les fenêtres d'analyse sont placées entre les inclusions. Les éléments mineurs peuvent être détectés et mesurés à des teneurs supérieures à 0,5 %_{mass}. Pour cette gamme de composition (< 1 %_{mass}), il est considéré que l'erreur relative de quantification est d'environ 10 %. Pour les autres éléments (> 1%_{mass}) nous considérons une erreur relative de 2 %. Il est important de rappeler que la mesure ne peut être considérée comme quantitative seulement quand l'échantillon ne contient pas d'éléments non détectés ou non dosés, c'est-à-dire plus légers que l'oxygène. C'est le cas pour la plupart des échantillons

de cette étude, mis à part pour certains minerais constitués de sidérite (FeCO_3) et de goéthite (FeOOH).

- Spectroscopie dispersive en longueur d'onde -WDS

L'appareil utilisé pour ces travaux est une microsonde électronique (EPMA pour Electron Probe Micro Analysis) SX100 conçue par CAMECA et disponible au laboratoire CAMPARIS (Paris VI)⁷⁹. Il dispose d'un système de détection par dispersion de longueurs d'onde (WDS). Ce système est formé de quatre cristaux monochromateurs dont chacun est associé à une gamme énergétique spécifique. Les principes de l'analyse WDS, ainsi que l'instrumentation associée, ont été décrits dans de nombreux ouvrages et ne seront pas détaillés ici [2]. Les mesures sont effectuées avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de sonde de 10 nA. Afin d'avoir une analyse macroscopique de la pastille, ces mesures sont réalisées en mode balayage, ce qui a permis d'avoir une fenêtre d'analyse de dimensions $140 \times 105 \mu\text{m}^2$. Le système de détection WDS permet d'obtenir, par calibration sur des standards, une quantification absolue. Dans les conditions d'analyses sélectionnées, les limites de détection sont inférieures à 1500 ppm pour Mg, Al, P, S, K, Mn, Si et Ca, et en dessous de 2 % pour O et Fe. L'incertitude relative de la mesure est de l'ordre du pourcent⁸⁰.

2.1.3.2 Composition en éléments traces

Deux techniques sont employées afin de déterminer les compositions en éléments traces des échantillons (Ba, Sr, Rb, Cs, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Y, Nb, W, As, Mo, Zn, Sb, Co, Ni). L'INAA (Laboratoire Pierre Süe CEA/CNRS, UMR 9956) [3] sert de technique de référence afin de valider l'ensemble des mesures effectuées par ICP-MS (Laboratoire Pierre Süe CEA/CNRS, UMR 9956), technique pour laquelle il a fallu non seulement mettre en place un protocole de mesure (analyte, dilution, CCT...), mais aussi un protocole de minéralisation. Ce protocole ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour les deux techniques (INAA, ICP-MS) sont décrits dans l'article qui figure en Annexe 8 [4].

2.2 Analyses microscopiques

2.2.1 Préparation des échantillons

90

⁷⁹ Institutions partenaires : UPMC, Université Denis Diderot, IPGP, MNHN, ENS, CEA Saclay, Université de Poitiers, Université de La Rochelle.

⁸⁰ L'incertitude relative est d'environ 2 % pour l'oxygène et d'environ 1 % pour le fer.

Afin d'analyser les inclusions non métalliques (objet en fer, fonte) contenues dans les objets ferreux, il est nécessaire de mener une approche microscopique. Des coupes transversales sont réalisées et préparées comme décrit au § 2.1.1. Dans le but de repérer les phases que nous allons analyser, les échantillons sont préliminairement observés au microscope. Ces observations sont réalisées en utilisant un microscope optique OLYMPUS BX51 en lumière réfléchie équipé de cinq grossissements (x50, x100, x200, x500 et x1000) et d'un système d'acquisition vidéo Q-Imaging MicroPublisher 3.3 RTV piloté par le logiciel Scentis version 5.5 de Struers. Ces observations accompagnent également les études métallographiques qui seront décrites au § 2.3.

2.2.2 Analyses élémentaires

2.2.2.1 Composition en éléments majeurs et mineurs

Les compositions en éléments majeurs et traces ont été caractérisées par EDS et WDS :

- Spectroscopie dispersive en énergie - EDS

Les conditions expérimentales sont les même que celles présentées au § 2.1.3.1. Toutefois, pour analyser les précipités présents dans les fontes (cf. Chapitre I) qui ont généralement une taille inférieure à 10 μm , un spot de quelques μm^2 doit être utilisé. De plus, afin d'avoir une bonne estimation de la composition globale de la scorie contenue dans les objets ferreux, un protocole particulier mis en place par Dillmann et *al.* [5] est employé :

Afin de tenir compte de la dispersion des résultats qui est caractéristique des analyses des inclusions, un minimum de 40 inclusions est analysé par échantillon. Pour chaque mesure, la superficie d'inclusion est notée et est employée pour le traitement de données (voir ci-dessous). En effet pour pallier « l'effet pépite » dû à un effet de concentration de certains éléments lors d'une grande fragmentation des inclusions, et obtenir des teneurs « globales » par objet, nous introduisons une correction des teneurs en fonction de la surface de chaque inclusion analysée, sous la forme d'une teneur pondérée globale pour toutes les inclusions de l'objet :

$$\%massE^* = \sum_{i=1}^n (\%massE_i \times \frac{S_i}{S_T}) \text{ où}$$

$\%massE^*$: teneur massique pondérée de l'élément ou de l'oxyde E

$\%massE_i$: teneur massique de l'élément ou de l'oxyde E dans l'inclusion i

S_i : surface dosée sur la face polie de l'inclusion i

S_T : surface de la totalité des inclusions dosées sur la face polie

N : nombre total d'inclusions, plus de 50 inclusions ont été analysées par objet

- Spectroscopie dispersive en longueur d'onde -WDS

Afin d'observer la répartition de certains éléments (P, Mn, Ni, Si, Cr et Ti) entre la matrice métallique et les inclusions à l'échelle microscopique au sein d'un même objet, des profils sont réalisés en WDS par EPMA à l'interface scorie/métal. Les mesures sont effectuées avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de sonde de 40 nA. Les dimensions de la fenêtre d'analyse sont de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Dans ces conditions, **les limites de détection sont inférieures à 100 ppm pour P, Ni, Si et Ti, en dessous de 150 ppm pour Mn et de l'ordre de 350 ppm pour Cr. L'erreur relative est de 4 %.**

2.2.2.2 Composition en éléments traces

Les compositions en éléments traces des inclusions contenues dans les objets ferreux sont déterminées par LA-ICP-MS au centre Ernest-Babelon (CNRS, UMR5060) [6, 7]. L'ICP-MS utilisé est un VG Plasma Quad PQXS couplé avec un Laser Nd YAG à fréquence quadruplée ($\lambda = 266 \text{ nm}$) (Figure 32). Le laser dont le diamètre peut être ajusté par un ensemble de collimateur et d'objectif (20-200 μm) est focalisé sur la surface de l'échantillon qui se trouve dans une cellule en quartz (5 cm de diamètre, 3 cm de hauteur). La fréquence du laser est ici réglée à 7 hertz et le temps d'ablation est fixé à 50 s. Lors de l'ablation, un gaz vecteur (Argon, 1,2 l/min) est introduit dans la cellule, ce qui permet d'entraîner l'aérosol jusqu'à la torche à plasma où il sera dissocié, atomisé et ionisé. L'analyse se déroule ensuite comme en mode liquide. Pour plus de détails sur le fonctionnement de l'ICP-MS quadripolaire, le lecteur intéressé pourra se reporter aux ouvrages spécifiques [8, 9].

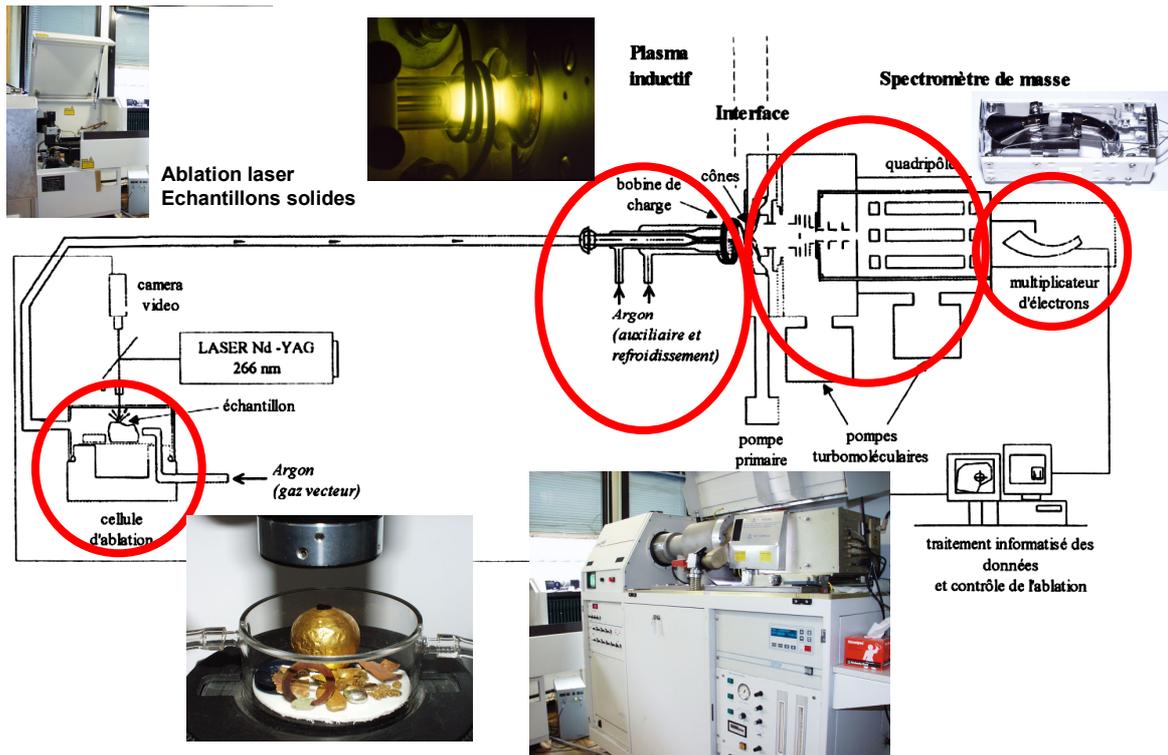


Figure 32 : Schéma de principe d'un ICP-MS quadripolaire couplé à l'ablation laser (B. Gratuze).

Le protocole analytique se déroule en plusieurs étapes :

(1) Etudes préliminaires

Comme il est décrit aux § 2.2.1 et § 2.2.2.1, les inclusions sont préalablement repérées et marquées, puis leurs compositions en éléments majeurs déterminées par EDS.

Deux menus analytiques sont ensuite nécessaires afin d'analyser tous les éléments :

(2) Menu analytique 1 : Analyse de la composition en Si, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Ce

Dans un premier temps, les éléments dont les teneurs dans les inclusions sont généralement supérieures 50 ppm sont analysés. Dans ce menu, afin de vérifier le rendement d'ablation et corriger chaque mesure, Si est utilisé comme standard interne.

(3) Menu analytique 2 : Analyse de la composition en Nb, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Hf, Ta, Th, U

Pour ces analytes, les concentrations dans les inclusions sont en général inférieures à 50 ppm. L'option S qui permet, grâce à une pompe à vide, de baisser la pression au niveau de l'interface (i.e. entre les deux cônes) est enclenchée pour avoir une meilleure sensibilité. Ce est utilisé comme standard interne dans ce deuxième menu analytique.

Pour chaque menu, un « blanc », c'est-à-dire une analyse sans ablation, et deux ablations sont réalisées par inclusions⁸¹. Pour corriger les dérives instrumentales, des standards sont analysés toutes les trois inclusions : Nist 610, Corn B. De plus, des verres synthétisés à partir de scorie broyée et analysés par INAA sont également utilisés comme référence. Dans ces conditions l'incertitude relative de la mesure est de l'ordre 12 %.

2.3 Analyses métallographiques

Des analyses métallographiques sur des objets en fer et en fonte sont également réalisées. Le réactif nital (2 volumes d'acide nitrique concentré pour 100 volumes d'éthanol) permet de mettre en évidence en observation microscopique⁸² la présence et la répartition des carbures dans le métal par dissolution préférentielle dans les zones carburées et aux joints de grain. Cette attaque permet ainsi d'estimer la teneur en carbone de la matrice métallique, par comparaison à un atlas de métallographie [10].

⁸¹ Une ablation d'un diamètre de 40 μm pour le menu 1 et de 80 μm pour le menu 2.

⁸² Comme nous l'avons vu au § 2.2.1, L'appareil utilisé est un Olympus BX51 équipé de cinq grossissements (x50, x100, x200, x500 et x1000) et d'un système d'acquisition vidéo Q-Imaging MicroPublisher 3.3 RTV piloté par le logiciel Scentis version 5.5 de Struers.

Bibliographie

1. Michette, A.G. and C.J. Buckley, *X-Ray science and technology*. 1993: Institute of Physics Publishing
2. Eberhart, J.P., *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique*. Science Sup. 1989: DUNOD. 614.
3. Joron, J.L., M. Treuil, and L. Raimbault, *Activation analysis as a geochemical tool: Statement of its capabilities for geochemical trace element studies*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997. **216**(2): p. 229-235.
4. Desaulty, A.-M., *et al.*, *A provenance study of iron archaeological artefacts by ICP-MS multi-elemental analysis*
Spectrochimica Acta Part B.
5. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34**: p. 1810-1823.
6. Gratuze, B., *Obsidian Characterization by Laser Ablation ICP-MS and its Application to Prehistoric Trade in the Mediterranean and the Near East : Sources and Distribution of Obsidian within the Aegean and Anatolia*. Journal of Archaeological Science, 1999. **26**: p. 869-881.
7. Gratuze, B., M. Blet-Lemarquand, and J.N. Barrandon, *Mass spectrometry with laser sampling: A new tool to characterize archaeological materials*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001. **247**(3): p. 645-656.
8. Beauchemin, D., *et al.*, *Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry*. Elsevier ed. 2000.
9. Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry* ed. J. Wiley. 1998.
10. Barralis, J. and G. Maeder, *Précis de métallurgie*. 6^{ème} édition ed. 1993, Paris: AFNOR/Nathan. 185.

Chapitre III

Corpus

1. Pays de Bray	102
1.1 Minerais	102
1.2 Réductions expérimentales	103
1.2.1 Expérimentation 1 : XP03	103
1.2.2 Expérimentation 2 : XP05	103
1.2.3 Expérimentation 3 : XP09	104
1.3 Le site du Prés de Montadet	106
1.4 Le site du Chemin des flots	111
1.5 Scories collectées dans les ferriers du Pays de Bray	114
1.6 Le site de Glinet	115
2. Autres Régions	122
2.1 Site de Guichainville	122
2.2 Lorraine : minerai oolithique	123
2.3 Avignon	125
3. Fers de construction des églises rouennaises	125
Bibliographie	127

Chapitre III : Corpus

Dans ce chapitre seront exposés les différents échantillons étudiés. Dans un premier temps nous présenterons les minerais géologiques du Pays de Bray qui ont été analysés. Puis les réductions expérimentales réalisées à partir de ceux-ci et des minerais archéologiques seront décrites. Les différents sites du Pays de Bray (Glinet, Prés de Montadet, Chemin des flots), ainsi que les échantillons collectés dans ces sites seront ensuite présentés. Enfin, des échantillons provenant d'autres régions (Guichainville, Lorraine, Avignon), et des fers de construction prélevés sur les églises rouennaises seront présentés.

1. Pays de Bray

1.1 Minerais

Des quantités importantes de minerais géologiques et archéologiques ont été collectées dans le Pays de Bray. Quatre types morphologiques ont pu être mis en évidence :

-Type I : nodules ferrugineux composés d'un noyau et d'une croûte constituée de feuillettes, chacun de quelques mm d'épaisseur.

-Type II : grès ferrugineux caractérisés par la présence de vacuoles de taille centimétrique remplies d'une autre phase de couleur plus claire.

-Type III : grès ferrugineux à grains plus ou moins fins

-Type IV : plaques de minerais constituées de feuillettes, chacun de quelques mm d'épaisseur.

Les minerais archéologiques seront décrits lors de la présentation des différents sites. Trois prélèvements de minerais géologiques ont été effectués à proximité du site du Chemin des flots, il s'agit de minerais de type I et IV. Les minerais de type I ont été employés dans deux réductions expérimentales (XP03, XP09) et seront donc décrits lors de l'exposé de ces expérimentations. Les minerais de type IV ont également été « grillés »⁸³ en vue d'être réduits, mais cette expérimentation a échoué et ne sera pas présentée ici. Les minerais de type IV analysés dans cette étude sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12: Corpus de minerais géologiques de type IV.

Nom de l'échantillon	Remarques
min4-1	Type IV
min4-2	Type IV « grillé » Echantillon prélevé à partir de 100 kg
min4-3	Type IV « grillé » Echantillon prélevé à partir de 100 kg

⁸³ L'utilisation du terme de « grillage » est impropre, puisque ce terme désigne l'opération qui consiste à chauffer un minerai sulfuré pour le transformer en oxyde. C'est seulement par extension que « grillage » désigne n'importe quel traitement thermique préliminaire d'un minerai. Nous décidons toutefois dans cette étude d'utiliser ce terme pour désigner ce type de traitement. 1. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

1.2 Réductions expérimentales

Trois réductions expérimentales ont été réalisées pour disposer de scories et d'objets métalliques obtenus dans des conditions connues (minerais, contaminations...) et étudier le comportement des éléments du minerai à la scorie, jusqu'aux inclusions de l'objet fini.

1.2.1 Expérimentation 1 : XP03

Cette réduction a été réalisée en ventilation forcée dans un bas fourneau construit à partir d'argile et de sable. Ses dimensions sont basées sur les données archéologiques du site du Chemin des flots (Ø du four : 32 cm, hauteur au dessus de la tuyère : 60 cm). Le minerai utilisé est du minerai géologique de type I, c'est-à-dire des nodules ferrugineux constitués d'une croûte et d'un noyau. Le minerai a été prélevé à proximité du site archéologique du Chemin des flots (Figure 33). Il est introduit en poudre⁸⁴ dans le bas fourneau (tamisé à 2 mm). De précédentes réductions ont en effet montré que ce type de concassage, qui permet d'avoir une grande surface de réaction entre les gaz de combustion et le minerai, facilite la réduction. Les quantités de minerai et de charbon de bois utilisées pour cette réduction ainsi que la masse de la loupe de fer obtenue sont indiqués dans le Tableau 13. Lors de cette expérimentation, la scorie a pu être évacuée à l'extérieur du fourneau. Cependant, les conditions de la réduction n'ont pas permis la récupération de toute la scorie coulée, la masse de scorie produite n'a donc pas pu être déterminée. Les échantillons étudiés sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 13 : Quantités de minerai et de charbon de bois utilisées et masse de la loupe de fer produite (XP03).

Matériaux	Minerai	Charbon de bois	Loupe de fer
Masses	24 kg	32 kg	3,9 kg

1.2.2 Expérimentation 2 : XP05

Cette réduction a été réalisée en ventilation forcée dans le même bas fourneau que l'expérimentation XP03. Légèrement détérioré lors de la sortie de la loupe, il a du être rechapé avant la réduction XP05. Le minerai utilisé est du minerai archéologique de type I (nodules ferrugineux) collecté sur le site du Près de Montadet. Il est introduit sous forme de poudre dans le bas fourneau (tamisé à 2 mm). Lors de cette expérimentation la scorie n'a pu être évacuée à l'extérieur du fourneau. Le Tableau 14 indique les quantités de charbon de bois

⁸⁴ Certains expérimentateurs préfèrent une charge constituée de minerai de calibre plus importante.

et de minerai utilisées ainsi que la masse de métal et de scorie obtenue. Les échantillons issus de cette expérimentation qui ont été analysés sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 14 : Quantités de minerai et de charbon de bois utilisées et masse du métal et de la scorie produite (XP05).

Matériaux	Minerai	Charbon de bois	Métal	Scorie
Masses	24 kg	28 kg*	Loupe : 4,4 kg + fragments métalliques : 1,3 kg = 5,7 kg	3,5 kg

* Essence : chêne, châtaignier, Pin

1.2.3 Expérimentation 3 : XP09

Cette réduction a été réalisée en ventilation forcée dans un bas fourneau de diamètre inférieur à celui utilisé pour les deux expérimentations précédentes (\emptyset du four : 20 à 22 cm, four légèrement ovoïde ; hauteur au dessus de la tuyère : 63 cm) construit à partir d'argile et de sable prélevés à proximité du site du Prés de Montadet. Le minerai employé est du minerai géologique de type I collecté à 100 m environ de celui utilisé pour l'expérimentation XP03 (Figure 33). Ce minerai a été « grillé », c'est-à-dire qu'il a subi un chauffage préliminaire dans un feu en aire ouverte avant son introduction dans le bas fourneau. Nous avons en effet constaté lors de l'expérimentation XP03 que les nodules ferrugineux sont très durs et donc très difficile à concasser, alors que le « grillage » permet de les rendre beaucoup plus friables. Lors de cette expérimentation, la scorie n'a pu être évacuée à l'extérieur du fourneau, et la scorie de fond de four récupérée n'a pas été analysée car elle était très mélangée avec la paroi du bas fourneau qui a fondu lors de la réduction. Les quantités de minerai et de charbon de bois utilisées pour cette réduction ainsi que la masse de la loupe de fer et de la scorie obtenue sont indiquées dans le Tableau 15. Les échantillons analysés pour cette expérimentation sont présentés dans le Tableau 16.

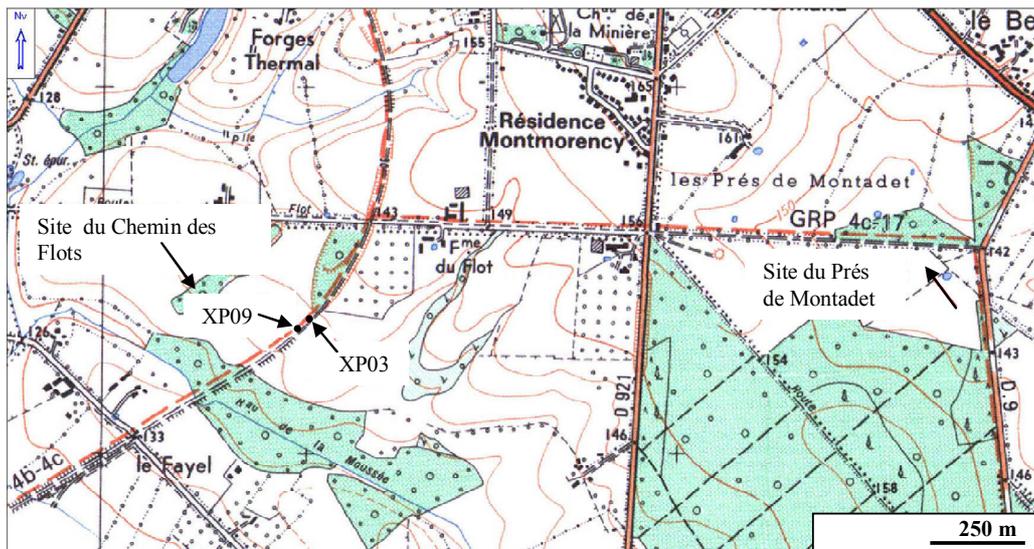
Tableau 15 : Quantités de minerai et de charbon de bois utilisées et masse de métal et de scorie produite (XP05).

Matériaux	Minerai	Charbon de bois	Loupe	Scorie
Masses	10,3 kg	19 kg	3 kg	3,6 kg*

*Scorie très mélangée avec la paroi du bas fourneau

Tableau 16 : Corpus d'échantillons issus des réductions expérimentales.

Nom de l'échantillon	Réduction expérimentale	Remarques
XP03-min1	XP03	Minerai géologique type I Echantillon prélevé à partir de 120 kg
XP03-min2	XP03	Minerai géologique type I Echantillon prélevé à partir de 120 kg
XP03-sc1	XP03	Scorie coulée
XP03-sc2	XP03	Scorie coulée
XP03-sc3	XP03	Scorie coulée
XP03-sc4	XP03	Scorie fond de four
XP03-p1	XP03	Fragment de paroi du bas fourneau
XP03-p2	XP03	Fragment de paroi du bas fourneau
XP03-l	XP03	Loupe de fer issue de la réduction
XP05-min1	XP05	Minerai archéologique type I Echantillon prélevé à partir de 50 kg
XP05-min2	XP05	Minerai archéologique type I Echantillon prélevé à partir de 50 kg
XP05-sc1	XP05	Scorie fond de four
XP05-sc2	XP05	Scorie avec des gros morceaux de charbon de bois
XP05-sc3	XP05	Scorie avec des gros morceaux de charbon de bois
XP05-sc4	XP05	Fragment de scorie coulée à l'intérieur du fourneau
XP05-p1	XP05	Fragment de paroi du bas fourneau
XP05-l	XP05	Loupe de fer issue de la réduction
XP09-min1	XP09	Minerai géologique type I « grillé » Echantillon prélevé à partir de 150 kg
XP09-min2	XP09	Minerai géologique type I « grillé » Echantillon prélevé à partir de 150 kg
XP09-l	XP09	Loupe de fer issue de la réduction

**Figure 33** : Localisation des prélèvements des minerais géologiques utilisés dans les expérimentations XP03 et XP09.

1.3 Le site du Prés de Montadet

Il s'agit d'un site de réduction directe daté du I^{er} siècle BC par la céramique, avec à proximité un probable site de forge gallo-romaine [2]. Sur ce site, deux fours de réduction ont été mis au jour : un four de réduction à scories piégées (structure 105) et un four à scories coulées (structure 01) (Figure 34).

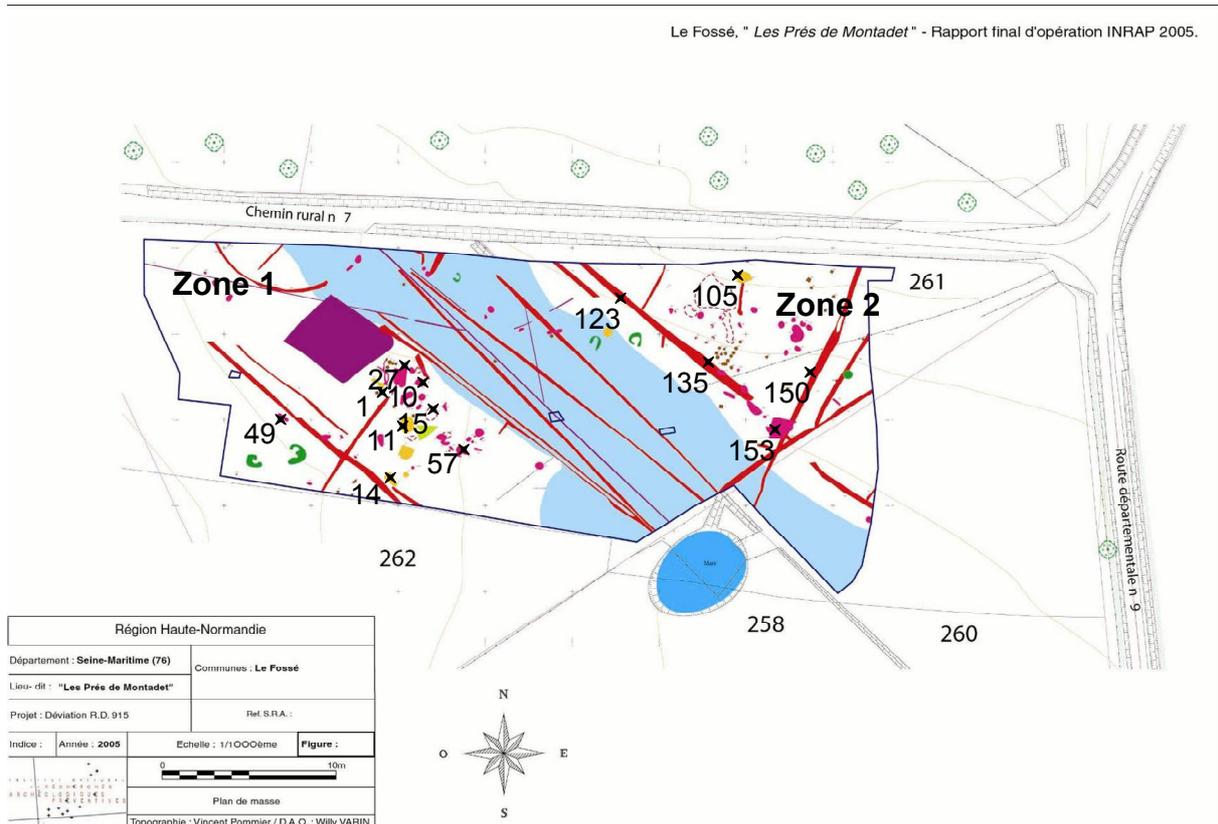


Figure 34 : Plan du site du Prés de Montadet avec localisation des structures étudiées[2].

▪ Minerais

Une grande quantité de minerais (plus de 220 kg) de type I, II et III (Figure 35) avec une proportion plus importante du type I a été mis au jour sur le site. L'observation macroscopique de ces matériaux révèle que des minerais de même morphologie peuvent avoir des aspects colorés différents. En effet, si certains nodules (type I) sont de couleur marron clair à orangé, la plupart sont très magnétiques et de couleur rouge à rouge sombre. Les grès ferrugineux (type II et III) peuvent également être de couleur marron orangé à rouge foncé. Un corpus composé de minerais de chaque type a été constitué à partir du minerai collecté (Tableau 17).



Figure 35 : Morphologie des minerais mis au jour sur le site du Près de Montadet : (a) Type I, (b) Type II, (c) Type III.

Tableau 17 : Corpus des minerais mis au jour sur le site du Prés de Montadet .

Nom de l'échantillon	Localisation		Remarques
	Zone	Structure	
Min1-1	Zone1	49	Type I
Min1-2	Zone1	49	Type I
Min1-3	Zone1	49	Type I
Min1-4	Zone1	49	Type I
Min1-5	Zone2	105	Type I
Min1-6	Zone2	105	Type I
Min1-7	Zone1	49	Type I
Min1-8	Zone1	49	Type I
Min1-9a	Zone1	14	Type I croûte
Min1-9b	Zone1	14	Type I noyau
XP05-min1	Zone1, 2	Sur tout le site	Echantillon prélevé à partir de 50 kg de minerai de Type I
XP05-min2	Zone1, 2	Sur tout le site	Echantillon prélevé à partir de 50 kg de minerai de Type I
Min2-1	Zone2	105	Type II
Min2-2	Zone1	14	Type II
Min2-3	Zone2	105	Type II
Min3-1	Zone2	153	Type III
Min3-2	Zone2	153	Type III
Min3-3	Zone1	15	Type III
Min3-4	Zone1	15	Type III
Min3-5	Zone2	123	Type III
Min3-6	Zone2	123	Type III
Min3-7	Zone2	153	Type III

- Scories

Un certain nombre de scories a également été mis au jour sur le site. Quatre types de scorie se différencient, selon une typologie basée sur leurs morphologies :

- Scories coulées

Ce sont des scories qui se sont écoulées du bas fourneau et ont refroidi à l'extérieur du foyer. La plupart de ces déchets ont une morphologie qui correspond à une accumulation de coulures superposées (écoulement en cordon) (Figure 36). Parmi les scories analysées une seule correspond à un écoulement en plaque (105-GR03). Leur partie inférieure est plate, forme qui provient du fait que la scorie a moulé le canal d'évacuation du four. En outre on retrouve sur certains échantillons des restes de terre cuite, probablement le matériau avec lequel était fabriqué ce canal.

- Coulures internes

Ce sont des coulures individualisées de dimensions plus réduites (Figure 36). Elles ne disposent pas d'une face plane qui traduirait un écoulement sur un canal d'évacuation, leur

morphologie est en revanche très proche de celle des coulures internes que l'on retrouve dans le bas fourneau après une réduction expérimentale.

- Scories internes denses

Ce sont des scories qui se sont solidifiées à l'intérieur du bas fourneau. Elles forment des blocs très denses avec très peu d'inclusions de charbon de bois (Figure 36). Une de ces scories est de taille plus importante (> 15 cm) et de forme plano convexe, il s'agit certainement d'un fond de four (123-Fos 01).

- Scories internes peu denses

Ce sont des scories fragiles et peu denses contenant une grande quantité de fragments de charbon de bois (Figure 36).

Les scories étudiées sont présentées dans le Tableau 18.

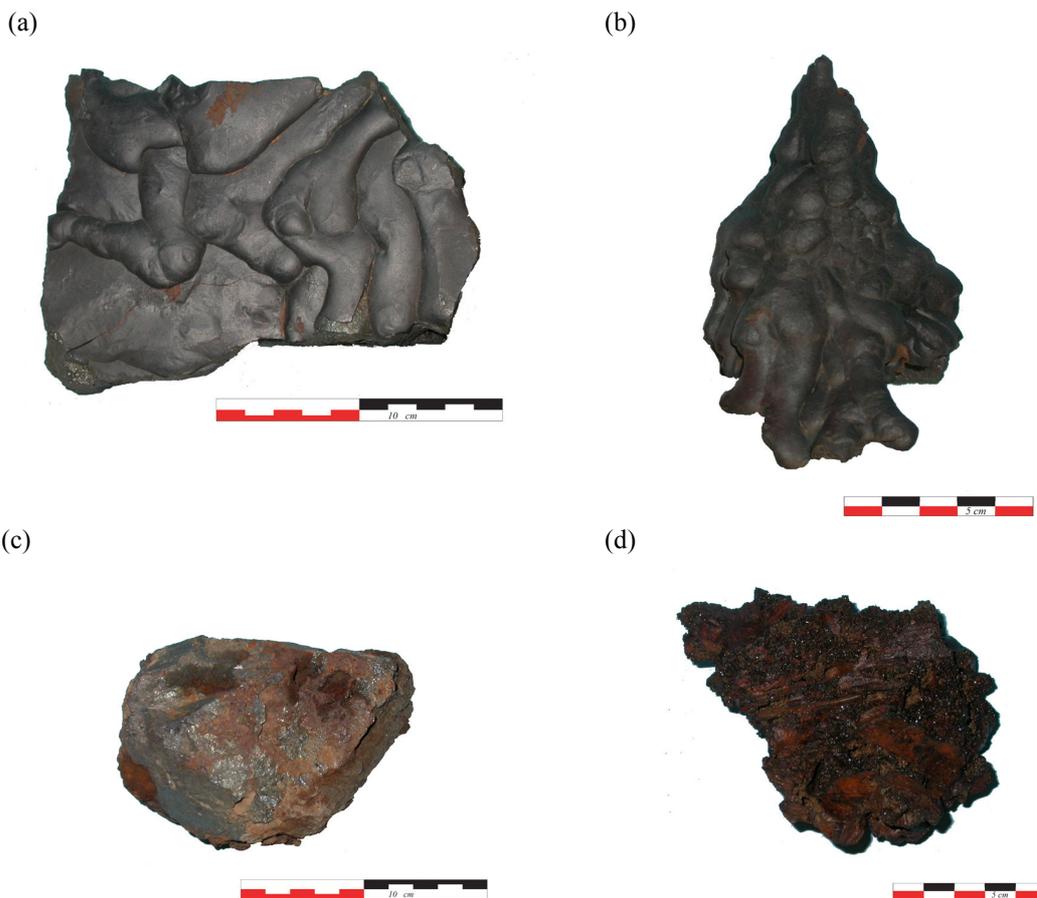


Figure 36 : Différents types de scories mis au jour sur le site du Prés de Montadet : (a) Scorie coulée, (b) Coulure interne, (c) Scorie interne dense, (d) Scorie interne peu dense.

Tableau 18 : Corpus des scories mises au jour sur le site du Prés de Montadet.

Nom de l'échantillon	Localisation		Remarques
	Zone	Structure	
105-GR01	Zone 2	105	Coulure collée à la paroi (interne)
105-GR02	Zone 2	105	Scorie coulée
105-GR03	Zone 2	105	Plaque de scorie coulée
105-GR04	Zone 2	105	Scorie interne dense, avec partie supérieure plane et paroi encore incrustée
105-GR05	Zone 2	105	Scorie coulée
105-GR06	Zone 2	105	Coulure (interne)
105-GR07	Zone 2	105	Scorie coulée
105-GR09	Zone 2	105	Scorie interne, dense
105-GR10	Zone 2	105	Coulure (interne)
105-GR11	Zone 2	105	Scorie interne poreuse avec fragment de charbon, utilisé comme élément de construction pour le four 105
105-GR12	Zone 2	105	Scorie interne poreuse avec fragment de charbon, utilisé comme élément de construction pour le four 105
105-GR13	Zone 2	105	Scorie coulée
10-GR01	Zone 2	10	Scorie coulée
15-GR01	Zone 2	15	Scorie coulée (ou coulure interne)
27-GR01	Zone 2	27	Scorie interne, dense
135-GR01	Zone 2	135	Scorie coulée
153-GR01	Zone 2	153	Scorie coulée
11-Pro01	Zone 1	11	Scorie interne poreuse avec fragment de charbon
11-Pro02	Zone 1	11	Scorie coulée
11-Pro03	Zone 1	11	Scorie interne poreuse avec fragment de charbon
57-Pro01	Zone 1	57	Scorie interne poreuse avec fragment de charbon
150-Pro01	Zone 1	150	Scorie interne poreuse avec fragment de charbon
123-Fos01	Fossé	123	Fond de four
123-Fos02	Fossé	123	Scorie interne, dense
123-Fos03	Fossé	123	Coulure (interne)

- Parois du bas fourneau

Un morceau de paroi de bas fourneau retrouvé dans la structure 15 a également été étudié⁸⁵ (Tableau 19).

110

⁸⁵ Les parois des bas fourneaux retrouvées sur le site (structure 01, et 105) n'ont pas pu être analysées, car elles sont complètement altérées.

Tableau 19 : Autre échantillon analysé

Nom de l'échantillon	Localisation		Remarques
	Zone	Structure	
15-pl	Zone 1	15	Paroi bas fourneau

1.4 Le site du Chemin des flots

Ce site se trouve au sud de Forges-les-Eaux, dans une bande boisée d'environ un hectare entourée par des cultures. La prospection aérienne a révélé à proximité de ce site un certain nombre de « taches » noires (Figure 37) qui, après vérification sur le terrain, correspondent à des sites de réduction, de « grillage » et de charbonnage⁸⁶. Ces observations montrent l'étendue et l'importance de l'exploitation sidérurgique au sud de Forges-les-Eaux [3].



Figure 37 : Vue aérienne du Chemin des flots, le site archéologique étudié se situe dans le bois de la parcelle 136 (C. Colliou)[3].

La parcelle étudiée se compose de deux parties distinctes. La première est interprétée comme une zone d'extraction avec à proximité une importante aire de rejet des stériles, les haldes. La deuxième partie est un ferrier constitué de scories coulées⁸⁷ (Figure 38) [3].

⁸⁶ Prospection réalisée par C. Colliou (2004).

⁸⁷ Après discussion avec C. Colliou, il s'avère que le volume de scorie de ce ferrier n'a pu être estimé, en raison de la non planéité du terrain.

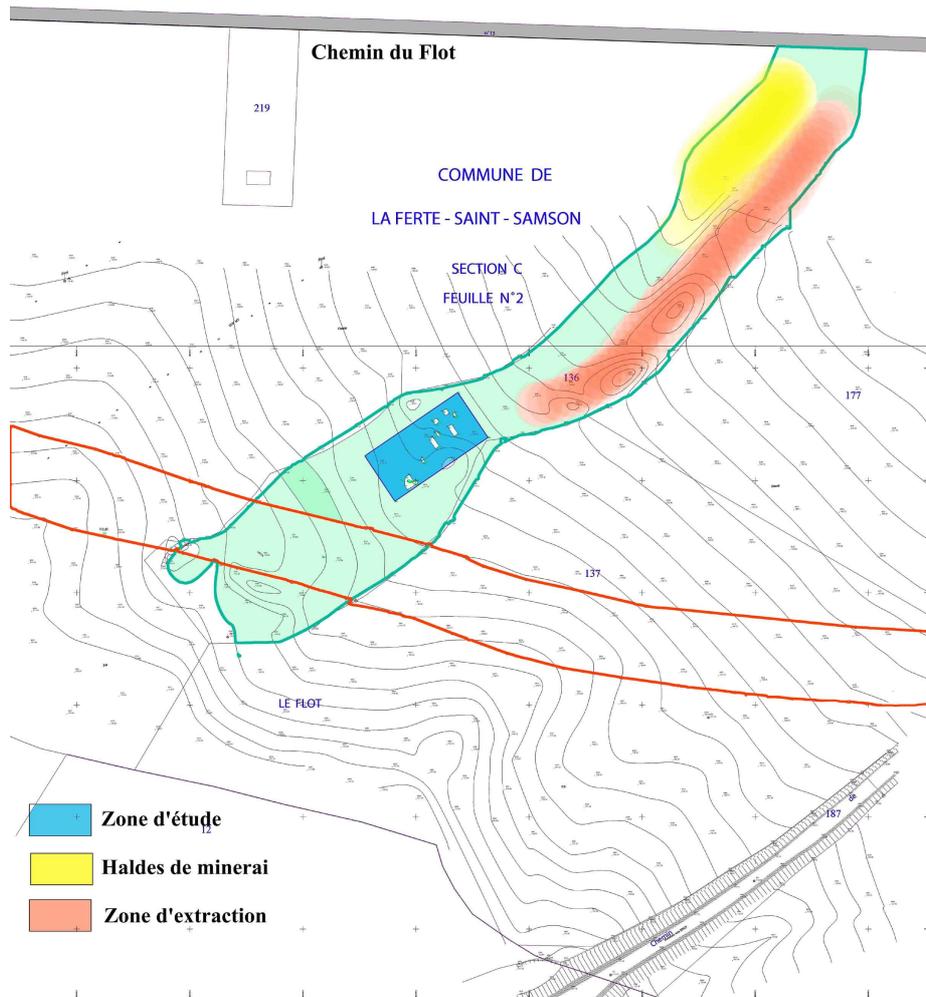


Figure 38 : Plan du site du Chemin des flots (parcelle 136, commune de la Ferté St Samson) [3].

La datation par Carbone 14 de fragments de charbon de bois prélevés sur le site révèle une occupation datant de l'époque médiévale (XIV^e siècle)⁸⁸. Les campagnes de fouille successives (2005, 2006) ont permis de mettre au jour quatre fours à scories coulées⁸⁹ (Figure 39) [3].

112

⁸⁸ Ech Z01 : date 14C calibrée : 1300 cal AD - 1435 cal AD. Ech Z03 : date 14C calibrée : 1305 cal AD - 1445 cal AD (courbe de calibration "IntCal98", Stuiver et al, 1998, Radiocarbon, 40)3. Colliou, C., *Le Chemin du Flot, parcelle 136, commune de La Ferté St Samson*. 2005. p. 22.

⁸⁹ Ces fours sont de taille réduite ($\varnothing = 30\text{cm}$) comparé à la taille du four mis au jour sur le site du Prés de Montadet ($\varnothing = 1\text{m}$).

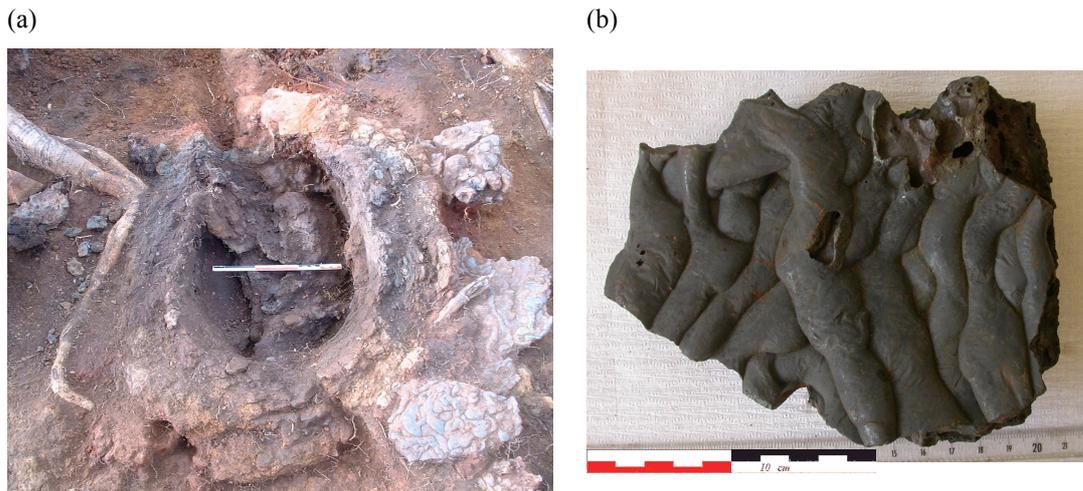


Figure 39 : Bas fourneau (a) et scorie coulée (b) mis au jour sur le site du Chemin des flots.

Treize scories ont été prélevées dans le ferrier afin d'être étudiées (Tableau 20). Comme toutes les scories du site, elles ont une morphologie qui correspond à une accumulation de coulures superposées (écoulement en cordon) (Figure 39). En revanche, aucun morceau de minerai n'a été mis au jour.

Tableau 20 : Corpus des scories mises au jour sur le site du Chemin des flots.

Nom de l'échantillon	localisation	Remarques
FL06-01	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-02	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-03	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-04	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-05	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-06	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-07	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-08	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-09	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-10	Zone d'étude	Scorie coulée
FL06-11	Zone d'étude	Scorie coulée Présence d'un morceau de terre cuite
FL06-12	Zone d'étude	Scorie coulée
C	Zone d'étude	Scorie coulée

1.5 Scories collectées dans les ferriers du Pays de Bray

Afin de vérifier la variabilité de la composition des scories produites dans le Pays de Bray, des déchets ont été prélevés dans différents ferriers de la région (Figure 40) [3]. Parmi ces ferriers, le site de Liffremont (scorie E) a été daté par Carbone 14 : il s'agit d'un site de réduction directe à scories piégées en activité à la période protohistorique⁹⁰. Les déchets collectés sur ce site ont la même morphologie que les scories poreuses prélevées sur le site du Prés de Montadet, ce sont des scories fragiles et peu denses contenant une grande quantité de fragments de charbon de bois. Des fours à scories piégées ont également été retrouvés à Gaillefontaine (scorie H). Les fragments de four ainsi que les scories recueillies sur place présentent les mêmes caractéristiques qu'à Liffremont. Les autres déchets collectés sont des scories coulées présentant une morphologie correspondant à une accumulation de coulures superposées. L'ensemble des échantillons étudiés est présenté dans le Tableau 21.

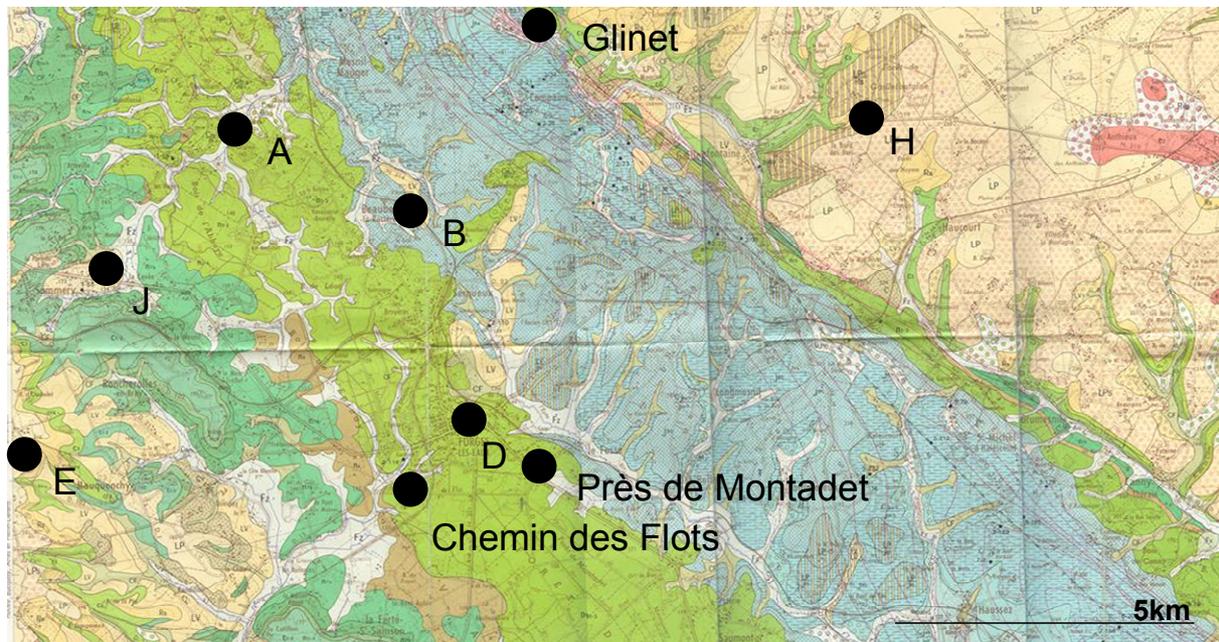


Figure 40 : Localisation des scories collectées dans les ferriers du Pays de Bray.

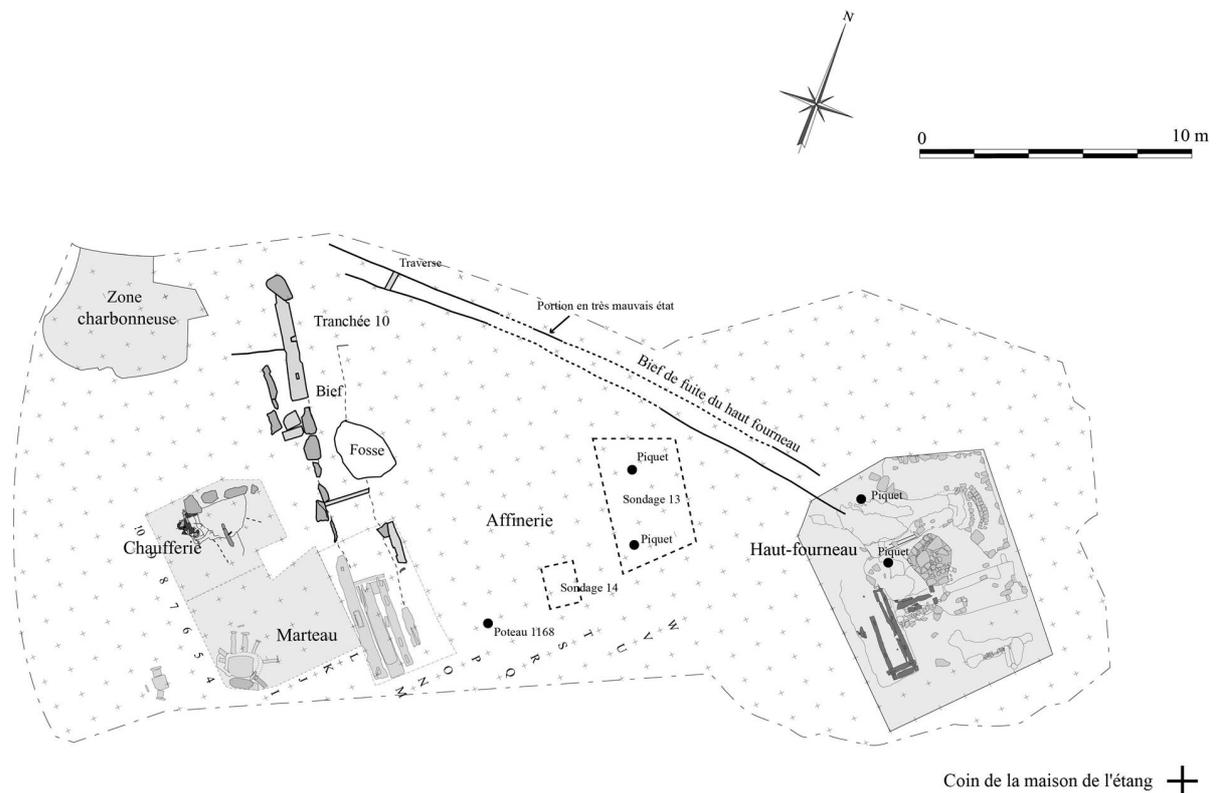
⁹⁰ Site de Liffremont, Roncherolles : Ech Z05 : date 14C calibrée : 765 cal BC - 405 cal BC (courbe de calibration "IntCal98", Stuiver et al, 1998, Radiocarbon, 40) 3. Colliou, C., *Le Chemin du Flot, parcelle 136, commune de La Ferté St Samson*. 2005. p. 22.

Tableau 21 : Corpus des scories collectées dans différents ferriers du Pays de Bray

Nom de l'échantillon	localisation	Remarques
A	Beubec, Mont Grippon	Scorie coulée
B	Beubec « Cimetière St Pierre »	Scorie coulée
D	Forges-les-Eaux « rue Francis Fer »	Blocs de scories coulées
E	Roncherolles « Liffremont »	Scorie poreuse, protohistorique
H	Gaillefontaine	Scorie poreuse
J	Source du Sorson	Scorie coulée

1.6 Le site de Glinet

Le site de Glinet se situe le long de la Béthune, rivière qui, au XVI^e siècle, permettait à une dizaine d'usines à fer de fonctionner [4]. C'est un site de production fonctionnant selon le procédé indirect, dont l'occupation s'étend de 1480 à 1580⁹¹. Un haut fourneau et une affinerie y ont été mis au jour (Figure 41).

**Figure 41** : Plan de l'usine à fer de Glinet [5].

La fouille de l'usine à fer de Glinet a débuté en 1992 par le haut fourneau, seul recherché dans un premier temps à partir des indications textuelles. Après interruption, elle se poursuit depuis

⁹¹ Données fournies grâce aux textes et à la datation par dendrochronologie.

2003 par celle de l'affinerie. Les campagnes de fouille successives ont permis de recueillir une quantité importante de matériels archéologiques. Des échantillons issus de l'ensemble de la chaîne opératoire ont ainsi pu être collectés :

- Minerais

Les types I, II et III de minerai ont pu être mis en évidence sur ce site. Dans le type I, deux groupes sont distinguables par la couleur de leurs noyaux : le type I1 avec un noyau de couleur marron clair et le type I2 constitué d'un noyau gris (Figure 42). Les minerais de Glinet analysés dans cette étude sont présentés dans le Tableau 22.

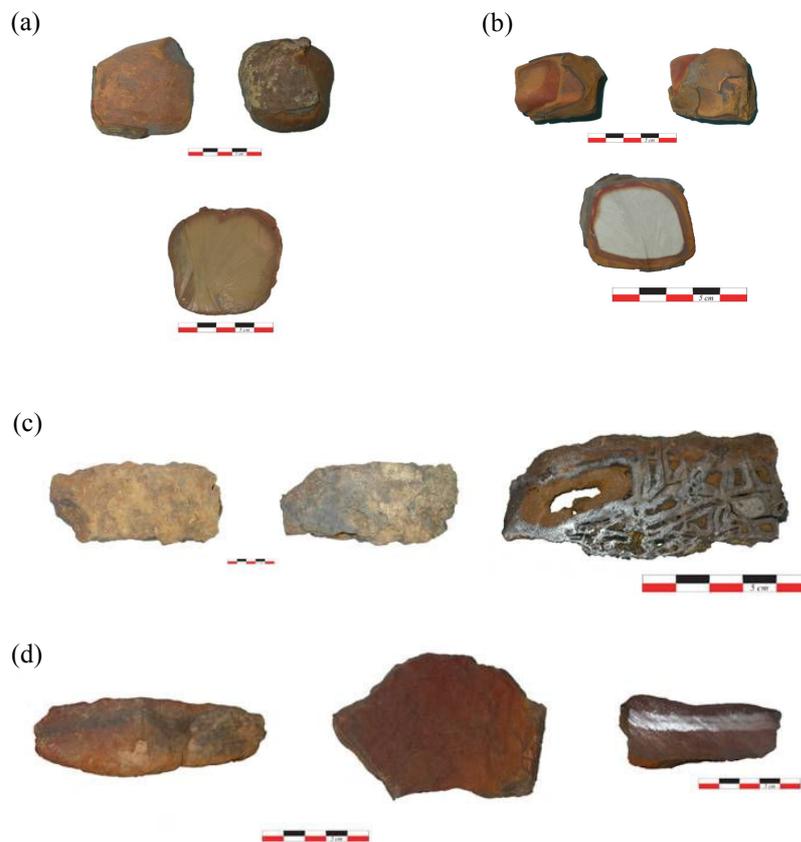


Figure 42 : Différents types de minerais collectés à Glinet : (a) Type I1, (b) Type I2, (c) Type II, (d) Type III.

Tableau 22 : Corpus des minerais mis au jour sur le site de Glinet.

Nom de l'échantillon	Remarques	Nom de l'échantillon	Remarques	Nom de l'échantillon	Remarques
GL04-129a	Type I1 croûte	GL94-07	Type II	GL03-25	Type III
GL04-129b	Type I1 noyau	GL04-143	Type II	GL92-08	Type III
GL04-136a	Type I2 croûte	GL04-146	Type II	GL04-46b	Type III
GL04-136b	Type I2 noyau	GL04-137	Type II		
GL04-139a	Type I1 croûte	GL04-138	Type II		
GL04-139b	Type I1 noyau	GL04-133a	Type II phase externe		
GL04-145aa	Type I1 croûte	GL04-133b	Type II phase interne		
GL04-145ab	Type I1 noyau	GL04-134a	Type II phase externe		
GL04-46a	Type I2 croûte	GL04-169	Type II		
GL04-46c	Type I2 noyau	GL04-141	Type II		
GL04-131a	Type I2 croûte	GL96-29	Type II		
GL04-131b	Type I2 noyau	GL94-20	Type II		
GL04-151	Type I1 ou I2 croûte				
GL04-156a	Type I1 croûte				
GL04-156b	Type I1 noyau				
GL04-156c	Type I1 croûte intermédiaire				
GL04-165a	Type I1 croûte				
GL04-165b	Type I1 noyau				
GL04-165c	Type I1 croûte intermédiaire				
GL04140	Type I				
GL94-08a	Type I2 croûte				
GL94-08b	Type I2 noyau				
GL94-08c	Type I2 croûte intermédiaire				
GL05-33a	Type I1 ou I2 croûte				
GL05-33b	Type I1 ou I2 noyau				

▪ Laitiers

Les laitiers du site de Glinet sont de différentes nuances de gris, vert, bleu (Figure 43). Certaines pièces sont très riches en billes de fonte (« laitiers à grenailles »)⁹² et peuvent également contenir de gros morceaux de charbon de bois. L'échantillonnage est composé de laitiers ramassés en surface (Tableau 23). Ces déchets peuvent provenir de toutes les phases

⁹² Une zone de boccart a d'ailleurs été mise au jour sur ce site5. Arribet-Deroin, D., *et al.*, *Fouille programmée du site de Glinet à Compainville (Seine-Maritime). Rapport annuel, 2007.* 2007: p. 98 p.

d'activité du haut fourneau (1480-1580), même s'il est plus probable que la période la plus récente soit davantage représentée.



Figure 43 : Laitiers mis au jour à Glinet.

Tableau 23 : Corpus des laitiers mis au jour sur le site de Glinet.

Nom de l'échantillon	localisation	Remarques
GL03-28	Zone haut fourneau	Laitier de couleur violette
GL03-31	Zone haut fourneau	Laitier de couleur bleue
La05-01	Zone haut fourneau	Laitier de couleur bleue
GL05-08	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert foncé
La05-02	Zone haut fourneau	Laitier de couleur gris bleu
La05-03	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert clair
La05-04	Zone haut fourneau	Laitier de couleur gris bleu
La05-05	Zone haut fourneau	Laitier de couleur gris bleu
La05-06	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert foncé, pas de charbon de bois
La05-07	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert foncé, un peu de charbon de bois
La05-08	Zone haut fourneau	Laitier de couleur gris bleu, un peu de charbon de bois
La05-09	Zone haut fourneau	Laitier de couleur bleu, pas de charbon de bois
La05-10	Zone haut fourneau	Laitier de couleur gris, gros morceaux de charbon de bois
La05-11	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert bleu, un peu de charbon de bois
La05-12	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert bleu, pas de charbon de bois
La05-13	Zone haut fourneau	Laitier de couleur bleu, beaucoup de charbon de bois
La05-14	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert foncé, pas de charbon
La05-15	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert bleu, pas de charbon de bois
La05-16	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert foncé, pas de charbon
La05-17	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert foncé, pas de charbon
La05-18	Zone haut fourneau	Laitier de couleur vert foncé, quelques fragments de charbon
La05-19	Zone haut fourneau	Laitier de couleur bleu clair, quantité assez importante de bille de fonte
La05-20	Zone haut fourneau	Laitier bleu, quelques fragments de charbon quantité très importante de bille de fonte
La05-21	Zone haut fourneau	Laitier bleu, beaucoup de charbon de bois et

		billes de fonte
La05-22	Zone haut fourneau	Laitier bleu, pas de charbon quantité assez importante de bille de fonte

▪ Fontes

Des objets en fonte de toutes tailles ont été mis au jour à Glinet, aussi bien des objets et petits fragments, que des pièces et fragments plus massifs (Figure 44). Une bille de fonte contenue dans un laitier a également été analysée (fGL03-28) (Tableau 24).



Figure 44 : Quelques objets en fontes collectés à Glinet.

Tableau 24 : Corpus des objets en fonte.

Nom de l'échantillon	Localisation	Remarques
GL00-01	Zone haut fourneau	Fragment de plaque
GI00-XX	Zone haut fourneau	Petit cylindre
GI04-60	Zone chaufferie	Fonte autour du billot
GI04-66	Zone haut fourneau	Petite coulée
GL03-24a GL03-24b GL03-24c	Zone affinerie	Gueuse
fGL03-28	Zone haut fourneau	Bille de fonte dans laitier GL03-28
GL05-01	Zone chaufferie	Objet une encoche
GL05-02	Zone chaufferie	Objet massif 3 kg
GL05-03	Zone chaufferie	Plaque fine de petite taille
GL05-30	Zone chaufferie	Objet massif 6 kg
GL05-33b	Zone chaufferie	Extrémité gueuse
GL03-23a GL03-23b GL03-23c	Zone affinerie	Plaque

▪ Scorie d'affinage

Un nombre important de scories d'affinage a été mis au jour sur le site, celles-ci ont dans un premier temps été classées en fonction de leurs morphologies. Quatre types ont pu être mis en évidence :

- Type I : scories de forme plan-convexe. Leur morphologie permet de les identifier comme étant des fonds de foyer. Elles se trouvent dans un état plus ou moins fragmenté.

- Type II : scories denses avec une partie poreuse. Leur fond est composé d'une partie dense, circulaire, dont l'état de surface granuleux indique certainement l'utilisation d'un foyer en argile. Sur cette partie dense est juchée une partie beaucoup plus poreuse sur laquelle l'orifice laissé par le vent de la tuyère est visible. Le type II est donc aussi sans doute un fond de foyer.
- Type III : scories ovoïdes, sans orientation ni marquage particulier. Elles sont généralement très poreuses et contiennent de gros morceaux de charbon.
- Type IV : scories dont la morphologie correspond à une accumulation de coulures superposées (écoulement en cordon).

Les scories de type I sont celles que l'on trouve en quantités les plus importantes sur le site (2207,4 kg). Les scories de type II et III sont en revanche très minoritaires. Les échantillons étudiés sont présentés dans le Tableau 25 et les observations macroscopiques détaillées effectuées sur ces spécimens sont présentées en Annexe 3

Tableau 25 : Corpus des scories d'affinage.

Nom de l'échantillon	Localisation	Remarques
GL03-08	Zone affinerie	Type I
GL03-15	Zone affinerie	Type I
GL03-56	Zone affinerie	Type I
GL04-127	Zone affinerie	Type I
GL04-04	Zone affinerie	Type I
GL04-07	Zone affinerie	Type I
GL03-20	Zone affinerie	Type III
GL03-22	Zone affinerie	Type II
GL0638a	Zone affinerie	Type IV
GL0638b	Zone affinerie	Type IV
GL0639a	Zone affinerie	Type IV
GL0639b	Zone affinerie	Type IV

▪ Objets métalliques

Sur le site se distinguent différents types d'objet en fer (Figure 45) :

- Des échantillons peu élaborés qui se présentent sous la forme de barres plates de 5 cm de largeur.
- Des objets de forme plus complexe, qui peuvent avoir une forme de goujon ou de barre à mine.
- Des « gromps », petites masses de métal de forme ovale contenant une grande quantité de scories. Ce sont probablement des morceaux de métal qui se sont détachés de la loupe lors de son martelage.

Les échantillons étudiés sont présentés dans le Tableau 26.



Figure 45 : Différents types d'objets en fer collectés à Glinet.

Tableau 26 : Corpus des objets métalliques.

Nom de l'échantillon	Localisation	Remarques
GL05-32d	A coté du foyer de chaufferie	Barre 5 cm de largeur
GL05-36	Zone chaufferie	« Gromps »
GL05-40b	Zone affinerie	Goujons ou barre à mine
GL00-39	Zone soufflerie haut fourneau	Barre 5 cm de largeur
GL04-42		Barre 5 cm de largeur
GL03-73	Zone haut fourneau	Goujons ou barre à mine

- Sources de pollutions éventuelles

Les matériaux qui peuvent contaminer le système ont également été étudiés :

- Parois du haut fourneau

Le haut fourneau est constitué de trois parois emboîtées [4] :

- La paroi la plus interne est composée essentiellement de pierre de grès jointe avec de l'argile.
- La paroi intermédiaire est composée de lits de pierres de grès et de lits de tuiles liées par de l'argile.
- La paroi extérieure est formée de tuiles de 1,5 cm d'épaisseur posées à plat et séparées par des joints d'argile de la même épaisseur.

Des morceaux de paroi complètement fondus qui sont donc les plus susceptibles d'avoir été en contact avec les déchets et produits de la réduction ont été prélevés.

- « ajout »

Deux potentielles réserves de castine (CaCO_3) identifiées sur le site ont également été échantillonnées.

- Charbon de bois

Des morceaux de charbon de bois emprisonnés dans des scories d'affinage et des laitiers ont été analysés.

Les sources de contamination étudiées sont présentées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Corpus des sources de contamination.

Nom de l'échantillon	Localisation	Remarques
Ca-01	Proximité haut fourneau	« Castine »
Ca-02	Proximité haut fourneau	« Castine »
Ca-03	Zone affinerie	« Castine »
GL94-12	Zone haut fourneau	Parois haut fourneau
GL05-42	Zone haut fourneau	Parois haut fourneau
Char-01	Zone affinerie	Fragment de charbon contenu dans une scorie d'affinage (GL03-22)
Char-02	Zone affinerie	Fragment de charbon contenu dans une scorie d'affinage (GL03-22)
Char-03	Zone haut fourneau	Fragment de charbon contenu dans un laitier (GL05-08)

2. Autres Régions

Pour être testée la signature chimique du Pays de Bray va être comparée à celles d'autres régions. Dans ce but un corpus regroupant des échantillons issus de région autre que le Pays de Bray a été constitué.

2.1 Site de Guichainville

Le site de Guichainville, en Pays d'Evreux (Eure) à 80 km du Pays de Bray, est un site mérovingien de réduction directe et de forge [6]. Un grand nombre de déchets sidérurgiques ont été mis au jour : culots (30 kg), scories coulées (180 kg) et scories de fond de four (55 kg) ainsi que des minerais (5 kg) et quelques fragments métalliques (1 kg)⁹³ [7]. Un corpus composé de scories de fond de four et de scories coulées a été constitué à partir des déchets prélevés (Tableau 28).

⁹³Diagnostic INRAP, coordinateur de la fouille : Cyril Marcigny, responsable de l'opération médiévale : Vincent Carpentier, responsable de secteur et paléométreurgiste : Nolwenn Zaour, paléométreurgiste : Christophe Dunikowski.

Tableau 28 : Corpus des scories mises au jour sur le site de Guichainville.

Nom de l'échantillon	Localisation	Remarques
V913-2	Structure V913	Scories coulées, 3700 g
V1506-1	Structure V1506	Fond de four, 2703 g
V112-1	Structure V112	Fond de four, 1400 g
V78-1	Structure V78	Fond de four, 4610 g
V897-1	Structure V897	Fragments scorie coulée
V897-2	Structure V897	Fragments scorie coulée
V53-1	Structure V53	Fragments scorie coulée, 1590 g
78	*	Fond de four, 2250 g

*Cet échantillon n'a pas été localisé.

2.2 Lorraine : minerai oolithique

Nous avons également choisi de comparer le Pays de Bray avec une autre région sidérurgique majeure : la Lorraine. Le minerai le plus abondamment représenté dans cette région est le minerai sédimentaire oolithique d'âge jurassique baptisé « minette de Lorraine »⁹⁴. Il s'agit d'un minerai constitué d'une agglomération d'oolithes riches en oxydes de fer liées par un ciment constitué de calcite, d'argile et d'éléments détritiques fins (quartz, micas débris organiques, minéraux ferrugineux). Les oolithes sont formées d'une enveloppe d'hématite entourant un noyau composé de quartz, de calcite ou de débris organiques. Le minerai contient aussi du phosphore provenant des organismes marins présents au moment du dépôt [8]. Deux réductions expérimentales ont été réalisées à partir de ce minerai⁹⁵. Les scories et la loupe issues de ces réductions ont été analysées (Tableau 29).

Tableau 29 : Corpus d'échantillons issus des réductions de minerai oolithique lorrain.

Nom de l'échantillon	Réduction expérimentale	Remarques
min-sc1	Réduction 1	Scorie coulée
min-sc2	Réduction 1	Fond de four
min-sc3	Réduction 2	Fond de four
MEL05-18	Réduction 1	Loupe « grappée »

Afin de compléter ces analyses, des minerais archéologiques et géologiques ainsi que deux fragments d'objets archéologiques ont également été étudiés. Ces échantillons sont présentés dans le Tableau 30.

123

⁹⁴ Jonction entre le Lias (Jurassique inférieur) et le Dogger (Jurassique moyen) 8. Leroy, M., *La sidérurgie ancienne en Lorraine avant le haut-fourneau. Etude du développement historique et des conditions techniques de l'utilisation du minerai oolithique lorrain (la minette) en métallurgie de réduction directe*. 1997, CNRS: Besançon.

⁹⁵ Cette reconstitution a été effectuée dans un bas fourneau mérovingien (inspiré du site archéologique de Ludres) par Paul Merluzzo, Régis Aranda, Maxime L'Héritier, Delphine Neff, Ludovic Bellot-Gurlet et Philippe Dillmann sur la plateforme expérimentale de Melle dirigée par Florian Téreygeol.

Tableau 30 : Corpus des minerais oolithiques lorrains.

Nom de l'échantillon	Localisation	Remarques
1381	Plateau de Haye	Minerai géologique
1376	Plateau de Haye	Minerai géologique
926	Pays-Haut	Minerai archéologique, ferrier médiéval
1415	Pays-Haut	Minerai archéologique, ferrier médiéval
1374	Plateau de Haye	Minerai géologique
Fragment1	Ludres	Fragment de métal avec traces de mise en forme
Fragment2	Ludres	Fragment de métal avec traces de mise en forme

Dans le but de disposer également d'analyses de scories archéologiques, nous avons utilisé des analyses de la base Palsid [9]. Il s'agit d'analyses de scories issues de différents sites archéologiques, où le minerai utilisé a été bien identifié (Tableau 13). Ces sites proviennent de deux aires d'exploitation anciennes du minerai oolithique : le Pays-Haut et le Plateau de Haye [8].

Tableau 31 : Corpus des scories archéologiques de Lorraine (base Palsid).

Nom de l'échantillon	Localisation			Remarques
	Commune	Site	Bassin minier	
411.02.01	Lommerange (57)	le Champ aux Trembles F.41	Pays-Haut	Moyen Age
498.19.01	Neufchef (57)	les Saules F.72	Pays-Haut	Moyen Age
411.04.01	Lommerange (57)	vallée sup. Conroy F.53	Pays-Haut	Moyen Age
533.02.01	Trieux (54)	Bois de Sancy	Pays-Haut	Moyen Age
411.03.01	Lommerange (57)	le Champ aux Trembles F.40	Pays-Haut	Moyen Age
411.10.01	Lommerange (57)	Fond Grabin/Longues Raies F44	Pays-Haut	Moyen Age
491.10.01	Moyeuve-Grande (57)	Tréhémont F68	Pays-Haut	Moyen Age
498.17.01	Neufchef (57)	sud village F69	Pays-Haut	Moyen Age
498.16.01	Neufchef (57)	Bigerling F70	Pays-Haut	Moyen Age
015.1.01	Anderny (54)	Forêt communale	Pays-Haut	Moyen Age
341.01.01	Mance (54)	source des Pageots	Pays-Haut	Moyen Age
328.5.09	Ludres (54)	Chaudeau UGC	Plateau de Haye	Moyen Age
328.5.10	Ludres (54)	Chaudeau UGC	Plateau de Haye	Moyen Age
328.5.11	Ludres (54)	Chaudeau UGC	Plateau de Haye	Moyen Age
328.5.12	Ludres (54)	Chaudeau UGC	Plateau de Haye	Moyen Age
328.5.13	Ludres (54)	Chaudeau UGC	Plateau de Haye	Moyen Age
328.5.14	Ludres (54)	Chaudeau UGC	Plateau de Haye	Moyen Age
328.5.15	Ludres (54)	Chaudeau UGC	Plateau de Haye	Moyen Age
328.5.16	Ludres (54)	Chaudeau UGC	Plateau de Haye	Moyen Age

2.3 Avignon

Deux fers de construction provenant du Palais des Papes d'Avignon ont également été prélevés (Tableau 32).

Tableau 32 : Corpus d'échantillons d'Avignon.

Nom de l'échantillon	Origine	Datation
AV-1	Palais des Papes	Début XIV ^e siècle
AV-2	Palais des Papes	Début XIV ^e siècle

3. Fers de construction des églises rouennaises

Neuf fers de construction des églises rouennaises ont été échantillonnés (Tableau 33). Les études métallographiques et les analyses des compositions en éléments majeurs des inclusions contenues dans ces échantillons ont été réalisées par L'Héritier [10]. Pour la cathédrale Notre-Dame de Rouen (fin XII^e – début XVI^e siècle) nous avons choisi d'étudier quatre goujons du triforium, deux attaches de statue de la façade ouest et une cheville de la charpente (Figure 46). Deux agrafes de l'église Saint-Ouen ont également été étudiées (1318 – mi XVI^e siècle).

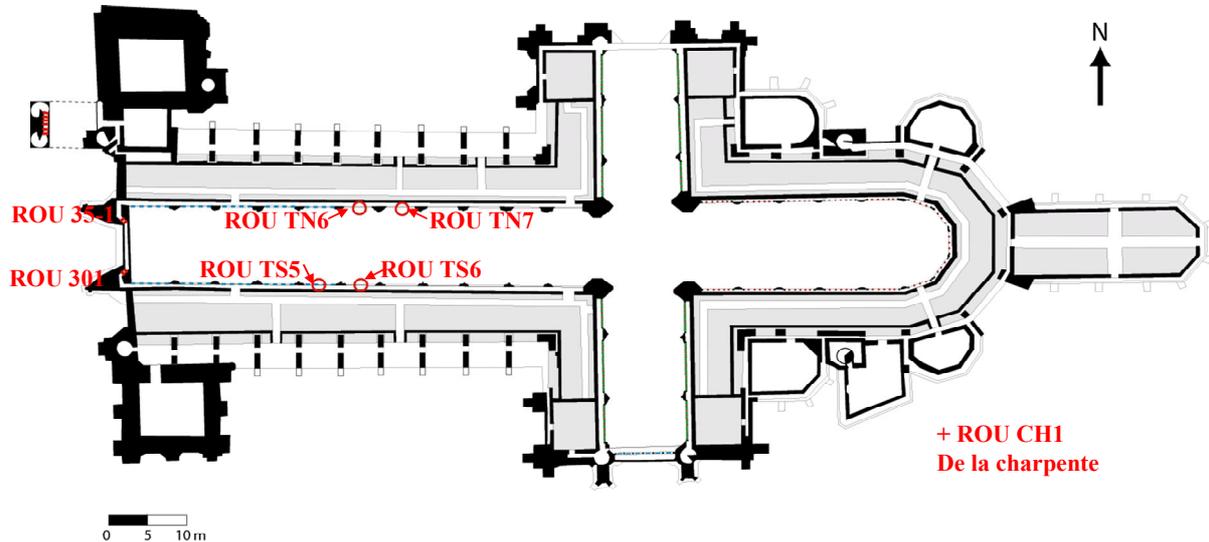


Figure 46 : Localisation des échantillons de la cathédrale Notre-Dame de Rouen analysés dans cette étude [10].

Tableau 33 : Corpus des fers de construction des églises rouennaises.

Nom de l'échantillon	Origine	Objet	Datation
ROUCH1	Cathédrale Notre-Dame de Rouen	Cheville	Début XIII ^e siècle
ROUTN6	Cathédrale Notre-Dame de Rouen	Goujon	Début XIII ^e siècle
ROUTN7	Cathédrale Notre-Dame de Rouen	Goujon	Début XIII ^e siècle
ROUTS5	Cathédrale Notre-Dame de Rouen	Goujon	Début XIII ^e siècle
ROUTS6	Cathédrale Notre-Dame de Rouen	Goujon	Début XIII ^e siècle
ROU301	Cathédrale Notre-Dame de Rouen	Attache de statue	Fin XIV ^e siècle
ROU351	Cathédrale Notre-Dame de Rouen	Attache de statue	Début XV ^e siècle
OUEN02	Eglise Saint-Ouen	Agrafe	1 ^{ère} moitié XIV ^e siècle
OUEN06	Eglise Saint-Ouen	Agrafe	1 ^{ère} moitié XIV ^e siècle

Bibliographie

1. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.
2. Varin, W., *Forges-les-Eaux, Déviation R.D. 915 (Seine-Maritime)*. Rapport de diagnostic archéologique, 2004(Ref. INRAP : 3117052901).
3. Colliou, C., *Le Chemin du Flot, parcelle 136, commune de La Ferté St Samson*. 2005. p. 22.
4. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.
5. Arribet-Deroin, D., et al., *Fouille programmée du site de Glinet à Compainville (Seine-Maritime)*. *Rapport annuel, 2007*. 2007: p. 98 p.
6. Carpentier, V., C. Dunikovski, and N. Zaour. *La métallurgie au Haut Moyen Age : l'exemple de l'atelier métallurgique du site de la ZAC du Long Buisson à Guichainville, du VIe au VIIIe siècle*. in *Congrès des sociétés historiques et archéologiques de Normandie*. 2005.
7. Zaour, N., *Étude archéométrique des résidus métallurgiques de la ZAC du Long Buisson II, Guichainville- Eure*. 2005. p. 4 p.
8. Leroy, M., *La sidérurgie ancienne en Lorraine avant le haut-fourneau. Etude du développement historique et des conditions techniques de l'utilisation du minerai oolithique lorrain (la minette) en métallurgie de réduction directe*. 1997, CNRS: Besançon.
9. Ploquin, A. *L'analyse chimique en paléosidérurgie*. in *La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéométrie*. 1993. Besançon.
10. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285

Chapitre IV

Résultats

1. Pays de Bray	134
1.1 Minerais	134
1.1.1 Minerais géologiques	134
1.1.2 Minerais archéologiques	138
1.1.2.1 Minerais Près de Montadet	138
1.1.2.2 Minerais Glinet	144
1.1.3 Essai de localisation des éléments traces	151
1.1.4 Variabilité de la composition en éléments traces	154
1.1.5 Bilan	156
1.2 Procédé direct	157
1.2.1 Comportement des éléments : Réductions expérimentales	158
1.2.1.1 Expérimentation : XP03	158
1.2.1.2 Expérimentation : XP05	163
1.2.1.3 Expérimentation : XP09	166
1.2.1.4 Bilan	167
1.2.2 Choix des couples d'éléments déterminants	177
1.2.3 Caractérisation de la signature du Pays de Bray : Données archéologiques	180
1.2.3.1 Scories collectées sur le site du Près de Montadet	180
1.2.3.2 Scories collectées sur le site du Chemin des flots	187
1.2.3.3 Scories collectées dans les ferriers du Pays de Bray	191
1.2.3.4 Bilan	193
1.3 Procédé indirect	199
1.3.1 Comportement des éléments : données archéologiques	199
1.3.1.1 L'étape de réduction	199
1.3.1.2 L'étape d'affinage	210
1.3.1.3 Bilan	221
1.3.2 Choix des couples d'élément déterminants	224
1.3.3 Caractérisation de la signature du Pays de Bray : données archéologiques	224
1.4 Bilan : signature du Pays de Bray	227
1.4.1 « Signature déchet »	227
1.4.2 « Signature métal »	230
2. Autres Régions	231
2.1 Guichainville	231
2.2 Lorraine : Minerai oolithique	234
2.3 Avignon	240
3. Objets de provenance inconnue	241
3.1 Fers de construction des églises rouennaises	241
3.2 Objets mis au jour sur le site archéologique de Glinet	250
Bibliographie	251

Chapitre IV : Résultats

L'objectif de cette étude est de comprendre le comportement des éléments traces dans les deux filières sidérurgiques. Les applications sont de deux ordres : d'une part trouver de nouveaux facteurs pour distinguer les filières de réduction, d'autre part, établir une méthodologie basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces, afin de caractériser la signature chimique d'une région géologique pour effectuer des études de provenance. La région du Pays de Bray a été choisie pour cette étude. Le protocole d'analyse, ainsi que les sites et échantillons constituant le corpus ont été exposés dans les Chapitres II et III. Dans ce quatrième chapitre, sera présenté l'ensemble des résultats utilisés pour répondre aux objectifs fixés. Dans un premier temps, nous exposerons les analyses effectuées sur le corpus d'échantillons provenant du Pays de Bray. Ces analyses nous permettront non seulement de préciser le comportement des éléments pour les deux filières, mais également de caractériser la signature chimique du Pays de Bray. La deuxième partie sera consacrée à des échantillons provenant d'autres régions. Ces résultats seront utilisés dans le chapitre suivant, afin de tester le pouvoir de discrimination de la signature définie pour notre région d'étude. Enfin seront présentées les analyses effectuées sur des objets de provenance inconnue. Ces résultats permettront d'employer les méthodologies mises en place pour résoudre des problématiques historiques précises.

1. Pays de Bray

1.1 Minerais

D'importantes quantités de minerais géologiques et archéologiques ont été collectées dans le Pays de Bray. Quatre types morphologiques ont pu être mis en évidence :

- Type I : nodules ferrugineux composés d'un noyau et d'une croûte constituée de feuillets de quelques mm d'épaisseur.
- Type II : grès ferrugineux caractérisés par la présence de vacuoles de taille centimétrique, remplies d'une autre phase de couleur plus claire.
- Type III : grès ferrugineux à grains plus ou moins fins
- Type IV : plaques de minerais constituées de feuillets de quelques mm d'épaisseur.

1.1.1 Minerais géologiques

Trois prélèvements de minerais géologiques ont été effectués à proximité du site archéologique du Chemin des flots. Il s'agit de minerais de type I⁹⁶ et de type IV⁹⁷. Les échantillons XP09min-1, XP09min-2, min4-2 et min4-3 ont été « grillés » afin d'être employés dans des réductions expérimentales.

Dans un premier temps, les phases qui composent ces minerais ont été déterminées par DRX (Tableau 34). Les minerais de type I non « grillés » de couleur marron clair sont composés principalement de sidérite (FeCO_3), goethite (FeOOH) et quartz (SiO_2) alors que les minerais « grillés » de type I de couleur rouge foncé sont constitués de magnétite (Fe_3O_4), maghémite (Fe_3O_4), hématite (Fe_2O_3) et quartz avec une faible quantité de sidérite. Quant aux minerais de type IV, de la goethite et du quartz ont été identifiés dans les échantillons non « grillés » et de l'hématite et de la magnétite dans ceux qui ont été « grillés ». Ces résultats montrent que le « grillage » des minerais a permis la dissociation des carbonates de la sidérite et l'évacuation de l'eau de constitution de la goethite donnant ainsi un mélange maghémite, magnétite et hématite très magnétique et de couleur rouge sombre.

⁹⁶ Afin d'évaluer l'homogénéité de la composition du minerai géologique deux prélèvements de minerai de type I ont été effectués à 100 m l'un de l'autre.

⁹⁷ Rappelons que les échantillons XP03-min1 et XP03-min2 ont été prélevés à partir de 120 kg de minerai broyé, XP09-min1, XP09-min2 à partir de 150 kg, min4-2 et min4-3 à partir de 100 kg.

Tableau 34 : Caractéristiques des minerais géologiques de type I et IV collectés dans le Pays de Bray (DRX).

Expérimentation	Type	Remarques	Couleur	Réponse à l'aimant	DRX	
					Phases	Intensité
XP03-min1 XP03-min2	Type I	Non « grillé »	Marron clair	Non	Sidérite FeCO ₃	++++
					Goéthite FeOOH	++
					Quartz SiO ₂	
XP09-min1 XP09-min2	Type I	« Grillé »	Rouge foncé	Oui	Magnetite Fe ₃ O ₄	++++
					Maghemite Fe ₂ O ₃	++++
					Sidérite FeCO ₃	++
					Hématite Fe ₂ O ₃	++
					Quartz SiO ₂	
Min4-1	Type IV	Non « grillé »	Marron foncé	Non	Quartz SiO ₂	
					Goéthite FeOOH	++
Min4-2 Min4-3	Type IV	« Grillé »	Rouge foncé	Oui	Hématite Fe ₂ O ₃	++
					Magnetite Fe ₃ O ₄	+
					Quartz	

Les compositions en éléments majeurs de ces différents minerais ont ensuite été déterminées par EPMA et en EDS couplée au MEB⁹⁸ (Figure 47). Tous les minerais ont une teneur en Fe supérieure à 30 %_{mass}. Les minerais « grillés » (XP09-min1, XP09-min2, min1-4) sont plus riches en Fe (~ 50 %_{mass}) que les minerais non « grillés » XP03 (~ 40 %_{mass}). Cette teneur plus élevée s'explique par le départ partiel ou total de l'eau de constitution et des carbonates du minerai qui entraîne un enrichissement en Fe. On remarque aussi une teneur relativement importante en Si (~ 10 %_{mass}), plus importante pour les minerais de type IV (Si ~ 15%_{mass}). La concentration de cet élément est probablement liée à la présence de quartz, phase qui a été identifiée dans ces minerais par diffraction des rayons X. D'autres éléments chimiques (Al...) révèlent aussi la présence de minéraux moins abondants et non détectés par XRD. Les teneurs en Al de ces minerais montrent qu'il s'agit sans doute d'argiles⁹⁹. De faibles quantités de P, S, K, Ca, Mn et Mg (< 1 %_{mass}) ont été également mesurées dans ces échantillons.

135

⁹⁸ L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que tous les minerais contenaient de la sidérite (FeCO₃) et parfois de la goéthite (FeOOH). Or la technique de détection de l'EDS ne permet pas de quantifier de manière fiable les éléments de nombre atomique inférieur à 8 (C, H), et l'analyse est semi-quantitative car la tension et le courant ne sont pas mesurés. En WDS, C et H ne peuvent pas être non plus dosés mais les teneurs obtenues par WDS sont absolues. Il faudra donc dans la suite comparer avec précaution des analyses issues de ces deux méthodes.

⁹⁹ L'observation microscopique en lumière polarisée d'une lame mince n'a pas permis de mettre en évidence ces minéraux, ceux-ci étant vraisemblablement de taille micrométrique.

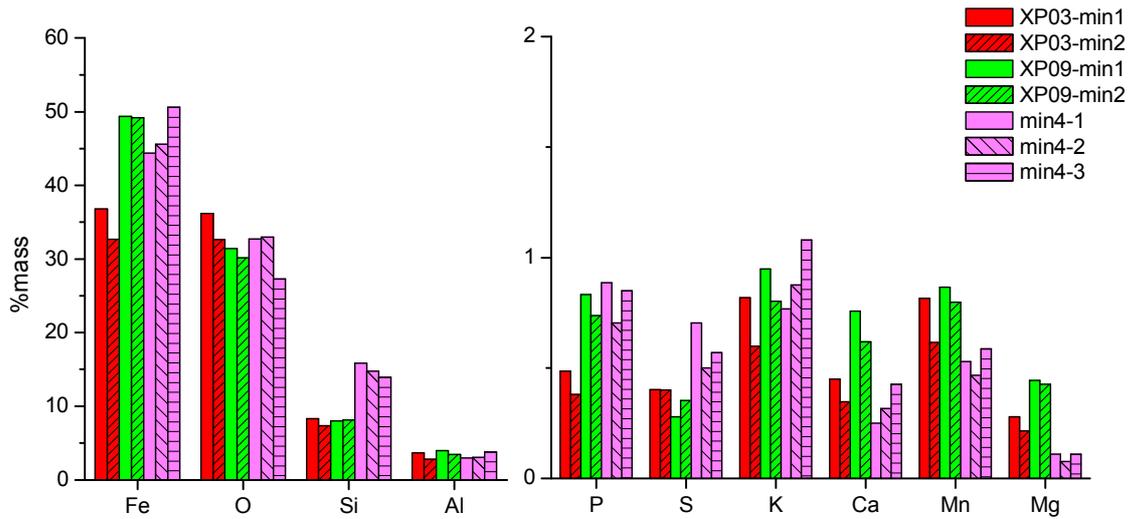


Figure 47 : Composition en éléments majeurs des minerais géologiques de type I (EPMA) et de type IV (EDS).

Les compositions en éléments traces de ces différents minerais ont été déterminées par INAA et ICP-MS. Pour les minerais de type I (Figure 48), les éléments les plus abondants sont Ba, Zr, Zn, et Ce (teneurs > 50 ppm). Ces minerais ont des concentrations en éléments traces très proches. Seules les teneurs en Zr, Ba et Sr sont différentes. Pour Ba (236-270 ppm) et Sr (35-57 ppm), ces différences peuvent s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'éléments hygrophiles, c'est-à-dire très solubles dans l'eau. Leurs teneurs dans les minerais peuvent donc être modifiées par des phénomènes hydrothermaux locaux (ruissellement...) [1]. En revanche les teneurs en Zr, très différentes pour les deux minerais (Zr ~ 98-222 ppm) traduisent les variabilités de composition qui peuvent exister pour un même type morphologique.

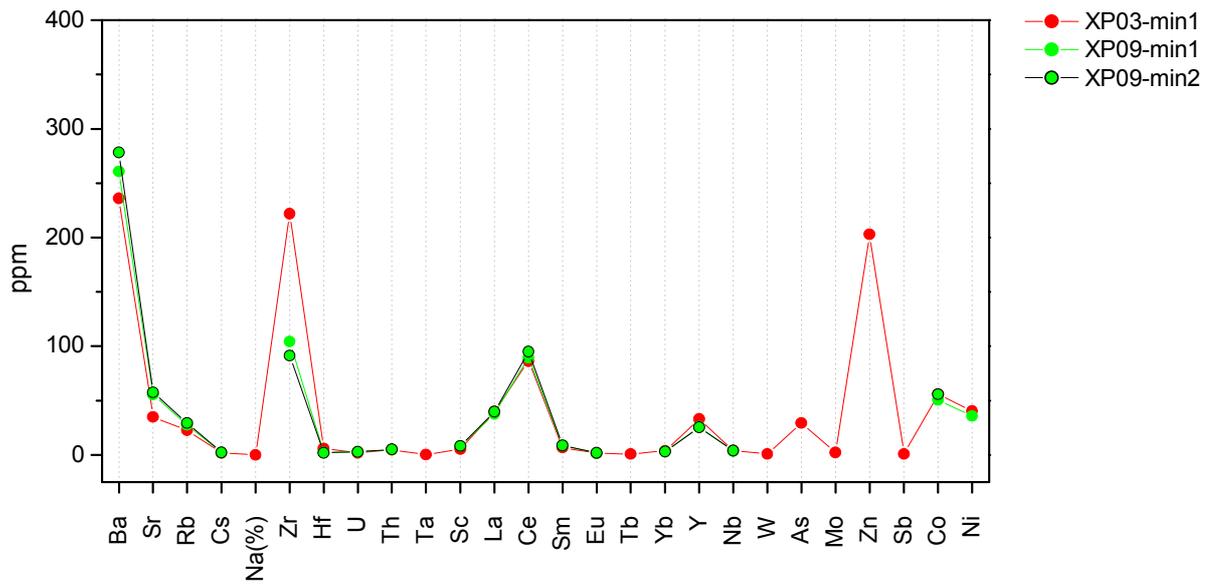


Figure 48 : Compositions en éléments traces des minerais géologiques de type I (INAA, ICP-MS).

La Figure 49 montre que les minerais de type IV ont des teneurs importantes en Ba, Zr et Ce (teneurs > 50 ppm). Comme pour les minerais de type I, les éléments qui ont les concentrations les plus variables sont ceux qui sont sensibles à l'altération (Ba ~ 140-173 ppm, Sr ~ 9-16 ppm).

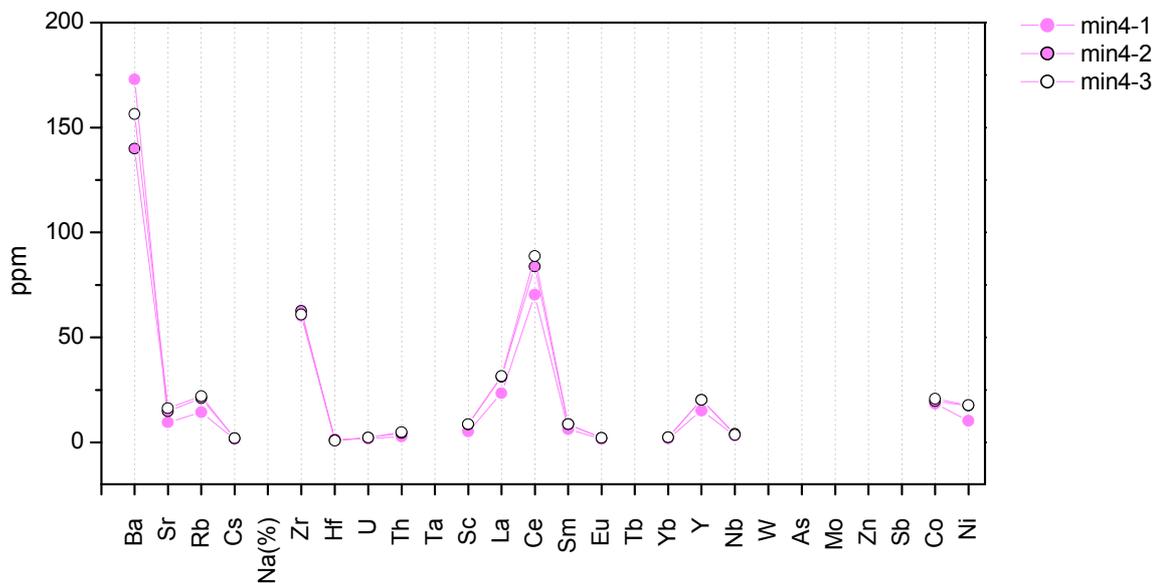


Figure 49 : Compositions en éléments traces des minerais géologiques de type IV (ICP-MS).

Les analyses sur les échantillons issus des réductions expérimentales réalisées à partir de ces minerais seront exposées plus loin. Nous allons maintenant présenter les minerais mis au jour dans les différents sites archéologiques.

1.1.2 Minerais archéologiques

1.1.2.1 Minerais Prés de Montadet

Plus de 220 kg de minerais potentiels ont été collectées sur ce site, trois types morphologiques I, II et III ont pu être mis en évidence. Seule une faible quantité de type II a été échantillonnée¹⁰⁰, la plupart sont des types I et III. Cinquante kg de minerai de type I ont également été prélevés afin de réaliser une réduction expérimentale (XP05-min1, XP05min2). L'observation macroscopique de ces matériaux révèle que des minerais de même morphologie peuvent avoir des aspects colorés différents ; certains nodules (type I) sont de couleur marron clair à orangé (type Ia) et d'autres, présents en quantités plus importantes, sont très magnétiques et de couleur rouge à rouge sombre (type Ib). Les grès ferrugineux (types II et III) peuvent également être de couleur marron orangé (types IIa, IIIa) à rouge foncé (types IIb, IIIb).

Les différentes phases cristallisées qui composent ces minerais ont été identifiées par DRX (Tableau 35, Tableau 36). Comme pour les échantillons géologiques, ceux de type Ia sont principalement composés de sidérite alors que les minerais de type Ib sont composés d'hématite, de magnétite et de maghémite. Ces résultats montrent que c'est le « grillage » du minerai qui a causé la dissociation des carbonates de la sidérite donnant un mélange hématite, magnétite et maghémite de couleur rouge et très magnétique¹⁰¹. Le minerai archéologique utilisé pour l'XP05 (XP05-min1) est un mélange de toutes ces phases puisqu'il s'agit d'un mélange de minerai « grillé » et non « grillé » prélevé sur le site.

Les types IIa et IIIa sont quant à eux principalement composés de quartz et de goethite alors que les types IIb et IIIb sont composés d'hématite, quartz avec parfois de faible proportion de magnétite, maghémite et goethite. Comme pour les échantillons de type I, le « grillage » du minerai peut expliquer ces différents aspects et minéralogies.

Tous les échantillons étudiés ici n'ont pas été analysés par diffraction des rayons X, cependant leur aspect (couleur, réponse à l'aimant) permet de donner une bonne indication quant à un « grillage » éventuel de ces minerais. En effet si un minerai est de couleur rouge (présence

¹⁰⁰ Le fait que ce minerai ait un faciès moins repérable que les deux autres types a peut-être entraîné une collecte sur le site moins importante pour ce type.

¹⁰¹ On remarque que certains minerais sont de couleur marron orangé et répondent à l'aimant (min1-4), on considère ces minerais comme étant « grillés ». En effet lors du chauffage la sidérite s'est décomposée en un mélange magnétite et maghémite sans hématite, l'oxyde est responsable de la couleur rouge.

d'hématite) ou répond à l'aimant (présence de magnétite, maghémite), on peut vraisemblablement conclure que celui-ci a été préliminairement « grillé ».

Tableau 35 : Caractéristiques des minerais de type I mis au jour sur le site du Prés de Montadet (DRX).

Nom	Type	Couleur	Réponse à l'aimant	XRD	
				Phases identifiées par XRD	Intensité
Min1-1	Type I	Rouge sombre	Oui		
Min1-2	Type I	Marron clair	Oui		
Min1-3	Type I	Rouge sombre	Oui		
Min1-4	Type I	Marron orangé	Oui	Magnétite Fe ₃ O ₄	++++
				Maghémite Fe ₂ O ₃	+++
Min1-5	Type I	Rouge	Oui	Hématite Fe ₂ O ₃	++++
				Magnétite Fe ₃ O ₄	+++
				Maghémite Fe ₂ O ₃	+++
				Gœthite FeOOH	++
Min1-6	Type I	Marron orangé	Non	Sidérite FeCO ₃	++++
				Hématite Fe ₂ O ₃	++
Min1-7	Type I	Rouge	Oui	Hématite Fe ₂ O ₃	++++
				Magnétite Fe ₃ O ₄	+++
				Maghémite Fe ₂ O ₃	+++
Min1-8	Type I	Marron orangé	Non		
Min1-9a	Type I	Marron orangé	Non		
Min1-9b	Type I	Marron clair	Non		
XP05-min1	Type I	Rouge sombre	Oui	Magnétite Fe ₃ O ₄	+++
				Maghémite Fe ₂ O ₃	+++
				Sidérite FeCO ₃	++++
				Hématite Fe ₂ O ₃	+++
				Quartz SiO ₂	
XP05-min2	Type I	Rouge sombre	Oui		

Tableau 36 : Caractéristiques des minerais de type II et III mis au jour sur le site du Prés de Montadet (DRX).

Nom	Type	Couleur	Réponse à l'aimant	XRD	
				Phases identifiées par XRD	Intensité
Min2-1	Type II	Marron orangé	Non	Hématite Fe ₂ O ₃	++++
				Gœthite FeOOH	+++
				Magnétite Fe ₃ O ₄	+
				Maghémite Fe ₂ O ₃	+
				Quartz SiO ₂	
Min2-2	Type II	Marron clair	Non	Gœthite FeOOH	+++
				Quartz SiO ₂	
Min2-3	Type II	Marron clair	Non		
Min3-1	Type III	Rouge	Non	Hématite Fe ₂ O ₃	+++
				Quartz SiO ₂	
Min3-2	Type III	Marron orangé	Oui		
Min3-3	Type III	Marron clair	Non	Gœthite	++++
				Hématite Fe ₂ O ₃	+++
				Magnétite Fe ₃ O ₄	+
				Quartz SiO ₂	
Min3-4	Type III	Marron clair	Non		
Min3-5	Type III	Marron orangé	Oui		
Min3-6	Type III	Marron clair	Non		
Min3-7	Type III	Rouge	Non		

Les compositions en éléments majeurs de ces différents minerais ont ensuite été déterminées par EDS. Le minerai de type I (Figure 50) est très riche en Fe (> 50 %_{mass}), avec des teneurs relativement importantes en Si (1-8 %_{mass}) et Al (0,5-2 %_{mass}). De faibles quantités de P, S, K, Ca, Mn et Mg (< 2 %_{mass}) ont également été mesurées dans ces minerais¹⁰². Les concentrations de ces différents éléments varient beaucoup d'un échantillon à l'autre (Al = 0,5-2,5 %_{mass}). On constate également des variations importantes au sein d'un même échantillon : la croûte de l'échantillon Min1-9 est riche en Al (2 %_{mass}) et en Si (8 %_{mass}) et appauvrie en Ca (< 0,5 %_{mass}) par rapport à son noyau (Al = 0,6 %_{mass}, Si = 1,6 %_{mass}, Ca = 2 %_{mass})¹⁰³.

140

¹⁰² Tous les minerais de type I ont des teneurs particulièrement faibles en S (~ 0,5 %_{mass}). Le chauffage préliminaire du minerai n'a donc pas pour but d'éliminer cet élément gênant avant la réduction. Deux hypothèses peuvent être émises concernant ce « grillage ». Les nodules ferrugineux sont très durs et donc très difficiles à concasser, alors que le « grillage » de ces minerais permet de les rendre beaucoup plus friables et donc de faciliter le concassage. L'autre hypothèse est que ce chauffage préliminaire, entraînant la dissociation des carbonates de la sidérite, permet d'enrichir en Fe le minerai avant son introduction dans le bas fourneau. A ce stade, aucun indice ne nous permet de confirmer l'une ou l'autre de ces hypothèses.

¹⁰³ L'enrichissement en Ca du noyau par rapport à la croûte est cohérent avec l'identification des phases : la sidérite qui compose le noyau est un carbonate et est donc généralement riche en Ca.

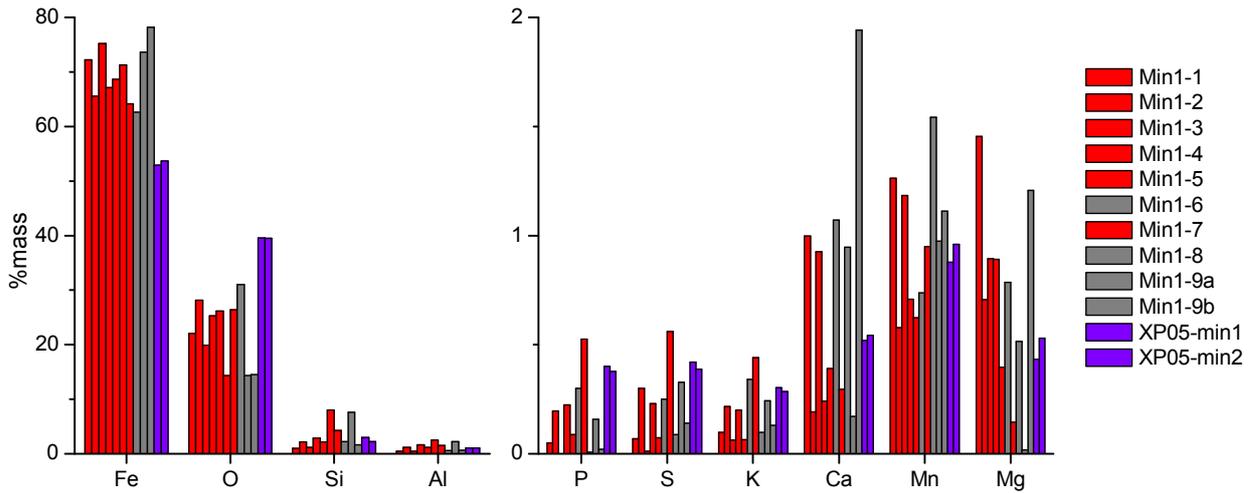


Figure 50 : Compositions en éléments majeurs des minerais de type I « grillés » (en rouge) et non « grillés » (en gris) collectés sur le site du Prés de Montadet (EDS).

Etant donné la faible quantité de minerai de type II collecté sur le site, seulement trois échantillons ont été analysés. Il est donc difficile de conclure sur la variabilité de composition de ce minerai. Cependant, comme pour le type I, celui-ci est très riche en Fe (> 55 %_{mass}) avec des teneurs relativement importantes en Al (1,2-2,5 %_{mass}), Si (5-11 %_{mass}) et de faibles quantités de S, P, K, Ca, Mn et Mg (< 0,5 %_{mass}) (Figure 51). Lorsque l'on compare sa composition avec celle du type I (Figure 50)¹⁰⁴, on constate que ses teneurs en Mn, Mg et Ca sont plus faibles.

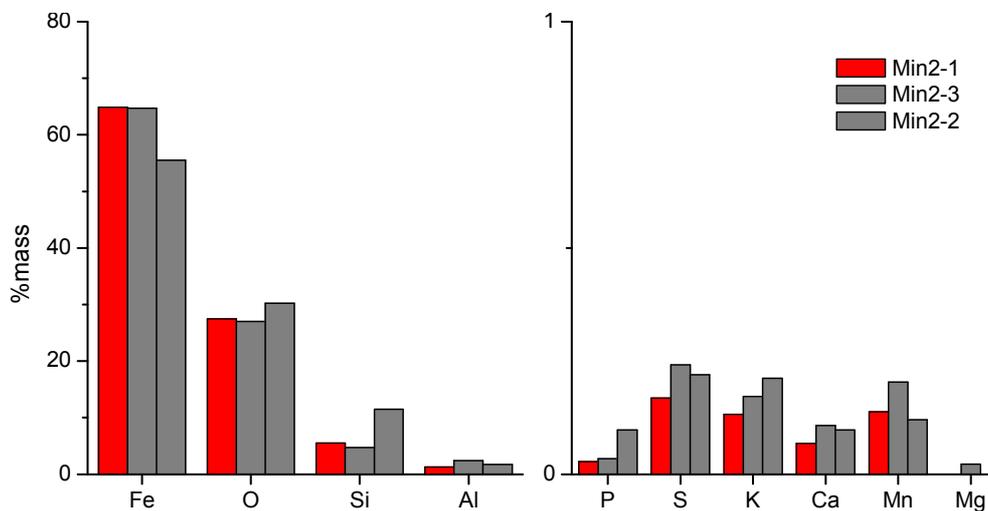


Figure 51: Compositions en éléments majeurs des minerais de type II « grillés » (en rouge) et non « grillés » (en gris) collectés sur le site du Prés de Montadet (EDS).

¹⁰⁴ La technique d'analyse (EDS) ne permettant pas d'analyser les éléments légers, on ne compare que des minerais « grillés ».

Les minerais de type III sont moins riches en Fe ($\sim 38 \text{ \%}_{\text{mass}}$) et beaucoup plus riches en Si ($\sim 31 \text{ \%}_{\text{mass}}$) que les deux types précédents (Figure 52). Les teneurs en Ca, Mg et Mn sont très faibles comme pour le minerai de type II ($< 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$)¹⁰⁵.

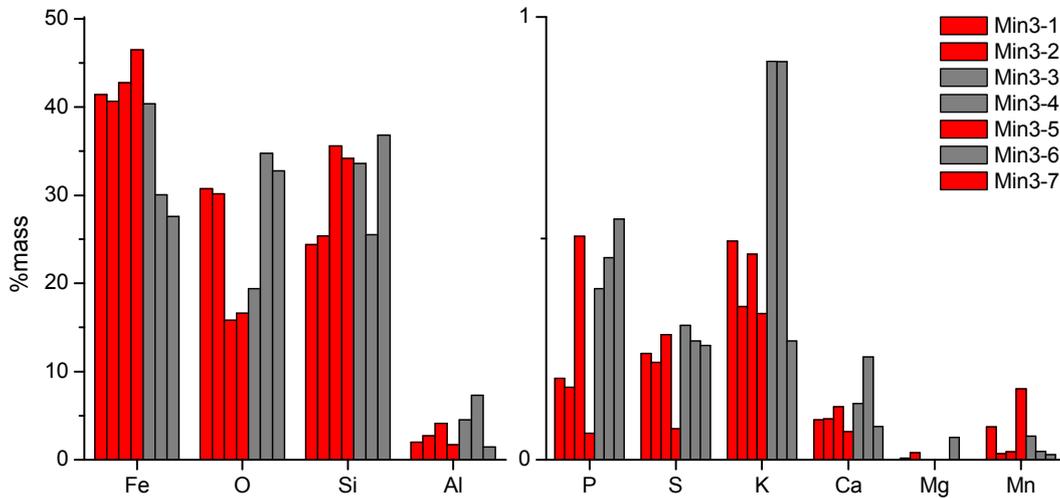


Figure 52 : Compositions en éléments majeurs des minerais de type II « grillés » (en rouge) et non « grillés » (en gris) collectés sur le site du Prés de Montadet (EDS).

Les compositions en éléments traces des différents minerais ont ensuite été déterminées par INAA et ICP-MS. Dans les minerais de type I (Figure 53), les éléments les plus abondants sont Ba ($\sim 30 \text{ ppm}$), Sr ($\sim 22 \text{ ppm}$), Zr ($\sim 41 \text{ ppm}$) et Zn ($\sim 15 \text{ ppm}$), les autres sont en très faibles teneurs notamment les actinides, les terres rares yttriques et une partie des terres rares cériques (U, Th, Tb, Yb, Sm, Eu $< 1 \text{ ppm}$). Les compositions sont très différentes, on remarque particulièrement la variabilité importante des teneurs en éléments hygrophiles, sensibles à l'altération : Ba (11-90 ppm), Sr (3-32 ppm), Rb (0,1-23 ppm)¹⁰⁶.

142

¹⁰⁵ Les concentrations en S ($\sim 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$) de ces minerais ne justifient pas l'exécution d'un « grillage » préalable. En revanche la faible teneur en Fe ($\sim 38 \text{ \%}_{\text{mass}}$) renforce l'hypothèse d'un « grillage » effectué dans le but d'enrichir le minerai avant son introduction dans le bas fourneau.

¹⁰⁶ Nous constatons comme précédemment pour les éléments majeurs que XP05-min1 et XP05-min2 ne représentent pas une moyenne des analyses effectuées sur les 9 minerais analysés individuellement. Ces deux échantillons sont plus riches en Ce, Ba et Zn que les autres minerais de type I. Ceci soulève à nouveau la question de la représentativité des analyses réalisées sur un seul minerai.

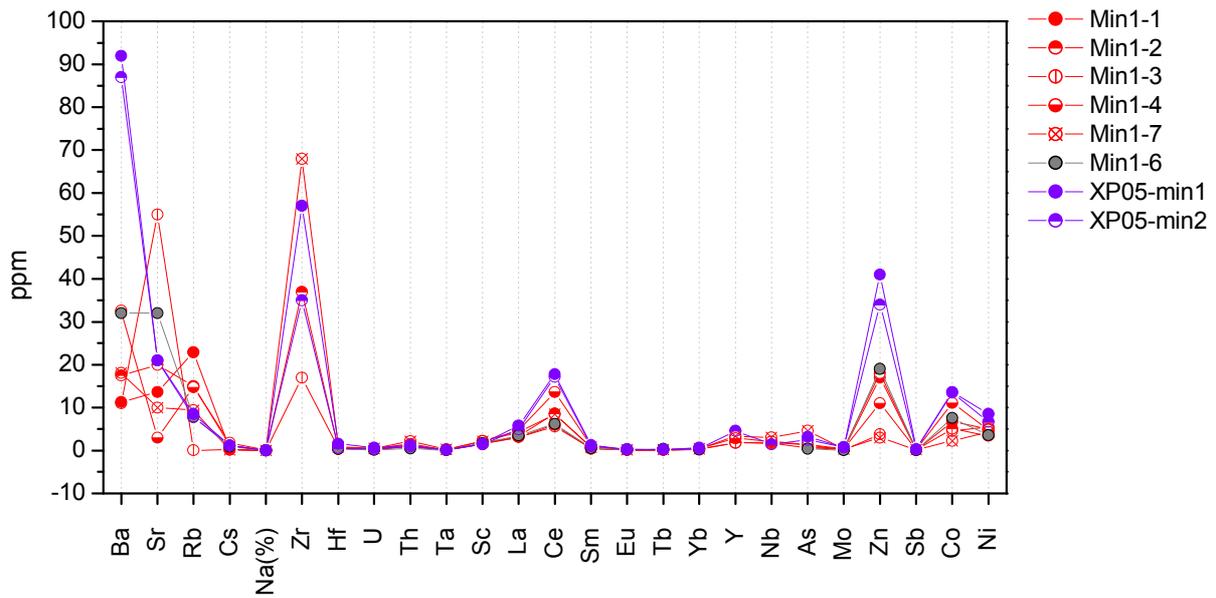


Figure 53 : Compositions en éléments traces des minerais de type I collectés sur le site du Prés de Montadet (ICP-MS, INAA).

Les minerais de type II (Figure 54) ont des teneurs importantes en Zr (~ 62 ppm), Ce (~ 33 ppm), Y (~ 46 ppm) et Zn (~ 200 ppm) mais également en éléments sidérophiles comme Co (~ 33 ppm) et Ni (~ 45 ppm). Les deux minerais analysés ont des compositions en éléments traces très variables ; on remarque notamment que Min2-3 a des teneurs très élevées en Zn (~ 338 ppm), Co (~ 54 ppm), Ni (~ 73 ppm) par rapport à Min2-2 (Zn ~ 69 ppm, Co ~ 12ppm, Ni ~ 16ppm).

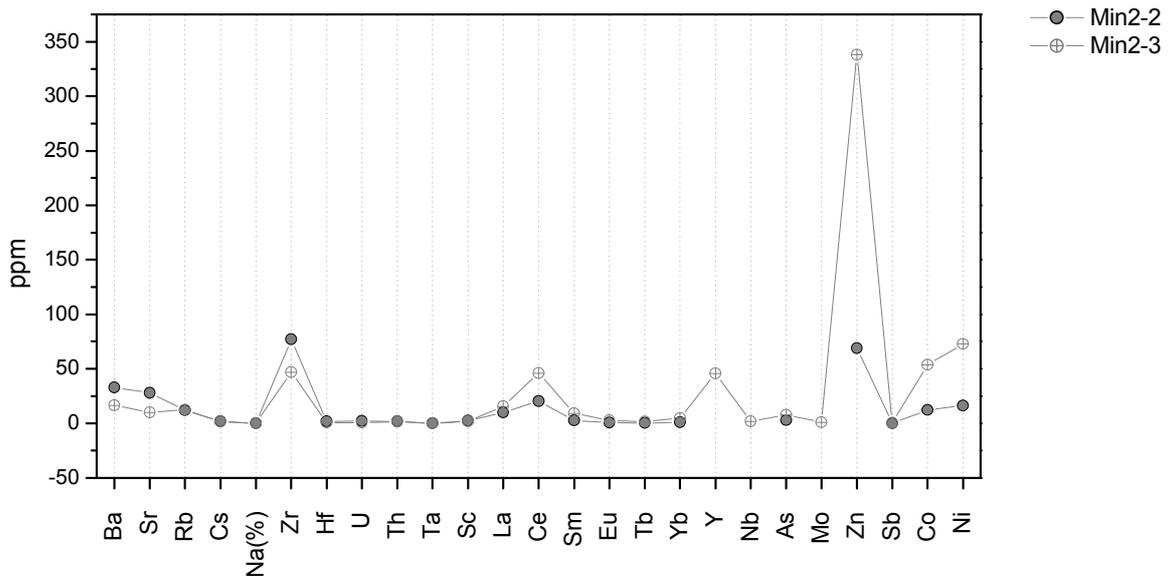


Figure 54: Compositions en éléments traces des minerais de type II collectés sur le site du Prés de Montadet dans différentes structures (st14, st105) (ICP-MS, INAA).

Les minerais de type III sont quant à eux riches en Ba (~ 53 ppm), Zr (~ 51 ppm), Ce (~ 15 ppm), As (~ 67 ppm) et Zn (~ 68 ppm) (Figure 55). Les compositions en éléments traces sont très variables d'un minéral à l'autre ; on remarque comme précédemment d'importantes différences pour les teneurs en éléments hydrophiles : Ba (~ 37-80 ppm), Sr (~ 3-17 ppm), Rb (8,6-26 ppm).

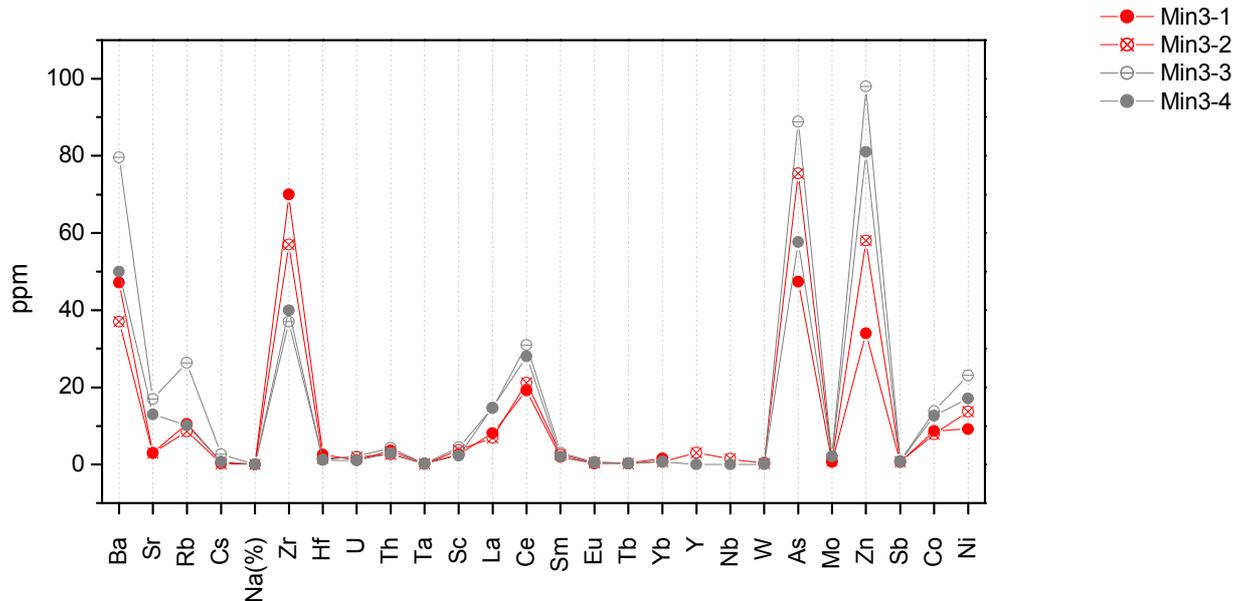


Figure 55: Compositions en éléments traces des minerais de type III collectés sur le site du Prés de Montadet (ICP-MS, INAA).

1.1.2.2 Minerais Glinet

Sur le site archéologique de Glinet, des minerais de type I, II et III ont été collectés. Les phases qui les composent ont été déterminées par DRX (Tableau 37, Tableau 38). Les échantillons de type I sont principalement composés de goëthite (croûte), sidérite (noyau) et quartz, ceux de type II et III sont constitués de goëthite et de quartz. Cette présence de sidérite et de goëthite dans tous les échantillons analysés montre qu'il n'y a pas eu « grillage » de ces minerais¹⁰⁷.

¹⁰⁷ Il faut toutefois rester prudent quant à cette hypothèse ; les minerais retrouvés ont peut-être été écartés comme étant impropres à la réduction.

Tableau 37 : Caractéristiques des minerais de type I mis au jour sur le site de Glinet (DRX).

Nom	Type	XRD	
		Phases identifiées par XRD	Intensité
GL04-129a	Type Ia croûte	Gœthite FeOOH	++++
		Hématite Fe ₂ O ₃	++
		Sidérite FeCO ₃	+
		Quartz SiO ₂	
GL04-129b	Type Ia noyau	Sidérite FeCO ₃	++++
GL04-136a	Type Ib croûte	Gœthite FeOOH	++++
		Sidérite FeCO ₃	+
		Hématite Fe ₂ O ₃	++
GL04-136b	Type Ib noyau	Sidérite FeCO ₃	++++
GL04-139a	Type Ia croûte	Gœthite FeOOH	++++
		Quartz SiO ₂	
GL04-139b	Type Ia noyau	Sidérite FeCO ₃	++++
		Quartz SiO ₂	
GL04-145aa	Type Ia croûte		
GL04-145ab	Type Ia noyau		
GL04-46a	Type Ib croûte	Gœthite FeOOH	+++
		Hématite Fe ₂ O ₃	+++
		Sidérite FeCO ₃	+
		Quartz SiO ₂	
GLI04-46c	Type Ib noyau	Sidérite FeCO ₃	++++
GL04-131a	Type Ia croûte		
GL04-131b	Type Ib noyau		
GL04-151	Type Ia ou Ib croûte		
GL04-156a	Type Ia croûte		
GL04-156b	Type Ia noyau		
GL04-156c	Type Ia croûte intermédiaire		
GL04-165a	Type I a croûte		
GL04-165b	Type I a noyau		
GL04-165c	Type Ia croûte intermédiaire		
GL04140	Type I	Sidérite FeCO ₃ Gœthite FeOOH	++++ (+)
GL94-08a	Type Ib croûte		
GL94-08b	Type Ib noyau		
GL94-08c	Type Ib croûte intermédiaire		
GL05-33a	Type Ia ou Ib croûte	Gœthite FeOOH	+++
		Hématite Fe ₂ O ₃	+++
		Sidérite FeCO ₃	++++
		Quartz SiO ₂	
GL05-33b	Type Ia ou Ib noyau		

Tableau 38 : Caractéristiques des minerais de type II et III mis au jour sur le site de Glinet (DRX).

Nom	Type	XRD	
		Phases identifiées par XRD	Intensité
GL94-07	Type II		
GL04-143	Type II		
GL04-146	Type II		
GL04-137	Type II		
GL04-138	Type II	Gœthite FeOOH	++++
		Hématite Fe ₂ O ₃	(+)
		Quartz SiO ₂	
GL04-133a	Type II phase externe	Gœthite FeOOH	++
		Quartz SiO ₂	
GL04-133b	Type II phase interne	Gœthite FeOOH	+
		Quartz SiO ₂	
GL04-134a	Type II Phase externe		
GL04-169	Type II		
GL04-141	Type II		
GL96-29	Type II	Gœthite FeOOH	++++
		Hématite Fe ₂ O ₃	+
		Quartz SiO ₂	
GL94-20	Type II		
GL03-25	Type III	Phase vitreuse	
		Gœthite FeOOH	+++
		Quartz SiO ₂	
GL92-08	Type III		
GL04-46b	Type III		

Les compositions en éléments majeurs de ces minerais ont ensuite été déterminées par EDS (Figure 56). Les minerais de type I sont principalement composés de Fe (~ 42 %_{mass}), Si (~5 %_{mass}) et Al (~2 %_{mass}) avec des teneurs faibles en P, S, K, Ca, Mn et Mg (~ 0,5 %_{mass}). Le type II est généralement plus riche en Al (~ 2 %_{mass}) et Si (~ 6 %_{mass}) que le type I2 (Al ~ 1 %_{mass}, Si ~ 3 %_{mass}). Il existe également d'importantes variations au sein d'un même

échantillon : les noyaux des minerais sont généralement plus riches en Ca et Mg ($\sim 1,3 \text{ \%}_{\text{mass}}$) que les croûtes (Ca $\sim 0,8 \text{ \%}_{\text{mass}}$, Mg $< 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$)¹⁰⁸.

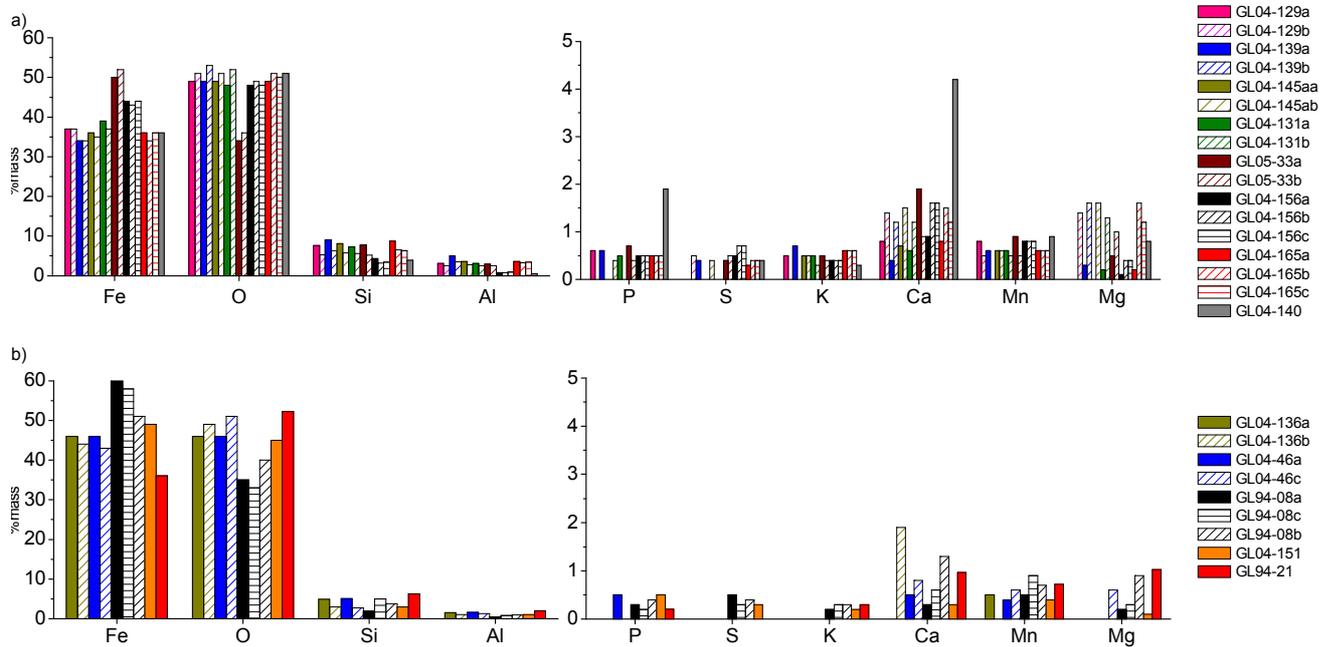


Figure 56 : Compositions en éléments majeurs des minerais de type I1 (a) et I2 (b) collectés à Glinet (EDS, base Palsid)¹⁰⁹.

Les éléments les plus abondants dans les minerais de type II sont Fe ($\sim 33 \text{ \%}_{\text{mass}}$), Si ($\sim 13 \text{ \%}_{\text{mass}}$) et Al ($\sim 1,2 \text{ \%}_{\text{mass}}$), de faibles concentrations en P, S, K, Ca et Mn ($> 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$) ont également été mesurées dans ces échantillons (Figure 57). Les minerais de type II sont globalement plus riches en Si et P et plus pauvres en Ca et Mg que les minerais de type I.

¹⁰⁸ Des teneurs importantes en Ca sont courantes pour des minerais calciques.

¹⁰⁹ La composition de l'échantillon GL94-21 est donnée par la base Palsid, la teneur en S n'est pas donnée par cette base.

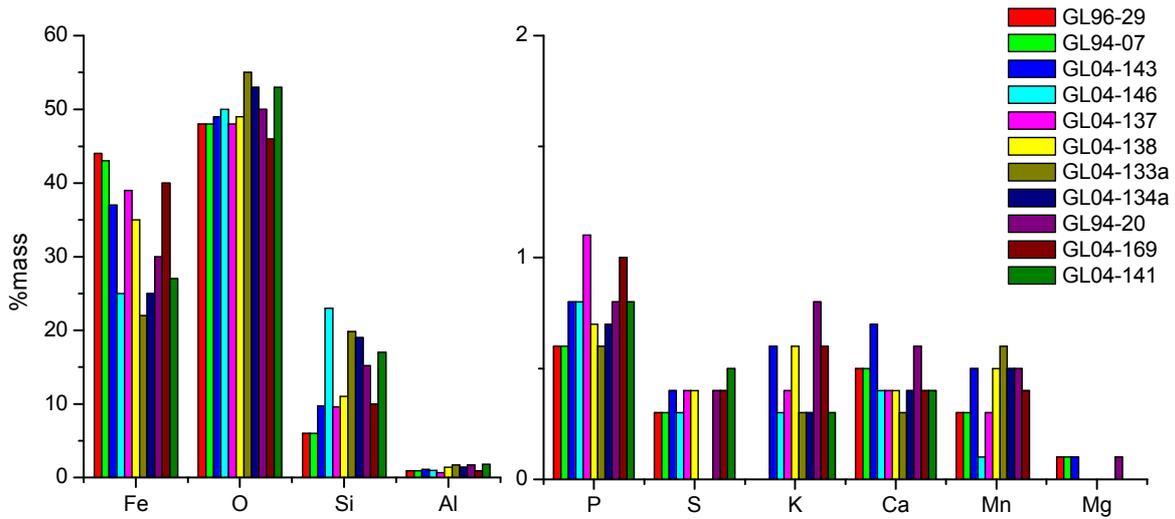


Figure 57 : Compositions en éléments majeurs des minerais de type II collectés à Glinet (EDS).

Les minerais de type III ont des concentrations en éléments majeurs proches des minerais de type II avec cependant des teneurs en Fe généralement plus élevées (~ 50 %_{mass}) (Figure 58).

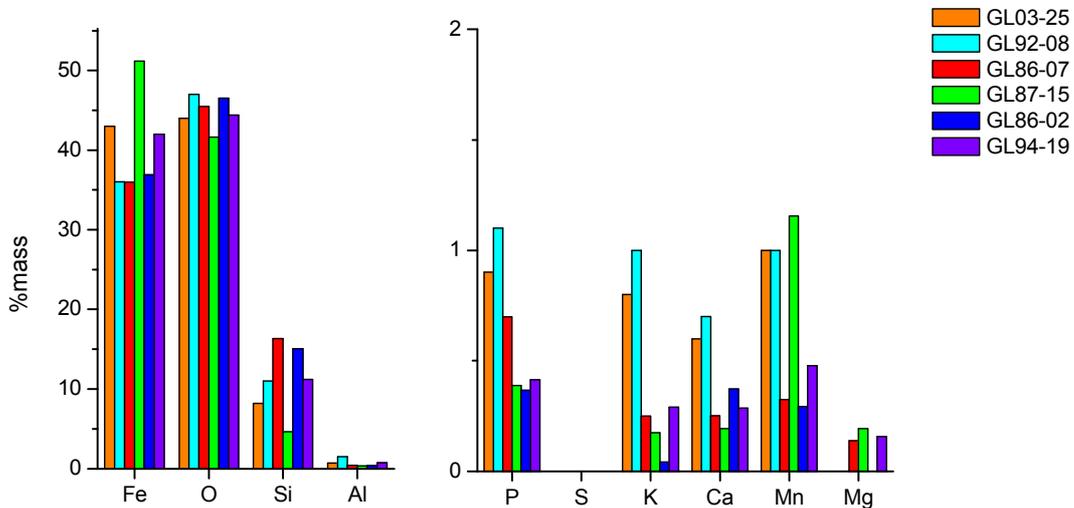


Figure 58 : Compositions en éléments majeurs des minerais de type III collectés à Glinet (EDS, base Palsid)¹¹⁰.

Les compositions en éléments traces ont ensuite été déterminées par INAA et ICP-MS. Les éléments les plus abondants dans les minerais de type I sont Ba, Sr, Zr, Zn et Ce (> 40 ppm). Comme nous l'avons déjà observé pour les autres minerais, les éléments hygrophiles ont des

¹¹⁰ Les compositions des échantillons GL86-07, GL87-15 GL86-02 et GL94-19 sont données par la base Palsid.

concentrations très variables (Ba ~ 33,8-247 ppm ; Rb ~ 10-31 ppm). Il n'y a pas de différence de composition pour les minerais de type I1 et I2, en revanche on remarque que les noyaux des minerais sont plus riches en Sr (~ 102 ppm) comparés à leurs croûtes (~ 36 ppm)¹¹¹. La Figure 59 révèle également que le minerai GL04-139 (croûte + noyau) est considérablement plus riche en La (~ 50 ppm), Ce (~ 150 ppm) et Ni (~ 150 ppm) que les autres minerais (La ~ 15ppm, Ce ~ 40 ppm, Ni ~ 31 ppm). Les données de la base Palsid nous ont également permis de connaître les teneurs en V, Cr et Ti d'un échantillon de type I et constater que ces éléments peuvent avoir des concentrations importantes dans les minerais du Pays de Bray (> 50 ppm)¹¹².

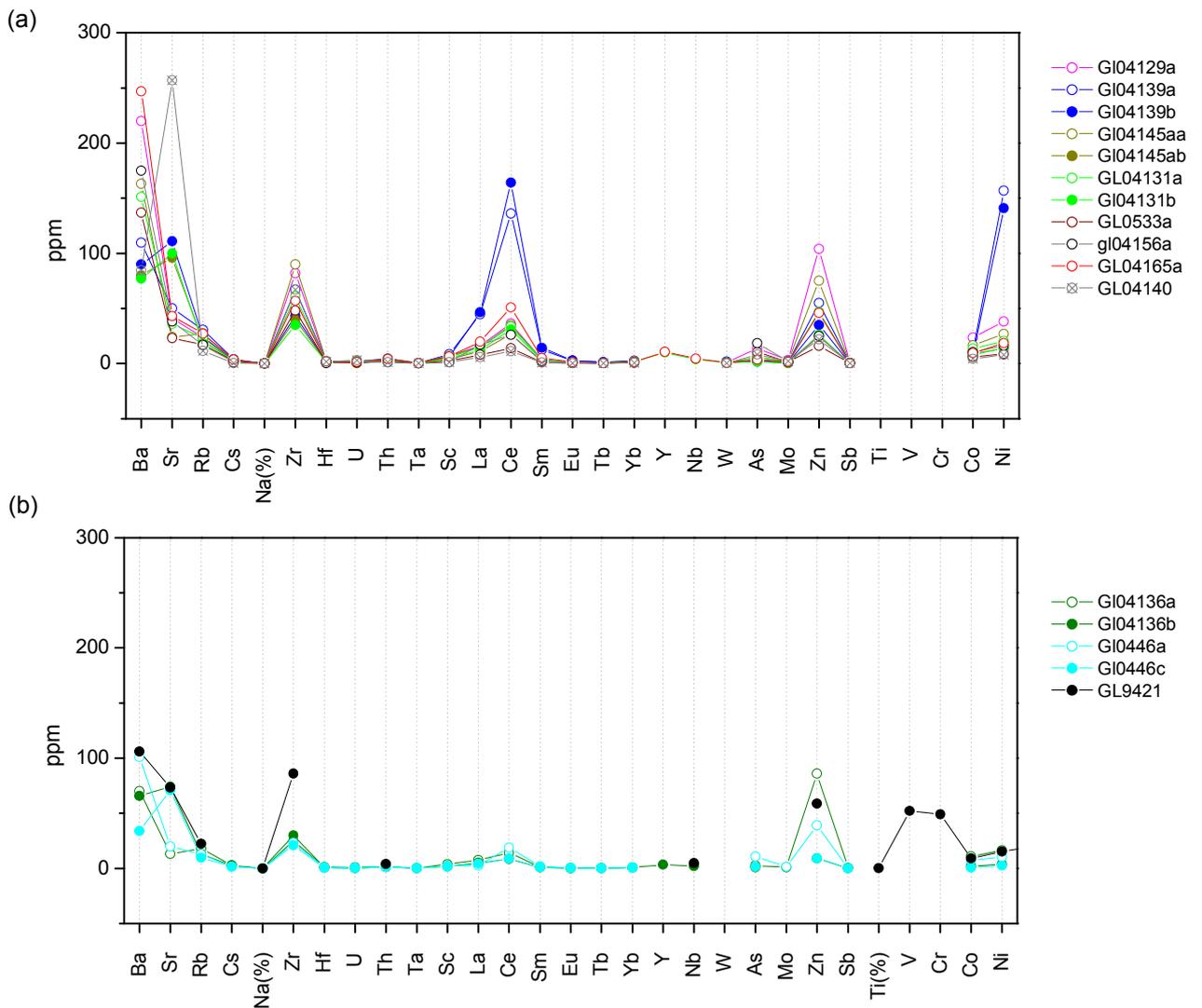


Figure 59 : Compositions en éléments traces des minerais de type II (a) et de type I2 (b) collectés à Glinet (INAA, ICP-MS, base Palsid)¹¹³.

149

¹¹¹ Cette observation concorde avec la composition en éléments majeurs des échantillons, en effet les noyaux sont riches en Ca, or Sr est l'élément trace qui accompagne généralement Ca.

¹¹² Rappelons que dans notre étude nous n'effectuons pas l'analyse de ces éléments dans les minerais.

¹¹³ La composition de échantillon GL94-21 est donnée par la base Palsid.

Les éléments les plus abondants dans les minerais de type II sont Ba, Sr, Ce et Zn (> 50 ppm). La Figure 60 montre également que l'échantillon GL04-133a a des teneurs élevées en Zn, Co et Ni comparées aux autres minerais (> 100 ppm).

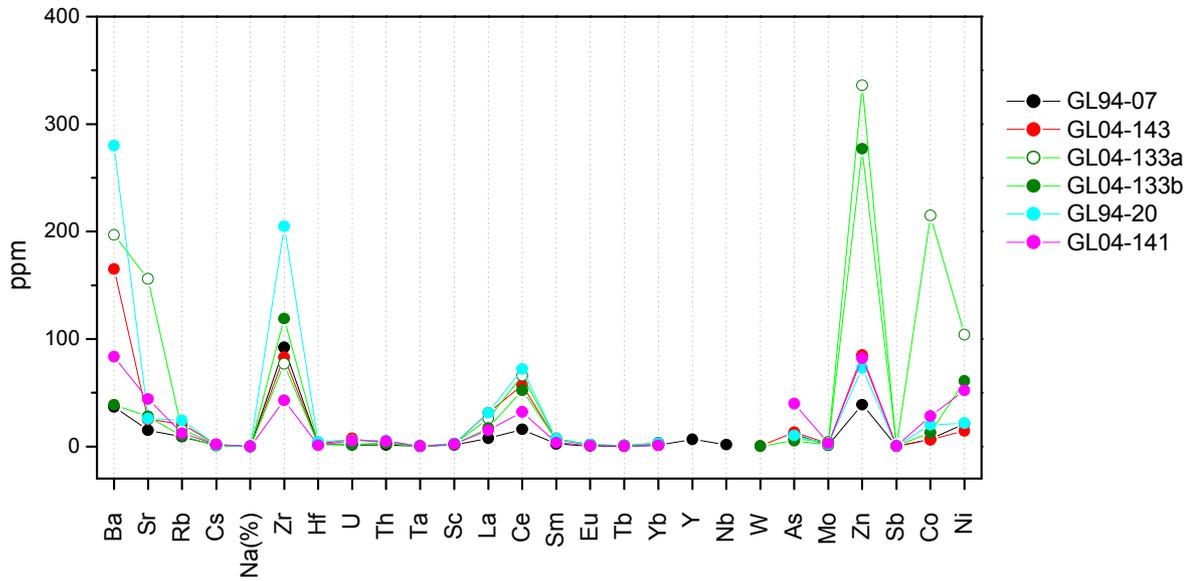


Figure 60 : Compositions en éléments traces des minerais de type II collectés à Glinet (INAA, ICP-MS).

Les minerais de type III ont des teneurs importantes en Ba, Zr, Ce et Zn (> 40 ppm) (Figure 61). De plus les données de la base Palsid nous indiquent que ces échantillons sont riches en Ti, V et Cr (> 30 ppm). Nous constatons que pour ces minerais de type III, non seulement les teneurs en éléments hygrophiles sont très variables (Ba~59-170ppm), mais également les concentrations en Zr (~ 56-265 ppm), Zn (~ 10-157 ppm), Co (~ 16-81 ppm) et Ni (~ 16-110 ppm).

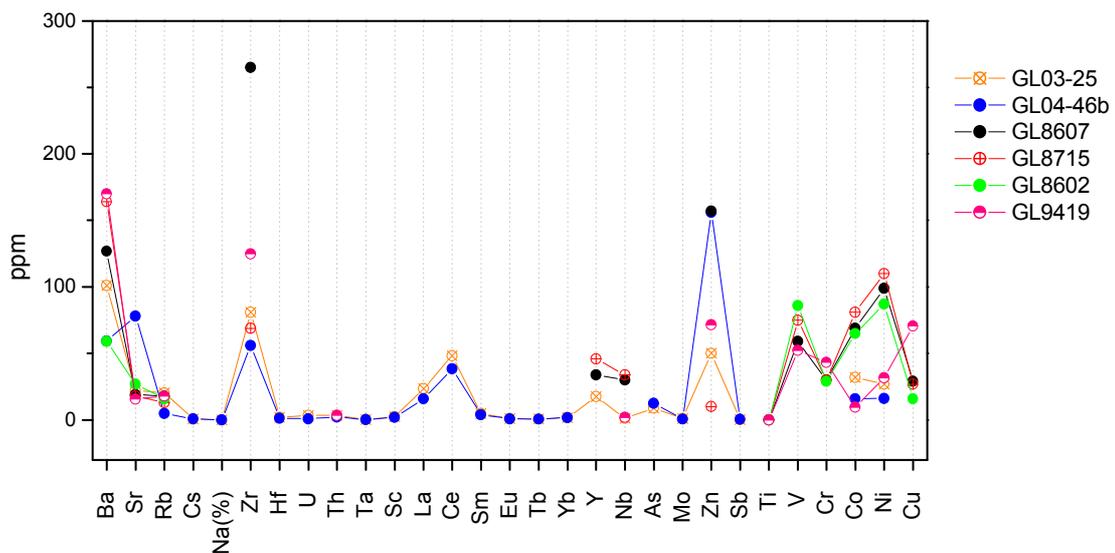


Figure 61 : Compositions en éléments traces des minerais de type III collectés à Glinet (INAA, ICP-MS, base Palsid).

1.1.3 Essai de localisation des éléments traces

Nous pouvons à présent essayer de déterminer dans quelle phase du minerai les éléments traces sont piégés. Pour cela nous vérifions s'il existe des corrélations entre les teneurs en éléments traces et celles des éléments majeurs prépondérants (Fe, Si, Al ...). Pour les minerais archéologiques de type I¹¹⁴, l'étude des corrélations révèle que plus le minerai est riche en Si et Al, plus ces teneurs en éléments traces sont importantes (Figure 62). En revanche, les concentrations en Fe ne sont pas corrélées avec celles des éléments traces. Ces observations sont valables y compris pour les éléments sidérophiles (Zn, Co, Ni, Sb...) (Figure 63). Les concentrations en éléments traces semblent donc être ici directement liées à la présence de silicates et non à la présence de minéraux ferrugineux.

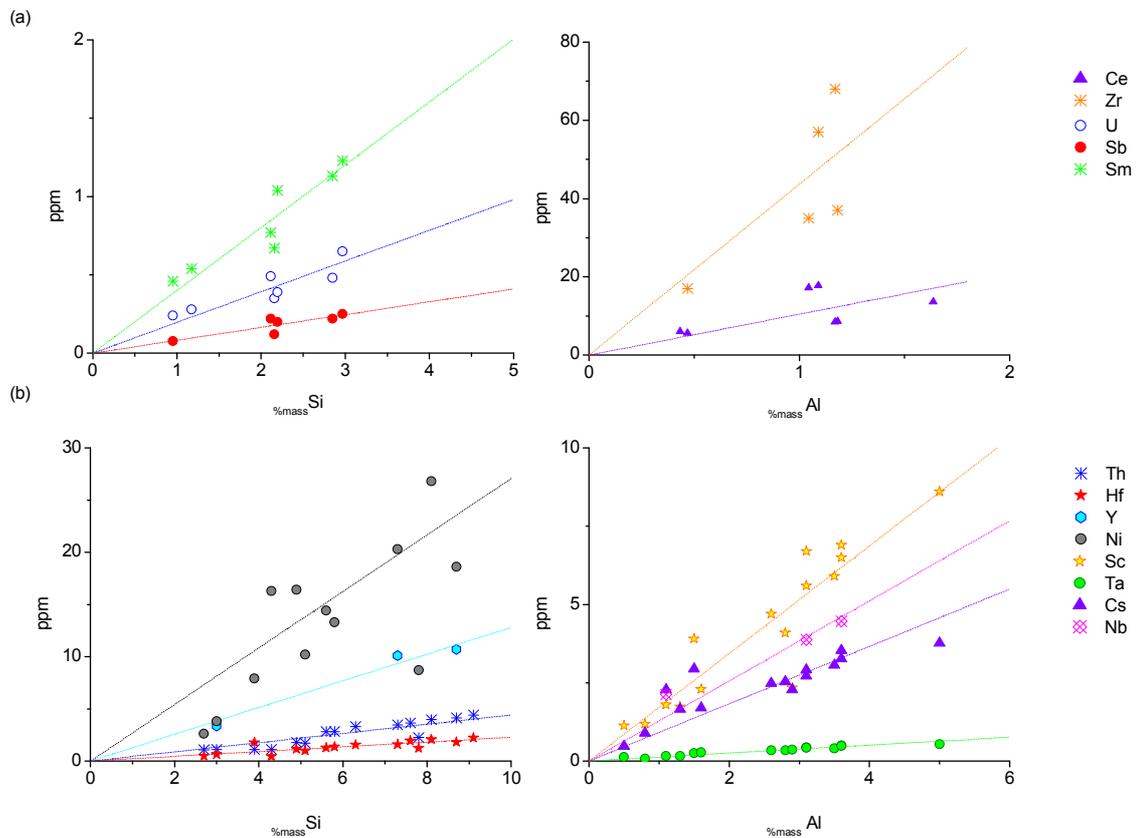


Figure 62 : Exemples de corrélations entre Si, Al et quelques éléments traces (Ce, Zr, U, Sb, Sm, Th, Hf, Y, Ni, Sc, Ta, Cs, Nb) pour les minerais de type I collectés sur le site du Prés de Montadet (a) et de Glinet (b) (INAA, EDS, ICP-MS).

¹¹⁴ En raison d'un nombre insuffisant d'analyses, cette localisation n'a pas pu être effectuée pour les minerais géologiques.

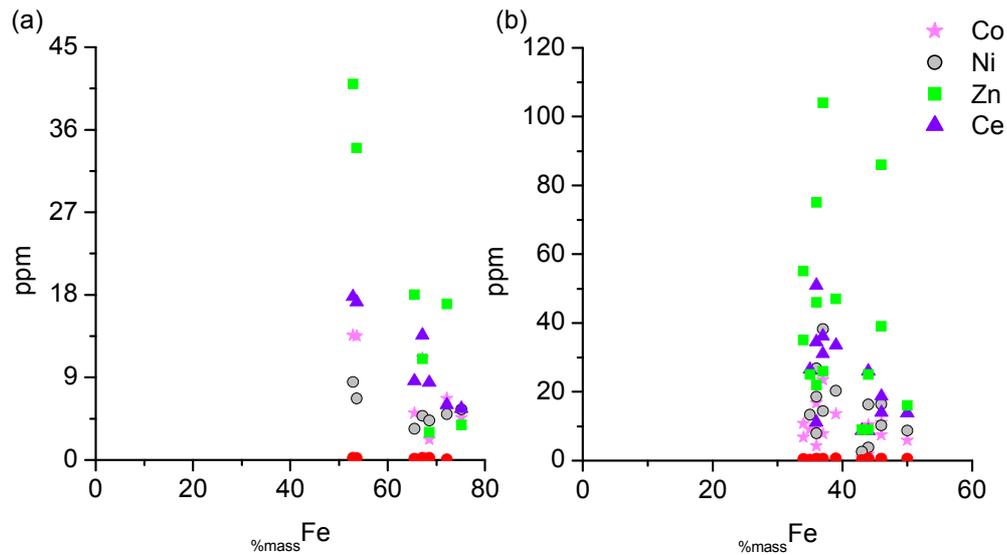


Figure 63 : Comparaison de la concentration en Fe et en éléments traces (Co, Ni, Ce, Zn) pour les minerais de type I collectés sur le site du Prés de Montadet (a) et de Glinet (b) (INAA, EDS, ICP-MS).

Pour les minerais de type II collectés sur le site du Prés de Montadet, le nombre d'analyses est insuffisant. Quant aux minerais de type III, étant donné le peu d'échantillons étudiés¹¹⁵, il est difficile de conclure. Toutefois il apparaît qu'il n'y a pas corrélation entre Si et Al (Figure 64). On peut supposer que cette indépendance résulte du fait qu'une grande quantité de Si est liée au quartz (SiO_2) et non à la phase par exemple argileuse contenant de l'Al. On peut donc penser que les éléments traces se partagent également entre ces deux phases.

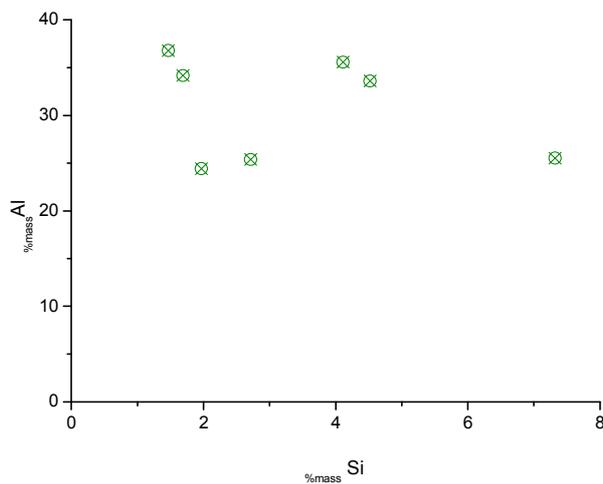


Figure 64 : Rapports Al/Si dans les minerais de type III collectés sur le site du Prés de Montadet (EDS).

¹¹⁵ Pour que la comparaison soit correcte, on ne peut comparer entre eux que des échantillons « grillés » ou non « grillés ».

Les teneurs en Al et Si des minerais de types II et III mis au jour sur le site Glinet, sont liées, mais il n'y a en revanche pas de corrélation entre les éléments traces et les éléments majeurs prépondérants (Fe, Si, Al ...) (Figure 65). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse, comme pour le type III du Prés de Montadet qu'il y a plusieurs phases qui contiennent les éléments traces et que ces phases sont en proportions variables dans les différents minerais.

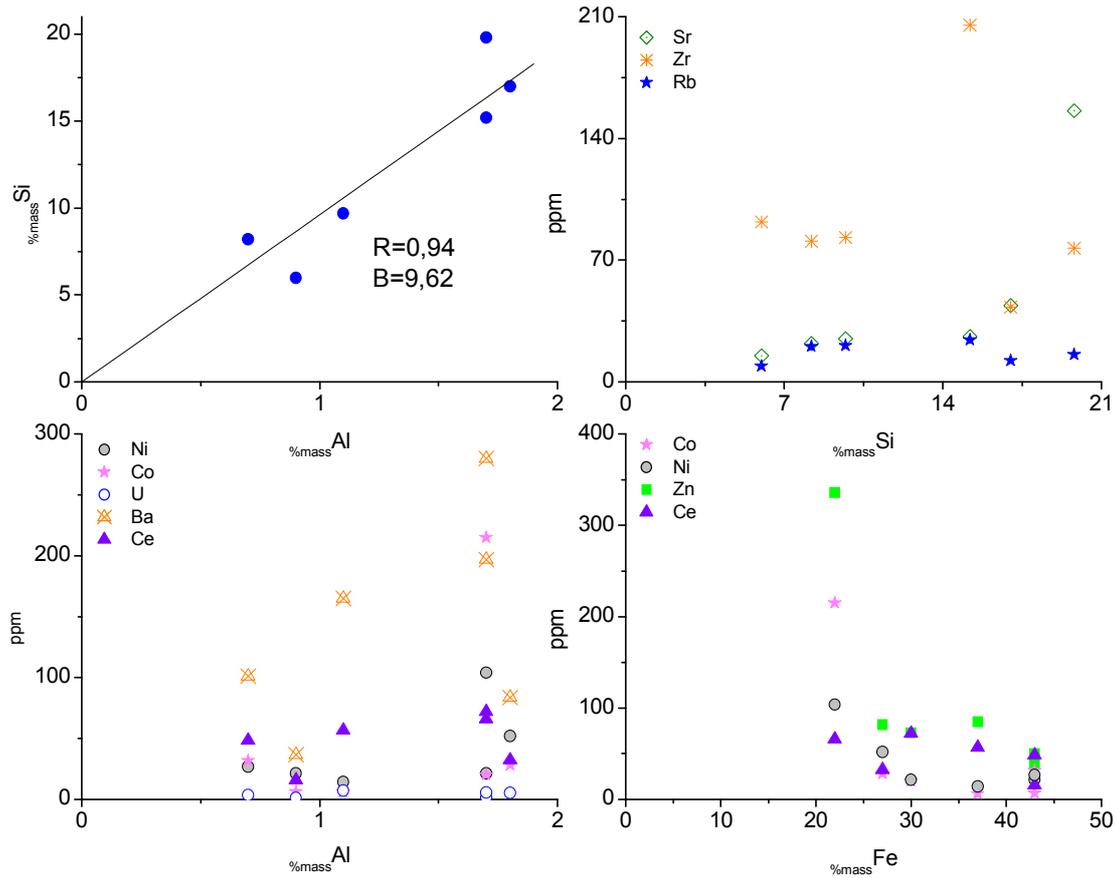


Figure 65 : Comparaison de la concentration en Si, Al, Fe et en éléments traces (Sr, Zr, Rb, U, Ba, Co, Ni, Ce, Zn), et rapports Si/Al pour les minerais de type II et III collectés sur le site de Glinet (INAA, EDS, ICP-MS).

1.1.4 Variabilité de la composition en éléments traces

Afin de comparer plus facilement les compositions en éléments traces des minerais et de mettre en évidence d'éventuelles anomalies, les différentes teneurs sont représentées normalisées à la croûte terrestre supérieure sur une figure à échelle logarithmique¹¹⁶ (Figure 66). Concernant les REE, nous constatons que les courbes sont assez régulières, légèrement croissantes pour les terres rares cériques¹¹⁷. La régularité de la courbe au niveau de l'Eu et le rapport Eu/Sm ($\sim 0,23$) proche de celui de la croûte terrestre supérieure $\text{Eu/Sm} = 0,21$, révèlent que ces échantillons possèdent comme celle-ci une anomalie négative en cet élément [2]. Nous constatons également que les minerais géologiques et ceux mis au jour à Glinet sont globalement plus riches en éléments traces que ceux collectés sur le site du Prés de Montadet¹¹⁸. Les minerais de types I et IV ont généralement des teneurs en éléments traces moins élevées que les autres types.

¹¹⁶ Cette normalisation à la croûte terrestre permet de limiter l'effet de zig-zag dû à l'abondance naturelle des différents éléments et permet ainsi de comparer plus facilement les compositions des différents minerais.

¹¹⁷ Cela traduit un fractionnement avec enrichissement en REE pour ces échantillons.

¹¹⁸ Excepté min2-3, mais pour ce type seulement deux échantillons ont été analysés. Il est donc difficile de conclure.

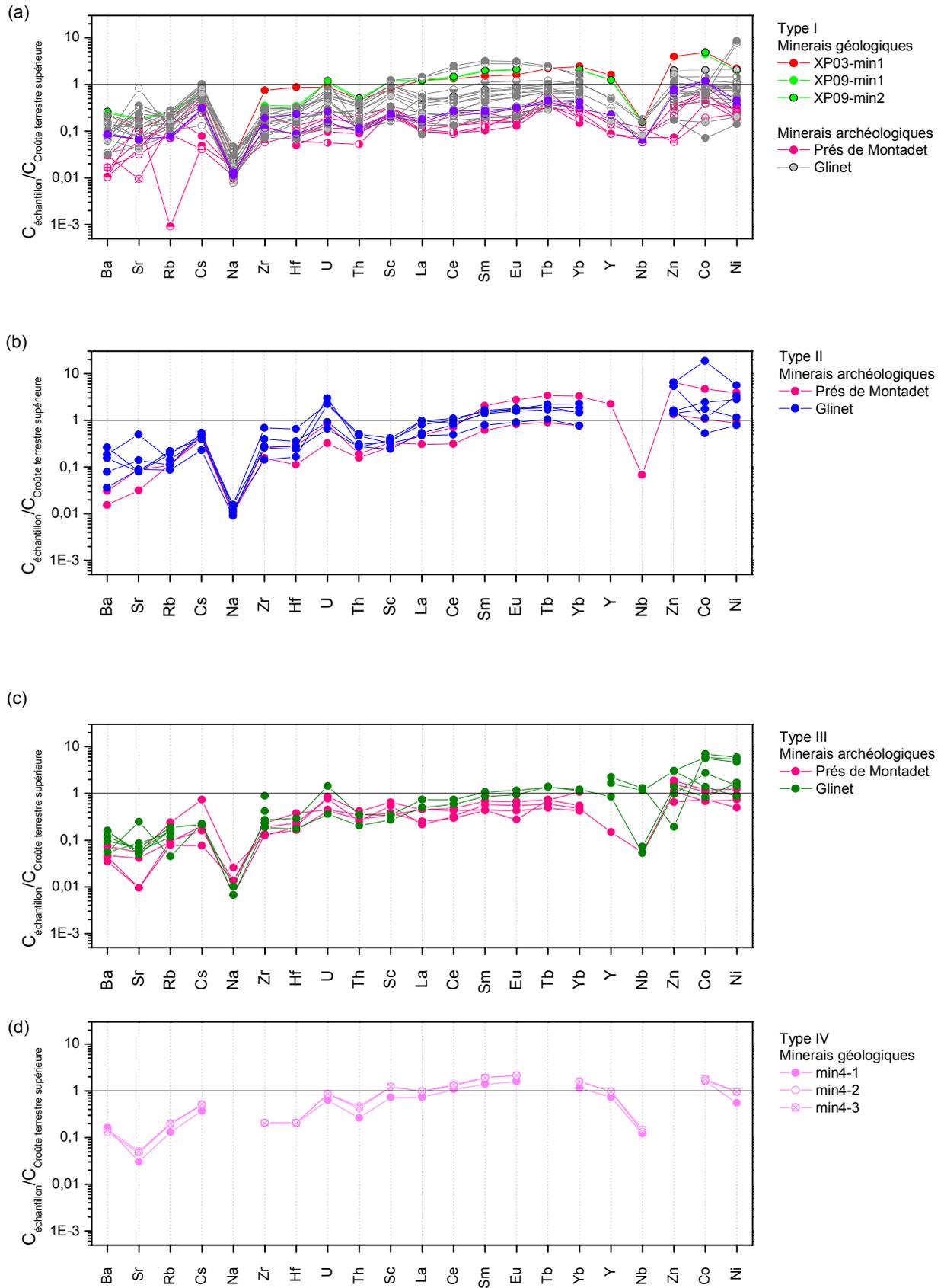


Figure 66 : Comparaisons des teneurs en éléments traces normalisées à la composition de la croûte terrestre supérieure des minerais de type I (a), II (b), III (c) et IV (d) (INAA, ICP-MS).

1.1.5 Bilan

L'analyse des minerais archéologiques et géologiques nous a permis d'étudier leurs signatures chimiques. Pour les éléments majeurs, les compositions moyennes des différents minerais sont représentées sous forme d'histogramme, les « barres » indiquent les teneurs minimum et maximum pour chaque groupe d'échantillon (Figure 67). Tous les minerais ont des teneurs faibles mais non négligeables en K, Ca, Mn et P ($\sim 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$) et des teneurs très faibles en Mg, S ($< 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$). Il s'agit d'un minerai qui n'a pas une signature chimique forte tels que peuvent l'avoir par exemple les minerais au manganèse (Alpes, Pyrénées [3]) ou les minerais phosphoreux (Lorraine [4]). La région du Pays de Bray est donc, comme beaucoup d'autres régions de France, caractérisée par un minerai qui est chimiquement peu « typé » (cf. Chapitre V).

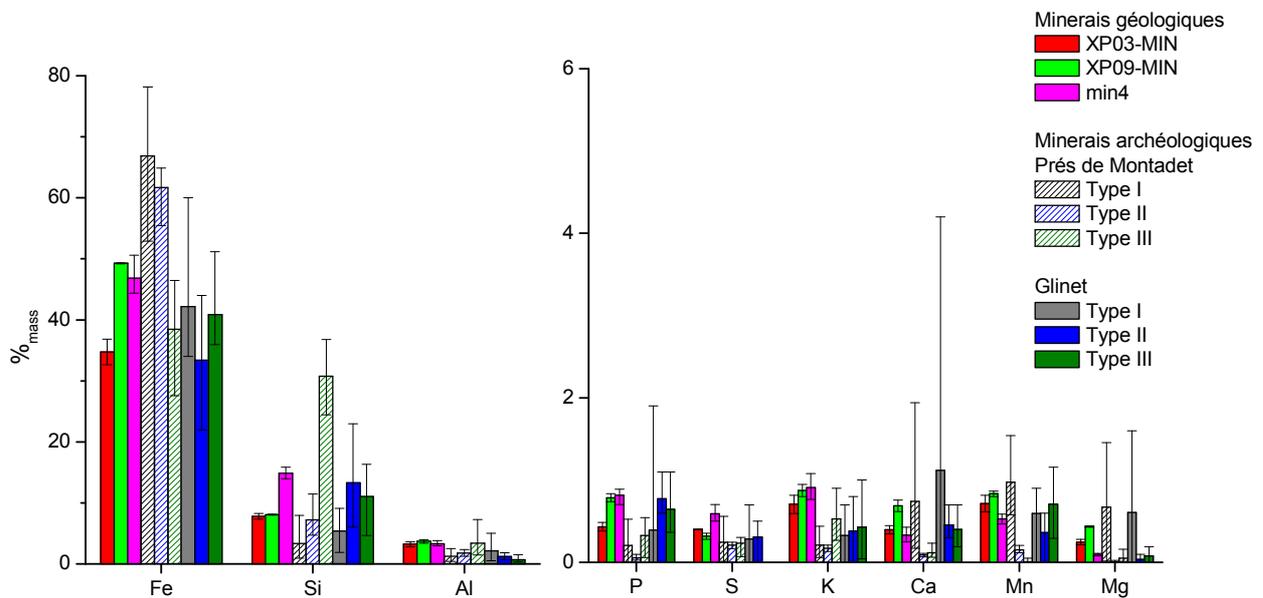


Figure 67 : Comparaison des compositions moyennes en éléments majeurs des différents minerais géologiques et archéologiques collectés dans le Pays de Bray (EPMA, EDS).

En comparant les compositions en éléments traces, nous avons pu mettre en évidence les très grandes variabilités de composition qui existent entre les différents types d'échantillons et au sein d'un même type (Figure 68). Nous discuterons plus tard des rapports d'éléments permettant de pallier cette variabilité (cf. § 1.2.2). Néanmoins, la Figure 66 qui représente les compositions en éléments traces des différents échantillons normalisées à la composition de la croûte terrestre supérieure nous permet déjà d'observer que l'ensemble des minerais collectés dans la région possède comme la croûte terrestre supérieure une anomalie négative en Eu.

Nous constatons également que, comme pour les éléments majeurs, il n’y a pas d’élément trace qui se caractérise par une teneur très forte et qui aurait pu être un marqueur de signature.

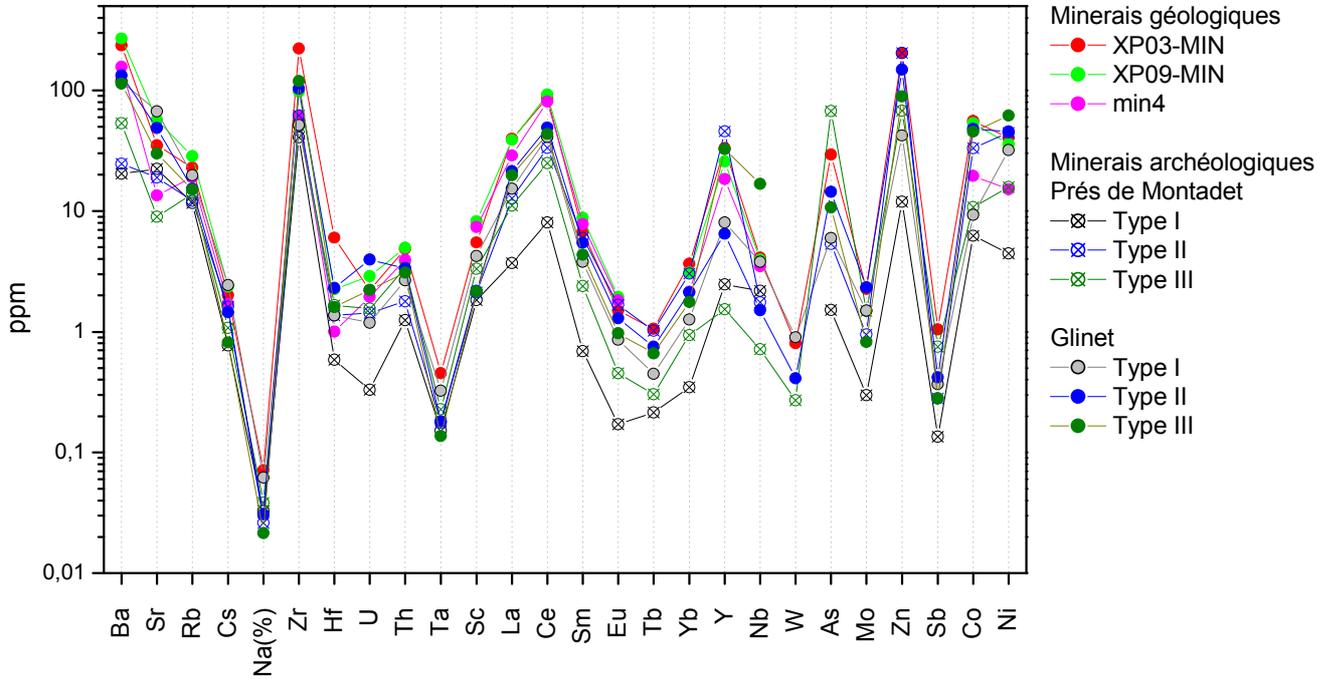


Figure 68 : Comparaison des compositions moyennes en éléments traces des différents minerais géologiques et archéologiques collectés dans le Pays de Bray (ICP-MS, INAA).

1.2 Procédé direct

Dans un premier temps, nous allons essayer de cerner le comportement de chacun des éléments lors de l’opération de réduction. Pour cela, nous avons procédé à une série d’expérimentations avec du minerai du Pays de Bray afin de disposer de scories et d’objets métalliques obtenus dans des conditions connues (nature des minerais, composition des parois, pollution éventuelle du charbon de bois) qui permettront d’étudier ce comportement du minerai aux inclusions de l’objet fini, en passant par les scories de réduction. Ces réductions expérimentales sont décrites au Chapitre III.

1.2.1 Comportement des éléments : Réductions expérimentales

1.2.1.1 Expérimentation : XP03

Il est indispensable de prendre en compte les éventuelles pollutions qui peuvent intervenir et influencer la teneur des éléments dans les différents produits et déchets de la chaîne opératoire. Pour cette expérimentation, aucun fondant n'a été introduit dans le bas fourneau, cependant la quantité de charbon de bois utilisée étant importante (32 kg de charbon pour 24 kg de minerai). On peut s'attendre à une participation conséquente des cendres de charbon de bois à la formation de la scorie. De plus, il n'est pas rare qu'un peu des parois du bas fourneau fonde durant la réduction ; cette contribution doit également être examinée. La composition en éléments majeurs du charbon utilisé pour cette réduction n'a pas été déterminée, cependant des études précédentes [5-7] ont montré que même si sa composition est très variable, la cendre contient principalement Ca et K avec une certaine proportion de Si, Mg, P et Na. Les éléments traces présents en quantités importantes sont Sr, Ba et Rb (Figure 69).

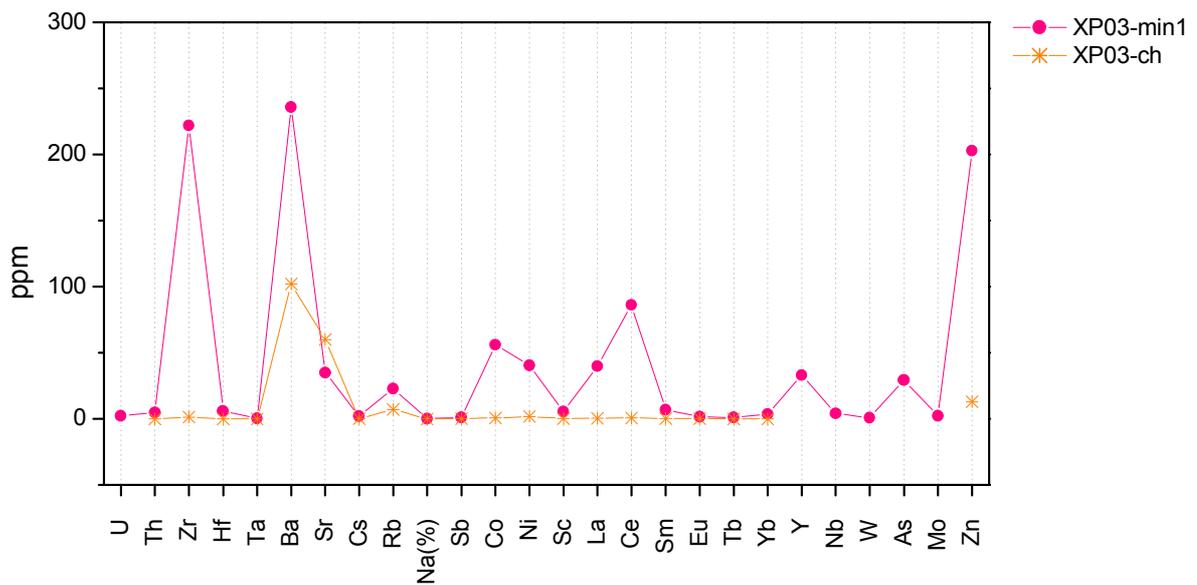


Figure 69 : Composition en éléments traces du charbon de bois utilisé (XP03-ch) comparée à celle du minerai (INAA).

Deux échantillons de la paroi du bas fourneau ont été prélevés et analysés (Figure 70). Elle est principalement composée de Si et Al (> 9 %_{mass}) et contient des teneurs importantes en Zr, Ba et Rb par rapport au minerai (> 70 ppm). L'importance de l'influence d'un élément présent dans la cendre ou la paroi du bas fourneau dépend également de sa teneur dans le minerai. Si

cette teneur est faible, l'influence des cendres ou des parois risque d'être d'autant plus perceptible. Ainsi compte tenu des faibles teneurs en Ca ($\sim 0,4 \text{ \%}_{\text{mass}}$) dans le minerai du Pays de Bray, on peut s'attendre à une incidence importante des cendres de charbon sur la composition des scories. C'est l'analyse des scories issues de cette réduction qui pourra nous renseigner sur cette contribution.

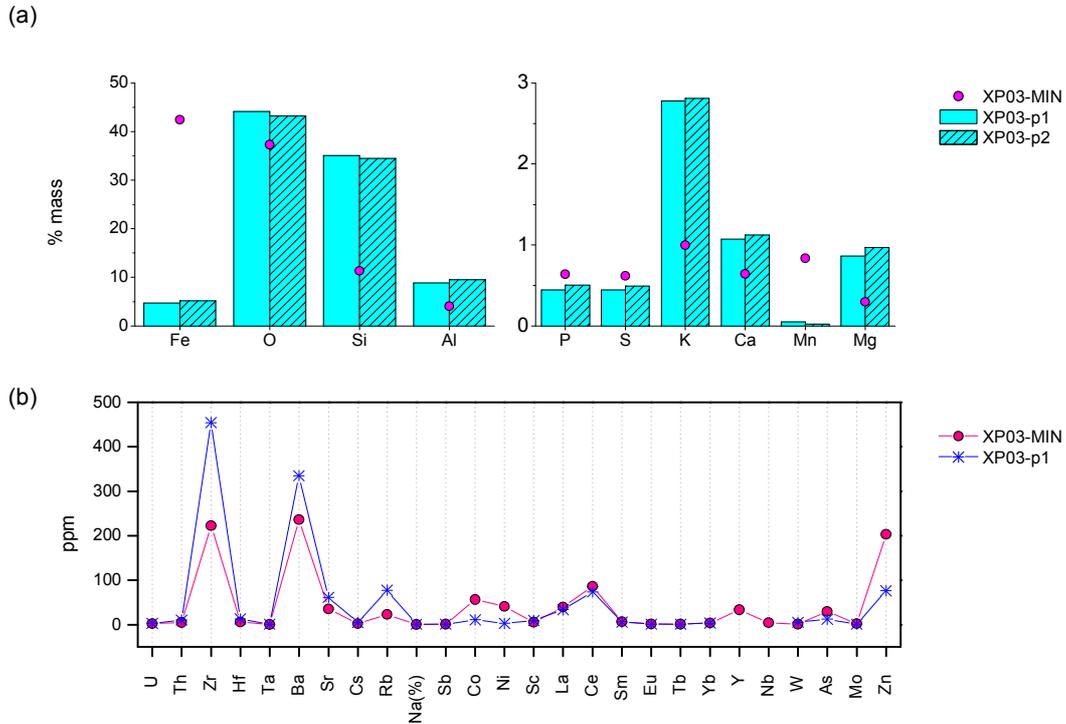


Figure 70 : Compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des parois du bas fourneau (XP03-p1, XP03-p2) comparées à celles des minerai (EPMA, EDS, INAA, ICP-MS).

Pour cette expérimentation, quatre scories ont été analysées, une scorie de fond de four (XP03-sc4) et trois scories coulées (XP03-sc1, XP03-sc2, XP03-sc3). Ces déchets sont riches en Fe ($\sim 35 \text{ \%}_{\text{mass}}$) et Si ($\sim 20 \text{ \%}_{\text{mass}}$), ils contiennent également des quantités non négligeables de P, S, K, Ca, et Mg ($> 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$) (Figure 71). Comme pour le minerai, les éléments traces les plus abondants sont Ba et Zr ($> 250 \text{ ppm}$). Les compositions en éléments majeurs et traces des différentes scories coulées sont très proches, ce qui nous permet de représenter dans la suite la composition des scories coulées (XP03-sc1, XP03-sc2, XP03-sc3) par une moyenne des trois analyses effectuées (XP03-SC). En revanche, la composition de la scorie de fond de four (XP03-sc4) montre des teneurs en Ca, K et Sr plus importantes que celles des scories coulées. Ce sont les éléments les plus abondants dans le charbon de bois. Cet enrichissement peut s'expliquer par le fait que la scorie de fond de four s'est formée sur un lit de charbon de bois et aura davantage subi la pollution des cendres.

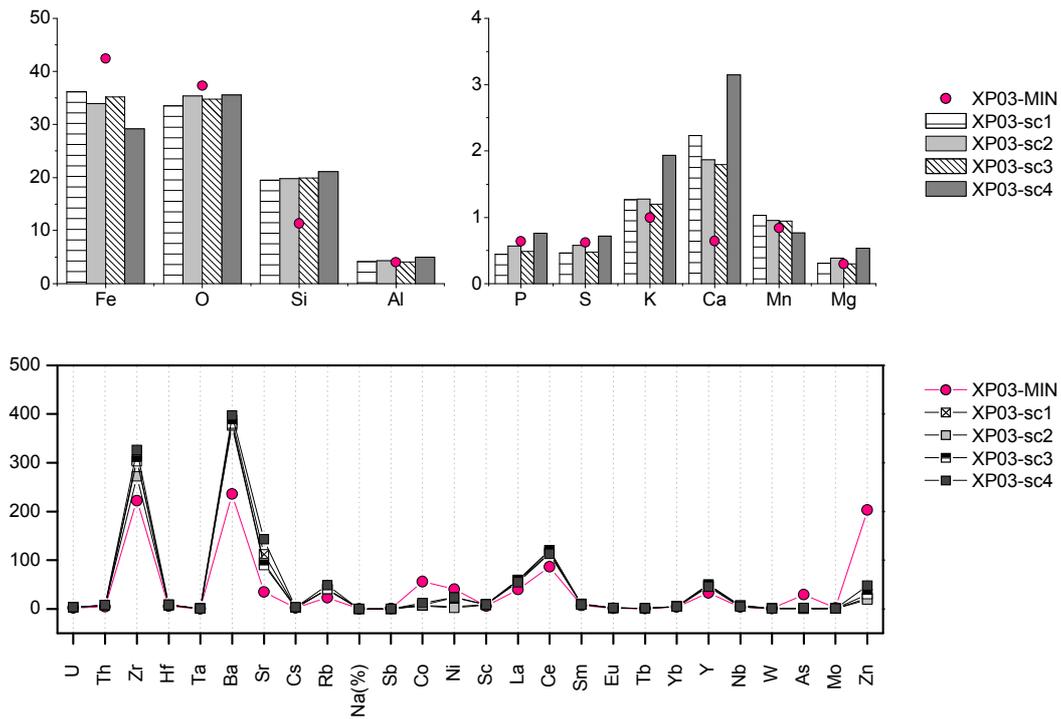


Figure 71 : Compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des scories (XP03-sc1, XP03-sc2, XP03-sc3, XP03-sc4) comparées à celles des minerais (INAA, ICP-MS, EDS, EPMA).

Les phases qui composent les scories ont ensuite été déterminées par DRX. Les déchets sont principalement composés de fayalite (Fe_2SiO_4) (Tableau 39).

Tableau 39: Phases identifiées dans les scories issues de la réduction XP03.

Nom	Type	XRD	
		Phases identifiées par XRD	Intensité
XP03-sc1	Scorie coulée	Fayalite Fe_2SiO_4	++++
		Phase vitreuse	
XP03-sc4	Fond de four	Fayalite Fe_2SiO_4	++++
		Hercynite FeAl_2O_4	+
		Phase vitreuse	

La loupe issue de cette réduction a également été analysée. Elle est composée de fer métallique qui contient 0,9 %_{mass} de P^{119} . Cette loupe contient aussi une quantité importante de scorie sous forme d'inclusions. L'observation macroscopique d'une coupe transversale de cette loupe a révélé que 22 % de sa surface est constituée de scorie (pour 22 % de porosité et

¹¹⁹ La composition en P de la matrice métallique a également été déterminée par EDS en utilisant des fenêtres d'analyse de 500 μm permettant d'éviter les inclusions.

16 % de charbon de bois) (cf. Annexe 4). Une analyse macroscopique (matrice métallique + inclusions) des éléments traces qui composent cette loupe a été effectuée par INAA. La majorité des éléments analysés ont des teneurs inférieures à 1 ppm (U, Th, Hf, Sm, Eu...) ¹²⁰. Seul Co, Ni et As sont fortement enrichis par rapport aux minerais, leurs teneurs sont supérieures à 100 ppm (Figure 72).

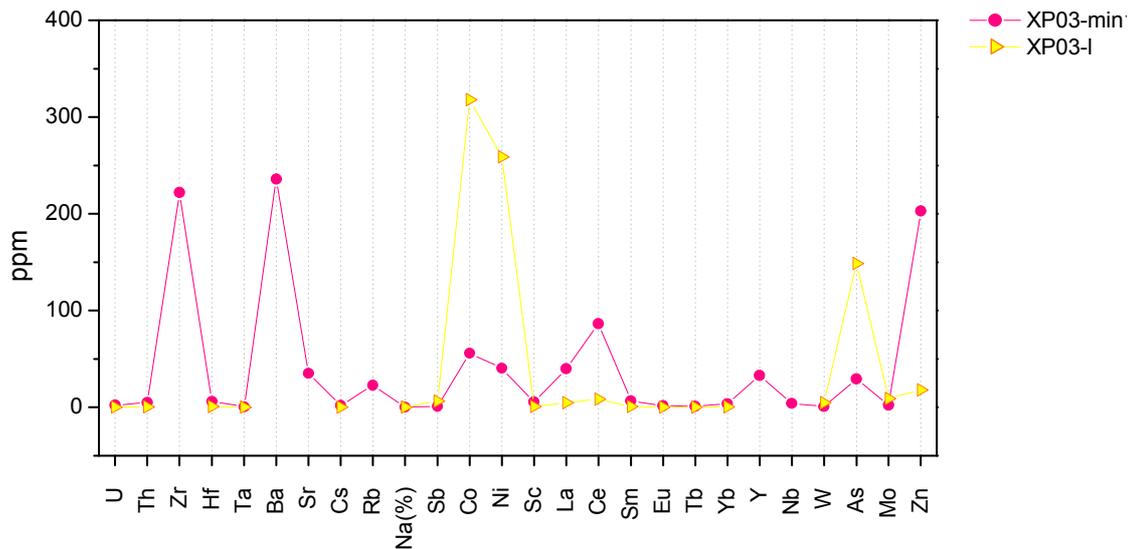


Figure 72 : Composition en éléments traces de la loupe XP03-l comparée aux minerais (INAA).

Les inclusions contenues dans la loupe ont également été étudiées. L'observation microscopique de ces inclusions révèle qu'elles sont monophasées. Leurs compositions en éléments majeurs et traces ont ensuite été déterminées par EDS et LA-ICP-MS (Figure 73). La composition en éléments majeurs varie peu d'une inclusion à l'autre (écart type, $\sigma < 1$) ; seules les teneurs en Fe et Si sont plus hétérogènes (Fe = 24-35 %_{mass}, $\sigma_{Fe} = 3,6$; Si = 22-27 %_{mass}, $\sigma_{Si} = 1,4$). Cette variabilité de la teneur en Fe des inclusions est liée au fait que nous ne sommes pas à l'équilibre dans le bas fourneau, où règnent des conditions thermodynamiques locales plus ou moins oxydantes ou réductrices (température, pression partielle...), ce qui provoque une réduction plus ou moins poussée des oxydes de fer.

On remarque également que les compositions des inclusions sont assez proches de celles des scories, qui ont néanmoins des teneurs plus élevées en fer (Fe = 35 %_{mass}) que les inclusions (Fe = 28 %_{mass}). La variabilité de cette teneur en Fe résulte des conditions thermodynamiques hétérogènes en bas fourneau, cependant le protocole d'analyse des scories et des inclusions n'est pas le même et doit également être considéré. En effet pour l'analyse des inclusions

¹²⁰ L'analyse globale est effectuée par INAA sur un échantillon de 120mg. Il est difficile d'évaluer la quantité d'inclusions contenues dans cet échantillon, et il est donc difficile de déterminer la proportion d'éléments traces provenant des inclusions et de la matrice métallique.

nous effectuons un dosage microscopique, où seules les phases non métalliques sont analysées, alors que pour l'analyse des scories il s'agit d'une analyse globale pour laquelle non seulement le Fe présent sous forme d'oxyde ou de silicate est dosé mais aussi le Fe sous forme de métal, ce qui peut donner une image erronée de la composition en fer de l'échantillon¹²¹.

En ce qui concerne les compositions en éléments traces des inclusions de la loupe (Figure 73), on remarque une dispersion importante pour certains éléments (Ba = 272-492 ppm, $\sigma_{Ba} = 71$; Zr = 264-369 ppm, $\sigma_{Zr} = 33$). Nonobstant cette dispersion, la composition moyenne des inclusions (XP03-IN) est proche de celle des scories.

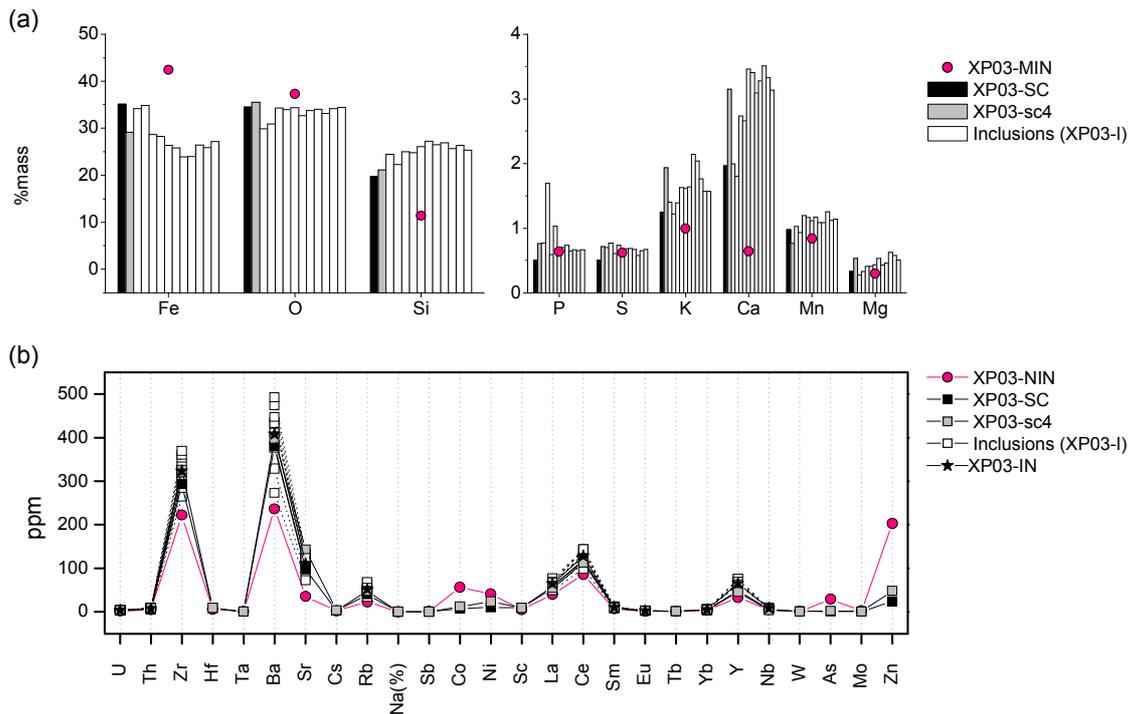


Figure 73 : Compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des inclusions de la loupe XP03-I comparées à celles des minerais (XP03-MIN), aux scories coulées (XP03-SC) et à la scorie de fond de four (XP03-sc4) (EDS, EPMA, LA-ICP-MS, ICP-MS, INAA).

De manière à avoir une idée plus claire du comportement des éléments lors du procédé et afin de mettre en évidence ceux dont la teneur est influencée par des pollutions, les compositions

¹²¹ Ce fer métallique est éliminé lors de la préparation grâce à l'utilisation d'un aimant (cf. Chapitre III), mais il est probable qu'après cette préparation une partie du métal subsiste toujours dans l'échantillon. Ceci peut également donner une image incorrecte de la composition en éléments traces de la scorie. En effet pour les éléments présents en quantité importante dans le métal (Ni, As...), il est difficile d'évaluer si ces éléments proviennent réellement de la scorie ou bien du fer métal resté dans l'échantillon après la préparation.

des différents déchets et produits de la réduction (scorie, loupe) seront représentées normalisées à celle du minerai dans le § 1.3.1.4.

1.2.1.2 Expérimentation : XP05

Cette réduction a été réalisée en ventilation forcée dans le même bas fourneau que l'expérimentation XP03. Ce fourneau a été légèrement détérioré lors de la sortie de la loupe de l'XP03 et a dû être rechapé avant la réduction XP05. Comme précédemment, des échantillons des parois du bas fourneau ont été analysés (Figure 74) afin d'avoir une idée de la pollution qu'elles peuvent apporter au système. Bien que le fourneau ait été rechapé avant la réduction XP05, les compositions des parois de bas fourneau pour l'XP03 et XP05 sont très proches. La paroi est principalement composée d'Al et Si (> 9 %_{mass}) et contient des teneurs élevées en éléments traces pour Zr, Ba et Rb par rapport au minerai (> 70 ppm).

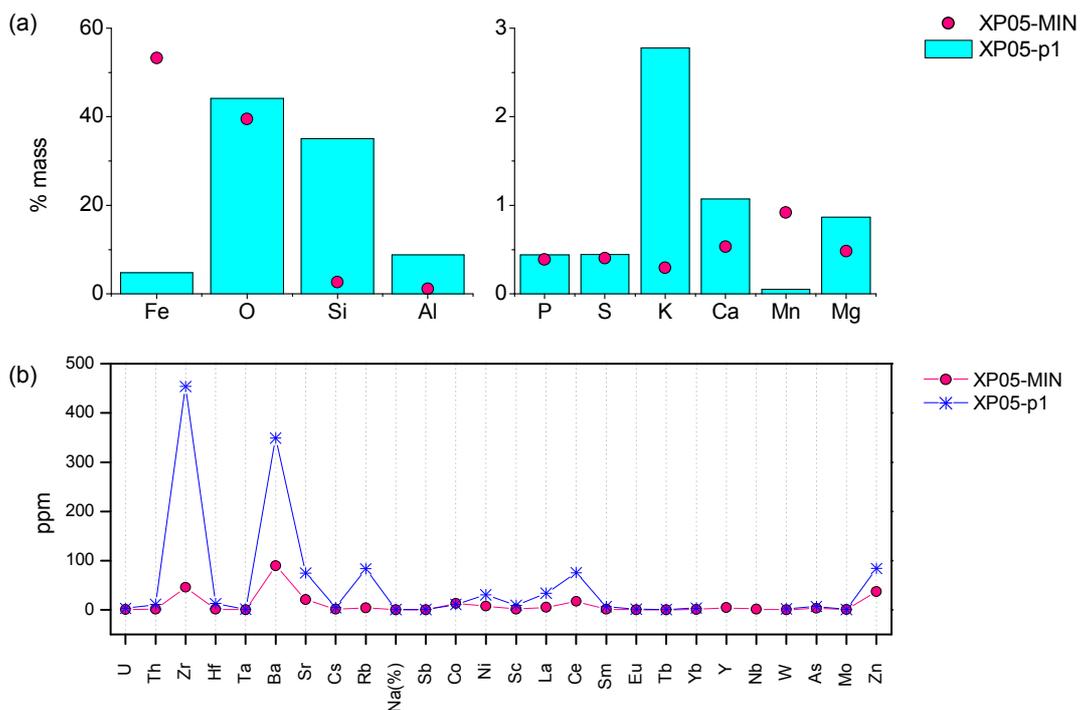


Figure 74: Compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) de la paroi du bas fourneau comparées à celles des minerais (EDS, EPMA, INAA, ICP- MS).

Comme pour la précédente expérimentation, afin de déterminer le comportement des éléments, les différents déchets (XP05-sc1, XP05-sc2, XP05-sc3, XP05-sc4) et produit (XP05-l) issus de cette réduction ont été étudiés.

Les compositions en éléments majeurs et traces des différentes scories sont plus hétérogènes que pour XP03 (Figure 75). Lors de cette expérimentation, la scorie n'a pas pu être écoulee hors du bas fourneau, elle est restée dans le foyer où certains fragments se sont fortement chargés en charbon de bois comme la scorie XP05-sc2 qui enserme de gros morceaux de charbon. Ces fragments n'ont pas été séparés de la scorie lors de la préparation de l'échantillon, ce qui explique la teneur élevée en Ca (5 %_{mass}) et en Sr (150 ppm) pour XP05-sc2 par rapport aux autres scories (Ca ~ 3,4 %_{mass}, Sr ~ 88ppm). L'échantillon XP05-sc4, petit fragment de scorie de quelques cm², a une composition moins riche en Si (7,4 %_{mass}), Al (2 %_{mass}) et Zr (54 ppm) et plus riche en Ba (269 ppm) que les déchets XP05-sc1, XP05-sc2, XP05-sc3 qui ont une composition beaucoup plus homogène pour ces éléments (Si ~ 13,4 %_{mass}, Al ~ 3,8 %_{mass}, Zr ~ 96 ppm, Ba ~ 237 ppm). En raison de sa composition singulière par rapport aux trois autres scories, nous considérons que XP05-sc4 n'est pas représentative de la scorie produite lors de cette expérimentation et dans la suite de cette étude nous représentons la composition des déchets de XP05 par une moyenne des compositions des scories XP05-sc1, XP05-sc2, XP05-sc3 : XP05-SC.

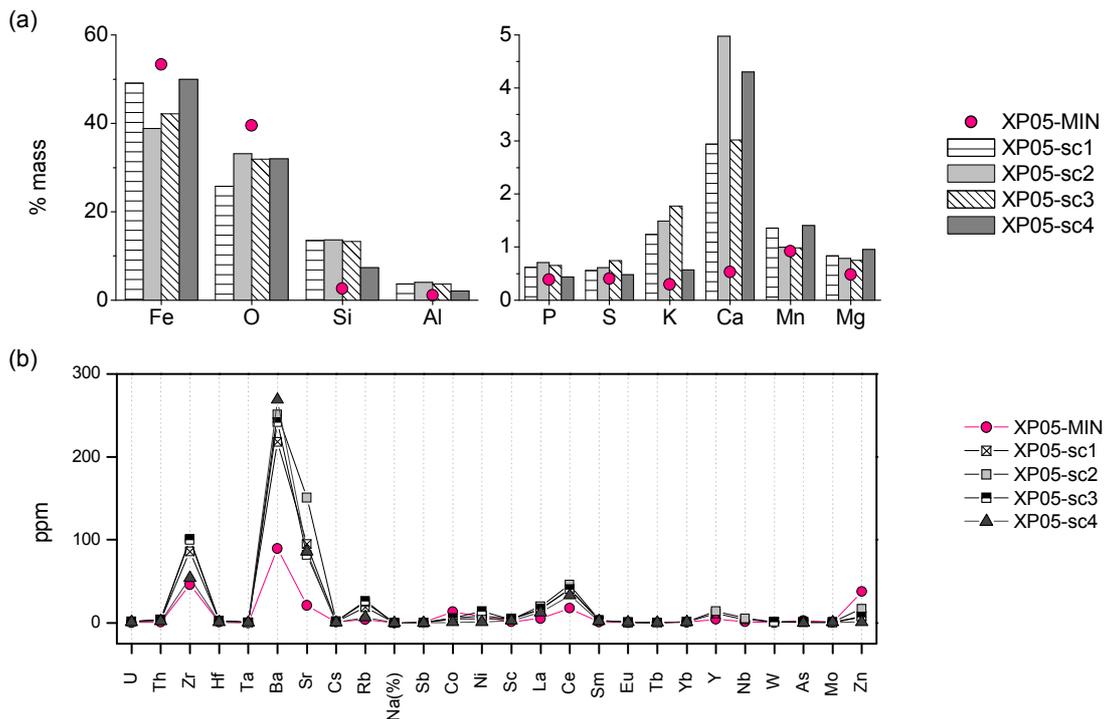


Figure 75: Compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des scories XP05-sc1, XP05-sc2, XP05-sc3, XP05-sc4 comparées à celles des minerais (EDS, EPMA, INAA, ICP-MS).

Les phases qui composent les scories ont ensuite été déterminées par DRX. Elles sont principalement composées de fayalite (Fe_2SiO_4) et de wüstite (FeO) (Tableau 40).

Tableau 40 : Phases identifiées dans les scories issues de la réduction XP05.

Nom	Type	XRD	
		Phases identifiées par XRD	Intensité
XP05-sc1	Scorie de fond de four	Fayalite Fe_2SiO_4	++++
		Wüstite FeO	++
		Méililite $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Al}, \text{Si})\text{SiO}_7]$	(+)
		Hercynite FeAl_2O_4	(+)
XP05-sc4	Scorie coulée	Wüstite FeO	++++

La loupe de fer issue de cette réduction a également été étudiée, cependant l’observation microscopique d’une coupe transversale de cette loupe a révélé qu’il s’agit d’une loupe « sèche », c’est-à-dire d’une loupe avec une très faible quantité d’inclusion. De plus un grand nombre de lamelles de graphite ainsi que des précipités de formes et de couleurs similaires aux précipités de (Ti,V) (N,C) et de sulfure de Fe, Mn que l’on trouve dans la fonte sont également présents sur toute la surface de l’échantillon [8]. Lors de cette expérimentation la température atteinte dans le bas fourneau a certainement été importante, ce qui a permis une bonne séparation entre le métal et la scorie, expliquant l’absence d’inclusions. Ceci a également entraîné une diffusion du carbone dans le métal, d’où la présence de lamelles de graphite et l’obtention de fonte. Une analyse macroscopique des éléments traces qui composent cette loupe a également été effectuée par INAA (Figure 76), les teneurs en éléments traces sont inférieures à 0,5 ppm pour la plupart des éléments (U, Th, Hf, Yb, Eu...). Seul Co, Ni ont des concentrations supérieures à 15 ppm.

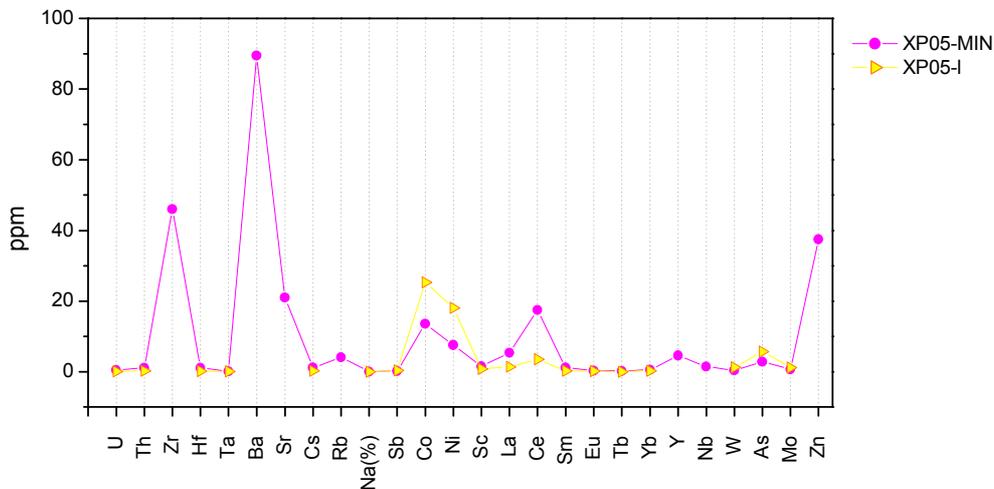


Figure 76 : Composition en éléments traces de la loupe XP05-I comparée aux minerais XP05-MIN (INAA, ICP-MS).

Comme pour la réduction précédente, les compositions des différents déchets et produits de la réduction (scorie, loupe) seront représentées normalisées à celle du minerai dans le § 1.3.1.4.

1.2.1.3 Expérimentation : XP09

Cette réduction a été réalisée en ventilation forcée dans un bas fourneau de diamètre inférieur à celui utilisé pour les deux expérimentations précédentes et construit à partir d'argile et de sable prélevé à proximité du site du Prés de Montadet. Lors de cette expérimentation la scorie n'a pu être évacuée à l'extérieur du fourneau et la scorie de fond de four récupérée n'a pas été analysée car elle est très mélangée avec la paroi du bas fourneau qui a fondu lors de la réduction. Cependant, les inclusions contenues dans la loupe XP09-I ont été étudiées. Elles sont monophasées et leurs compositions en éléments majeurs varient peu (écart type, $\sigma < 1,5$) (Figure 77).

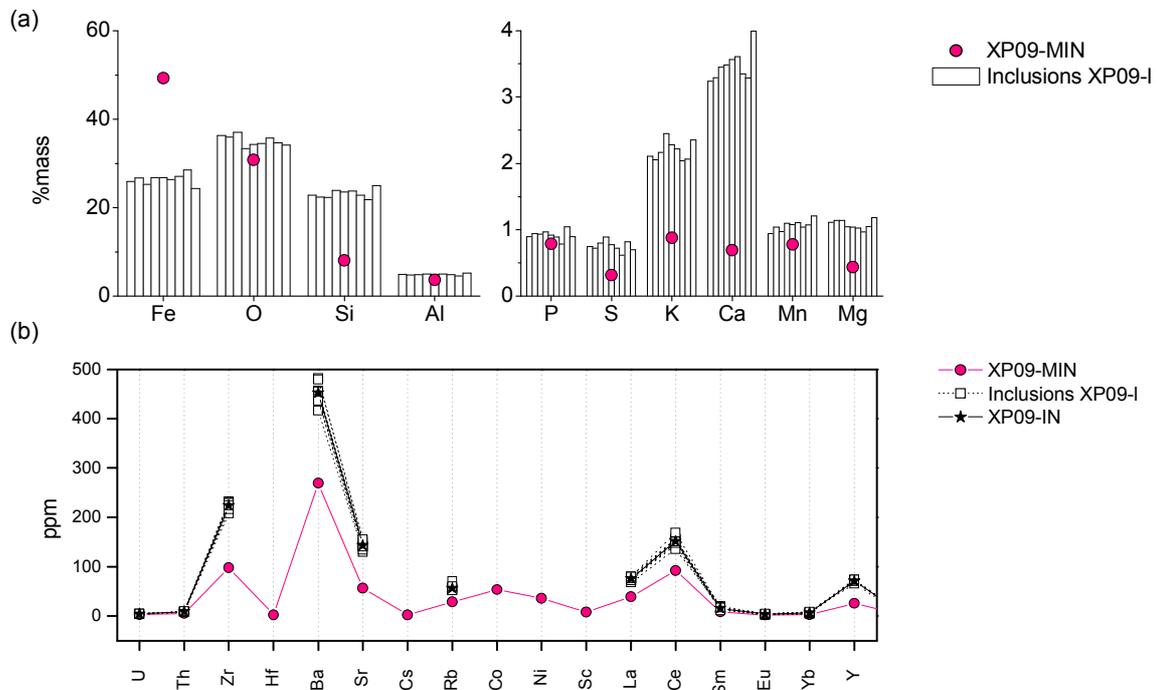


Figure 77: Compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des inclusions de la loupe XP09-I comparées à celles des minerais (EDS, EPMA, LA-ICP-MS, ICP-MS).

Les éléments traces, les plus abondants sont, comme dans le minerai, Ba et Zr (> 200 ppm). Les teneurs en éléments traces des différentes inclusions sont peu variables et on définit XP09-IN, la moyenne des compositions de ces inclusions (Figure 77).

Etant donné que la scorie produite lors de cette expérimentation n'a pas été analysée, afin d'étudier le comportement des éléments, c'est la composition des inclusions (XP09-IN) qui sera représentée normalisée aux minerais dans le § 1.2.1.4.

1.2.1.4 Bilan

Afin d'avoir une idée plus claire du comportement des éléments lors du procédé et de mettre en évidence les éléments qui sont touchés par des pollutions, les compositions des déchets et produits de ces différentes expérimentations sont représentées normalisées à celles des minerais.

Cette normalisation permet de définir un facteur d'enrichissement par rapport aux minerais pour chaque élément analysé et dans chaque matrice :

- E_{sc}^m , facteur d'enrichissement de la scorie par rapport au minerai
- E_l^m , facteur d'enrichissement de la loupe par rapport au minerai
- E_{in}^m , facteur d'enrichissement des inclusions par rapport au minerai ¹²²

Ces facteurs d'enrichissement sont représentés sur une figure à échelle logarithmique (Figure 78). L'ordre dans lequel les éléments sont présentés est choisi pour montrer le plus clairement possible l'influence des parois du fourneau (Al à Si)¹²³ et des cendres de charbon de bois (Ba à P)¹²⁴ sur les teneurs des différents éléments.

167

¹²² La scorie produite lors de la réduction XP09 n'a pas été analysée. Afin d'étudier le comportement des éléments, c'est la composition des inclusions (XP09-IN) qui est représentée normalisée aux minerais.

¹²³ L'analyse de la composition de la paroi des bas fourneaux des expérimentations XP03 et XP05 comparée aux minerais a montré qu'elle est riche en Si et Al (> 9 %_{mass}) et contient des teneurs importantes en Zr, Ba et Rb (> 70 ppm).

¹²⁴ Des études précédentes ont montré que les cendres de charbon de bois contiennent principalement du Ca et du K avec une certaine proportion de Si, Mg, P et Na. Ces études ainsi que les analyses effectuées sur le charbon de XP03 révèlent également des teneurs importantes en éléments traces pour Sr, Ba et Rb.

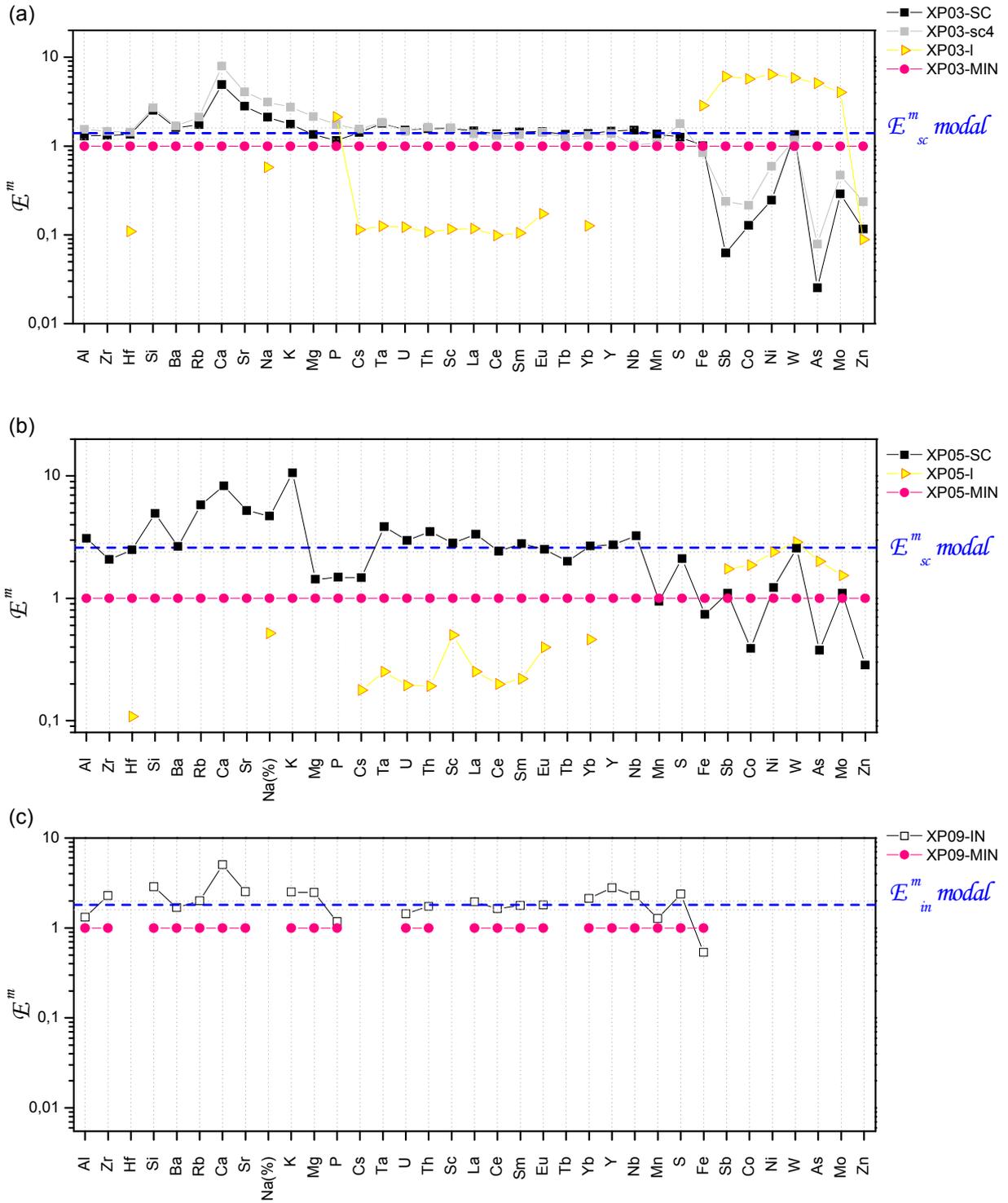


Figure 78 : Compositions des scories, des inclusions et des loupes normalisées à celles des minerais et valeur de E_{sc}^m modal pour les différentes expérimentations XP03 (a), XP05 (b) et XP09 (c) (WDS, EDS, ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS).

Lorsque la courbe représentant les scories ou la loupe se situe en dessous de la courbe du minerai, cela signifie qu'il y a un appauvrissement de l'élément pour cet échantillon ($\mathcal{E}^m < 1$). Lorsque la courbe se situe au dessus de la courbe du minerai cela signifie que le procédé entraîne un enrichissement de cet élément pour l'échantillon représenté ($\mathcal{E}^m > 1$).

Cette représentation permet clairement de distinguer les différents comportements des éléments :

- **Cas 1 : $\mathcal{E}^m_{sc} > 1$, $\mathcal{E}^m_l \ll 1$**

Beaucoup d'éléments sont enrichis dans la scorie ($\mathcal{E}^m_{sc} > 1$) et considérablement appauvris dans la loupe ($\mathcal{E}^m_l \ll 1$) par rapport au minerai (Hf, Zr, Si, La, Th...). Cet enrichissement résulte du fait que ces éléments présents dans le minerai vont lors du procédé de réduction très majoritairement passer dans la scorie, où leurs teneurs seront plus élevées en raison de la déplétion en Fe de celle-ci. On définit pour ces éléments $\mathcal{E}^m_{sc\ modal}$, l'enrichissement dans la scorie qui a le plus fort effectif, c'est à dire l'enrichissement que l'on retrouve le plus fréquemment¹²⁵.

Différentes hypothèses peuvent expliquer une valeur de \mathcal{E}^m_{sc} proche pour plusieurs éléments. Soit nous considérons qu'ils sont faiblement influencés par les pollutions ; leurs teneurs dans la scorie proviennent alors majoritairement du minerai et les \mathcal{E}^m_{sc} sont voisins car ils dépendent seulement du rendement de l'opération. Au contraire, si l'on suppose que ces éléments sont enrichis par des pollutions, la constance de \mathcal{E}^m_{sc} signifierait dans ce cas que les éléments présents dans les sources de contamination (paroi, charbon) ont des concentrations identiques. Or, l'analyse des parois et du charbon de bois nous permet de réfuter cette dernière hypothèse (Figure 69, Figure 70, Figure 74). $\mathcal{E}^m_{sc\ modal}$ nous donne alors une idée de l'enrichissement de la scorie par rapport au minerai pour des éléments qui sont faiblement pollués. La Figure 79 montre cette valeur de $\mathcal{E}^m_{sc\ modal}$ pour chaque expérimentation¹²⁶.

169

¹²⁵ En pratiques on divise \mathcal{E}^m_{sc} en plusieurs intervalles de 0,4 et on cherche le domaine pour lequel l'effectif est le plus important puis on définit $\mathcal{E}^m_{sc\ modal}$, la valeur moyenne de cette intervalle.

¹²⁶ XP03 : $\mathcal{E}^m_{sc\ modal} = 1,4$; XP05 : $\mathcal{E}^m_{sc\ modal} = 2,6$; XP09 : $\mathcal{E}^m_{sc\ modal} = 1,8$.

Pour XP05, $\mathcal{E}^m_{sc\ moyen}$ est beaucoup plus important que pour XP03. Ceci s'explique par l'augmentation de la température qui entraîne un rendement plus élevé et donc un enrichissement dans la scorie plus important pour XP05.

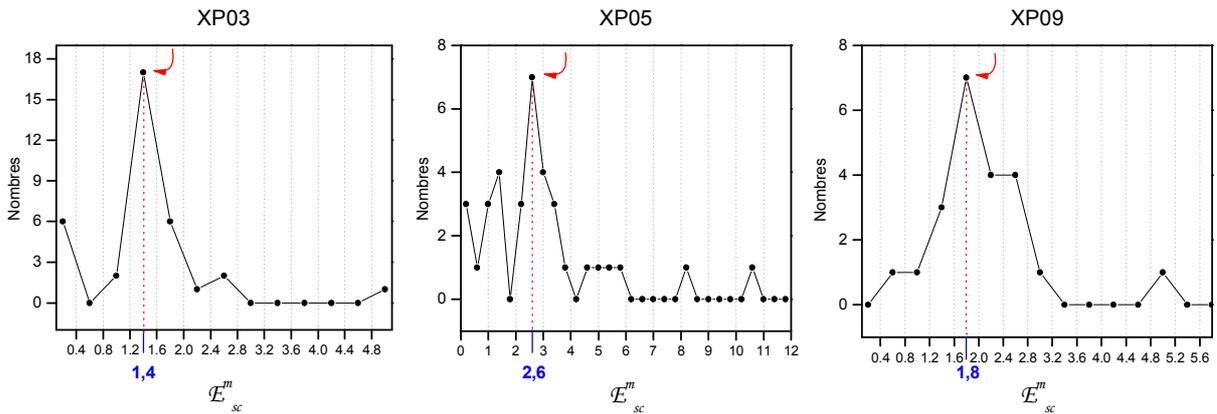


Figure 79 : Détermination de la valeur de E_{sc}^m modal pour les expérimentations XP03, XP05 et XP09 : fréquence des valeurs E_{sc}^m pour chaque expérimentation.

- Cas 2 : $E_{sc}^m > E_{sc}^m$ modal, $E_{sc}^m << 1$

Comme nous venons de l’observer l’enrichissement dans la scorie n’est pas le même pour tout les éléments. En effet certains sont beaucoup plus enrichis ($E_{sc}^m > E_{sc}^m$ modal) comme par exemple Si, K, Ca, Rb, Sr et Na pour XP03 et XP05. Ces enrichissements plus importants ($E_{sc}^m > E_{sc}^m$ modal) sont liés à l’introduction de ces éléments au système sous forme de contamination. Deux types de pollutions peuvent entrer en jeu lors de cette réduction, une pollution apportée par les cendres de charbon de bois et une pollution liée aux parois du bas fourneau. Les cendres de charbon de bois sont riches en K, Ca, Rb, Sr et Na et la teneur de ces éléments a donc probablement été modifiée à cause d’un apport extérieur au système sous forme de cendre¹²⁷. Pour Si, la pollution peut aussi bien provenir des parois du bas fourneau que du charbon. Toutefois, étant donné qu’il n’y a pas d’enrichissement notable en Al et Zr, deux éléments également présents en quantités importantes dans les parois, on en déduit que la pollution provient des cendres de charbon de bois et que la participation des parois à la formation de la scorie est négligeable. Ce résultat est également valable pour XP09. Nonobstant la fonte de la paroi lors de l’expérimentation, la pollution entraînée peut être écartée.

Pour la réduction XP03, la Figure 78 permet de vérifier l’hypothèse précédemment émise selon laquelle la scorie de fond de four a été davantage polluée par les cendres de charbon de bois que les scories coulées. En effet, les enrichissements pour Rb, Ca, Sr, Na, K, Mg¹²⁸,

¹²⁷ On remarque que Ba, élément généralement présent en quantités importantes dans la cendre n’est pas pollué dans les scories. En effet, même si elle est importante la teneur en Ba de ce charbon (~ 100 ppm) est faible comparée à celle du minerai (~ 240 ppm).

¹²⁸ L’enrichissement de ces éléments est 1,4 à 1,7 fois supérieur dans la scorie de fond de four par rapport aux scories coulées. Même sans avoir déterminé la composition en S du charbon de bois nous pouvons en déduire

éléments généralement présents dans les cendres de charbon de bois, sont plus importants dans la scorie de fond de four que dans les scories coulées¹²⁹. On remarque également que si la contribution des cendres est assez importante pour polluer la scorie de fond de four en Mg, il n'y a pas de pollution pour cet élément dans les scories coulées.

- **Cas 3 : $\mathcal{E}^m_{sc} \ll 1, \mathcal{E}^m_l > 1$**

D'autres éléments comme par exemple Co et As sont considérablement enrichis dans la loupe $\mathcal{E}^m_l > 1$ et appauvris dans la scorie ($\mathcal{E}^m_{sc} \ll 1$). Ces types d'éléments présents dans le minerai vont lors du procédé de réduction très majoritairement passer dans la loupe¹³⁰.

- **Cas 4 : $1 \leq \mathcal{E}^m_{sc} < \mathcal{E}^m_{sc\ modal}, \mathcal{E}^m_l > 1$**

Des éléments comme P, Fe et W sont enrichis dans la scorie mais ont un enrichissement inférieur à $\mathcal{E}^m_{sc\ modal}$ ¹³¹. De plus, ils sont également enrichis dans la loupe. Ce sont les éléments qui se partagent entre la scorie et la loupe. On constate qu'en raison d'une température de réduction plus élevée pour XP05, le comportement de certains éléments est modifié : Mo qui passait très majoritairement dans la loupe lors de XP03 ($\mathcal{E}^m_l > 1, \mathcal{E}^m_{sc} \ll 1$) se partage ici entre la loupe et la scorie ($1 \leq \mathcal{E}^m_{sc} < \mathcal{E}^m_{sc\ modal}, \mathcal{E}^m_l > 1$)¹³².

- **Cas 5 : $\mathcal{E}^m_{sc} < 1, \mathcal{E}^m_l < 1$**

Le Zn est appauvri dans la loupe et dans la scorie ; cet élément sort du système car il est volatil [7]. Le S est également connu pour être volatil, toutefois son comportement est difficile à mettre en évidence. En effet même s'il est évacué lors de la réduction, il peut aussi être introduit dans le système par les cendres de charbon de bois¹³³. De plus, il est également possible que S se partage entre la loupe et la scorie (XP05).

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le Tableau 41 et la Figure 80 présente le comportement des différents éléments.

que sa teneur doit être relativement élevée par rapport à celle du minerai, puisque $\mathcal{E}^m_{sc4} = 1,79$ et $\mathcal{E}^m_{sc} = 1,26$. Le même phénomène de pollution est observable pour le P ($\mathcal{E}^m_{sc4} = 1,75 ; \mathcal{E}^m_{sc} = 1,15$). Cependant pour cet élément, $\mathcal{E}^m_l > 1$ son cas sera traité plus loin.

¹²⁹ Nous avons précédemment émis l'hypothèse que l'enrichissement élevé en Si ($\mathcal{E}^m_{sc} = 2,6$) provenait des cendres de charbon de bois. Il est surprenant de voir ici que l'enrichissement pour cet élément est le même pour la scorie de fond de four davantage touchée par la pollution du charbon de bois et pour les scories coulées. Une autre source de pollution a peut-être été négligée.

¹³⁰ Ces éléments qui migrent majoritairement dans la loupe sont considérés dans la suite comme passant dans la matrice métallique.

¹³¹ Ce n'est pas tout à fait exact pour le P de l'XP03 pour lequel $\mathcal{E}^m_{sc4} = 1,75, \mathcal{E}^m_{sc} = 1,15$, ce résultat peut s'expliquer par le fait que P est également introduit dans le système par les cendres de charbon de bois, alors que la teneur en P des scories (0,5 %_{mass}) du métal de la loupe (0,9 %_{mass}) indique bien que cet élément se partage.

¹³² Le comportement du Mo sera vérifié plus loin lors de l'étude du procédé indirect.

¹³³ Ce phénomène de pollution par les cendres a pu être mis en évidence en comparant \mathcal{E}^m_{sc} pour les scories coulées et la scorie de fond de four de la réduction XP03.

Tableau 41 : Comportements des éléments lors des réductions XP03, XP05, XP09.

Réduction	$E^m \sim E^m_{sc\ modal}$ $E^m_l \ll 1$ Eléments qui passent majoritairement dans la scorie et qui ne sont pas pollués.	$E^m_{sc} > E^m_{sc\ modal}$ $E^m_l \ll 1$ Eléments qui passent majoritairement dans la scorie mais dont la teneur est modifiée par des pollutions.	$E^m_l > 1$ $E^m_{sc} \ll 1$ Eléments qui passent majoritairement dans la matrice métallique.	$1 \leq E^m_{sc} < E^m_{sc\ modal}$, $E^m_l > 1$ Eléments qui se partagent entre la matrice métallique et la scorie	$E^m_{sc} < 1$ $E^m_l < 1$ Elément volatil
XP03	Al, Zr, Hf, Ba, Cs, Ta, U, Th, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Y, Nb, S, (Mn) ¹³⁴	Si, Rb, Ca, Sr, Na, K, Mg	Sb, Co, Ni, As, Mo	Fe, W, P	Zn ¹³⁵
XP05	Al, Zr, Hf, Ba, Ta, U, Th, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Y, Nb, Yb	Si, Rb, Ca, Sr, Na, K	Co, As, Ni, Sb ¹³⁶	P, Mn, S ¹³⁷ , Fe, W, Mo, (Cs), (Mg) ¹³⁸	Zn
XP09 ¹³⁹	U, Th, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Sr, K, Mg	Ca, Si, (Y) ¹⁴⁰		P, Mn, Fe	

172

¹³⁴ Mn est à utiliser avec précaution. En effet, même si pour cette expérimentation il n'a pas été détecté en EDS dans le métal de la loupe (teneur < 5000ppm), des études précédentes ont montré qu'il se partageait entre le métal et la scorie [4].

¹³⁵ Notons que des teneurs en S plus élevées du minerai pourraient considérablement augmenter le caractère volatil de As et de Sb 9. *Handbook of chemistry and physic*. 1965: The Chemical Rubber Co.

¹³⁶ Tous ces éléments ont un facteur d'enrichissement dans la loupe proche $E^m_l \sim 2$. Cependant, si $E^m_{sc} \ll 1$ pour As et Co montre bien que ces éléments passent majoritairement dans la loupe, l'enrichissement de Ni et Sb est quant à lui voisin de 1 dans la scorie.

¹³⁷ Le partage de S et Mn entre la scorie et la loupe est vraisemblablement lié à la présence de précipités de sulfure Fe, Mn que nous avons observés sur toute la surface de XP05-l.

¹³⁸ D'après la thermodynamique, Cs et Mg devraient être plus oxydés que le Si (diagramme d'Ellingham), cependant comment expliquer leurs faibles enrichissements dans la scorie $E^m_{sc} = 1,5$.

¹³⁹ Rappelons que pour cette expérimentation, le métal de la loupe n'a pas été analysé. Le comportement de certains éléments n'a donc pas pu être déterminé (par exemple W et Mo).

¹⁴⁰ Nous constatons un enrichissement important pour Y ($E^m_{in} = 2,8$). Le charbon de bois et la paroi du fourneau utilisés pour cette réduction n'ont pas été analysés, cependant les études précédentes ne montrent pas des teneurs élevées dans ces matériaux pour cet élément 5. Serneels, V., *Analyse chimique des matières premières et des produits de l'opération de réduction dans le four basque d'Agorregi*, in *La ferreria y los molinos de Agorregi-Aia, Gipuzkoa*, Arkeolan, Editor. 2002, Diputacion Foral de Gipuzkoa - European community: San Sebastian. p. 93- 121. Cette valeur importante proviendrait peut-être d'une erreur analytique.

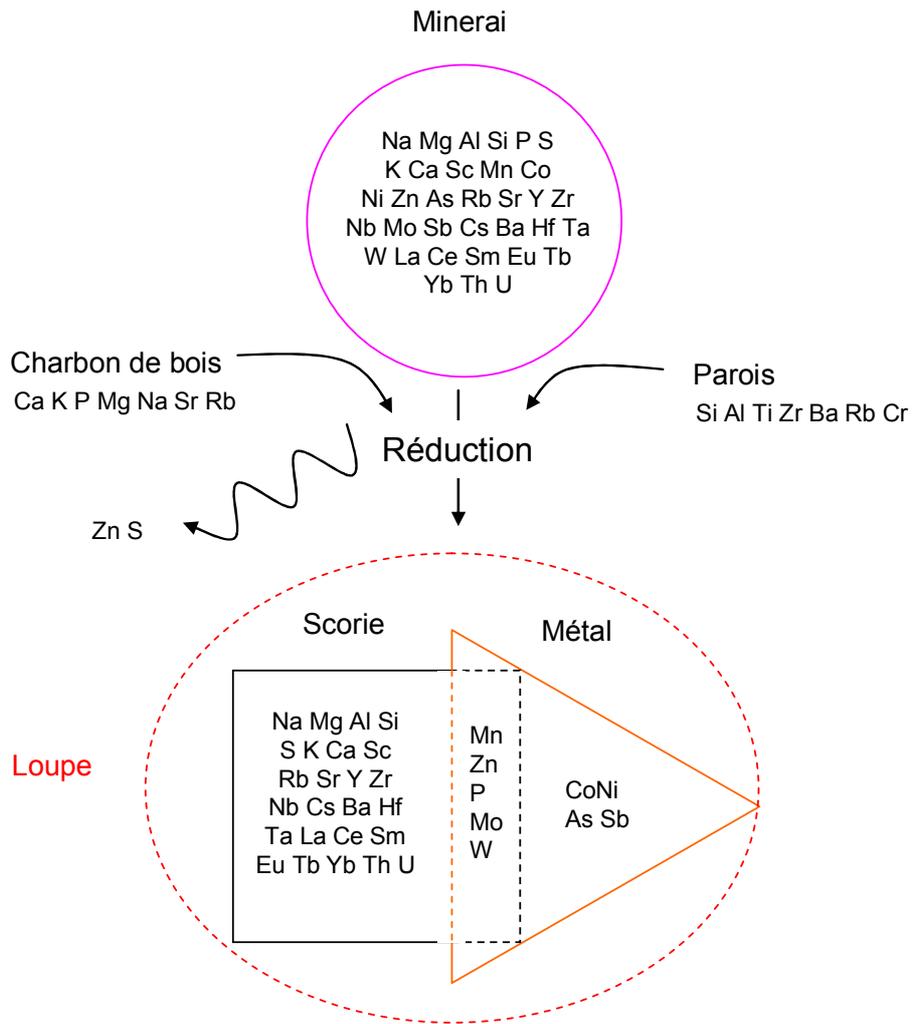


Figure 80 : Comportement des éléments présents dans le minerai lors du procédé direct.

A partir de ces résultats, nous pouvons émettre les hypothèses suivantes :

- Le rapport de deux éléments présents dans le minerai, qui passent très majoritairement dans la scorie ($\mathcal{E}^m_{sc} > 1$, $\mathcal{E}^m_l \ll 1$) et dont les teneurs ne sont pas modifiées par des pollutions extérieures ($\mathcal{E}^m \sim \mathcal{E}^m_{sc\ modal}$) reste constant du minerai jusqu'à la scorie. De plus, puisque la loupe issue d'une réduction directe contient encore une partie de scorie sous forme d'inclusions, nous pouvons également émettre l'hypothèse que des rapports d'éléments convenablement choisis restent constants du minerai à la scorie jusqu'aux inclusions de la loupe¹⁴¹.
- Le rapport de deux éléments présents dans le minerai, qui passent très majoritairement dans la matrice métallique ($\mathcal{E}^m_l > 1$, $\mathcal{E}^m_{sc} \ll 1$) et dont les teneurs ne sont pas modifiées par des pollutions extérieures est le même dans le minerai et la matrice métallique.
- Le rapport d'éléments présents dans le minerai, qui passent très majoritairement dans la scorie ($\mathcal{E}^m_{sc} > 1$, $\mathcal{E}^m_l \ll 1$) mais dont l'un des deux éléments a sa teneur modifiée par des phénomènes de pollution ($\mathcal{E}^m > \mathcal{E}^m_{sc\ modal}$) n'est pas constant du minerai jusqu'à la scorie.

La Figure 81 nous permet de vérifier ces hypothèses sur quelques exemples. Les rapports La/Zr, Yb/Sc, Ce/Ba sont constants du minerai à la scorie jusqu'aux inclusions ($R > 0,9$). En revanche, en raison des pollutions engendrées par les cendres de charbon de bois, les couples (La, Sr), (Sr, Sm) et (Si, Al) ne sont pas corrélés. Pour le métal, certains rapports se conservent également comme par exemple Sb/Ni ou bien Co/As.

¹⁴¹ Rappelons que lors du forgeage, des ajouts de natures variées constitués essentiellement de sable, d'argile ou de scories pilées peuvent être utilisés. Dillmann *et al.* ont montré que certaines inclusions de l'objet fini pouvaient être exclusivement composées de ces ajouts. Ces inclusions ne pourront évidemment pas être utilisées pour pister la signature du minerai. Il faudra donc effectuer une études préliminaire de la composition en éléments majeurs des inclusions afin d'éliminer celles issues du travail de forge 10. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34**: p. 1810-1823.

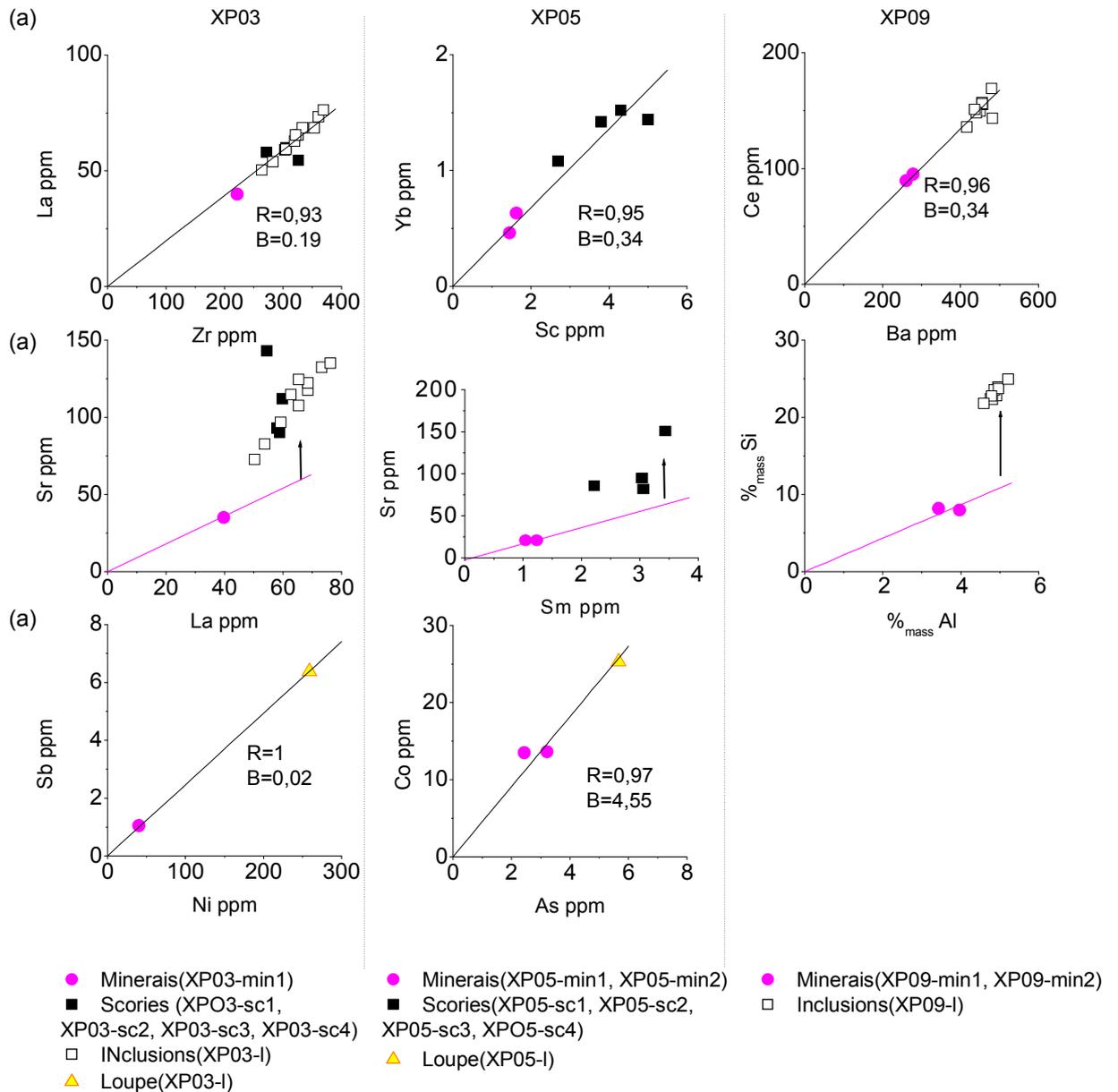


Figure 81 : Exemples de rapports illustrant les différents comportements d'élément : (a) $E^m_s \sim E^m_{sc\ modal}$, $E^m_l \ll 1$ (b) $E^m_{sc} > E^m_{sc\ modal}$, $E^m_l \ll 1$ (c) $E^m_l > 1$, $E^m_{sc} \ll 1$ lors des réductions expérimentales XP03, XP05 et XP09 (EDS, EPMA, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

Les différentes expérimentations ont montré que les rapports d'éléments qui passent majoritairement dans la scorie ($E^m_{in} > 1$, $E^m_l \ll 1$) et dont la teneur n'est pas modifiée par des pollutions extérieures ($E^m \sim E^m_{sc\ modal}$) restent constants du minerai aux scories jusqu'aux inclusions de la loupe¹⁴² (Figure 81). Si les éléments utilisés pour tracer la signature chimique

¹⁴² Il est intéressant de noter que les éléments majeurs analysés ici ne permettent pas de tracer cette signature chimique du minerai à l'objet car ils sont pour la plupart pollués par les cendres de charbon de bois (Si, Ca, Na,

sont indépendants des pollutions (parois, cendres) et leur comportement, en première approche, indépendant de la température de réduction, on peut émettre l'hypothèse que deux réductions effectuées avec des minerais de compositions proches comme XP03-MIN et XP09-MIN dans des fourneaux distincts et utilisant du charbon de bois différent produisent une loupe dont les inclusions ont des rapports identiques pour ces éléments. La Figure 82 permet de vérifier cette hypothèse sur quelques exemples : les rapports Th/U, Yb/Ce, Y/Nb, La/Ba ont de bonne corrélation linéaire du minerai jusqu'aux inclusions pour XP09 et XP03.

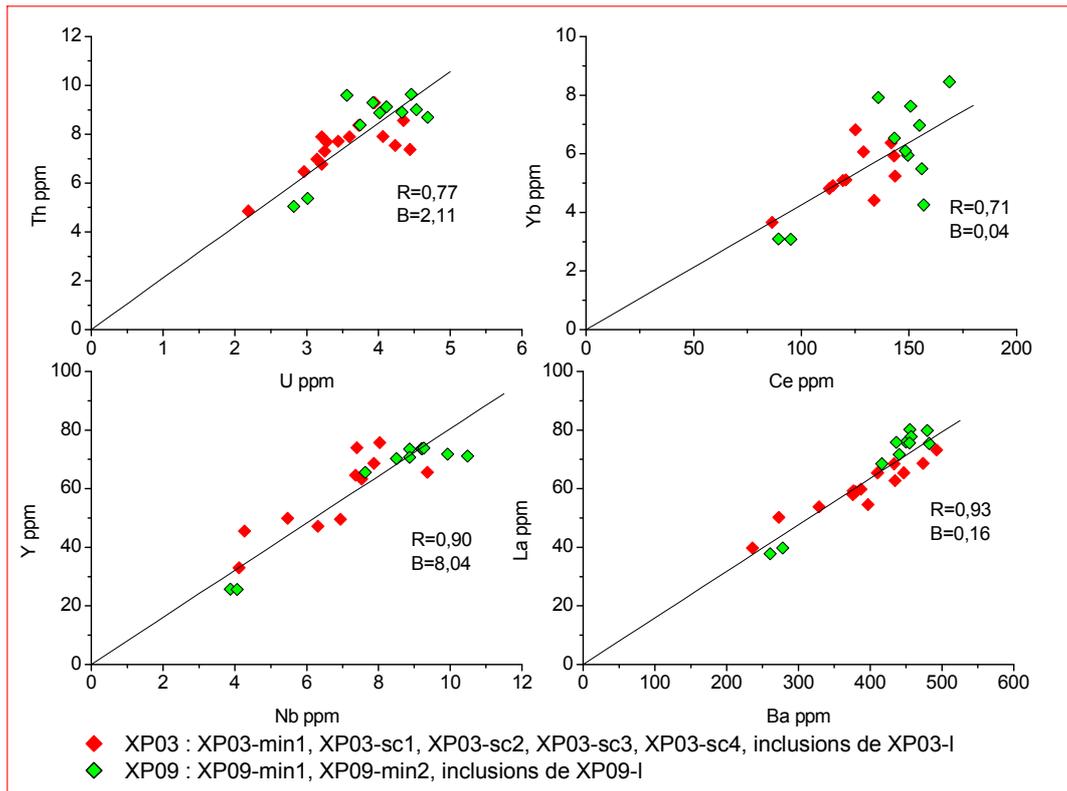


Figure 82 : Comparaison des rapports d'éléments du minerai jusqu'aux inclusions de la loupe pour XP09 et XP03 (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

Ce résultat montre donc que pour des minerais de composition proche mais réduits dans des systèmes différents (fourneau, charbon), les rapports d'élément correctement choisis restent constants du minerai jusqu'à la loupe. Ces résultats sont très importants car cette possibilité de tracer la signature chimique du minerai jusqu'à l'objet fini ouvre des perspectives concernant les études de provenance d'objets en fer. En revanche, les rapports définis ici ne sont pas tous de nature à pouvoir contribuer à la signature chimique d'une région. En effet, les données de la géochimie devront être convoluées à ces observations afin de trouver les rapports d'éléments adéquats.

K, Mg) ou bien ce sont des éléments qui se partagent entre la loupe et la scorie (Mn, P). Cette observation montre la nécessité de l'utilisation des éléments traces pour caractériser la signature chimique d'un minerai.

1.2.2 Choix des couples d'éléments déterminants

L'étude du comportement des éléments lors du processus sidérurgique nous permet d'écartier un certain nombre d'éléments comme ne pouvant servir à caractériser la signature chimique du minerai :

- Les éléments qui se partagent entre le métal et la scorie (Mo...)
- Les éléments contaminés par des pollutions extérieures (Sr...)
- Les éléments volatils (Zn...)

Enfin, les éléments traces, qui ont été analysés et qui pourront servir à tracer la signature chimique du minerai jusqu'aux inclusions de l'objet (« signature déchet ») et du minerai jusqu'au métal (« signature métal ») sont récapitulés dans la Figure 83.

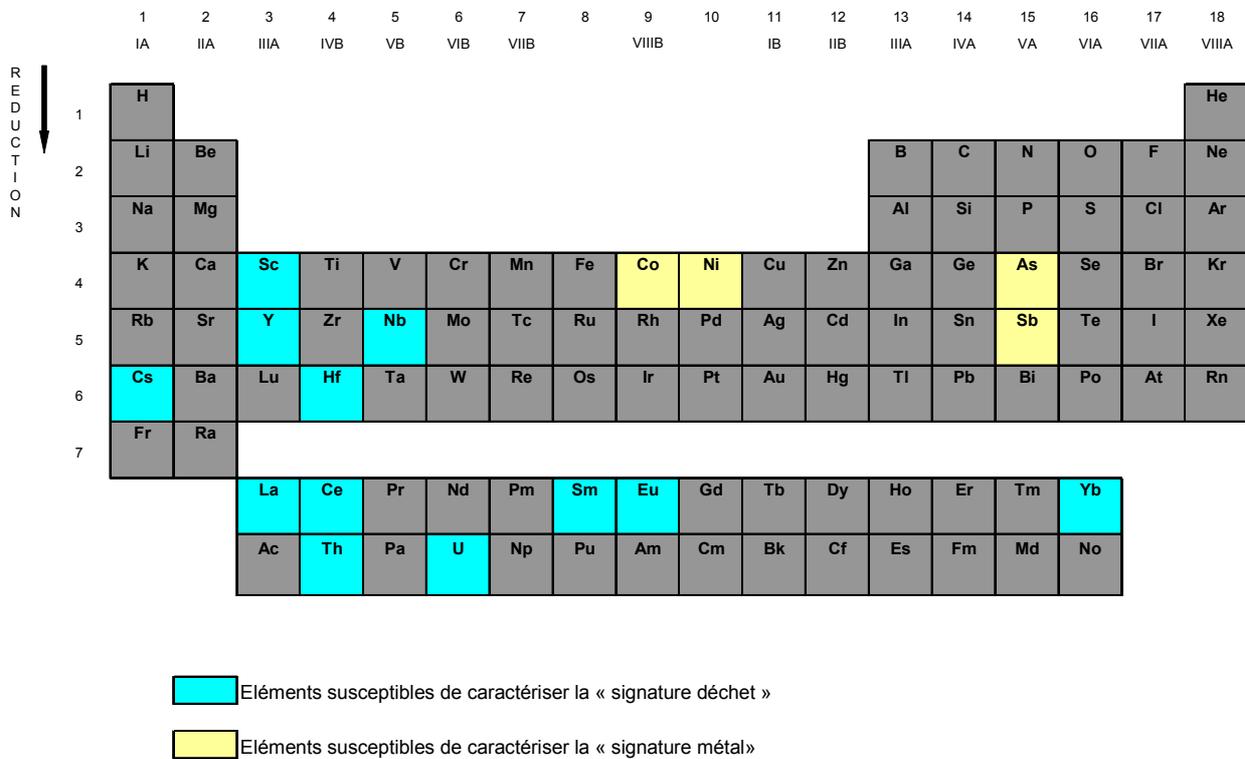


Figure 83 : Eléments traces susceptibles de caractériser la « signature déchet » et « métal » d'une région¹⁴³.

En définitive, les éléments ainsi sélectionnés sont ceux que nous avons définis dans le Chapitre I comme étant relativement peu mobiles¹⁴⁴. Ils seront peu affectés par des

¹⁴³ Nous excluons Ta et Tb de cette étude. Bien que ces deux éléments soient susceptibles de caractériser la « signature déchet » d'un minerai, leurs teneurs sont généralement faibles (< 1 ppm) et proches de la limite de détection.

¹⁴⁴ Excepté quelques cas particuliers (U⁶⁺, Ce⁴⁺) qui seront traités plus loin.

phénomènes d'altération, et peuvent donc servir à définir une signature chimique à l'échelle d'une région. Parmi les éléments restants, pour pouvoir séparer aisément des échantillons provenant de formations géologiques distinctes, on choisit de former des couples d'éléments dont le comportement est suffisamment éloigné pour que leurs rapports puissent tracer différents processus géologiques de formation de minerais (cf. Chapitre I § 1.1), tout en ayant un comportement assez proche pour avoir des rapports relativement constants au sein d'une même région géologique.

En comparant des minerais de la base Palsid nous avons observé que des couples d'éléments qui ont des paramètres charges et rayons ioniques assez proches peuvent avoir des rapports constants au sein d'une même région et des rapports différents d'une région à l'autre¹⁴⁵. Nous allons donc nous baser sur ces paramètres afin de tracer la signature géologique d'une région. Ceux-ci sont présentés sur la Figure 84.

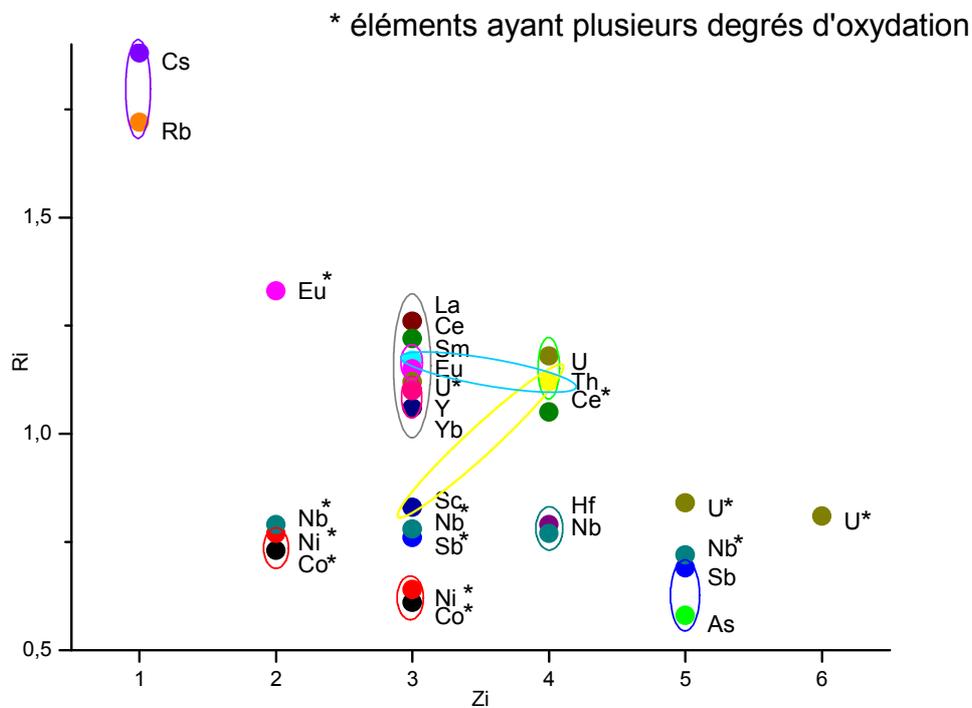


Figure 84 : Différents paramètres Charges (Zi) et rayons ioniques (Ri) des éléments utilisés dans cette étude [2, 11].

○ La Figure 84 montre que les éléments Co et Ni ont des paramètres charges et rayons ioniques assez proches, nous décidons donc d'associer ces deux éléments. En utilisant les

¹⁴⁵ En excluant bien entendu les couples d'éléments (Hf, Zr), (Ta, Nb) et (W, Mo) définis au chapitre I qui se comportent comme des *quasi isotopes*. Les rapports de ces éléments dans les différents minerais seront donc très proches et ne permettront pas de distinguer différentes provenances d'objets.

mêmes critères, nous choisissons de former le couple (As, Sb). La « signature métal » de la région sera donc définie par les rapports Ni/Co et Sb/As.

○ Pour la « signature déchet », cela est un peu plus complexe. Voici les couples que nous avons choisis de former :

- Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 84, les couples d'éléments (Y, Yb), (Hf, Nb) ont des charges et des rayons ioniques assez proches.
- Nous pouvons émettre une observation similaire pour le couple (Th, U). Cependant pour le rapport Th/U, il faut tenir compte du fait que la plupart des processus exogènes ou sédimentaires (diagenèse, altération...) tendent à oxyder U^{4+} à la forme soluble U^{6+} . Cette altération va donc tendre à diminuer ce rapport [2].
- Dans les roches, l'Eu présente souvent une anomalie positive ou négative généralement due à un changement de son degré d'oxydation (cf. Chapitre I). Cette anomalie ne peut pas être modifiée par des phénomènes d'altération par les eaux de ruissellement, car dans ces conditions oxydantes l'Eu prend le degré d'oxydation $3+$ et se comporte comme les autres REE. Ainsi, la présence d'une anomalie en Eu dans un minerai est fortement liée à son processus de formation. Le rapport Eu/Sm qui permet de rendre compte de cette anomalie est donc un outil puissant pour distinguer des minerais de régions géologiques différentes.
- Le Ce possède également deux degrés d'oxydation (III et IV). Dans les milieux oxydants Ce^{3+} s'oxyde en Ce^{4+} , son rayon ionique diminue et il a tendance à être hydrolysé et à former des complexes stables en solution aqueuse¹⁴⁶. Cet élément, malgré un rayon ionique proche, a donc un comportement très différent des REE voisins dans les milieux oxydants. Le rapport Ce/La, très dépendant de l'altération, ne peut donc servir à caractériser une région [12].
- La géochimie nous amène également à considérer le rapport entre un LREE (light REE) et Th. En effet, même si ces éléments ont des charges et rayons différents (Figure 84), leurs comportements similaires pendant la plupart des processus sédimentaires (désagrégation, transport, diagenèse, etc.) [2, 13] entraînent qu'ils peuvent avoir un rapport constant pour des minerais issus de la même région géologique. Nous choisissons d'exprimer le rapport Sm (LREE)/Th¹⁴⁷.

179

¹⁴⁶ $Ce^{3+} + H_2O \rightarrow CeOH^3 + H^+ + e^-$ ¹⁴⁷ Nous aurions pu également choisir Th/La, puisque La est aussi une LREE.

- En plus de ces rapports, nous utilisons les couples (Th, Sc), (La, Yb) souvent employés afin d'étudier les variations de la composition de la croûte terrestre supérieure [2]. Ceux-ci seront fortement dépendants des processus de formation du minerai et pourront ainsi également caractériser une région géologique.
- Les éléments Rb et Cs ont une charge identique et un rayon ionique très proche (Figure 84). Toutefois, le fait que Rb peut être contaminé par les cendres de charbon de bois et que ces deux éléments sont sensibles à l'altération, nous amèneraient à rejeter ce couple pour caractériser une région. Cependant, Coustures *et al.* [14] ont montré que le rapport Rb/Cs pouvait très clairement séparer deux sites issus de régions géologiques différentes (Martys Rb/Cs = 0,03, Ferrys Rb/Cs = 0,10) (cf. Chapitre I). Nous choisissons donc d'inclure tout de même ce couple dans cette étude. Il faudra toutefois l'employer avec beaucoup de précaution, on ne pourra tirer des conclusions à partir de celui-ci que lorsque les deux régions comparées ont des valeurs Rb/Cs très différentes.

Enfin nous choisissons les couples (Sm, Th), (Th, U), (La, Yb), (Y, Yb), (Hf, Nb), (Eu, Sm), (Th, Sc) et (Cs, Rb) afin de caractériser la signature déchet de notre région. Nous ajoutons à ces couples, les rapports d'éléments majeurs constitués des éléments dont les composés n'ont pas été réduits lors de l'étape de réduction : Si/Al, Mg/Al, K/Al et K/Ca. Même si ceux-ci peuvent être considérablement pollués par des contaminations externes (ajouts, pollutions...), ils permettent dans certains cas favorables de séparer des objets d'origines différentes [10, 15].

1.2.3 Caractérisation de la signature du Pays de Bray : Données archéologiques

1.2.3.1 Scories collectées sur le site du Près de Montadet

Dans ce chapitre nous allons passer en revue les compositions en éléments majeurs et traces de différentes scories trouvées sur les sites archéologiques et ferriers du Pays de Bray.

Parmi les déchets retrouvés sur le site du près de Montadet, quatre types morphologiques ont été distingués : scorie coulée, coulure interne, scorie interne dense, scorie interne poreuse. Les échantillons provenant de structures différentes et donc le cas échéant de niveaux d'occupations différents seront comparés afin de mettre en évidence d'éventuelles variabilités de composition.

Dans un premier temps, les phases qui composent ces différents types de scories ont été identifiées par DRX. Ces échantillons sont principalement composées de fayalite (Fe_2SiO_4) et de wüstite (FeO) (Tableau 42).

Tableau 42 Caractéristiques des différents types de scories mis au jour sur le site du Prés de Montadet (DRX).

Nom	Type	XRD	
		Phases identifiées par XRD	Intensité
105GR12	Scorie interne poreuse	Fayalite Fe_2SiO_4	++++
		Ménilite $(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$	(+)
105GR06	Coulure interne	Fayalite Fe_2SiO_4	++++
		Wüstite FeO	+++
		Ménilite $(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$	(+)
105GR07	Scorie coulée	Wüstite FeO	++++
		Fayalite Fe_2SiO_4	++
11Pro01	Scorie interne poreuse	Fayalite Fe_2SiO_4	++++
		Wüstite FeO	++
		Ménilite $(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$	(+)
		Phase vitreuse	
105GR09	Scorie interne dense	Fayalite Fe_2SiO_4	++++

Les compositions en éléments majeurs des différentes scories ont ensuite été mesurées par EDS (Figure 85). Ces scories sont riches en Fe ($\sim 58\%_{\text{mass}}$), Si ($\sim 14\%_{\text{mass}}$) et Al ($\sim 2\%_{\text{mass}}$) et contiennent également des quantités non négligeables de P, S, K, Ca, Mn et Mg ($> 0,5\%_{\text{mass}}$).

La Figure 85 montre qu'il n'y a pas de similarité de composition pour des scories prélevées dans la même structure, en revanche des analogies apparaissent pour les échantillons de même type. Les scories coulées et les scories internes poreuses sont généralement plus riches en Fe ($\sim 60\%_{\text{mass}}$) que les autres types ($\sim 56\%_{\text{mass}}$). En revanche, elles sont moins riches en Al ($\sim 1,6\%_{\text{mass}}$) que les coulures internes et les scories internes denses ($\sim 2,4\%_{\text{mass}}$), qui ont globalement des teneurs plus élevées en K, Ca et les scories coulées ont généralement des concentrations moins importantes en Si, P, K, Mn.

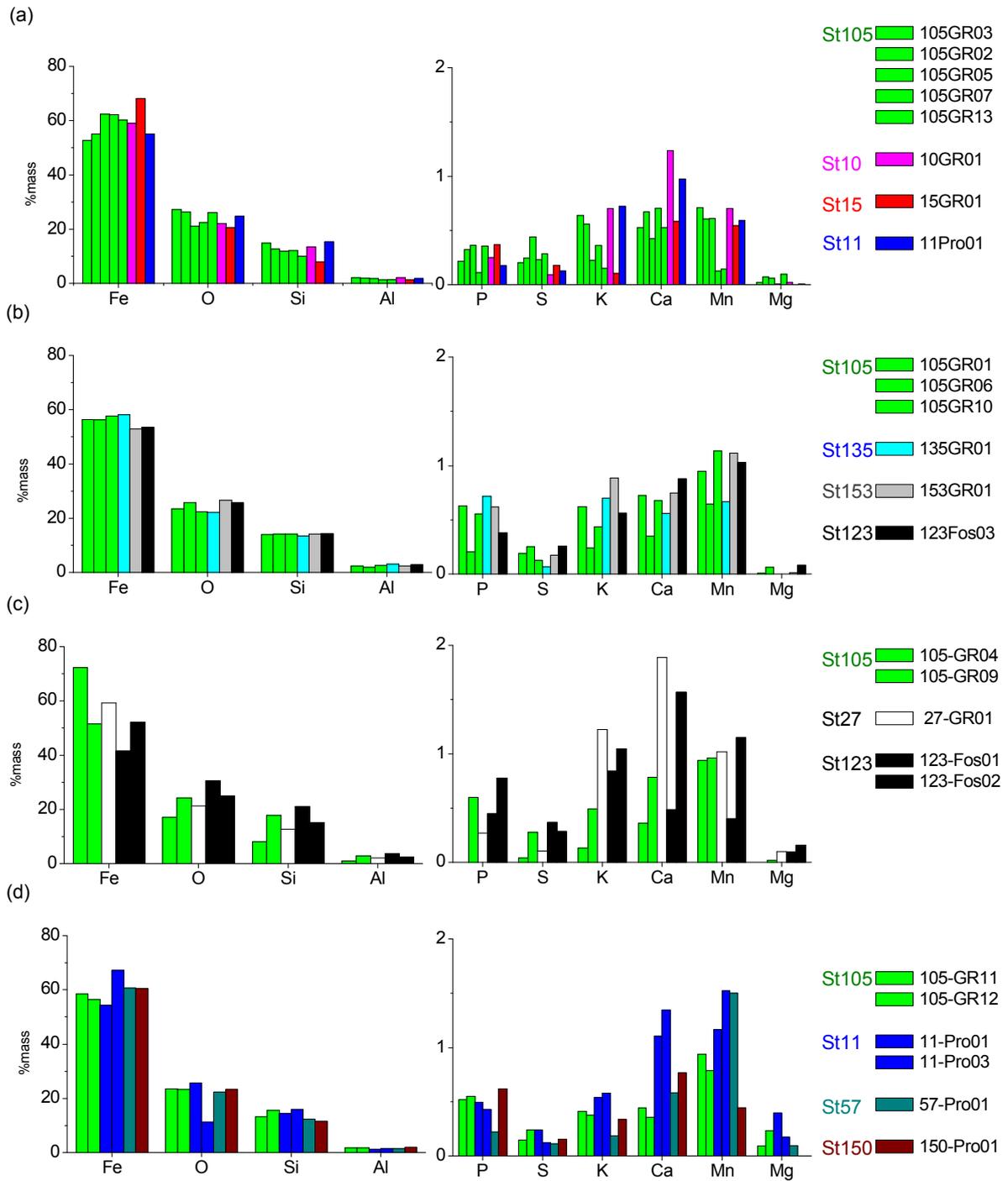


Figure 85 : Compositions en éléments majeurs des scories collectées sur le site du Prés de Montadet dans différentes structures (st105, st10, st15, st11, st135, st153, st 123, st 27, st57, st150) : (a) scories coulées, (b) coulure internes, (c) scories internes denses, (d) scories internes poreuses (EDS).

Les teneurs en éléments traces de ces différentes scories ont ensuite été déterminées par ICP-MS et INAA. Afin de pouvoir mettre en évidence d'éventuelles analogies de composition entre scories de même morphologie, les résultats sont présentés par type identique. Pour

percevoir clairement des concordances entre les scories issues du même emplacement sur le site, les différentes structures de provenance sont également bien différenciées. Quel que soit le type de scorie et son origine, l'allure générale des différentes courbes est la même et les éléments traces les plus abondants sont Zr (~ 104 ppm), Ba (~ 128 ppm), Ce (~ 41 ppm) et Sr (~ 33 ppm). Certains éléments ont des teneurs très variables notamment les éléments volatils (Zn = 3-48 ppm), les éléments qui passent majoritairement dans la loupe (Co = 0,91-10,4 ppm) et les éléments qui sont susceptibles de se partager entre la loupe et la scorie (Mo = 0,46-1,8ppm). Cette variabilité importante est cohérente puisque les concentrations de ces éléments sont très dépendantes des conditions thermodynamiques (température...) qui règnent dans le bas fourneau ¹⁴⁸(cf. §.1.2.1). Certains éléments ont également des concentrations très différentes d'un échantillon à l'autre (Rb = 3-30,7 ppm, Cs = 0,1-2,8 ppm, Ba = 40-218 ppm, Sr = 4-60 ppm). Cette variabilité est d'une part liée au caractère hygrophile de ces éléments, qui, étant très sensibles à l'altération, ont des compositions très variables dans les minerais, ce qui entraîne inévitablement une dispersion importante au niveau de la composition des scories. D'autre part, cette variabilité est également inhérente au procédé, puisque ces éléments sont successibles d'être apportés au système en quantité importante par les cendres de charbon de bois. Pour les autres éléments, lorsque nous comparons les compositions en éléments traces des différentes scories il n'y a pas de similarité manifeste entre scorie de même type ou provenant de la même structure. En revanche, quelques singularités sont visibles, comme par exemple l'enrichissement en Eu pour 105-GR12 (scorie poreuse), l'enrichissement en Th pour 135-GR01 (coulée interne) et 123-Fos02 (scorie interne dense) ainsi que l'appauvrissement en Th pour 150-Pro01 (scorie poreuse).

¹⁴⁸ Il est raisonnable de penser que ces conditions, déjà localement différentes dans un bas fourneau, diffèrent également d'une réduction à l'autre.

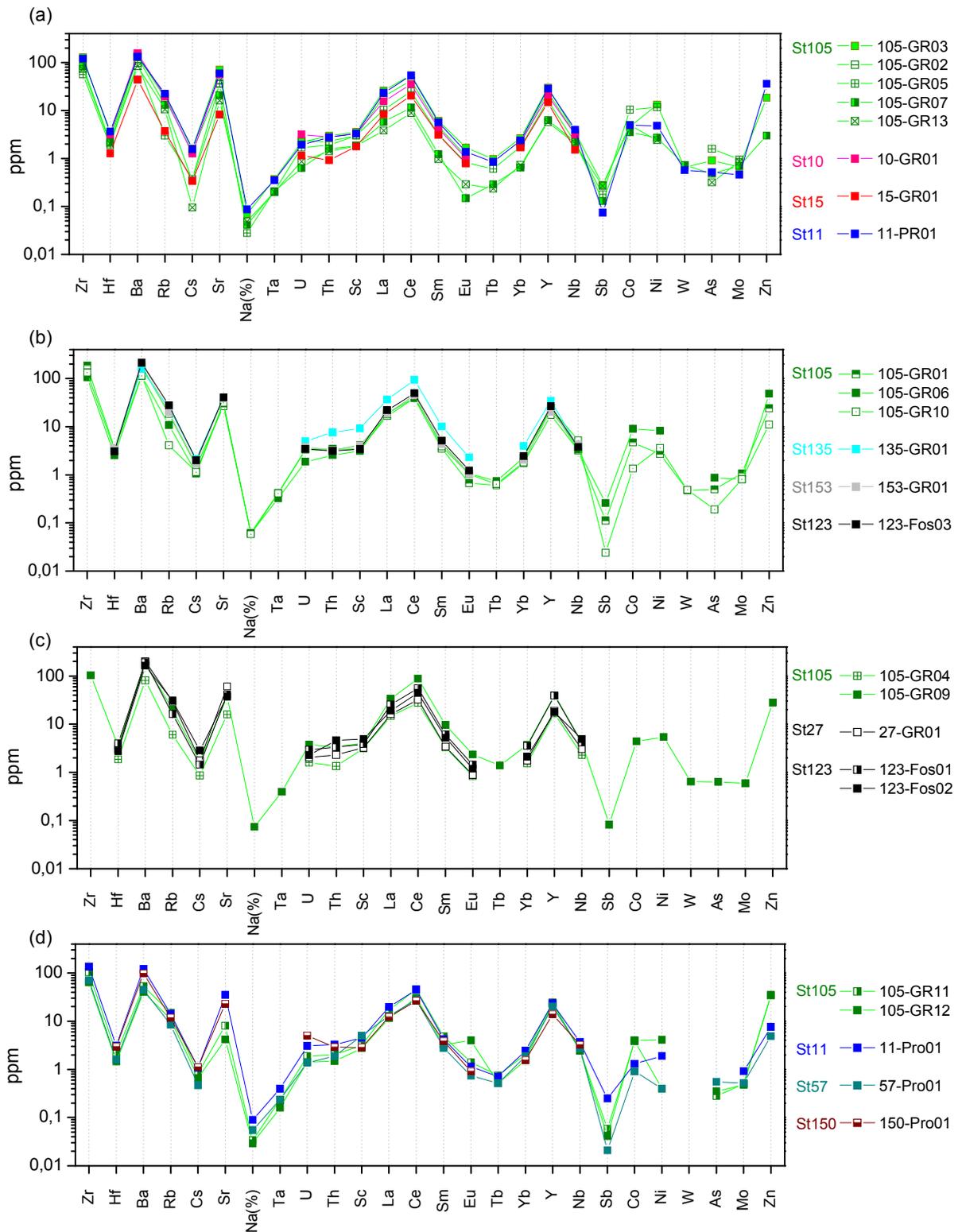


Figure 86 : Compositions en éléments traces des scories collectées sur le site du Prés de Montadet dans différentes structures (st105, st135, st153, st123, st27, st11, st57, st150): (a) scories coulées, (b) coulure internes, (c) scories internes denses, (d) scories internes poreuses (INAA, ICP-MS).

La comparaison des rapports d'éléments majeurs pour les différentes scories, montre que, même si des tendances se dégagent pour ces rapports, ils sont assez faiblement corrélés ($R = 0,54-0,71$)¹⁴⁹ (Figure 87).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- (1) Le minerai ou les minerais qui ont été utilisés sur ce site ont des rapports en éléments majeurs qui ne sont pas constants.
- (2) Des pollutions apportées par les cendres de charbon de bois ou la paroi du bas fourneau enrichissent certains éléments majeurs (Si, Ca, K...) entraînant une variabilité des rapports pour ces éléments.

L'analyse des minerais géologiques et archéologiques issus du Pays de Bray ont révélé que ceux-ci étaient susceptibles d'avoir des teneurs et des rapports très variables en éléments majeurs. De plus, l'analyse des déchets et produits des différentes expérimentations (XP03, XP05, XP09) ont montré que les teneurs en Ca, K et Si dans les scories pouvaient être considérablement enrichies comparées aux minerais notamment par les cendres de charbon de bois. C'est certainement la conjonction de ces deux facteurs, variabilité de la composition en éléments majeurs du minerai et pollutions extérieures, qui est responsable de la faible corrélation entre éléments majeurs pour les scories de ce site. Nous allons à présent vérifier si cette variabilité existe également pour les rapports d'éléments traces en utilisant les couples d'éléments préalablement définis dans le § 1.2.2.

¹⁴⁹ La représentation du rapport Mg/Al montre qu'il ne peut pas ici être pris en compte, car les teneurs en Mg sont proches de la limite de détection.

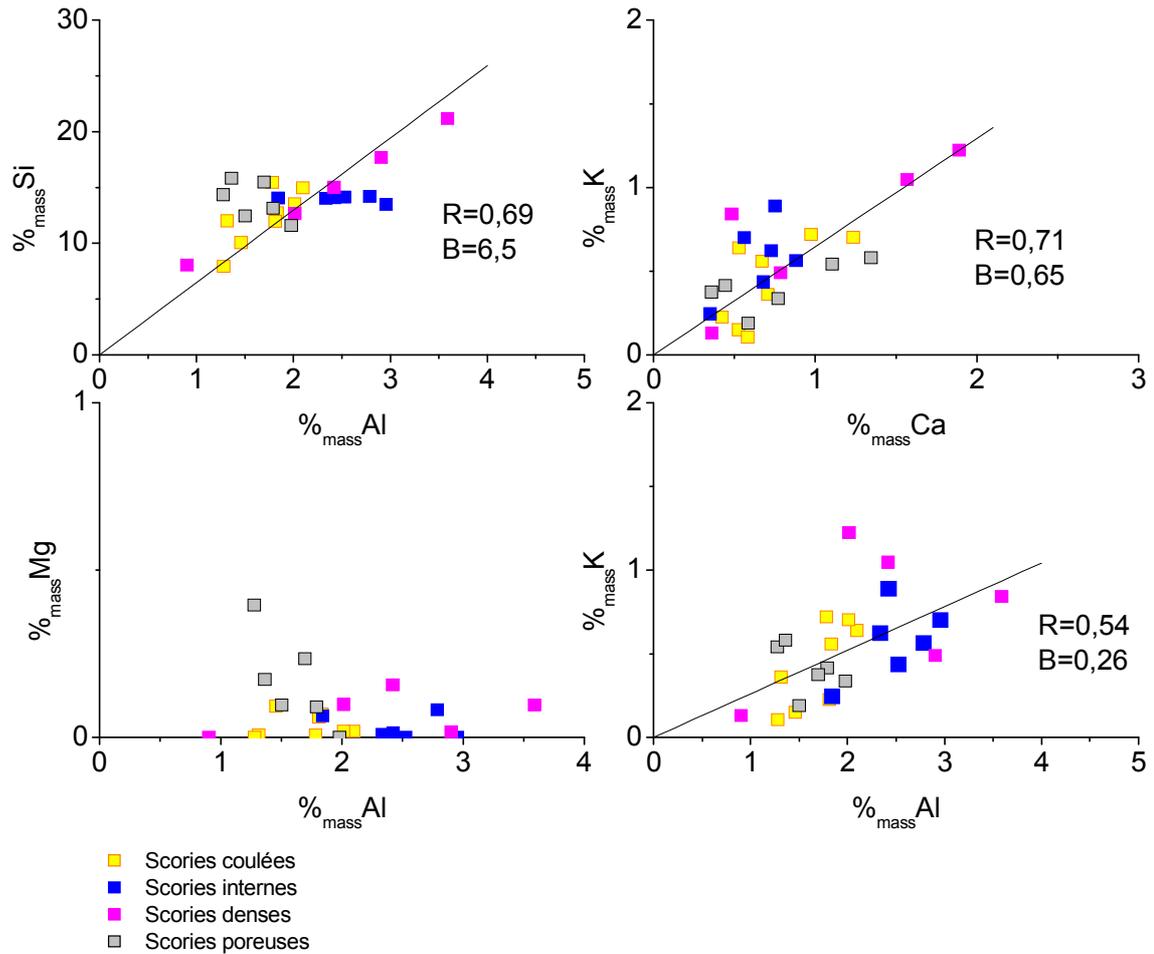


Figure 87 : Rapports d'éléments majeurs des scories du site du Prés de Montadet (EDS).

La Figure 88 montre que d'une manière générale les rapports Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Th/Sc, Cs/Rb sont constants ($R > 0,76$) pour les 24 scories collectées sur le site du Prés de Montadet. Les valeurs de ces rapports seront comparées avec celles des autres sites du Pays de Bray dans le § 1.4.1. D'autre part, les comparaisons entre la signature chimique des scories trouvées sur ce site et les minerais potentiels analysés dans le § 1.1.2.1 pourront être trouvées en Annexe 1.

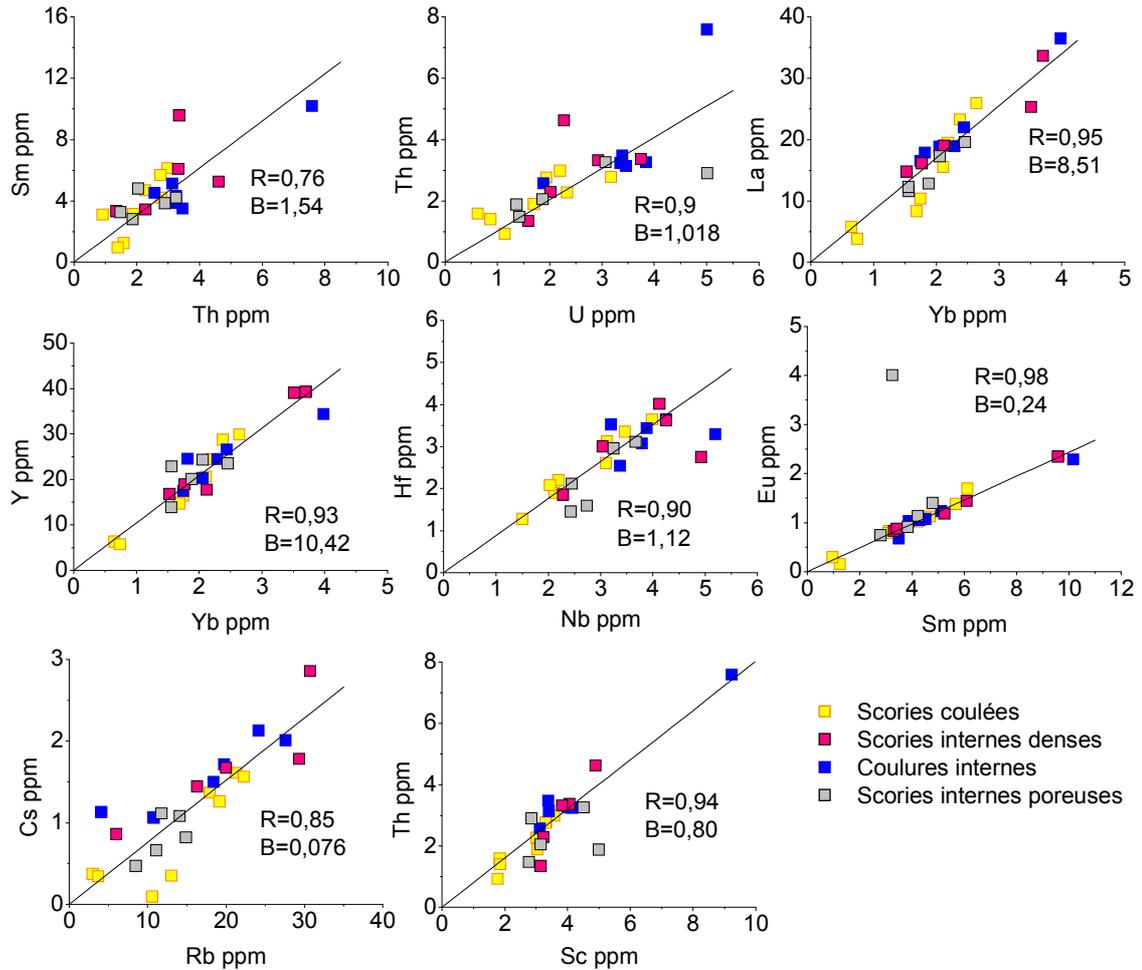


Figure 88 : Rapports d'éléments traces (Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Th/Sc, Cs/Rb) pour les différents types de scories (INAA, ICP-MS).

1.2.3.2 Scories collectées sur le site du Chemin des flots

Dans le but de déterminer la signature du Chemin des flots, des scories collectées sur ce site ont été étudiées. Les phases qui les composent ont été identifiées par DRX : les échantillons sont principalement composées de fayalite (Fe_2SiO_4) et peuvent également contenir de la mélilite ($(\text{Ca}, \text{Na})_2 (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) [(\text{Al}, \text{Si}) \text{SiO}_7]$), wüstite (FeO), hercynite (FeAl_2O_4) et des phases vitreuses (Tableau 43).

Tableau 43 : Phases identifiées dans les scories mises au jour sur le site du Chemin des flots (DRX).

Nom	Type	XRD	
		Phases identifiées par XRD	Intensité
FL06-03	Scorie coulée	Phase vitreuse	
		Fayalite Fe_2SiO_4	+++
		Ménilite $(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$	++
		Hercynite FeAl_2O_4	+
		Wüstite FeO	+
FL06-04	Scorie coulée	Phase vitreuse	
		Fayalite Fe_2SiO_4	+++
		Hercynite FeAl_2O_4	++
		Wüstite FeO	+
FL06-05	Scorie coulée	Phase vitreuse	
		Fayalite Fe_2SiO_4	+++
		Hercynite FeAl_2O_4	++
		Ménilite $(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$	+
FL06-06	Scorie coulée	Phase vitreuse	
		Fayalite Fe_2SiO_4	+++
		Ménilite $(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Al,Si})\text{SiO}_7]$	+

Les éléments majeurs qui composent ces échantillons ont ensuite été dosés par EDS (Figure 89). Ces scories sont principalement composées de Fe ($\sim 41\%_{\text{mass}}$), Si ($\sim 14\%_{\text{mass}}$) et Al ($\sim 5\%_{\text{mass}}$), elles contiennent également des quantités non négligeables de P, K, Ca, et Mn ($> 0,5\%_{\text{mass}}$), en revanche celles-ci sont pauvres en S et Mg ($< 0,5\%_{\text{mass}}$).

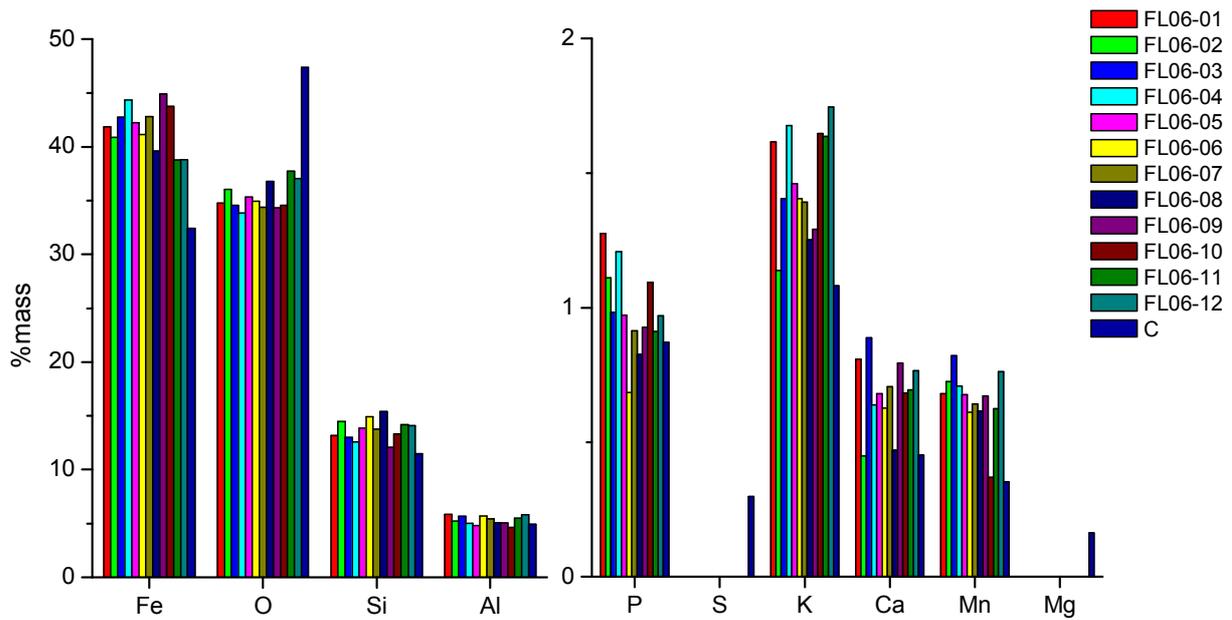


Figure 89 : Compositions en éléments majeurs des scories collectées sur le site du Chemin des flots (EDS).

Les compositions en éléments traces de ces scories ont été mesurées par INAA et ICP-MS (Figure 90). Les plus abondants (> 200 ppm) sont Zr, Ba, Ce. L'allure générale des différentes courbes est la même pour toutes les scories collectées et aucune singularité entre scorie n'est visible.

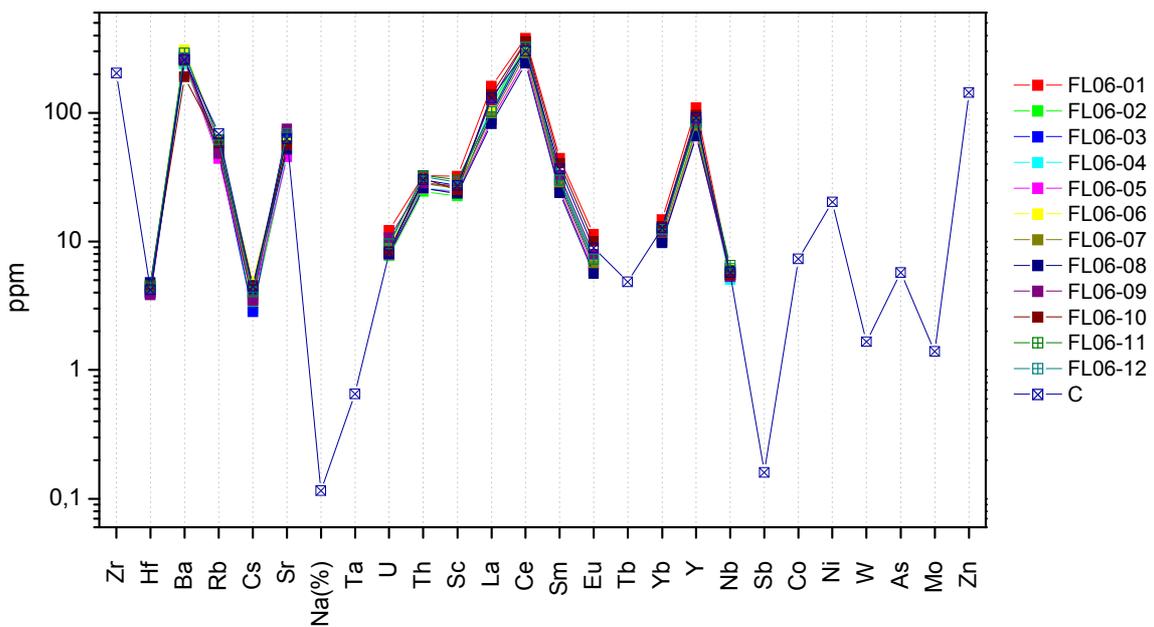


Figure 90: Compositions en éléments traces des scories collectées sur le site du Chemin des flots (INAA, ICP-MS).

Les rapports d'éléments majeurs (Figure 91) sont tous relativement constants.

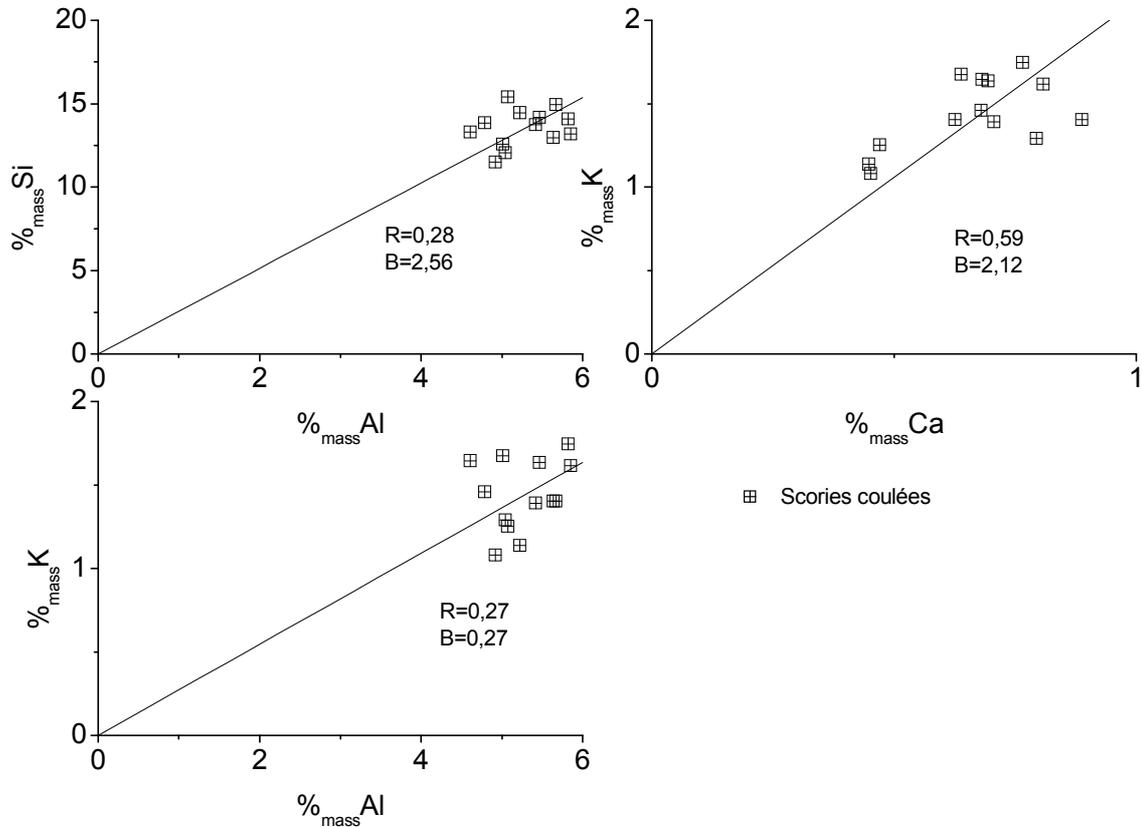


Figure 91 : Rapports d'éléments majeurs dans les scories collectées sur le site du Chemin des flots (EDS).

A présent, essayons de caractériser la signature chimique de ces scories à partir des rapports d'éléments traces précédemment choisis. La Figure 92 montre que les rapports La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Th/Sc, Cs/Rb sont constants ($R = 0,81$, $R = 0,97$, $R = 0,72$, $R = 0,997$, $R = 0,83$) pour les 13 scories collectées sur le site du Chemin des flots, en revanche les rapports Sm/Th et Th/U sont plus faiblement corrélés ($R = 0,67$, $R = 0,54$)¹⁵⁰.

¹⁵⁰ Pollution extérieures ou variabilité du minerai ? Les teneurs faibles en Th, Sm des différentes sources de contamination plaident davantage pour une dispersion de la composition des minerais utilisés.

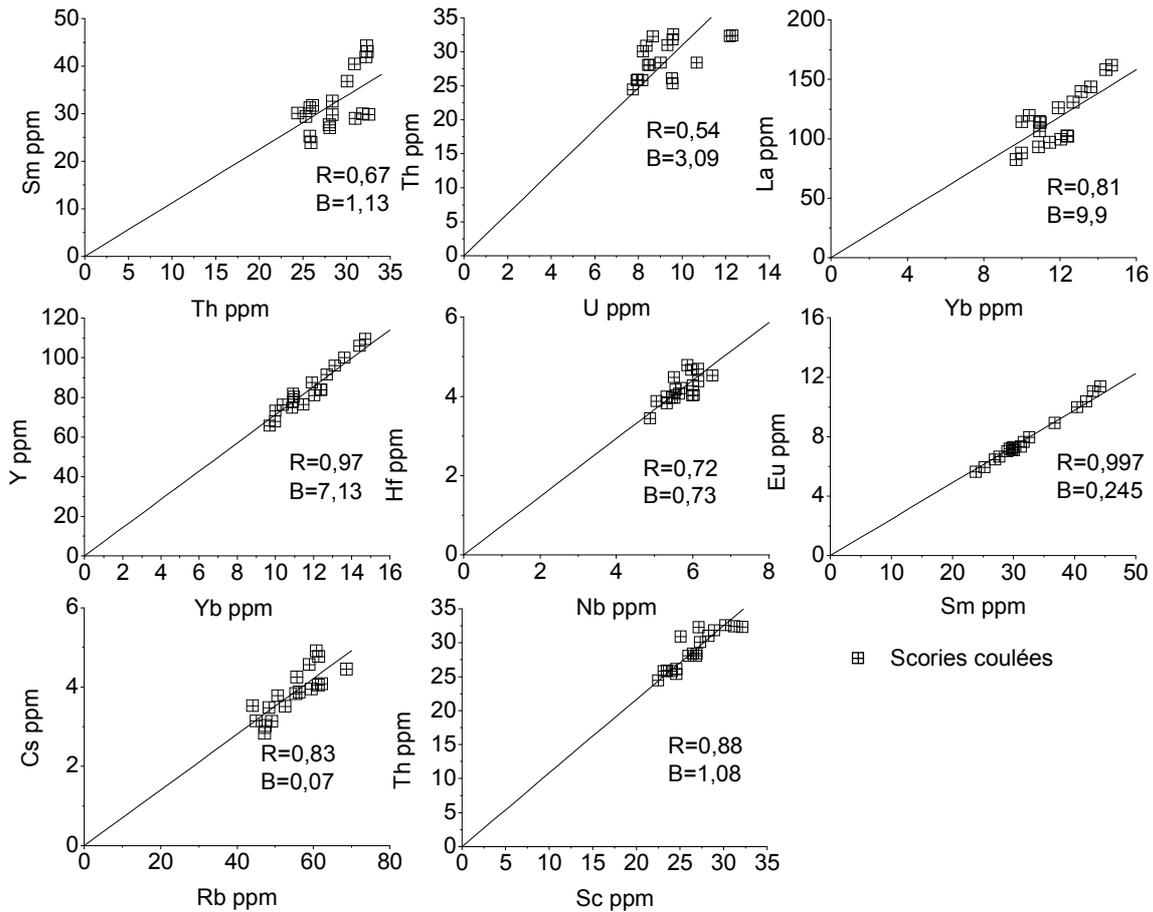


Figure 92 : Rapports d'éléments traces (Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Th/Sc, Cs/Rb) pour les scorie collectées sur le site du Chemin des flots (INAA, ICP-MS).

Les valeurs de ces rapports seront comparées à celles des autres sites du Pays de Bray dans le § 1.4.1. D'autre part, la comparaison entre la signature chimique des scories trouvées sur ce site et les minerais potentiels analysés dans le § 1.1 pourra être trouvée en Annexe 2.

1.2.3.3 Scories collectées dans les ferriers du Pays de Bray

Afin d'évaluer la variabilité de composition des scories produites dans le Pays de Bray, des échantillons ont été prélevés dans différents ferriers de la région. Les compositions en éléments majeurs de ces échantillons ont été déterminées par EDS (Figure 93). Ces scories sont principalement composées de Fe ($\sim 36\%_{\text{mass}}$), Si ($\sim 13\%_{\text{mass}}$) et Al ($\sim 3\%_{\text{mass}}$), elles contiennent également de très faibles quantités de S et Mg ($< 0,5\%_{\text{mass}}$) et des teneurs en P ($\sim 0,8\%_{\text{mass}}$), Mn ($\sim 0,5\%_{\text{mass}}$), Ca ($\sim 1,2\%_{\text{mass}}$) et K ($\sim 1\%_{\text{mass}}$) faibles mais non négligeables. Il n'y a pas de similarité de composition entre les scories coulées ; les scorie poreuses (scorie E, H) ont quant à elles des teneurs en P ($\sim 0,5\%_{\text{mass}}$), K ($\sim 0,7\%_{\text{mass}}$), Ca ($0,8\%_{\text{mass}}$) globalement plus faibles que les autres échantillons.

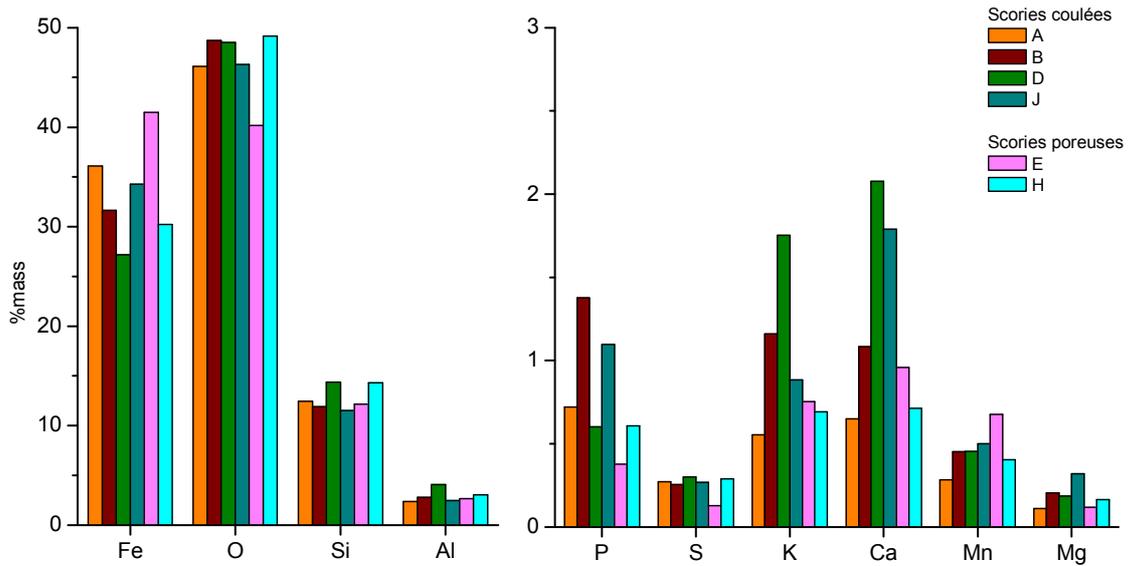


Figure 93 : Compositions en éléments majeurs des scories collectées dans différents ferriers du Pays de Bray (EDS).

La Figure 94 présente les compositions en éléments traces de ces scories. Les plus abondants sont Ba (~ 227 ppm), Zr (~ 136 ppm), Sr (~ 76 ppm) et Ce (~ 60 ppm). Il n'y a pas de similarité de composition pour des échantillons de même morphologie, l'allure générale des différentes courbes est la même pour toutes les déchets collectés. Seule une singularité en Sc pour la scorie D est observable.

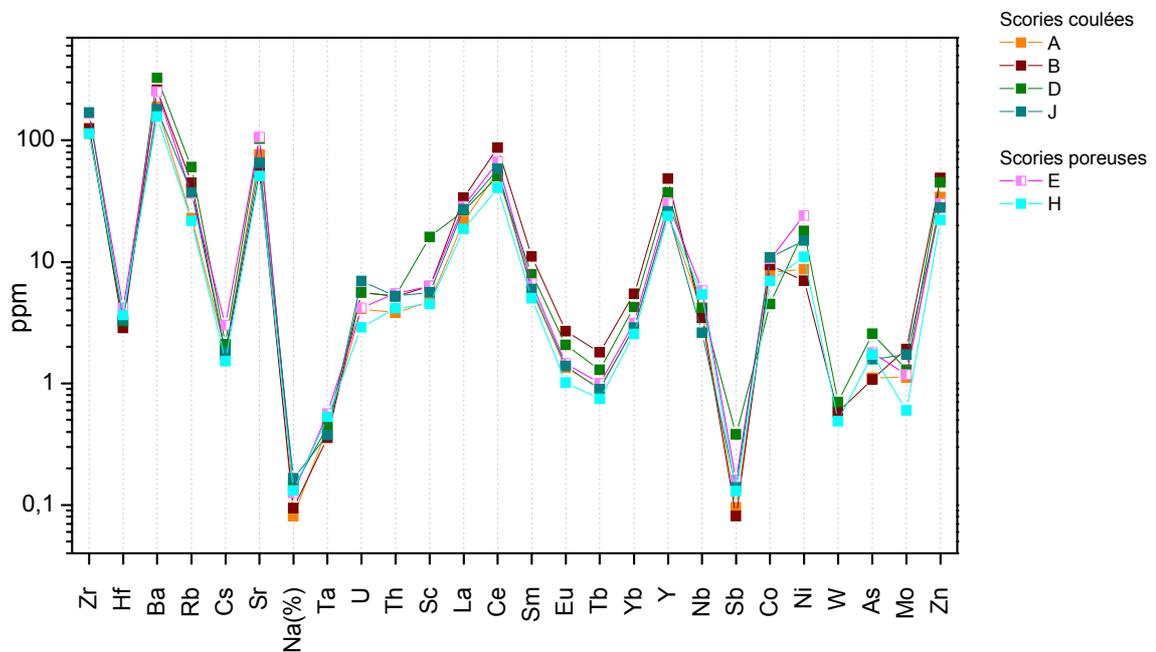


Figure 94 : Compositions en éléments majeurs des scories collectées dans différents ferriers du Pays de Bray (INAA, ICP-MS).

Nous allons maintenant comparer les compositions en éléments majeurs et traces de ces scories collectées dans différents ferriers du Pays de Bray avec les déchets prélevés sur les sites archéologiques du Prés de Montadet et du Chemin des flots et les scories issues des différentes expérimentations.

1.2.3.4 Bilan

Trente-trois scories ont été collectées sur les sites du Prés de Montadet et du Chemin des flots ainsi que dans différents ferriers de la région. Des réductions expérimentales ont également été menées à partir de minerais géologiques et archéologiques. La comparaison des compositions en éléments majeurs et traces de ces différentes scories et inclusions va nous permettre de vérifier la possibilité de caractériser la signature chimique du Pays de Bray. Les différentes compositions moyennes en éléments majeurs sont représentées sous forme d'histogramme, les barres représentent les teneurs minimum et maximum pour chaque groupe échantillon (Figure 95). Toutes les scories sont principalement composées de Fe ($\sim 38 \text{ \%}_{\text{mass}}$), Si ($\sim 14 \text{ \%}_{\text{mass}}$) et Al ($\sim 3 \text{ \%}_{\text{mass}}$). Elles sont globalement très pauvres en S et Mg ($< 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$), mais contiennent des quantités non négligeables de P ($\sim 0,7 \text{ \%}_{\text{mass}}$), Mn ($\sim 0,7 \text{ \%}_{\text{mass}}$), Ca ($\sim 1,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$) et K ($\sim 1 \text{ \%}_{\text{mass}}$). Parmi tous les échantillons ceux du site du Prés de Montadet sont les plus riches en Fe ($\sim 58 \text{ \%}_{\text{mass}}$) et Mn ($\sim 0,8 \text{ \%}_{\text{mass}}$), en revanche ils sont assez pauvres en P ($\sim 0,4 \text{ \%}_{\text{mass}}$). Les concentrations importantes en Mg et Ca des déchets de XP05 sont également remarquables, elles sont liées à une pollution importante entraînée par les cendres de charbon de bois (cf. § 1.2.1). Les scories du Chemin des flots sont quant à elles particulièrement riches en Al ($\sim 5 \text{ \%}_{\text{mass}}$).

Les différents déchets collectés dans le Pays de Bray ont des compositions très variables en éléments majeurs. Toutefois, l'information primordiale apportée par ces analyses est que les scories et donc les inclusions d'objet issues du Pays de Bray auront des teneurs faibles mais non négligeables en Mn et P ($\sim 1 \text{ \%}_{\text{mass}}$). Une des caractéristiques de cette région est de ne pas posséder de signature forte du point de vue des éléments majeurs, tels certains minerais au manganèse (Alpes, Pyrénées [3]). Ceci confirme la pertinence d'étudier les éléments traces pour établir la signature chimique du Pays de Bray.

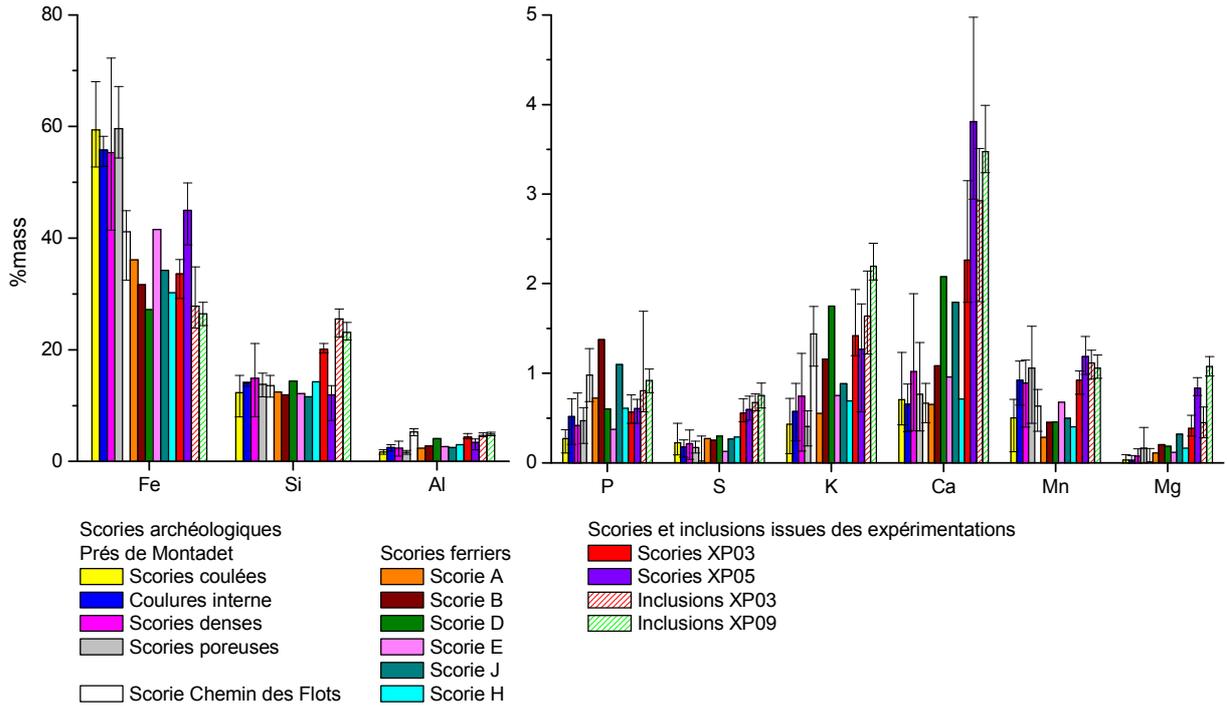


Figure 95 : Comparaison des compositions moyennes en éléments majeurs des différentes scories collectées dans le Pays de Bray (EDS).

Nous allons à présent comparer les compositions en éléments traces de ces différents déchets (Figure 96). Les éléments analysés qui ont les teneurs les plus élevées pour les scories collectées sur le site du Chemin des flots sont Ce (~ 323 ppm), Ba (~ 257 ppm), Zr (~ 204 ppm) et Zn (~ 144 ppm). Les éléments les plus abondants pour les autres échantillons sont Zr (~ 145 ppm), Ba (~ 236 ppm), Sr (~ 78 ppm) et Ce (~ 62 ppm). Les scories prélevées sur le site du Chemin des flots sont globalement plus riches en actinides (U, Th), lanthanides (La, Ce, Yb...) et Sc, W, As et Zn que les autres échantillons.

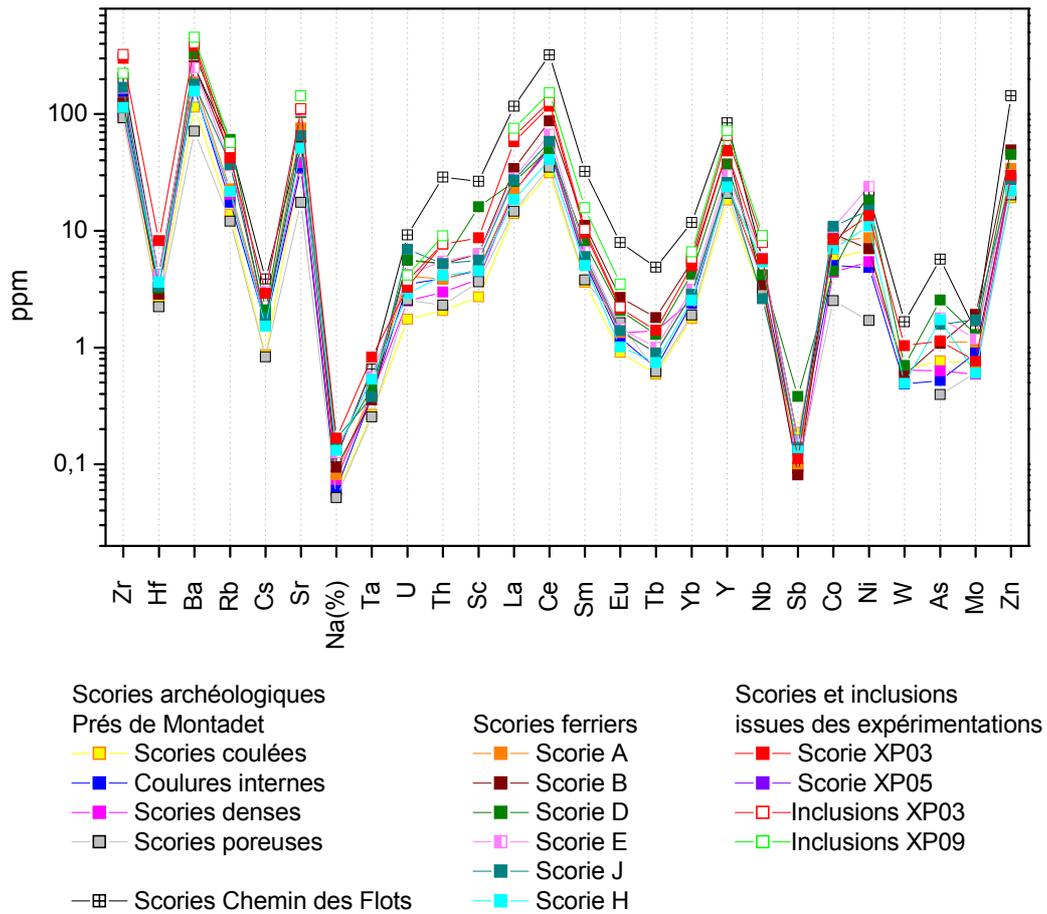


Figure 96 : Comparaison des compositions moyennes en éléments traces des différentes scories collectées dans le Pays de Bray (INAA, ICP-MS).

La Figure 97 montre les rapports d'éléments majeurs pour les différentes scories et les inclusions des loupes issues des expérimentations (XP03, XP09). K et Al sont assez bien corrélés pour tous les déchets de la région, le rapport Mg/Al est quant à lui très dispersé et (Si, Al) et (K, Ca) permettent de différencier deux groupes d'échantillons :

- (1) Les scories issues des ferriers (A, B, D, E, H, J) ainsi que celles prélevées sur le site du Prés Montadet et les déchets et les inclusions des loupes issues des différentes expérimentations.
- (2) Les scories collectées sur le site du Chemin des flots.

Il apparaît donc que si K et Al sont relativement bien corrélés, les valeurs des autres rapports (Si/Al, Mg/Al, K/Ca) sont assez variables d'un site archéologique à l'autre. Ces résultats ne sont pas étonnants si on considère d'une part la grande variabilité de composition en éléments majeurs des minerais collectés et d'autre part l'influence importante des pollutions extérieures sur ces éléments. Par conséquent, si ces rapports peuvent signer un atelier qui réduit toujours

le même minerai dans le même système (Charbon, fourneau)[10], ils ne peuvent en revanche caractériser, une signature à l'échelle d'une région. Pour cette caractérisation l'utilisation des éléments traces est nécessaire.

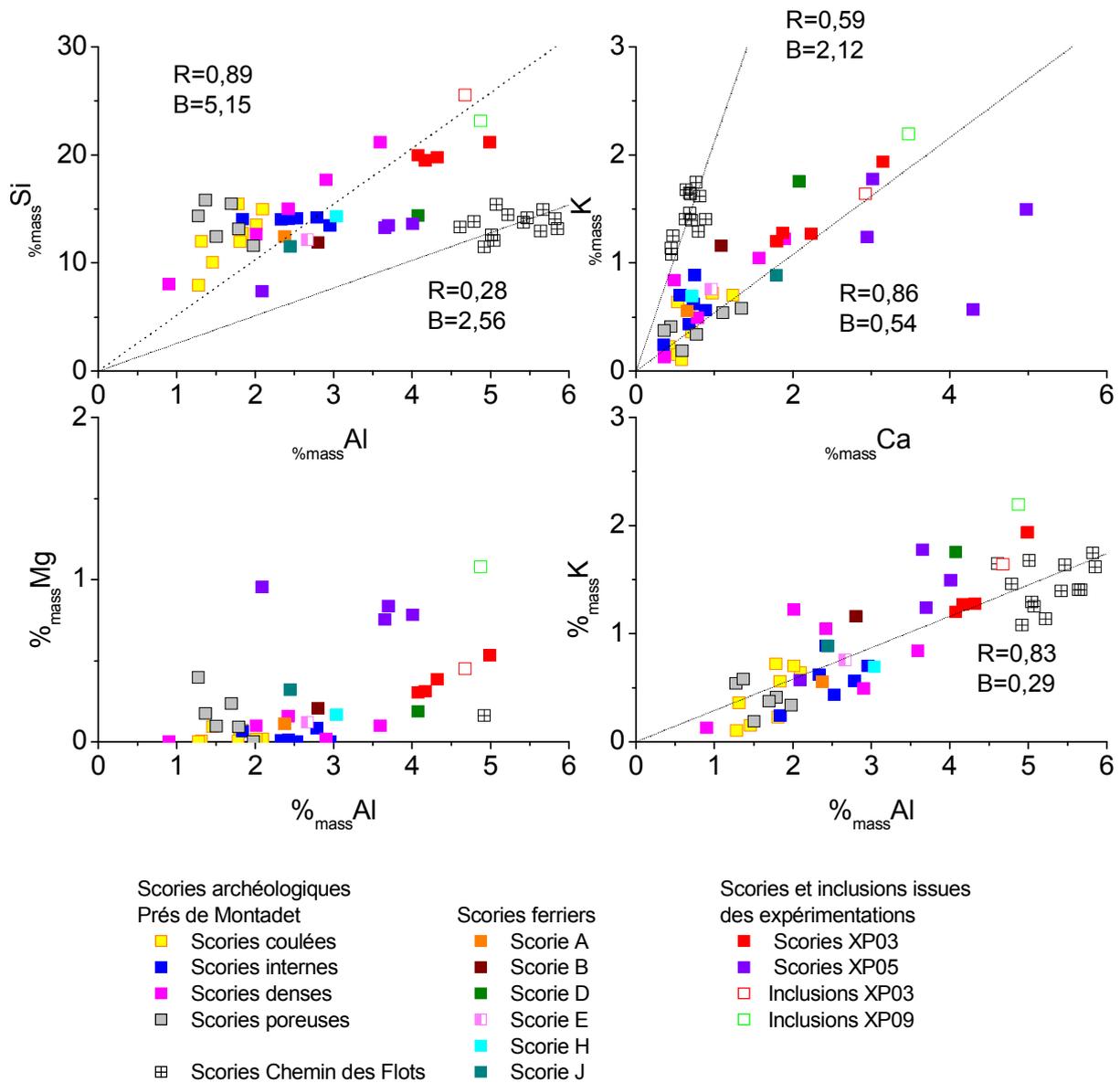


Figure 97 : Rapports d'éléments majeurs pour les scories collectées dans le Pays de Bray (EDS).

Du point de vue des éléments traces, les rapports définis dans le § 1.2.2 ont été comparés. La Figure 98 permet de distinguer différents comportements :

(1) Rapports constants pour toutes les scories et les inclusions des loupes

Les éléments des couples (La, Yb), (Sm, Eu), (Rb, Cs) et (Sc, Th) sont bien corrélés pour les différentes scories prélevées dans le Pays de Bray. Comme nous l'avons déjà constaté pour le

minéral dans le § 1.1.5 le rapport Eu/Sm¹⁵¹ ($R = 0,98$, $B = 0,24$) très proche de celui de la croûte terrestre supérieure (Eu/Sm = 0,21) traduit une anomalie négative en Eu. Cs/Rb a des valeurs assez peu variables ($R = 0,98$, $B = 0,071$), seules les scories B, D et J ont des rapports différents ($B = 0,04$, $0,03$, $0,05$)¹⁵². On remarque également une corrélation distincte pour la scorie D concernant (Th, Sc)¹⁵³. La et Yb sont quant à eux bien corrélés pour tous les échantillons ($R = 0,96$, $B = 9,99$).

(2) Rapports distinguant différents groupes de scories

Les rapports Sm/Th, Th/U, Yb/Y et Nb/Hf ne sont pas identiques pour tous les déchets issus du Pays de Bray. Différentes sous-corrélations peuvent être distinguées.

Le couple (Th, U) permet de différencier trois groupes de scorie :

- Les scories issues des ferriers (A, B, D, E, H, J) ainsi que celles prélevées sur le site du Prés Montadet ($R = 0,84$, $B = 0,76$).
- Les scories et les inclusions des loupes issues des différentes expérimentations ($R = 0,81$, $B = 2,14$).
- Les scories collectées sur le site du Chemin des flots ($R = 0,57$, $B = 3,13$)¹⁵⁴.

Les rapports Y/Yb et Sm/Th permettent de discriminer les scories prélevées sur le site du Chemin des flots des autres échantillons¹⁵⁵. Le couple (Nb, Hf) est bien corrélé pour tous les déchets de la région, seules les scories et les inclusions de la loupe de XP03 et XP09 ont une corrélation différente. Pour XP03 les rapports sont très variables d'un échantillon à l'autre ($B = 1,14-2$) et ces rapports sont plus élevés que pour les autres déchets ($R = 0,86$, $B = 0,71$). Ce rapport élevé est lié aux minerais géologiques utilisés pour cette expérimentation qui est particulièrement riche en Zr et donc en Hf par rapport aux autres minerais (cf. § 1.2.1). Le rapport Hf/Nb des inclusions de la loupe XP09-1 est quant à lui moins élevé que pour les autres scories ($R = 0,6$).

¹⁵¹ Excepté pour une scorie du Prés de Montadet 105GR12, Eu/Sm = 1,23.

¹⁵² Ces scories B, D, J ont été écartées lors du calcul du rapport Cs/Rb et du facteur de corrélation R des autres scories.

¹⁵³ Etant donné qu'une seule scorie issue de chacun de ces ferriers a été analysée, il est difficile de conclure sur la variabilité des rapports Th/Sc, Cs/Rb.

¹⁵⁴ Ce rapport est le plus proche de celui de la croûte terrestre supérieure Th/U = 4,12.

¹⁵⁵ Il est intéressant de noter que la scorie prélevée sur le ferrier de Forges-les-Eaux qui se situe à proximité du site du Chemin des flots a une corrélation différente des scories collectées sur le site archéologique.

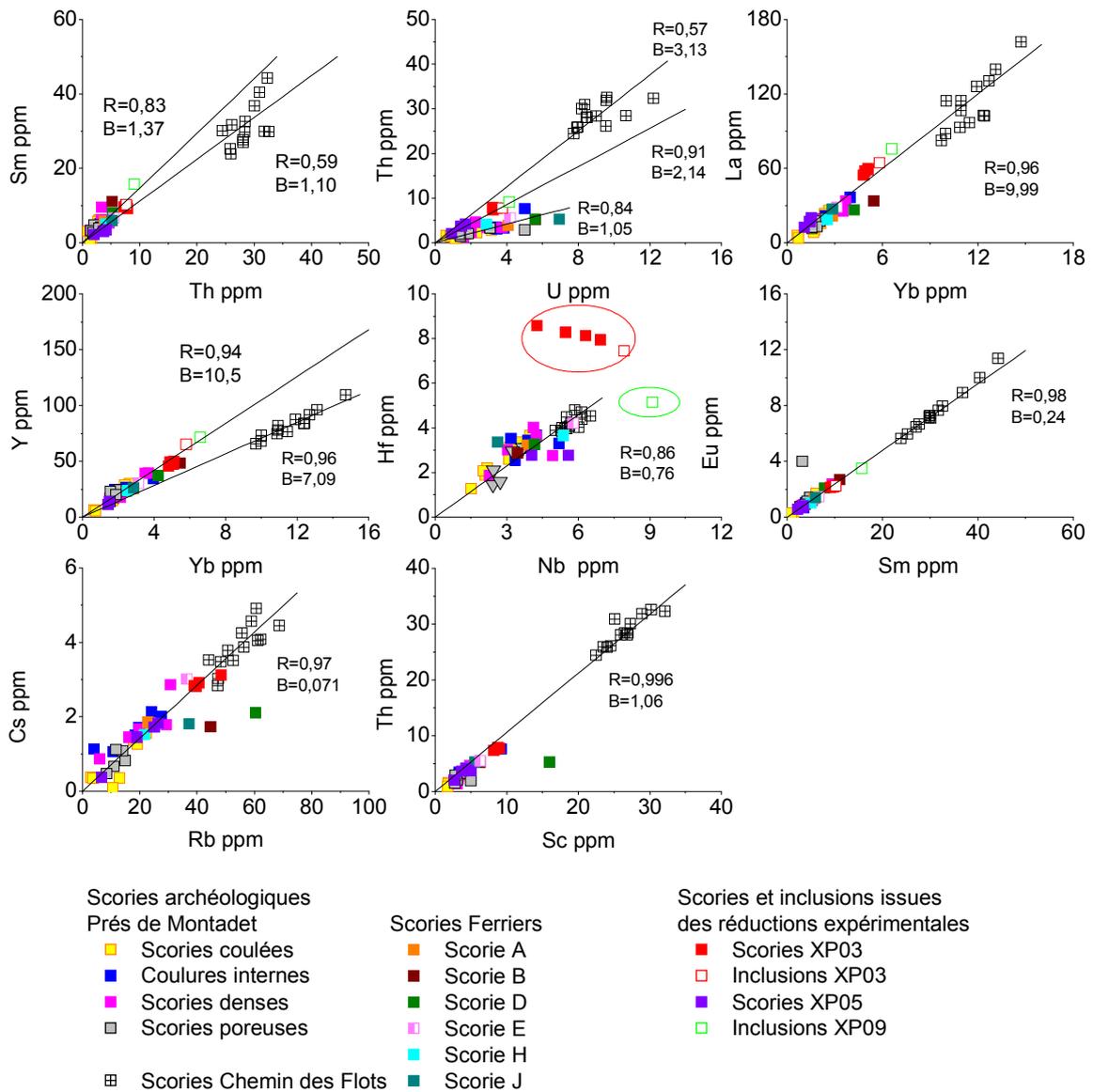


Figure 98 : Rapport d'éléments traces pour les scories collectées dans le Pays de Bray (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS).

Les rapports d'éléments traces sont donc beaucoup moins variables que ceux des éléments majeurs. Certains rapports sont même constants pour toutes les scories du Pays de Bray (Sm/Th, La/Yb, Eu/Sm, Th/Sc, Cs/Rb). Il faudra dans un second temps vérifier que ces rapports permettent de séparer des objets issus de régions différentes. Dans le Chapitre V, nous testerons le pouvoir de discrimination de la signature du Pays de Bray (teneurs absolues, rapports en éléments majeurs et traces) en la comparant à celles d'autres régions (Lorraine, Pays d'Evreux, Région de Rennes...).

1.3 Procédé indirect

Sur le site archéologique de Glinet un grand nombre de déchets et produits de la chaîne opératoire indirecte ont été mis au jour (laitiers, fontes, scories d'affinage, « gromps »...).

Lors de cette étude nous n'avons pas pu réaliser de réduction et d'affinage expérimentaux, c'est donc uniquement l'analyse des matériaux archéologiques qui va nous permettre de préciser le comportement des éléments majeurs et traces lors de ce procédé.

1.3.1 Comportement des éléments : données archéologiques

1.3.1.1 L'étape de réduction

Il est indispensable de prendre en compte les éventuelles pollutions (charbon de bois, parois, ajout) qui peuvent intervenir et influencer les teneurs des éléments dans les différents produits et déchets (cf. § 1.2). Des fragments de la paroi du haut fourneau ont donc été analysés. De plus, une potentielle réserve de castine (CaCO_3) identifiée sur le site a également été étudiée. En effet, on sait que ce carbonate peut être utilisé en métallurgie indirecte comme ajout lors de la réduction. Enfin, des morceaux de charbon de bois emprisonnés dans des scories et laitiers ont été analysés.

Les parois du haut fourneau sont principalement composées de Si ($\sim 35\%_{\text{mass}}$) et Al ($\sim 4,5\%_{\text{mass}}$) (Figure 99). Leur teneur relativement élevée en Fe ($\sim 6,6\%_{\text{mass}}$) provient probablement d'une contamination lors de la réduction. Rappelons que l'importance d'un élément présent dans une pollution (parois, cendres, ajouts) dépend de la teneur de cet élément dans le minerai : si un élément a une teneur faible dans le minerai l'influence de la pollution sera d'autant plus perceptible. Ainsi nous constatons que la paroi est riche en Si, Al, Mg, Ti, Na, Ba, Sr, Rb, Cr et Zr par rapport aux minerais¹⁵⁶.

¹⁵⁶ Il s'agit d'une comparaison relative. En effet, nous ne savons pas si le minerai retrouvé sur le site a bien été utilisé. De plus dans le cas d'une réduction indirecte, le rendement étant très important, la teneur en Fe des laitiers est faible. On peut considérer que le facteur d'enrichissement par rapport aux minerais des éléments qui passent majoritairement dans les laitiers est très élevé et donc que la pollution entraînée par les parois dans ce cas peut être négligée.

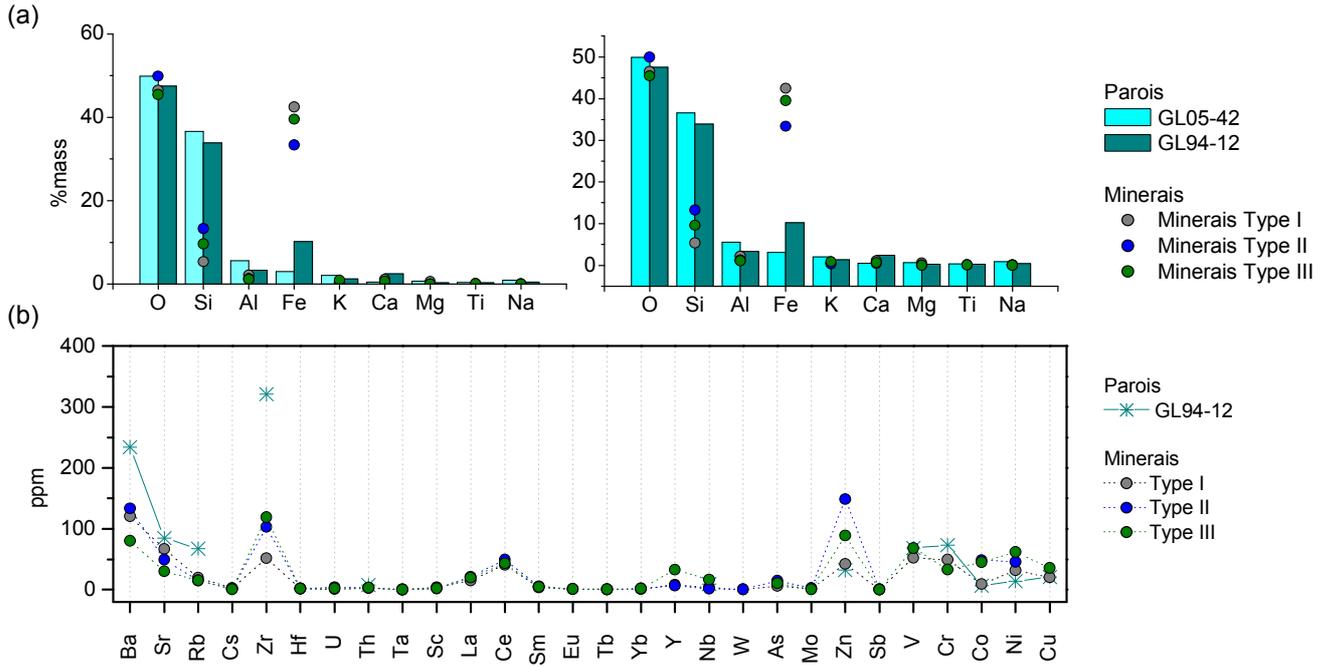


Figure 99 : Comparaison des compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) de fragments de paroi du haut fourneau avec celles des minerais collectés à Glinet (EDS, INAA, base Palsid).

Les fragments de castine retrouvés à proximité du haut fourneau ont été dosés par EDS et INAA (Figure 100). Ils sont très riches en Ca et Sr par rapport aux minerais.

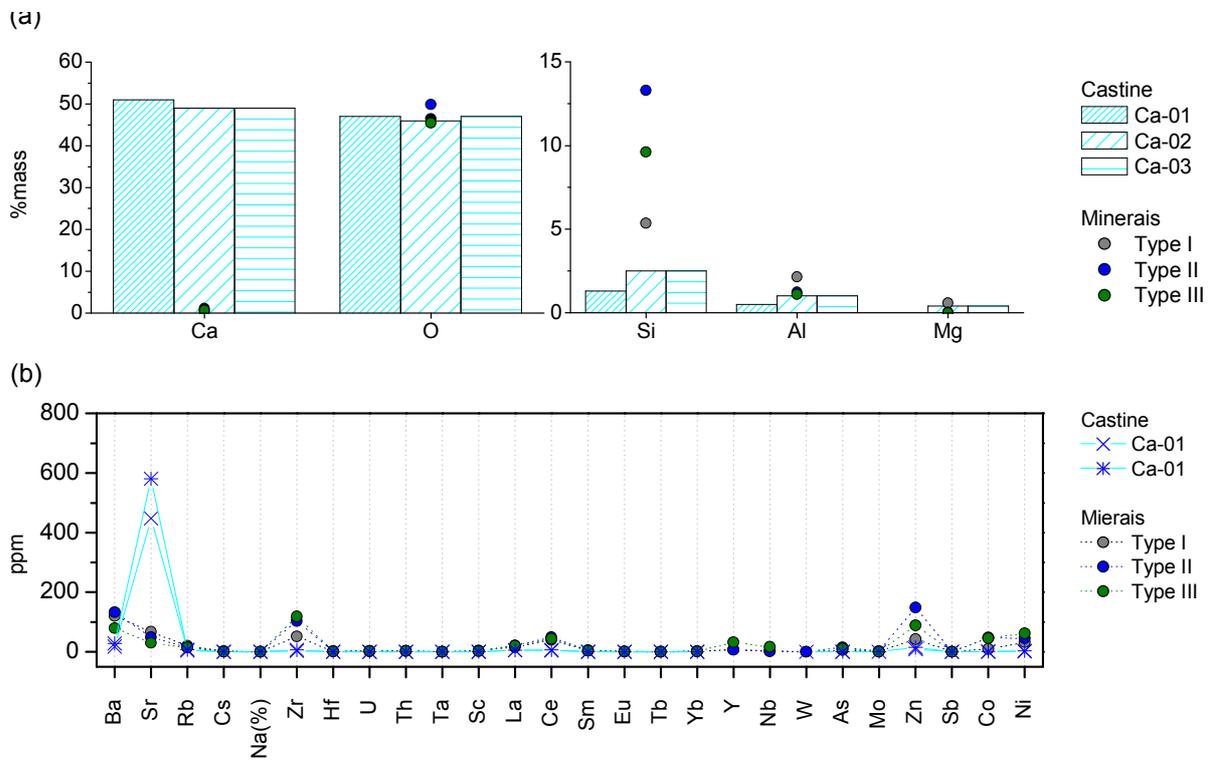


Figure 100 : Comparaison des compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des fragments de castine avec celles des minerais collectés à Glinet (EDS, INAA).

Les compositions en éléments traces de charbons de bois emprisonnés à l'intérieur de scories d'affinage et de laitier ont également été déterminées par INAA¹⁵⁷. Le charbon de bois contient des teneurs importantes en Rb et Cs par rapport aux minerais (Figure 101).

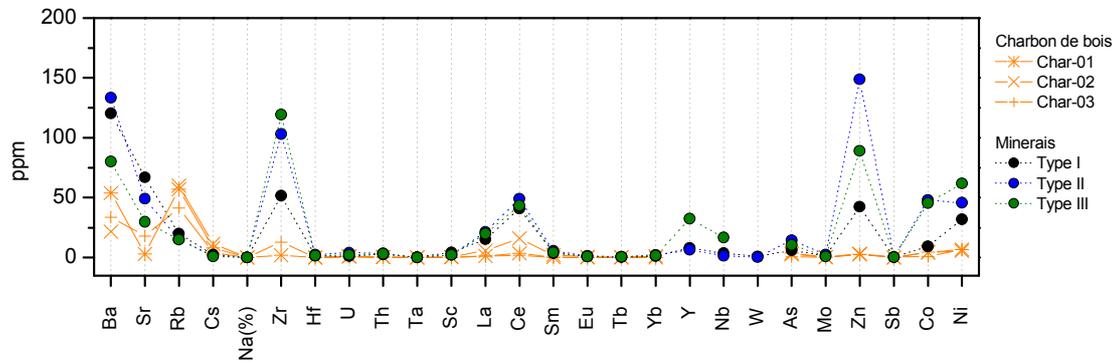


Figure 101 : Comparaison de la composition en éléments traces des fragments de charbon de bois avec celles des minerais collectés à Glinet (INAA).

Les différentes pollutions susceptibles d'intervenir dans la réduction (castine, parois, charbon) ont pu être mises en évidence. A présent nous allons étudier les différents déchets et produits de cette première étape du procédé indirect.

Deux échantillons de laitiers, les déchets de l'opération de réduction, ont été analysés par DRX. Aucune phase cristallisée n'a été détectée dans ces échantillons, ils sont constitués de phases vitreuses¹⁵⁸. Les compositions en éléments majeurs de 24 laitiers ont ensuite été mesurées par EDS (Figure 102). Ces échantillons sont principalement composés de Si (~ 34 %_{mass}), Ca (~ 14 %_{mass}), Fe (~ 6 %_{mass}) et Al (~ 5 %_{mass}) et contiennent également des teneurs relativement importantes de P, S, K, Mn et Mg (> 0,5 %_{mass}). Le rapport chaux sur silice de ces échantillons inférieur à 1 ($\text{CaO/SiO}_2 = 0,4$) indique qu'il s'agit de laitiers siliceux [17]. Toutefois, leurs teneurs importantes en Ca en comparaison de celles des minerais montrent qu'il y eu un ajout calcique lors de la réduction¹⁵⁹. Cet ajout est quantifié en Annexe 3. Nous constatons également que les laitiers de couleur vert foncé sont globalement plus

201

¹⁵⁷ Le charbon de bois étant très sensible à l'altération, sa composition est modifiée lors de l'enfouissement. Afin d'avoir une idée de la composition du charbon de bois utilisé sur le site archéologique, nous analysons donc des fragments emprisonnés dans des scories et des laitiers qui doivent avoir été protégés des phénomènes d'altération. Cependant il est possible que des réactions entre les déchets et le charbon modifient également sa composition.

¹⁵⁸ Neff *et al.* ont toutefois identifié grâce à la spectroscopie Raman des phases cristallisées dans des laitiers de Glinet (cristobalite..).16. Neff, D. and P. Dillmann, *Étude des interactions verre/produits de corrosion Apport des analogues archéologiques*. 2006, ANDRA. p. 140.

¹⁵⁹ Même si les minerais retrouvés à Glinet ne sont pas ceux qui ont été utilisés, la composition en Ca de l'ensemble des minerais collectés dans le Pays de Bray est généralement faible (< 2 %_{mass}).

riches en K (2 %_{mass}) que les autres déchets (1,5 %_{mass}). A cette exception près il n'y a pas de différence majeure entre les types de laitiers.

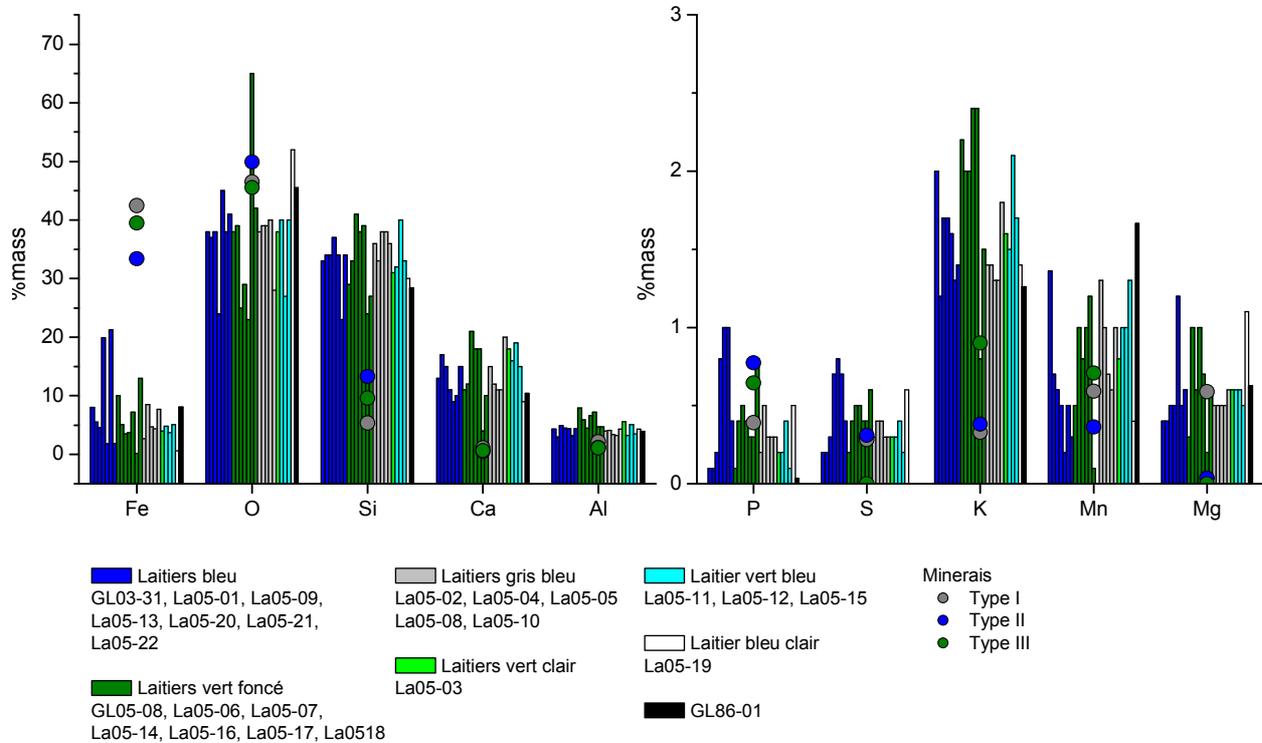


Figure 102 : Compositions en éléments majeurs des laitiers comparées à celles des minerais (EDS, base Palsid).

Les compositions en éléments traces des laitiers ont été déterminées par ICP-MS et INAA (Figure 103). Les éléments les plus abondants dans les laitiers sont Ba, Zr, Sr et Ce (> 100 ppm). Les données de la base Palsid nous ont également permis de connaître les teneurs en V, Cr et Ti d'un échantillon (GL86-01), ces éléments peuvent également avoir des concentrations élevées dans les laitiers (> 100 ppm). La teneur importante en Sr des laitiers (>200ppm) comparée à celle des minerais (< 50 ppm) tend à confirmer l'ajout de castine (cf. Annexe 3). Il n'y a pas de différenciation chimique majeure entre laitiers de couleurs différentes. On constate que les compositions en éléments traces des laitiers sont généralement très peu variables. Seuls Co (~ 0,26-73 ppm), Ni (~ 0,2-53 ppm), Sb (~ 0,013-1,26 ppm), W (~ 0,25-3,74ppm), As (~0,17-6,75ppm), Mo (~ 0,63-3,48 ppm) et Zn (~ 1,3-14 ppm) peuvent avoir des concentrations très différentes d'un échantillon à l'autre.

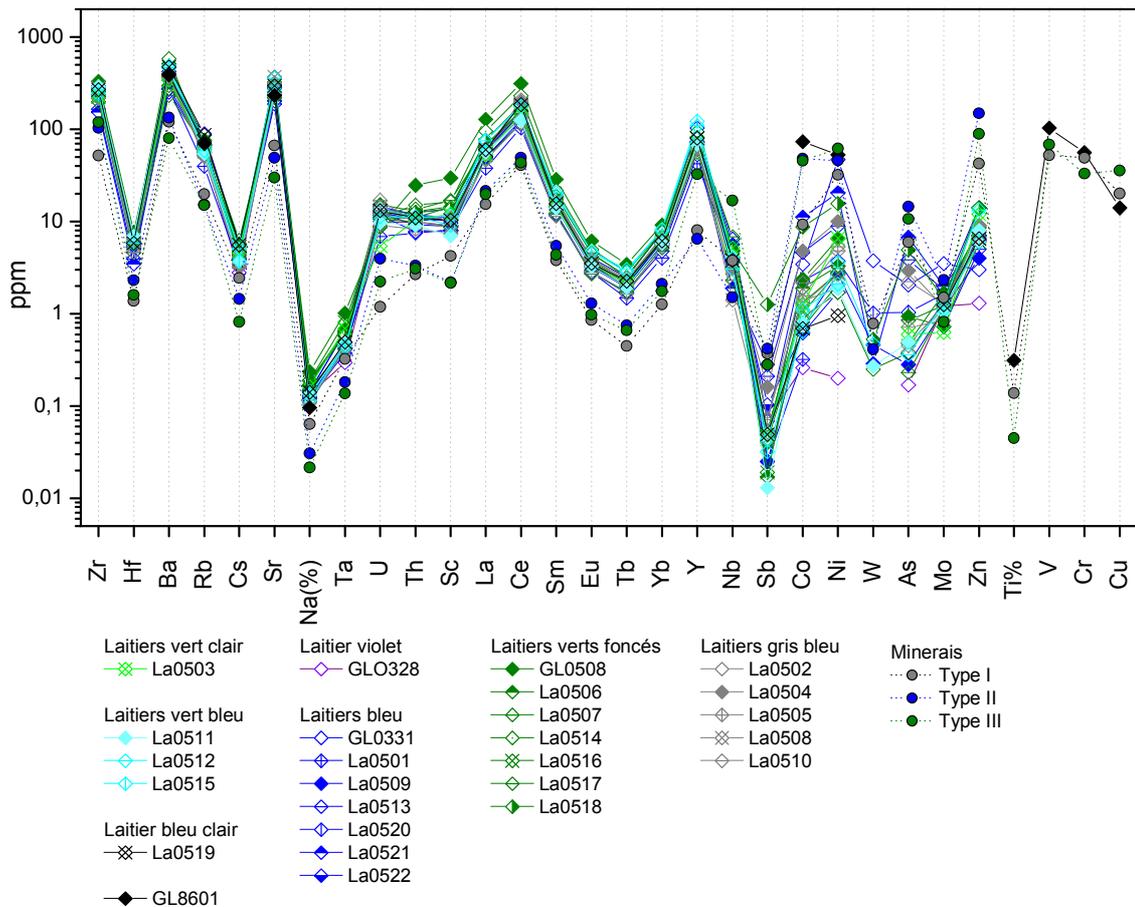


Figure 103 : Compositions en éléments traces des laitiers comparées à celles des minerais (INAA, ICP-MS, base Palsid).

A présent, étudions les produits de l’opération de réduction : les fontes. Différents types d’objets ont été mis au jour sur le site de Glinet, aussi bien des objets et petits fragments, que des pièces plus massives. L’étude métallographique et l’analyse EDS ont révélé que ces échantillons sont le plus souvent composés de fonte grise avec des teneurs en C généralement supérieures à 4,3 %_{mass} et des concentrations en Si et P allant de 1 à 2 %_{mass}. Cette teneur en P entraîne la présence d’eutectiques phosphoreux (Figure 104). Certaines pièces de fonte contiennent également des précipités de couleur gris et orange de formes très distinctes. Ceux-ci ont été analysés par EDS : les précipités de couleur grise sont composés de S, Fe et Mn et ceux de couleur orange de Cr, Ti et V. Ces précipités ont été identifiés par des études précédentes comme étant des sulfures de Fe, Mn (précipité gris) et des carbonitrides de Cr, Ti, V (précipité orange) [18]. Les caractéristiques des différentes fontes sont présentées dans le Tableau 44, l’étude métallographique des échantillons GL03-24, GL05-01, GL05-02, GL05-03, GL05-33 et GL05-30 est également présentée en Annexe 3.

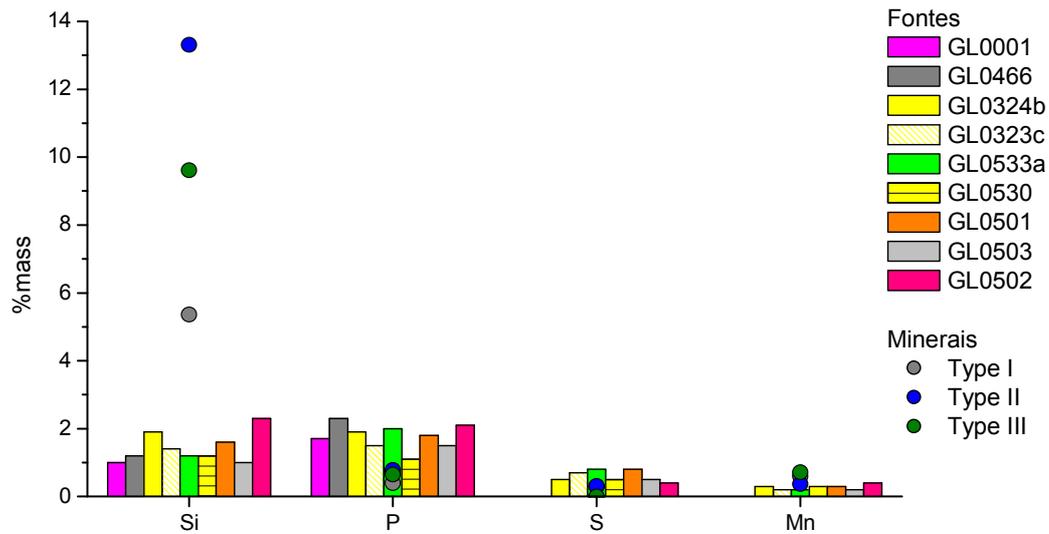


Figure 104 : Compositions en éléments majeurs des fontes comparées à celles des minerais (EDS)¹⁶⁰.

Les teneurs en éléments traces des différents fragments de fonte ont ensuite été dosées par ICP-MS et INAA. Afin de vérifier l'homogénéité de la composition au sein des objets massifs, 3 à 4 prélèvements de 100 mg ont été effectués et analysés sur les échantillons GL03-23 et GL03-24. Une bille de fonte (fGL03-28) contenue dans un laitier précédemment étudié a également été analysée (GL03-28). Ces analyses nous permettront ainsi de comparer la composition du déchet et produit issu de la même réduction.

Toutes les fontes contiennent V, Cr, Co, Ni, Cu et As à des teneurs conséquentes (> 10 ppm). La composition au sein d'un même objet est très peu variable¹⁶¹, en revanche des différences importantes en Co (~ 80-250 ppm) et Ni (~ 90-450 ppm) apparaissent entre fontes (Figure 105).

¹⁶⁰ Comme la teneur en C n'a pas été déterminée pour tous les échantillons, ces résultats obtenus par EDS ne tiennent pas compte de la concentration en C des fontes. Notons toutefois qu'une telle correction modifierait peu les concentrations des échantillons.

¹⁶¹ Cette homogénéité est sans doute liée au fait que la fonte sort liquide du haut fourneau.

Tableau 45 : Caractéristiques des fontes mises au jour à Glinet (MEB, MO)¹⁶².

Nom échantillon	Description	Type fonte	Microstructure	Précipités	Remarques
fGL03-28	Bille de fonte dans laitier GL03-28				
GL00-XX	Petit cylindre	Blanche			
GL00-01	Fragment de plaque	Blanche	Cémentite perlite		Fonte hypoeutectique $2 < \%_{\text{mass}} \text{C} < 4,3$
GL03-23	Plaque Dimensions : 34*29*5 cm	Grise graphite type C	Perlite eutectiques phosphoreux	(Fe,Mn)S	Refroidissement lent $\%_{\text{mass}} \text{C} > 4,3$
GL03-24	« Gueuse »	Grise graphite type C	Perlite eutectiques phosphoreux	(Cr,Ti,V) (N,C) (Fe,Mn)S	Refroidissement lent $\%_{\text{mass}} \text{C} > 4,3$
GL04-60	Fragment	Trité			
GL04-66	Petite coulée	Grise graphite type A	Perlite eutectiques phosphoreux		$\%_{\text{mass}} \text{C} \sim 4,3$
GL05-01	Objet avec une encoche	Grise graphite type C	Perlite eutectiques phosphoreux	(Cr,Ti,V) (N,C) (Fe,Mn)S	$\%_{\text{mass}} \text{C} > 4,3$
GL05-02	Objet massif	Grise graphite type C			Objet oxydé à chaud O = 16 $\%_{\text{mass}}$
GL05-03	Plaque fine de petite dimension	Grise graphite type C	Ferrite+ cémentite globulaire eutectiques phosphoreux	(Cr,Ti,V) (N,C) (Fe,Mn)S	Présence d'inclusions chlorées Cl = 0,5 $\%_{\text{mass}}$
GL05-30	Objet massif	Grise graphite type C	Ferrite+ cémentite eutectiques phosphoreux	(Cr,Ti,V) (N,C) (Fe,Mn)S	
GL05-33	Extrémité « gueuse »	Grise graphite type C	Perlite eutectiques phosphoreux	(Fe,Mn)S	Refroidissement plus rapide que GL04-24 $\%_{\text{mass}} \text{C} > 4,3$

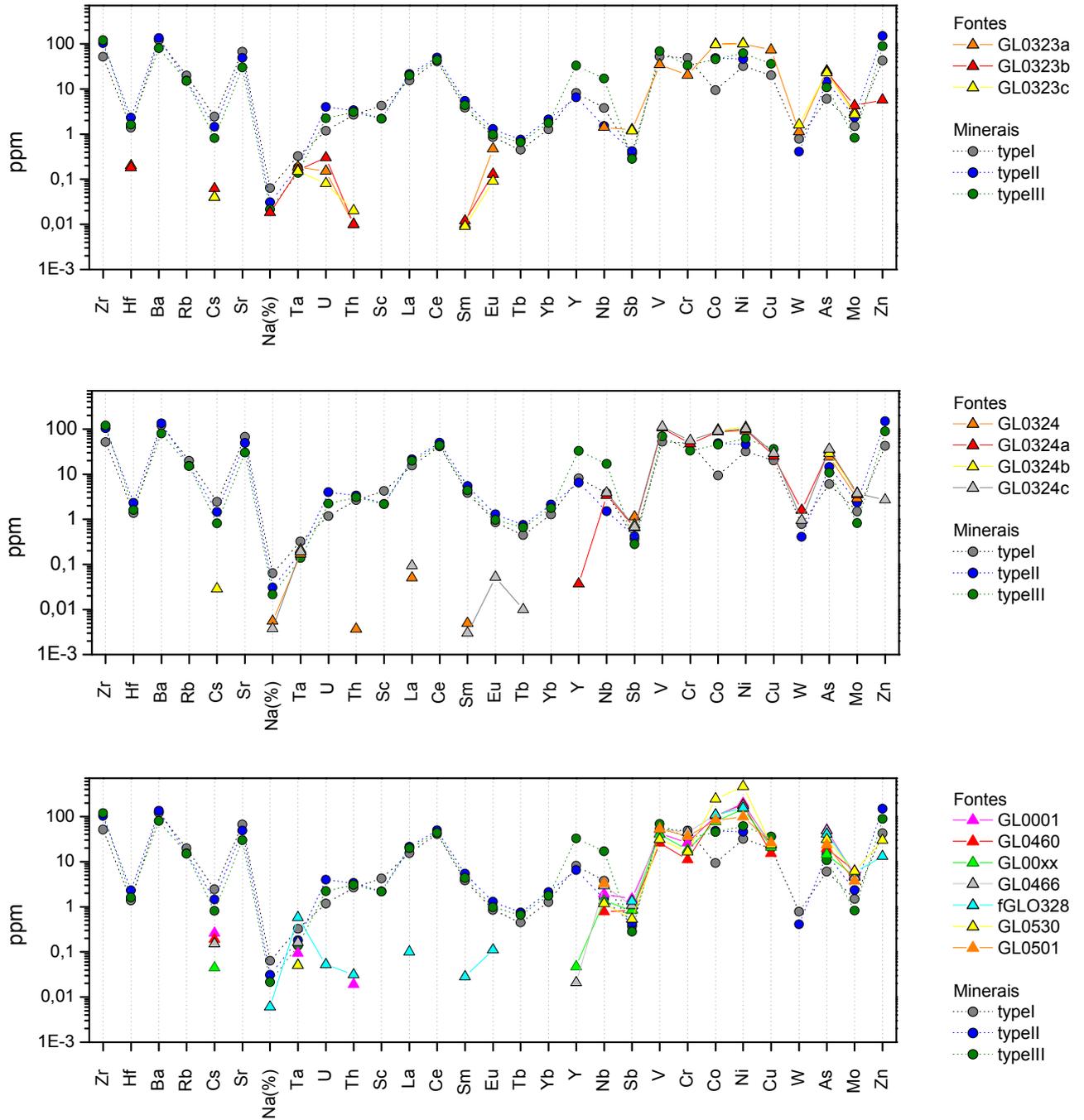


Figure 105 : Compositions en éléments traces des différentes fontes comparées à celles des minerais (INAA, ICP-MS).

Afin de caractériser le comportement des éléments lors de ce procédé, nous n'avons pas pu définir comme pour les réductions expérimentales directes des facteurs d'enrichissement par rapport aux minerais, en effet nous ne savons pas avec certitude si les minerais collectés ont bien été utilisés. En revanche, il est raisonnable de penser que les fontes et laitiers prélevés à Glinet ont été produits sur le site.

Pour chacun des éléments, un coefficient de répartition moyen qui mesure le rapport des concentrations moyennes de l'élément i dans les laitiers et les fontes a donc été défini par la relation :

$$D_i^{\text{laitier/source}} \text{moyen} = \frac{C_i^{\text{laitiers}}}{C_i^{\text{fontes}}}$$

Pour le laitier et la bille de fonte issus du même échantillon un coefficient de répartition spécifique à l'échantillon GL03-28 a été défini :

$$D_i^{\text{laitier/source}} \text{GL03-28} = \frac{C_i^{\text{GL03-28}}}{C_i^{\text{fGL03-28}}}$$

Certaines fontes ayant des teneurs en éléments traces en dessous des limites de détection, nous définissons également un coefficient de répartition limite :

$$D_i^{\text{laitier/source}} \text{limite} = \frac{C_i^{\text{laitiers}}}{\text{LDD}_i}$$

Ces coefficients de répartition sont représentés sur la Figure 106. Malgré les imprécisions, cette représentation met en exergue certaines tendances et permet de distinguer différents comportements d'éléments :

- **Éléments qui passent majoritairement dans le laitier : $D_i^{\text{laitier/source}} > 10$** ¹⁶³

On voit sur le graphique que la plupart des éléments (Hf, Th, Sc, Eu...) passent majoritairement dans les laitiers. Notons que les valeurs des coefficients limite pour K, Al, Mg et Zr sont inférieures à 10. Il est cependant certain que les valeurs réelles sont bien supérieures. En effet, les données de la thermodynamique indiquent que les oxydes de K, Al et Mg ne sont pas réductibles dans les conditions du haut fourneau [18, 19]. Pour Zr, étant donné que Hf son *quasi isotope* passe majoritairement dans les laitiers on peut déduire un

207

¹⁶³ Il faut considérer que même si une grande partie des billes de fonte présentes dans les laitiers ont été retirées, il en reste toujours dans l'échantillon, ce qui peut expliquer la teneur relativement élevée des laitiers en éléments qui passent majoritairement dans la fonte. C'est pour cette raison qu'une valeur limite relativement basse pour $D_i^{\text{laitier/source}}$ a été choisie.

comportement similaire. Enfin même si le Si est en partie réduit, il passe très majoritairement dans le laitier.

- **Eléments qui passent majoritairement dans la fonte : $\mathcal{D}^{\text{laitier/fonte}} < 0,1$**

Seuls Co, Ni et As passent majoritairement dans la fonte. Pour Sb, le coefficient limite est de l'ordre de 0,1 ($\mathcal{D}_i^{\text{laitier/fonte}} \text{ moyen} > 0,1$ et $\mathcal{D}_i^{\text{laitier/fonte}} \text{ GL03-28} < 0,1$). Toutefois, sa faible teneur dans les laitiers nous amènerait plutôt à le considérer comme migrant majoritairement dans la fonte (Figure 107).

- **Eléments qui se partagent entre la fonte et les laitiers : $0,1 < \mathcal{D}^{\text{laitier/fonte}} < 10$**

Les éléments Mn, S, Mo, Nb, P, Ta, Cu, Cr, V, W, et Zn se partagent entre les laitiers et les fontes¹⁶⁴. La Figure 107 présente sous forme d'histogramme les teneurs de ces éléments dans ces deux types d'échantillons. Mn, Nb, W, Zn et V se partagent mais passent préférentiellement dans les laitiers. P, S, Cu et Mo se partagent également mais passent préférentiellement dans la fonte.

- **Eléments indéterminés**

Il est impossible de se prononcer sur le comportement de Sr, le coefficient limite $\mathcal{D}^{\text{laitier/fonte}} \text{ limite} < 10$ n'étant pas assez précis.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le Tableau 46.

¹⁶⁴ Pour V, Cu et Cr les coefficients de répartition ont été calculés en utilisant une seule analyse de laitier (GL86-01), il faut donc rester prudent quant au comportement de ces éléments. Le comportement du Cu est d'ailleurs surprenant. En effet, d'après la thermodynamique, il devrait être plus réduit que le Ni (cf. diagramme d'Ellingham) or il se partage ici entre laitier et fonte. 19. Philibert, J., *et al.*, *Métallurgie du minerai au matériau*. 1998, Paris: Masson. 1107.

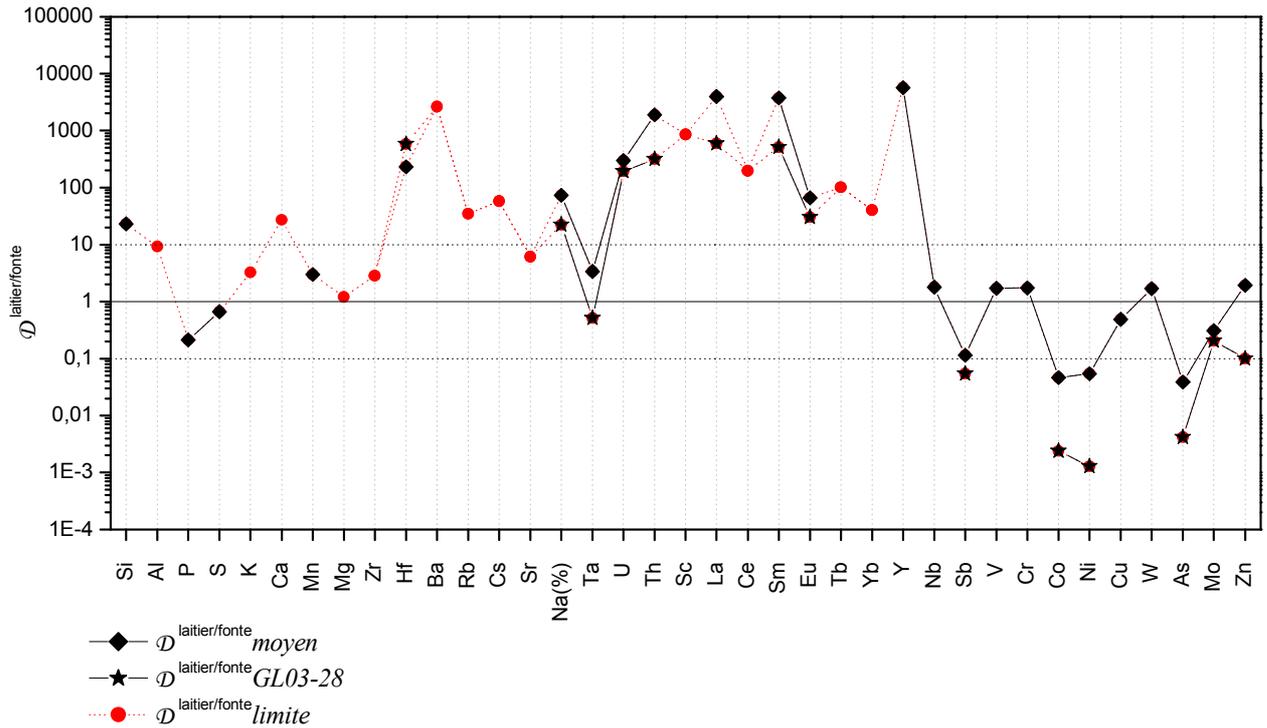


Figure 106 : Coefficients de répartition entre les laitiers et les fontes (EDS, INAA, ICP-MS, base Palsid).

Tableau 46 : Comportement des éléments lors de la réduction du procédé indirect.

$D_{\text{laitier/fonte}} > 10$ Eléments qui passent majoritairement dans le laitier	$D_{\text{laitier/fonte}} < 0,1$ Eléments qui passent majoritairement dans la fonte	$0,1 < D_{\text{laitier/fonte}}_{\text{moyen}} < 10$ Eléments qui se partagent entre la fonte et le laitier		$0,1 < D_{\text{laitier/fonte}}_{\text{limite}} < 10$
		$0,1 < D_{\text{laitier/fonte}}_{\text{moyen}} < 1$	$1 < D_{\text{laitier/fonte}}_{\text{moyen}} < 10$	
Zr, Hf, Cs, Na, U, Th, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Y, Si, Ca, Al, K, Mg, Rb, Ba	Co, Ni, As, (Sb)	P, S, Cu***, Mo, (Ta)*, (Ti)**	Mn, (Ta)*, Nb, W, Zn, V***, (Ti)** , Cr***	Sr

*Pour Ta, il est difficile de conclure car $D_{\text{laitier/fonte}}_{\text{moyen}} > 1$ et $D_{\text{laitier/fonte}}_{\text{GL03-28}} < 1$.

**Le Ti n'a pas été dosé dans les fontes, toutefois il se partage bien car il est présent dans celle-ci sous forme de précipité et sa teneur dans GL86-01 est de 3000 ppm.

***Rappelons que pour V, Cu et Cr les coefficients de répartition ont été calculés en utilisant une seule analyse de laitier, il faut donc rester prudent quant au comportement de ces éléments.

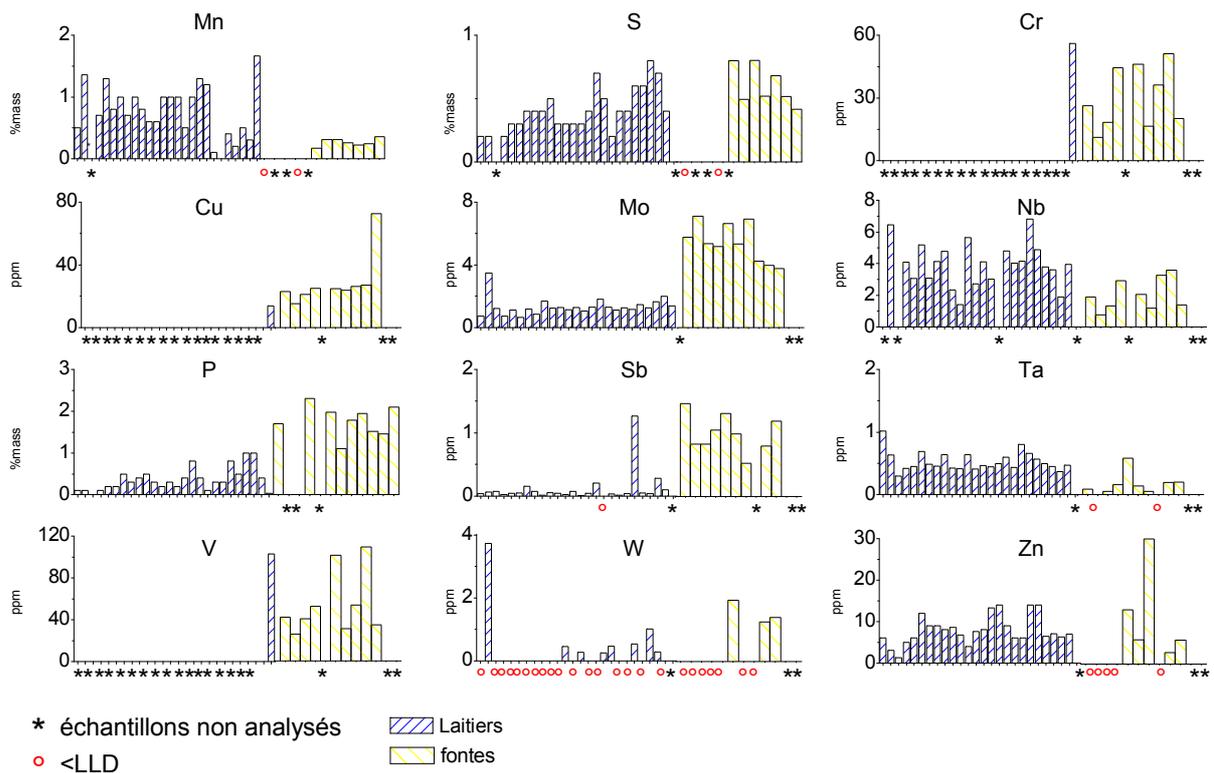


Figure 107 : Répartition entre les laitiers et les fontes des éléments pour lesquels $0,1 < D_{\text{laitier/fonte}} < 10$ (INAA, ICP-MS, base Palsid).

Lors de la réduction indirecte, la plupart des éléments présents dans le minerai vont donc migrer dans le déchet de l'opération. La réduction se révèle être un filtre qui tend à effacer la signature chimique du minerai, puisque lors de cette étape une grande quantité d'éléments vont être éliminés dans le laitier et seuls Co, Ni, As et Sb passent majoritairement dans la fonte.

1.3.1.2 L'étape d'affinage

Après avoir précisé le comportement des éléments lors de la réduction, nous allons à présent déterminer ce comportement lors de l'étape d'affinage.

Un nombre important de scories d'affinage a été mis au jour sur le site et ont, dans un premier temps, été classées en fonction de leurs morphologies. Quatre types ont pu être mis en évidence:

- Type I : scorie de forme plan-convexe
- Type II : scorie dense avec une partie poreuse
- Type III : scorie ovoïde

- Type IV : scorie avec écoulement en cordon

Les scories de type I, identifiées comme étant des fonds de foyer, sont celles que l'on trouve en quantités les plus importantes sur le site (2207,4 kg). Les observations macroscopiques ainsi que l'étude métallographique effectuées sur ces échantillons sont présentées en Annexe 3. Dans un premier temps les phases qui composent ces scories ont été identifiées par DRX : les échantillons sont principalement composés de fayalite (Fe_2SiO_4) et de wüstite (FeO) et peuvent contenir de faibles quantités de Mélilite ($(\text{Ca}, \text{Na})_2 (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) [(\text{Al}, \text{Si}) \text{SiO}_7]$) (Tableau 47).

Tableau 47 : Caractéristiques des scories d'affinage mises au jour sur le site de Glinet (DRX).

Nom	Type	XRD	
		Phases identifiées par XRD	Intensité
GL03-56	I	Fayalite Fe_2SiO_4	++
		Wüstite FeO	++++
		Mélilite $(\text{Ca}, \text{Na})_2 (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) [(\text{Al}, \text{Si}) \text{SiO}_7]$	+
GL06-38a	IV	Phase vitreuse	
		Fayalite Fe_2SiO_4	+++
		Wüstite FeO	+++
		Mélilite $(\text{Ca}, \text{Na})_2 (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) [(\text{Al}, \text{Si}) \text{SiO}_7]$	+

Les compositions en éléments majeurs de ces déchets ont été déterminées par EDS (Figure 108). Les scories d'affinage contiennent d'importantes quantités de Fe ($\sim 55\%_{\text{mass}}$), Si ($\sim 6\%_{\text{mass}}$) et P ($\sim 3,5\%_{\text{mass}}$), avec également présence de Ca, Mn, S, Al, Mg et K ($>0,5\%_{\text{mass}}$). Or, si Mn, S et P proviennent vraisemblablement de la fonte dans laquelle ils sont présents en quantités relativement importantes sous forme d'eutectiques ($\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_3\text{P}$) ou de précipités $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, les éléments K, Ca et Mn ne peuvent en revanche résulter de la phase de réduction car leurs oxydes ne sont pas réduits dans le haut fourneau (cf. § 1.3.1.1)¹⁶⁵. Ces éléments proviennent donc d'apports extérieurs au système. Pour cette étape, plusieurs contaminations peuvent être considérées¹⁶⁶ : la pollution entraînée par les cendres de charbon de bois ou bien celle amenée par les parois du foyer en argile¹⁶⁷. Les teneurs importantes en Ca ($\sim 2,5\%_{\text{mass}}$) dans ces scories sont peut-être également le résultat de l'emploi d'ajouts

211

¹⁶⁵ Ces éléments sont complètement éliminés dans le laitier.

¹⁶⁶ Des scories de l'opération précédente peuvent également être ajoutées lors de l'affinage.

¹⁶⁷ L'état de surface granuleux du fond de la scorie indique vraisemblablement l'utilisation d'un foyer en argile, qui n'a cependant pas été mis au jour sur le site. Pour avoir une idée des pollutions que son utilisation pourrait entraîner, on compare la composition des scories d'affinage avec celles des parois du haut fourneau.

calciques lors de l'affinage¹⁶⁸. Cette hypothèse peut cependant être réfutée par comparaison avec la composition de la castine trouvée sur le site (voir Annexe 3). Les éléments Ca, K présents dans la scorie proviennent donc certainement des cendres de charbon de bois¹⁶⁹. La teneur très faible en Al dans les scories rend difficile la détermination de la source de pollution. Cet élément peut en effet être amené par les parois du foyer riche en Al (Figure 108), mais également par les cendres qui en contiennent des quantités faibles mais non négligeables [5].

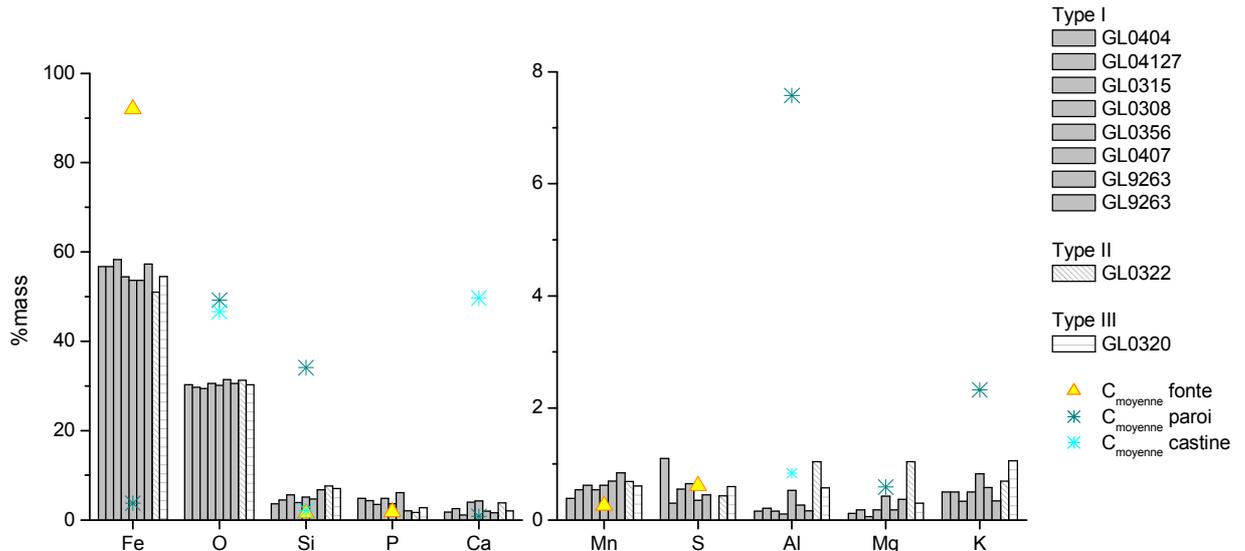


Figure 108 : Compositions en éléments majeurs des scories d'affinage comparées à celles des fontes et des pollutions éventuelles (parois, castine) (EDS).

Les compositions en éléments traces des scories d'affinage ont ensuite été déterminées par INAA et ICP-MS (Figure 109). Il n'y a pas de différence majeure entre les deux types de scorie (type I et IV). Les éléments présents en quantités les plus importantes sont Ba (~ 115 ppm), Sr (~ 50 ppm), Ti (~ 420 ppm) et V (~ 145 ppm)¹⁷⁰. Les éléments Ti et V proviennent sans doute de la fonte. En revanche, Sr, Ba ainsi que Ce, Rb et Zr, dont les teneurs sont en dessous des limites de détection dans la fonte, sont issus d'apports extérieurs au système. L'origine de cette contamination sera discutée plus loin.

¹⁶⁸ Des ajouts calcaires volontaires destinés à améliorer la déphosphoration de la fonte sont attestés dès le XVI^e siècle 20. Lechevallier, G., *L'affinage des fontes du XVIe au XIXe siècle : approche historique et expérimentale*, in *Mémoire de Maîtrise*. 1999, Paris I: Paris. p. 143.

¹⁶⁹ Il en est de même pour Mg, généralement présent en quantité importante dans les cendres.

¹⁷⁰ Les teneurs en Ti, V sont données par la base Palsid pour un seul échantillon, GL92-63.

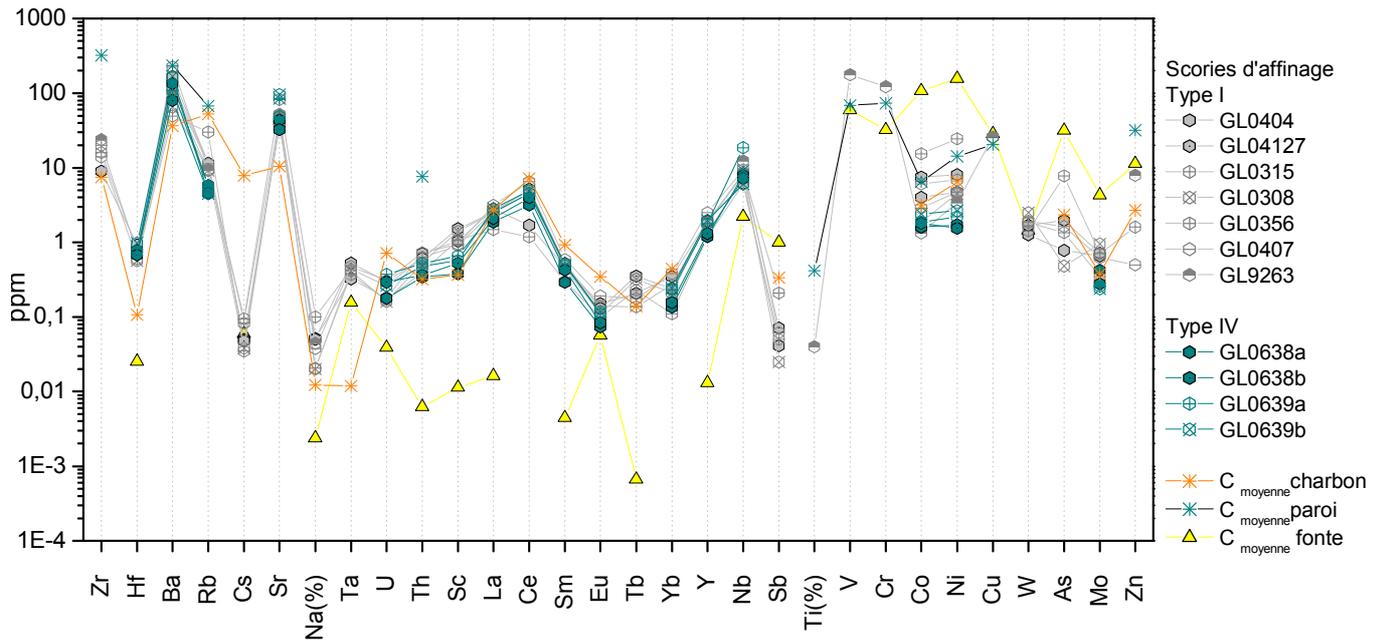


Figure 109 : Compositions en éléments traces des scories comparées à celles des fontes et aux sources de pollution éventuelles.

Un certain nombre d’objets en fer a également été mis au jour à Glinet. On ne considère pour le moment que les deux objets dont la forme¹⁷¹ révèle qu’il ont été sans aucun doute produits sur le site (GL05-32, GL04-42), les deux autres échantillons de formes plus complexes (GL03-73, GL05-40b) seront étudiés plus loin (cf. § 3.2). L’analyse de la composition globale de ces échantillons a été effectuée par INAA et ICP-MS. Ces objets contiennent encore une partie de scories sous forme d’inclusions. Toutefois, l’évaluation de la teneur en inclusions (1 % surfacique) pour l’échantillon GL05-32 (cf. Annexe 3) laisse supposer que leur volume est très minoritaire par rapport à la matrice métallique. Leurs influences sur la composition globale de l’échantillon peuvent donc être négligées.

Les compositions en Co, Ni, As pour GL05-32 et GL04-42 sont très proches de celles des fontes (< 50 ppm) (Figure 110).

¹⁷¹ Objets peu élaborés qui se présentent sous la forme de barres plates de 5 cm de largeur (cf. Chapitre III).

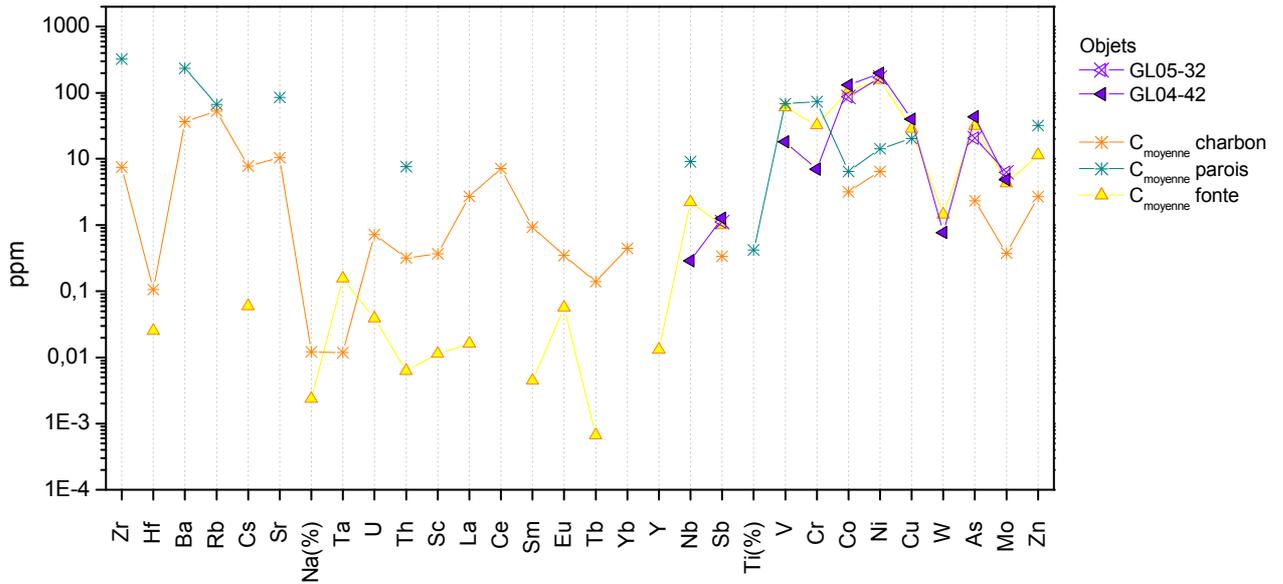


Figure 110 : Compositions en éléments traces des objets en fer collectés à Glinet comparées à la composition moyenne des fontes et aux sources de pollution éventuelle.

Les compositions en éléments majeurs des inclusions contenues dans différents objets ont été déterminées par EDS (Figure 111)¹⁷². La scorie contenue dans un « gromp »¹⁷³ retrouvé dans la zone de la chaufferie à proximité du billot a également été analysée¹⁷⁴. Les inclusions ont des compositions très proches de celles des déchets de l’opération d’affinage. Elles sont principalement composées de Fe (~ 51 %_{mass}), Si (~ 7,6 %_{mass}) et P (~ 5,4 %_{mass}) et contiennent également des quantités notables de Ca, S, Mn, Mg, et K (> 0,5 %_{mass}). Le « gromp » GL05-36 et GL05-32 ont cependant des teneurs plus élevées en Mn (~ 1 %_{mass}) que celles des scories d’affinage qui sont de l’ordre de 0,5 %_{mass}.

¹⁷² Pour les échantillons GL00-39, GL05-32d, GL04-42 et GL05-40, les compositions présentées ici sont des teneurs pondérées, calculées comme expliquées dans le chapitre II.

¹⁷³ Il s’agit d’une petite masse de métal non ou peu travaillée, de forme ovale et contenant une grande partie de scorie. Plusieurs de ces « gromps » ont été mis au jour dans la zone de la chaufferie.

¹⁷⁴ Moyenne de 36 analyses EDS effectuées sur des fenêtres de 500 µm.

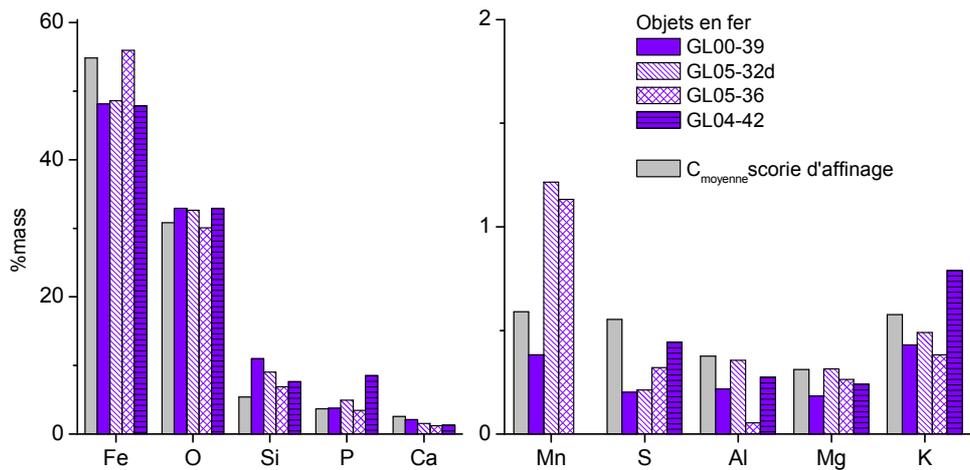


Figure 112 : Compositions en éléments majeurs des inclusions contenues dans plusieurs objets (GL00-39¹⁷⁵, GL05-32d, GL05-40, GL04-42) et dans un « group » GL05-36 comparées à celles des scories d’affinage (EDS).

Les compositions de quelques inclusions contenues dans GL05-32 ont également été dosées par LA-ICP-MS. Certains éléments analysés (U, Th, La, Ce) ont des teneurs plus élevées dans les inclusions que dans les scories d’affinage. Une approche statistique sera nécessaire pour étudier de manière pertinente la composition en éléments traces de ces inclusions.

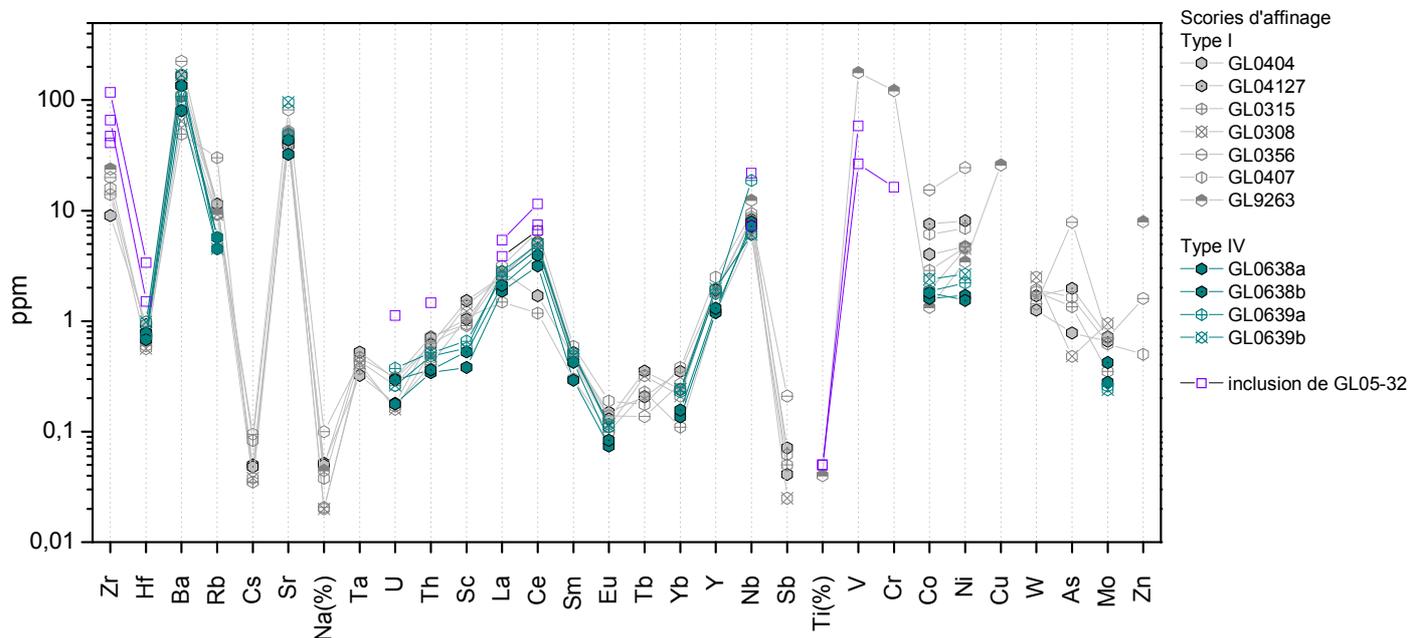


Figure 113 : Compositions en éléments traces des inclusions contenues dans GL05-32 comparé à la composition des scories d’affinage (INAA, ICP-MS, base Palsid).

215

¹⁷⁵ Même type d’échantillon que GL05-32 et GL04-42, objet qui se présente sous la forme d’une barre plate de 5 cm de largeur.

Lors de cette étude aucun affinage expérimental n'a pu être réalisé. Le comportement des éléments lors de cette opération est donc déterminé à partir des données archéologiques.

Les compositions moyennes en analyse globale des différents déchets et produits de l'affinage collectés à Glinet (scorie, objet¹⁷⁶) sont normalisées à la composition moyenne des fontes. Cette normalisation permet de définir un facteur d'enrichissement par rapport à la fonte pour chaque élément analysé et dans chaque type d'échantillon :

- E_{sc}^f , facteur d'enrichissement de la scorie par rapport à la fonte
- E_l^f , facteur d'enrichissement de l'objet par rapport à la fonte

Le nombre limité d'études existantes sur cette étape ainsi que l'absence de données issues de l'expérimentation¹⁷⁷, nous a conduit à utiliser les données issues d'un traité de chimie du XIX^e siècle décrivant un affinage wallon [21]. Ces informations, même si elles doivent être utilisées avec précaution¹⁷⁸, permettent à défaut de résultats expérimentaux, d'avoir une idée de l'enrichissement des éléments dans l'objet et la scorie par rapport à la fonte. Il sera ainsi possible de préciser le comportement des éléments et mettre en évidence ceux dont la teneur est influencée par des pollutions.

Selon ce traité, l'affinage au XIX^e siècle produit entre 26 % à 40 % de déchets, ce qui donne un facteur d'enrichissement E_{sc}^f référence compris entre 3,8 et 2,5 et E_{obj}^f référence entre 1,35 et 1,66.

Ces coefficients d'enrichissement sont représentés sur la Figure 114.

¹⁷⁶ Pour ce calcul, on ne considère que les deux objets (GL05-32, GL04-42) dont la forme indique qu'ils ont probablement été produits à Glinet.

¹⁷⁷ Des reconstitutions d'affinage ancien menées par P. Dillmann sont en cours sur la plateforme expérimentale de Melle dirigée par Florian Téreygeol.

¹⁷⁸ L'affinage wallon effectué au XIX^e siècle est sans doute très différent de celui pratiqué au XVI^e siècle.

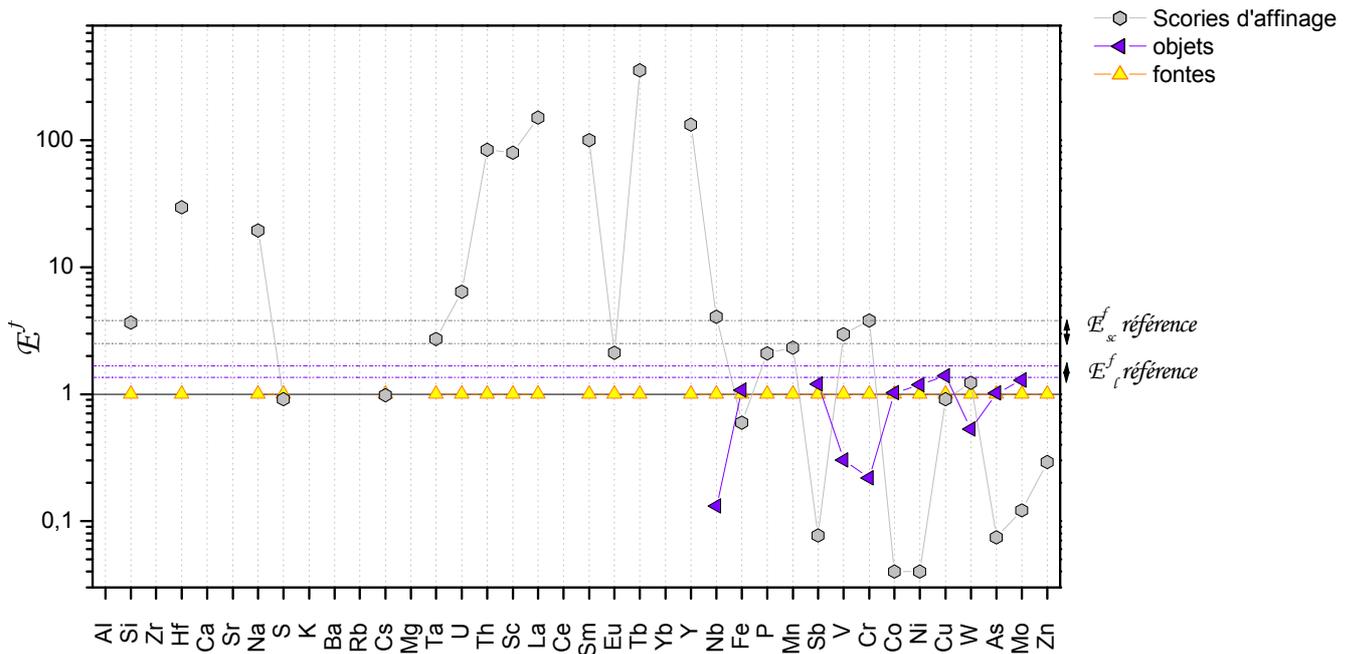


Figure 114 : Compositions des scories d'affinage et des objets normalisées à la composition des fontes (ICP-MS, INAA, EDS, base Palsid).

Lorsque la courbe représentant les scories ou les objets se situe en dessous de la courbe des fonte, cela signifie qu'il y a un appauvrissement de l'élément pour cette échantillon ($E^f < 1$). Lorsque la courbe se situe au dessus de 1, cela signifie que le procédé entraîne un enrichissement de cet élément pour l'échantillon représenté ($E^f > 1$). Cette représentation permet clairement de distinguer les différents comportements des éléments :

- **Éléments pollués :** $E_{sc}^f \gg E_{sc}^f \text{ référence}, E_l^f \ll 1$

Les éléments Hf, Na, U, Th, Sc, La, Sm, Tb et Y ¹⁷⁹sont considérablement enrichis dans les scories par rapport à la fonte ($E_{sc}^f > 10$). Les facteurs d'enrichissement ont des valeurs de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à celles attendues par les calculs effectués à partir des données du XIX^e siècle. Ainsi, malgré les approximations liées à cette évaluation, il est raisonnable de penser que cet enrichissement très élevé révèle que ces éléments dans la scorie proviennent majoritairement de pollutions extérieures. Comme leurs teneurs dans les scories sont très proches de celles des fragments de charbons de bois analysés, il est fort probable que ces éléments soient apportés par les cendres (Figure 109).

¹⁷⁹ On estime également que les éléments que l'on trouve en grande quantité dans les scories d'affinage et dont les teneurs sont en dessous des limites de détection dans les fontes sont également pollués : Al, Zr, K, Ba, Rb.

- **Éléments qui passent en majorité dans les scories :** $\mathcal{E}_{sc}^f \sim \mathcal{E}_{sc}^f \text{ référence}$, $\mathcal{E}_l^f \ll 1$

Les éléments Nb, V, Cr, Ta¹⁸⁰ sont enrichis dans la scorie d'affinage ($\mathcal{E}_{sc}^f \sim \mathcal{E}_{sc}^f \text{ référence}$) et appauvris dans les objets ($\mathcal{E}_l^m \ll 1$) par rapport à la fonte. Cet enrichissement résulte du fait que ces éléments présents dans les fontes vont, lors de l'affinage, très majoritairement migrer dans le déchet de l'opération. Le Si est également enrichi dans la scorie et sa concentration est inférieure à 0,5 %_{mass} dans les objets puisqu'il n'a pas été détecté en EDS ; le cas de cet élément sera discuté plus loin.

- **Éléments qui passent majoritairement dans la loupe :** $\mathcal{E}_{sc}^f \ll 1$, $\mathcal{E}_l^f \sim \mathcal{E}_l^f \text{ référence}$

Les éléments Co, Ni, As, Mo et Sb sont enrichis dans les objets en fer ($\mathcal{E}_l^f \sim \mathcal{E}_l^f \text{ référence}$) et appauvris dans les scories ($\mathcal{E}_{sc}^f \ll 1$) par rapport à la fonte. Cet enrichissement résulte du fait que ces éléments présents dans les fontes vont, lors de l'affinage, très majoritairement migrer dans la loupe.

- **Éléments qui se partagent entre la scorie et la loupe :** $\mathcal{E}_{sc}^f < \mathcal{E}_{sc}^f \text{ référence}$, $\mathcal{E}_l^f < \mathcal{E}_l^f \text{ référence}$

Cu et W se partagent entre la loupe et la scorie d'affinage, nous pouvons donc définir un coefficient de répartition pour ces éléments, $\mathcal{D}_i^{\text{scorie/loupe}}$ tel que pour un élément i :

$$\mathcal{D}_i^{\text{scorie/loupe}} = \frac{C_i^{\text{scorie}}}{C_i^{\text{loupe}}}$$

Nous obtenons $\mathcal{D}_W^{\text{scorie/loupe}} = 2,31$ et $\mathcal{D}_{Cu}^{\text{scorie/loupe}} = 0,75$. Cu reste donc préférentiellement dans la matrice métallique et W migre dans la scorie.

Pour P et Mn, $\mathcal{E}_{sc}^f < \mathcal{E}_{sc}^f \text{ référence}$. Cependant, comme leurs teneurs dans les objets n'ont pas été déterminées, leurs cas seront traités plus loin¹⁸¹.

- **Éléments volatils :** $\mathcal{E}_{sc}^f < 1$, $\mathcal{E}_l^f < 1$

Le Zn est appauvri dans les objets et les déchets : cet élément sort du système car il est volatil. Concernant S nous avons $\mathcal{E}_{sc}^f < 1$, \mathcal{E}_l^f n'a pas été déterminé, mais cet élément est également connu pour son comportement volatil [9]. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le

218

¹⁸⁰ La teneur en Ta est en dessous de la limite de détection dans les objets.

¹⁸¹ Des études précédentes ont montré que P et Mn se partageaient entre le métal de la loupe et la scorie.

3. Dillmann, P., F. Tereyegeol, and C. Verna, *Premières analyses métallographiques des produits sidérurgiques trouvés sur le site médiéval de Castel-Minier (Aulus-les-Bains, 09)*. La Revue d'Archéométrie, soumis, 10. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34**: p. 1810-1823.

Tableau 48. Leurs cohérences montrent que les estimations de \mathcal{E}_{sc}^f référence et \mathcal{E}_l^f référence effectuées grâce aux données d'un affinage du XIX^e siècle sont finalement assez satisfaisantes.

Tableau 48 : Comportement des éléments lors de l'affinage¹⁸².

$\mathcal{E}_{sc}^f \sim \mathcal{E}_{sc}^f$ référence $\mathcal{E}_{obj}^f \ll 1$ Eléments qui passent majoritairement dans la scorie et qui ne sont pas pollués.	$\mathcal{E}_{sc}^f \gg \mathcal{E}_{sc}^f$ référence $\mathcal{E}_{obj}^f \ll 1$ Eléments pollués	$\mathcal{E}_{obj}^f \sim \mathcal{E}_l^f$ référence $\mathcal{E}_{sc}^f \ll 1$ Eléments qui restent majoritairement dans la loupe.	$\mathcal{E}_{sc}^f < \mathcal{E}_{sc}^f$ référence $\mathcal{E}_{obj}^f < \mathcal{E}_l^f$ référence Eléments qui se partagent entre la loupe et la scorie	$\mathcal{E}_{sc}^f < 1$ $\mathcal{E}_l^f < 1$ Élément volatil
Nb, V, Cr, Ta	Hf, Na, U, Th, Sc, La, Sm, Tb, Y	Co, Ni, As, Mo, Sb	Cu*, W	Zn, S

* Cu d'après la thermodynamique ne devrait pas être oxydé si on considère les températures atteintes lors de l'affinage (1100-1400° C).

Afin de vérifier ces résultats sur le comportement des éléments obtenus en confrontant la composition des fontes avec celles des scories d'affinage et des objets, la répartition de certains éléments entre la matrice métallique et les inclusions à l'échelle microscopique au sein d'un même objet a été observée. P, Mn, Ni, Si, Cr et Ti ont été dosés par EPMA dans deux inclusions et dans la matrice métallique de l'échantillon GL05-32 (Figure 115).

¹⁸² Lors de la réduction, Ti se partage entre le laitier et la fonte. Le comportement de cet élément lors de l'étape d'affinage sera déterminé grâce à l'analyse à l'échelle microscopique des inclusions et de la matrice métallique de GL05-32.

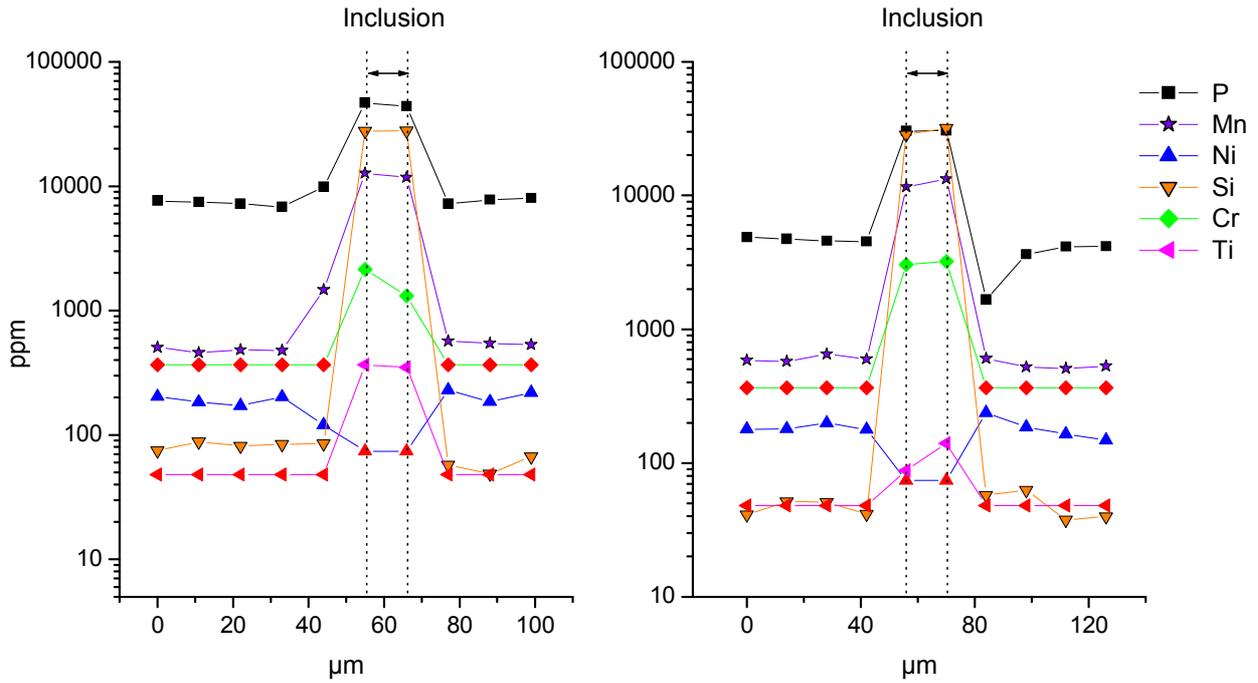


Figure 115 : Distribution du P, Mn, Ni, Si, Cr et Ti dans la matrice métallique et inclusions de GL05-32 (EPMA)¹⁸³.

P, Mn et Si sont présents dans l’inclusion et la matrice métallique. Un coefficient de répartition $\mathcal{D}_i^{inclusion/matrice}$ peut donc être défini, tel que pour un élément i :

$$\mathcal{D}_i^{inclusion/matrice} = \frac{C_i^{inclusion}}{C_i^{matrice}}$$

Les teneurs en Ti, Cr, Ni étant en dessous des limites de détection dans la matrice métallique pour Cr et Ti et dans les inclusions pour Ni, nous définissons pour ces éléments des coefficients de répartition limite :

$$\mathcal{D}_i^{inclusion/matrice\ limite1} = \frac{C_i^{inclusion}}{LDD_i}$$

$$\mathcal{D}_i^{inclusion/matrice\ limite2} = \frac{LDD_i}{C_i^{matrice}}$$

Ces coefficients sont représentés sur la Figure 116, cette représentation permet de préciser le comportement de certains de ces éléments. L’élément Si passe majoritairement dans

¹⁸³ Les symboles de couleur rouge représentent les analyses en dessous des limites de détection soit $LDD_{Ni} = 74\text{ppm}$ $LDD_{Cr} = 366\text{ppm}$ et $LDD_{Ti} = 48\text{ppm}$.

l'inclusion et donc dans la scorie ($\mathcal{D}_{Si}^{inclusion/matrice\ moyen} > 100$)¹⁸⁴. En revanche P et Mn se partagent entre les deux matrices, mais passent préférentiellement dans la scorie ($1 < \mathcal{D}_{P,Mn}^{inclusion/matrice\ moyen} < 100$). Quant au Ti, nous ne pouvons pas nous prononcer puisque $1 < \mathcal{D}_{Ti}^{inclusion/matrice\ limite1} < 100$. Ces résultats indiquent tout de même que si cet élément se partage, il migre préférentiellement dans le déchet. Enfin pour Ni et Cr, l'analyse microscopique tend à confirmer les résultats obtenus en analyse globale¹⁸⁵ ($\mathcal{D}_{Ni}^{inclusion/matrice\ limite2} < 1$, $\mathcal{D}_{Cr}^{inclusion/matrice\ limite1} > 1$), toutefois elle ne nous permet pas de conclure puisque le coefficient de répartition limite pour le Ni et Cr ne sont pas assez précis ($\mathcal{D}_{Ni}^{inclusion/matrice\ limite2} > 0,01$, $\mathcal{D}_{Cr}^{inclusion/matrice\ limite1} < 100$).

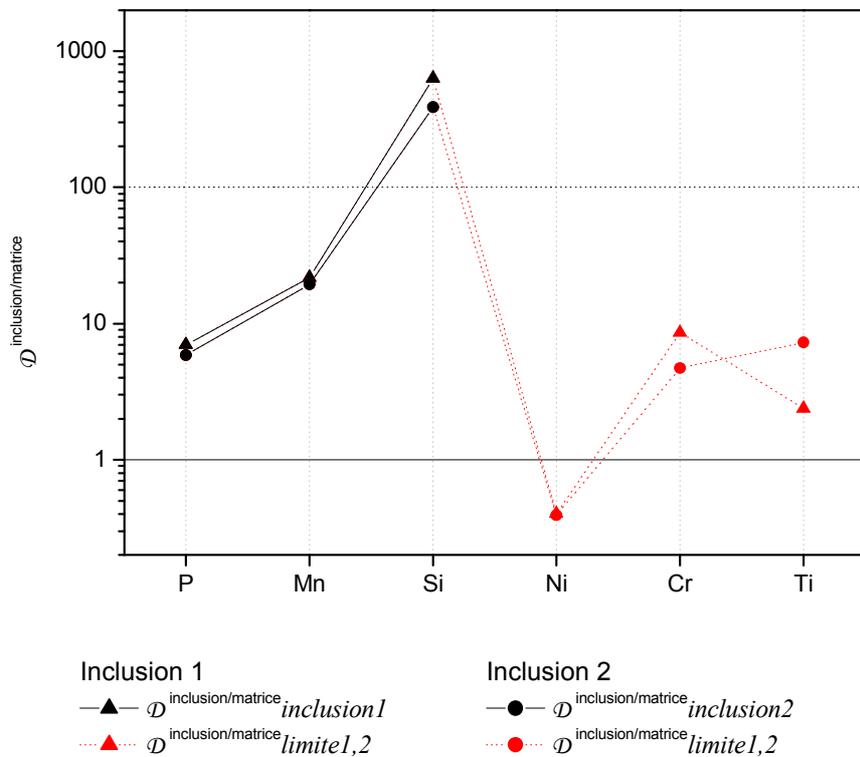


Figure 116 : Coefficients de répartition entre les inclusions et la matrice métallique de P, Mn, Si, Ni, Cr et Ti pour GL05-32.

1.3.1.3 Bilan

La Figure 117 résume le comportement des éléments présents dans les minerais pour le procédé indirect. Lors de la réduction, beaucoup d'éléments sont éliminés dans le laitier (K, 221

¹⁸⁴La valeur limite est plus élevée que celle que nous avons utilisée pour la réduction. En effet, l'analyse est ici microscopique, les inclusions et la matrice métallique sont analysées séparément.

¹⁸⁵ L'analyse globale nous indique que Ni migre majoritairement dans la matrice métallique et Cr dans la scorie (Figure 114).

Ca, La, Ce, Th...), certains se partagent entre la fonte et le laitier (Ti, V, Cr, Nb...), et peu d'éléments migrent majoritairement dans la fonte (Co, Ni...). L'analyse des laitiers comparée à celle des minerais potentiels a également permis de mettre en évidence un ajout de castine dans le haut fourneau. L'influence des autres sources de pollution (cendre, parois) n'a pas pu être clairement déterminée¹⁸⁶. Il semble cependant raisonnable de considérer que les éléments dont la concentration risque d'être modifiée par des contaminations sont les mêmes que pour le procédé direct.

Lors de l'étape d'affinage, les éléments présents dans la fonte se répartissent entre la matrice métallique et les scories. Certains éléments comme Cr et V migrent majoritairement dans la scorie (i.e. les inclusions), mais ils étaient partagés entre le laitier et la fonte lors de l'étape précédente. *In fine*, seuls Co, Ni, As et Sb permettent de faire le lien entre le minerai et la matrice métallique de l'objet fini.

Il existe également une importante contamination en Ca dans les scories d'affinage par les cendres de charbon de bois. La mise en évidence de ces pollutions se révélera importante dans le choix d'éléments adéquats afin de distinguer les deux procédés (cf. Chapitre V).

¹⁸⁶ Comme aucune réduction expérimentale n'a été réalisée pour ce procédé, les éléments contaminés n'ont pas pu être précisément mis en évidence.

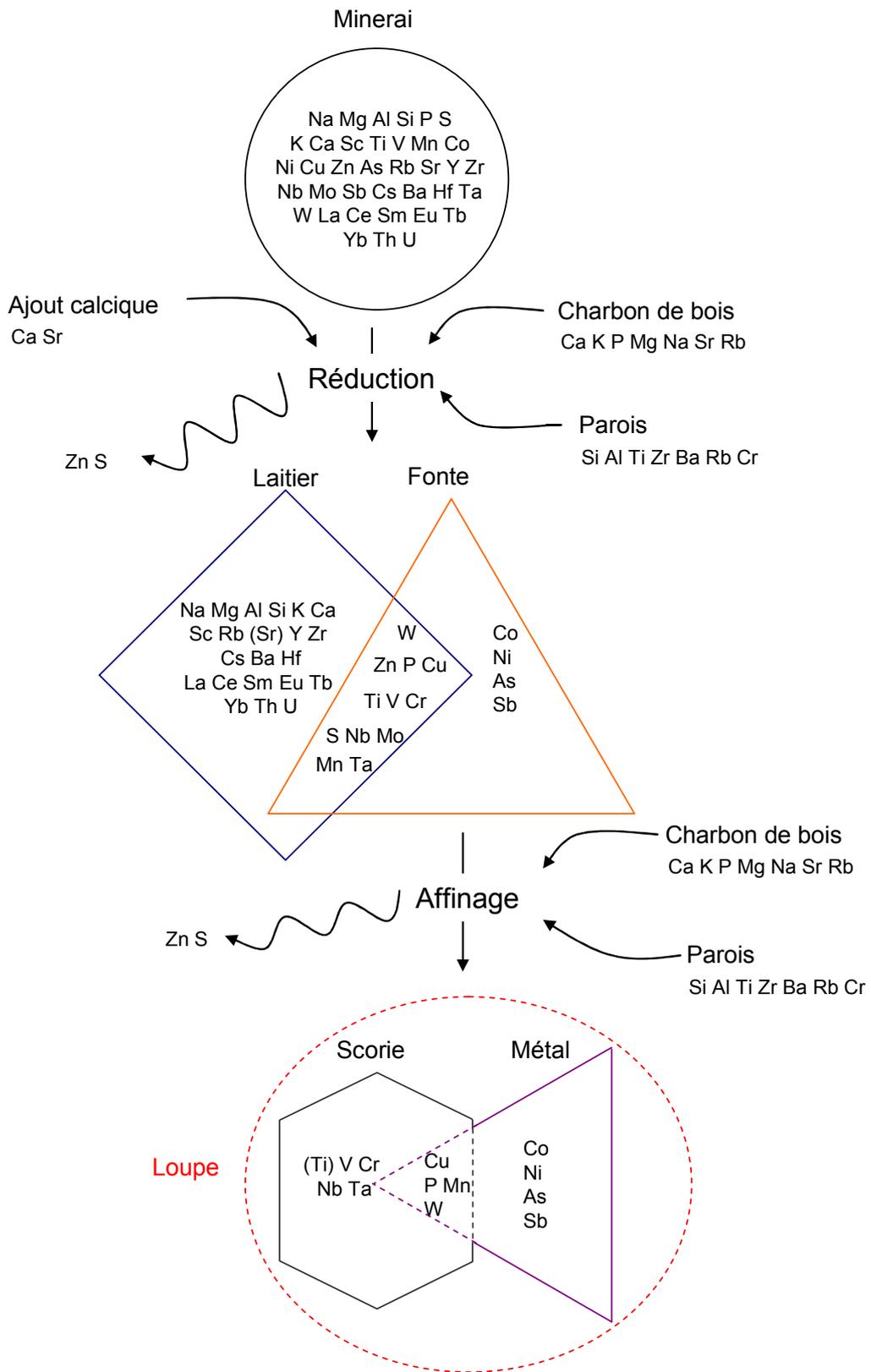


Figure 117 : Comportement des éléments présents dans le minerai lors des deux étapes du procédé indirect.

1.3.2 Choix des couples d'élément déterminants

Après avoir précisé le comportement des éléments lors du procédé indirect, nous allons comme pour la réduction directe (cf. § 1.2.2), confronter ces observations aux données de la géochimie afin de trouver les rapports d'éléments adéquats pour caractériser la signature indirecte du Pays de Bray. Les mêmes couples d'éléments que pour le procédé direct ont été sélectionnés à l'exception de (Nb, Hf) que nous éliminons, car pour cette filière Nb se partage entre le laitier et la fonte.

1.3.3 Caractérisation de la signature du Pays de Bray : données archéologiques

L'étude des déchets et produits issus de cette chaîne opératoire a montré que la réduction se comporte comme un filtre qui tend à effacer la signature du minerai. La plupart des éléments présents dans le minerai vont migrer dans le laitier et la signature de ces éléments sera perdue. En effet, cette étape se déroulant à l'état liquide, la fonte produite ne contient pas d'inclusions de laitier. Toutefois, l'analyse de ces déchets peut apporter des indications importantes non seulement à l'échelle du site¹⁸⁷, mais également à l'échelle de la région, dans la mesure où, tout comme les scories de réduction directe, leurs analyses vont contribuer à caractériser le minerai utilisé dans le pays de Bray. Nous pouvons ainsi compléter la signature précédemment établie à partir des scories (§ 1.2.3.4) en ajoutant les analyses des laitiers pour les rapports faisant intervenir des éléments qui ont le même comportement dans les deux procédés et dont la teneur n'est pas influencée par un ajout de castine. Il s'agit des rapports Si/Al¹⁸⁸, Mg/Al, Al/K pour les éléments majeurs et Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Eu/Sm, Th/Sc et Cs/Rb pour les éléments traces.

La Figure 118 montre que Al et K sont assez bien corrélés ($R = 0,72$, $B = 2,78$), en revanche le rapport Si/Al¹⁸⁹ est très différent d'un laitier à l'autre. Ces différences peuvent être le résultat des pollutions extérieures ou bien d'une variabilité de composition en éléments majeurs des minerais.

¹⁸⁷ L'analyse de ces laitiers permet de déterminer les minerais qui ont été utilisés à Glinet (cf. Annexe 3).

¹⁸⁸ Même si Si est en partie réduit, il passe très majoritairement dans le laitier (cf. 1.3.1.1). Le rapport Si/Al dans les laitiers est donc considéré pour caractériser la signature chimique du Pays de Bray.

¹⁸⁹ Le rapport Mg/Al ne peut pas ici être pris en compte, car les teneurs en Mg sont proches de la limite de détection pour la plupart des laitiers.

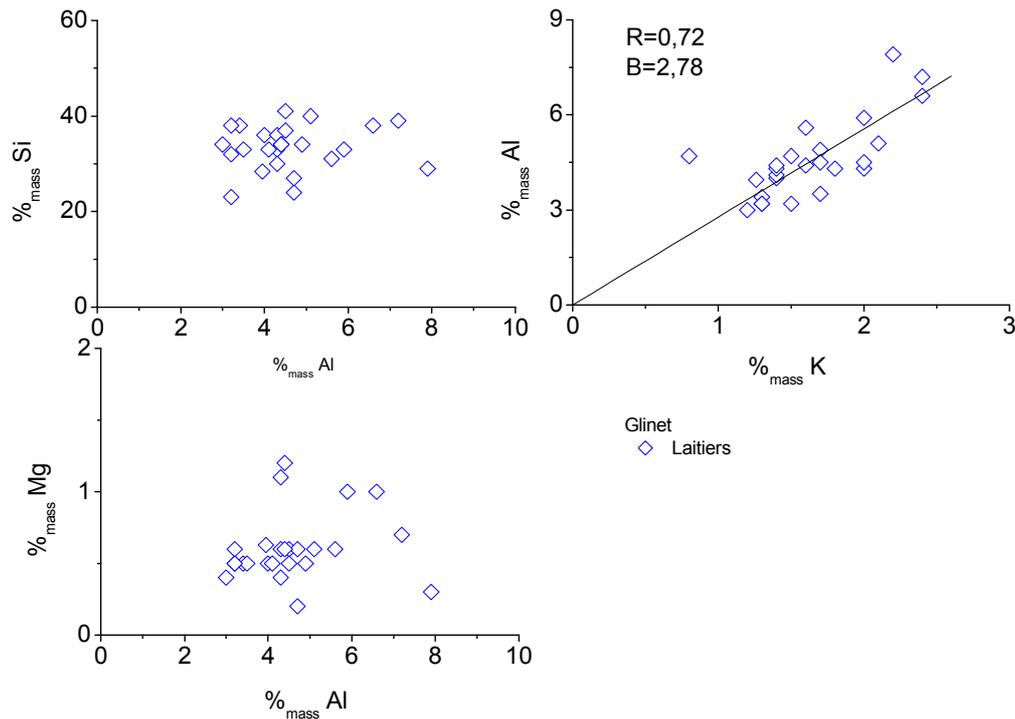


Figure 118 : Rapports d'éléments majeurs dans les laitiers (EDS).

La Figure 119 montre les rapports d'éléments traces dans les laitiers. La plupart des couples d'éléments sont relativement bien corrélés ($R > 0,65$) à l'exception du rapport Th/U.

L'analyse des laitiers permet de déterminer les minerais qui ont été employés sur le site et donc de pister leur signature. Mais peut-on retrouver cette signature dans l'objet fini ? Précédemment nous avons constaté que seuls Ni/Co et Sb/As permettaient de tracer celle-ci. La Figure 120 compare ces rapports dans les fontes et les objets mis au jour à Glinet. Le rapport Ni/Co est assez constant dans les différents échantillons ($B = 1,68$, $R = 0,94$)¹⁹⁰, en revanche même si une tendance se dégage ($Sb/As = 0,028$, $R = 0,47$), les éléments Sb et As sont peu corrélés. Dans le Chapitre V, ces rapports seront comparés à ceux d'objets provenant d'autres régions, afin d'évaluer si ces deux couples d'éléments sont assez discriminants pour caractériser la signature d'une région.

¹⁹⁰ Ce rapport étant proche de celui de la croûte terrestre (Ni/Co = 1,60), on peut penser qu'il sera peu discriminant.

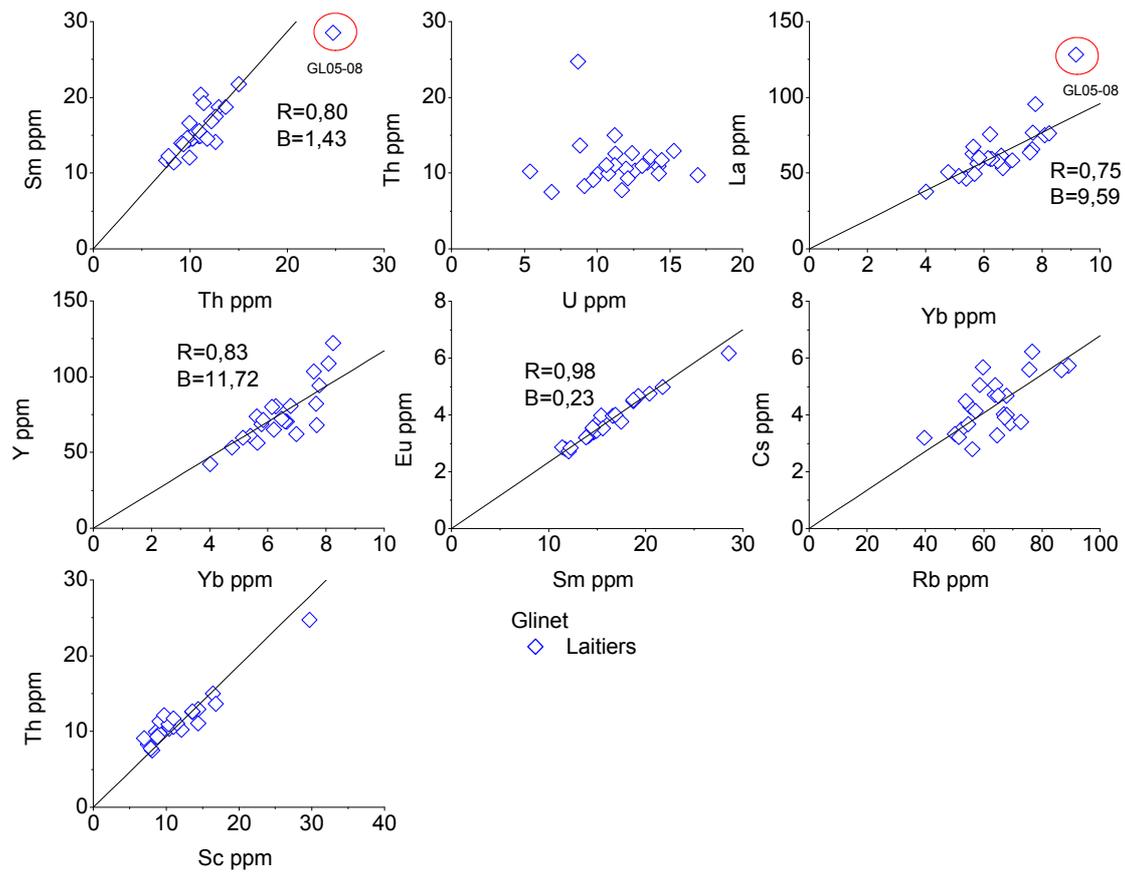


Figure 119 : Rapports d'éléments traces dans les laitiers (INAA, ICP-MS)¹⁹¹.

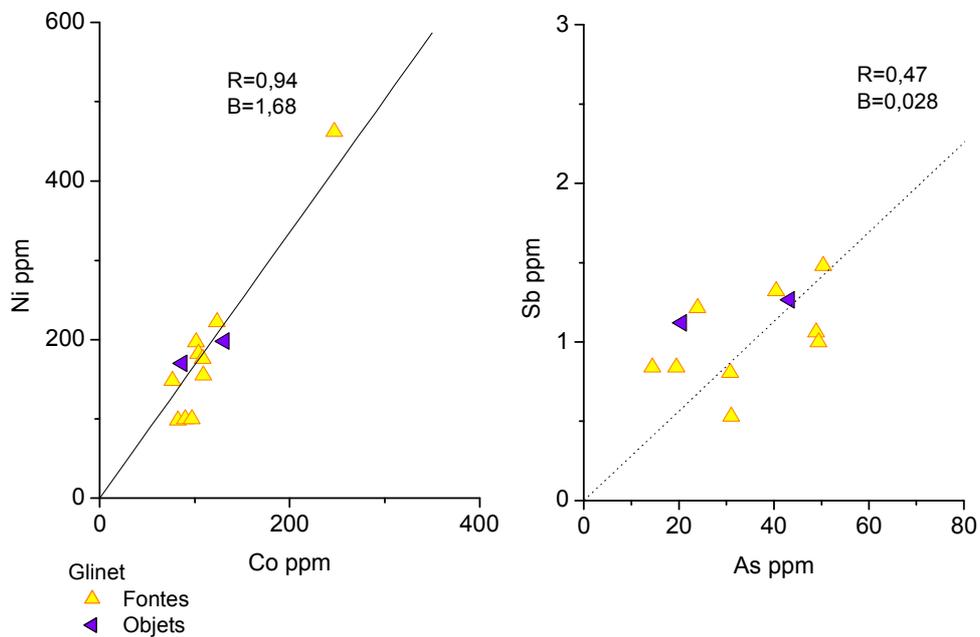


Figure 120 : Rapports d'éléments traces dans les fontes et objets de Glinet (INAA, ICP-MS).

¹⁹¹ Le laitier GL05-08, qui a une composition singulière par rapport aux autres laitiers, a été écarté lors du calcul des rapports Sm/Th, La/Yb et de leurs facteurs de corrélation R.

1.4 Bilan : signature du Pays de Bray

Les 177 échantillons de minerais, scories, laitiers et objets collectés dans le Pays de Bray permettent de caractériser la signature de cette région. Elle peut être tracée non seulement du minerai, aux déchets de l'opération et jusqu'aux inclusions pour le procédé direct (« signature déchet »), mais également du minerai jusqu'à la matrice métallique de l'objet pour les deux chaînes opératoires (« signature matrice métallique »).

1.4.1 « Signature déchet »

L'étude des minerais, scories et inclusions des loupes expérimentales a montré que la « signature déchet » du Pays de Bray est en premier lieu caractérisée par l'absence de marqueur fort, non seulement du point de vue des éléments majeurs mais également des traces : aucun des éléments analysés n'a une teneur anormalement élevée qui pourrait différencier cette région. La Figure 121 présente les compositions moyennes en éléments majeurs et traces des différentes scories collectées.

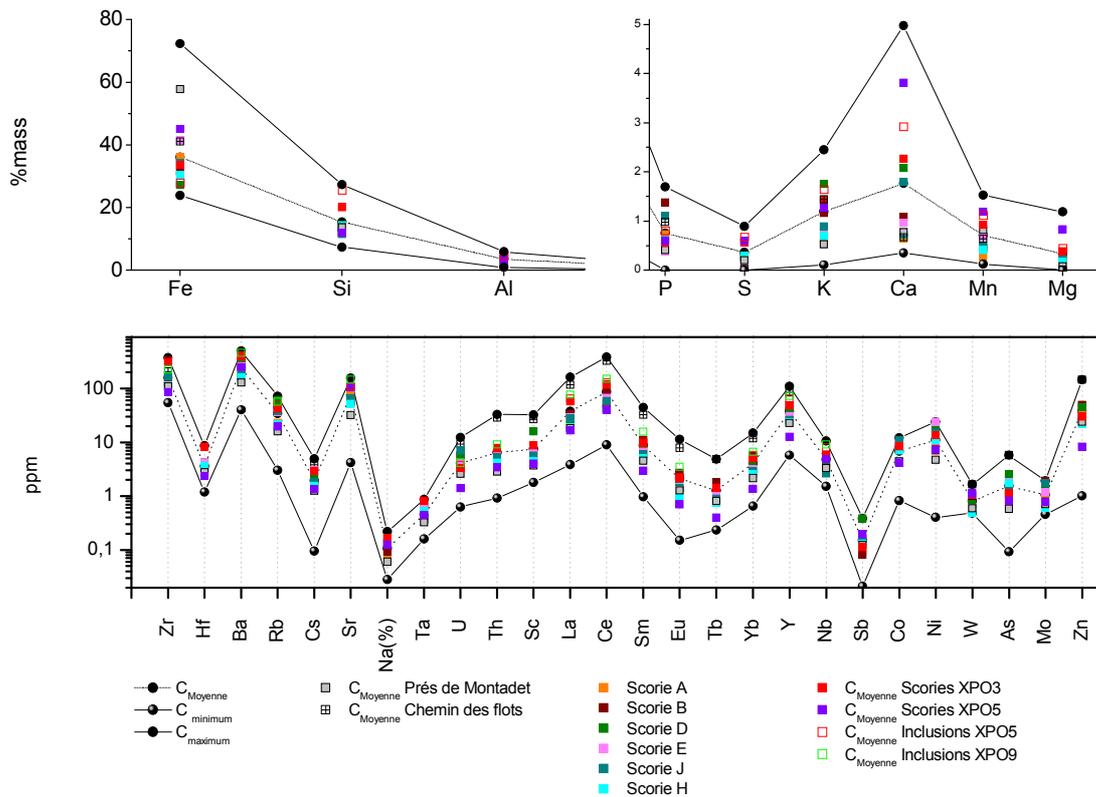


Figure 121 : Compositions en éléments majeurs et traces des scories et inclusions du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, EDS).

Les couples d'éléments majeurs sont assez faiblement corrélés dans les différentes scories et inclusions (§ 1.2.3.4). La Figure 122 présente ces rapports avec ceux des minerais et des laitiers¹⁹². Non seulement ces rapports sont très variables pour les scories et laitiers, mais ils sont également très différents de ceux des minerais. Cette grande dispersion pour les rapports d'éléments majeurs des échantillons de la région laisse présager qu'il sera difficile de distinguer le Pays de Bray d'autres régions en les utilisant. Si ces couples sont intéressants car ils peuvent signer un atelier qui réduit toujours le même minerai dans le même système (Charbon, fourneau) [10], ils ne peuvent en revanche caractériser une signature à l'échelle d'une région. Pour cette caractérisation l'utilisation des éléments traces est nécessaire.

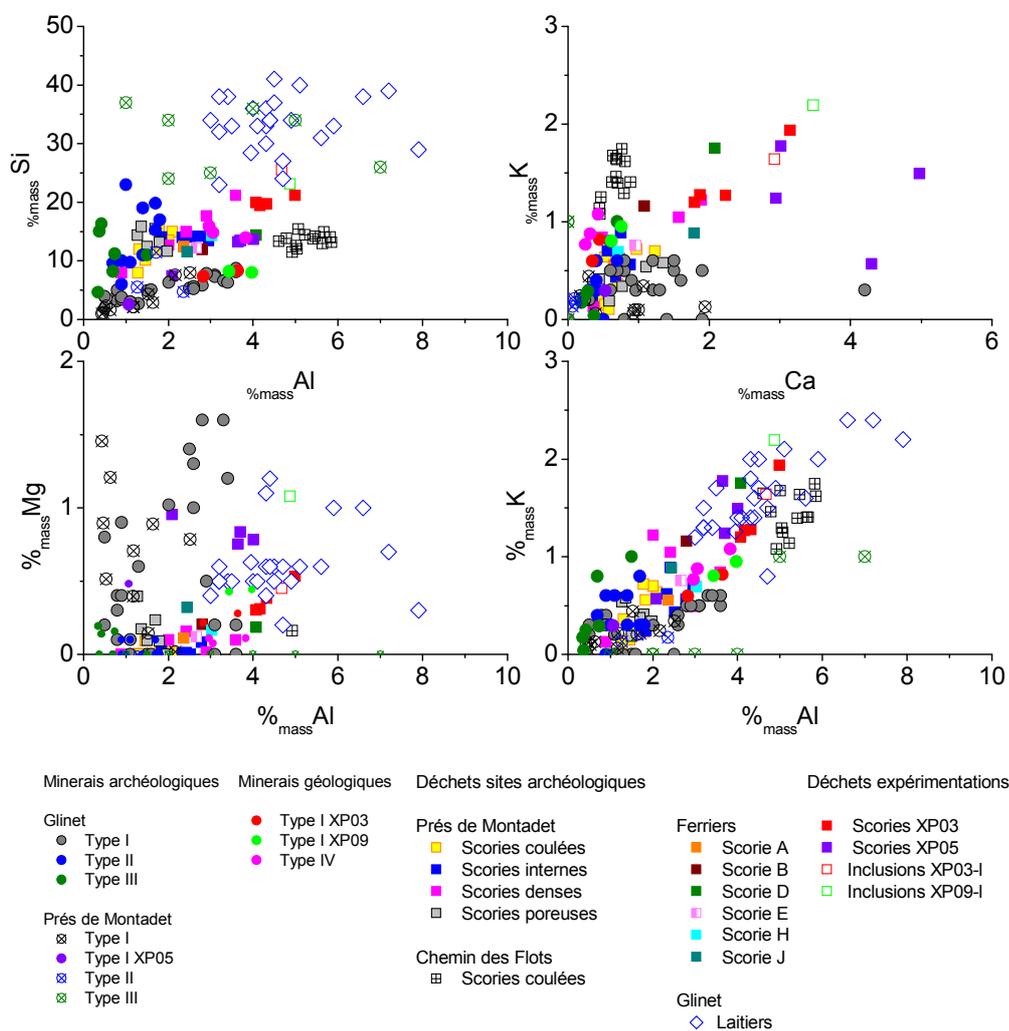


Figure 122 : Rapports d'éléments majeurs dans les minerais, laitiers, scories et inclusions du Pays de Bray (EDS).

¹⁹² Etant donné qu'il y a un ajout de castine pour le procédé indirect, le rapport K/Ca n'a évidemment pas été représenté pour les laitiers.

La Figure 123 présente les rapports d'éléments traces des scories avec ceux des minerais et des laitiers¹⁹³. Il apparaît que les différents déchets ont des rapports assez proches¹⁹⁴. C'est donc bien la combinaison de ces différents couples d'éléments traces dans les scories et laitiers (La, Yb), (Sm, Eu), (Rb, Cs), (Sc, Th), (Sm, Th), (Th, U), (Yb, Y) et (Nb, Hf) qui nous permet de caractériser la « signature déchet » de cette région.

Les comparaisons entre les déchets et les minerais trouvés sur un même site sont effectuées en Annexe 1, 2 et 3.

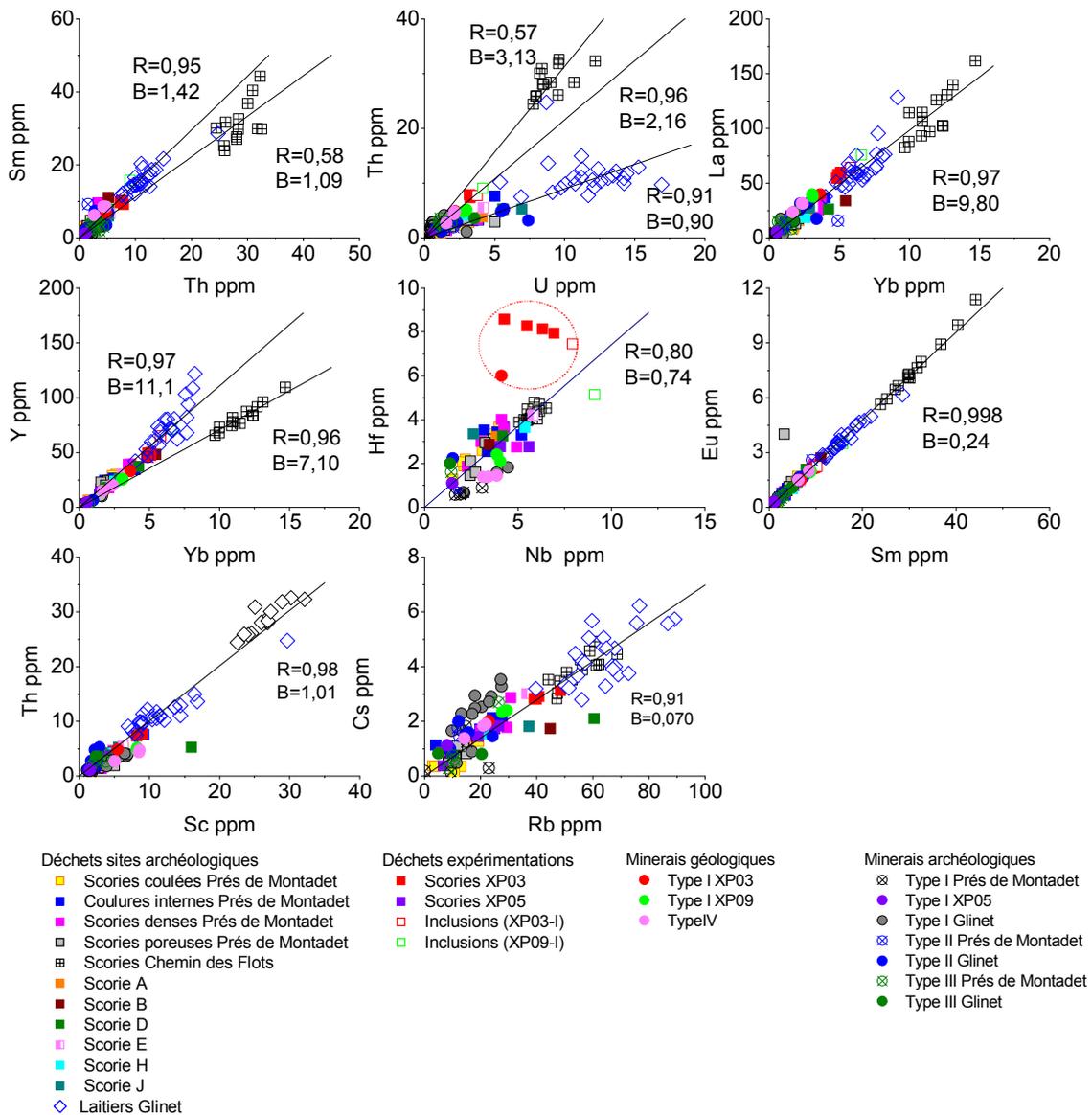


Figure 123 : Rapports d'éléments traces pour les minerais, scories et laitiers collectés dans le Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

¹⁹³ Etant donné que Nb se partage entre les laitiers et la fonte lors de la réduction indirecte, le rapport Hf/Nb des laitiers n'a évidemment pas été représenté.

¹⁹⁴ Excepté les scories collectées sur le site du Chemin des flots.

1.4.2 « Signature métal »

Seuls les couples (Co, Ni) et (As, Sb) permettent de faire le lien entre les minerais et la matrice métallique des objets issus des deux filières.

La Figure 124 présente les rapports Ni/Co et Sb/As dans les minerais, les loupes issues des expérimentations et les différents objets collectés à Glinet. A part les minerais de type III¹⁹⁵ du Prés de Montadet, tous ces échantillons ont un rapport Sb/As proche ($R=0,93$, $B=0,036$). En revanche, le couple (Co, Ni) permet de différencier deux groupes d'échantillons :

- Les minerais géologiques (XP03-min1, XP09-min1, XP09-min2, min4-1, min4-2, min4-3), les minerais de type I du Prés de Montadet, les loupes issues des réductions XP03 et XP09.
- Les minerais de type I, II et III, les fontes et objets de Glinet et les minerais de type II et III du site du Prés de Montadet.

Dans le Chapitre V, ces rapports seront comparés à ceux d'objets provenant d'autres zones géologiques. Il sera alors possible d'évaluer si ces deux couples d'éléments sont assez discriminants pour caractériser la signature d'une région.

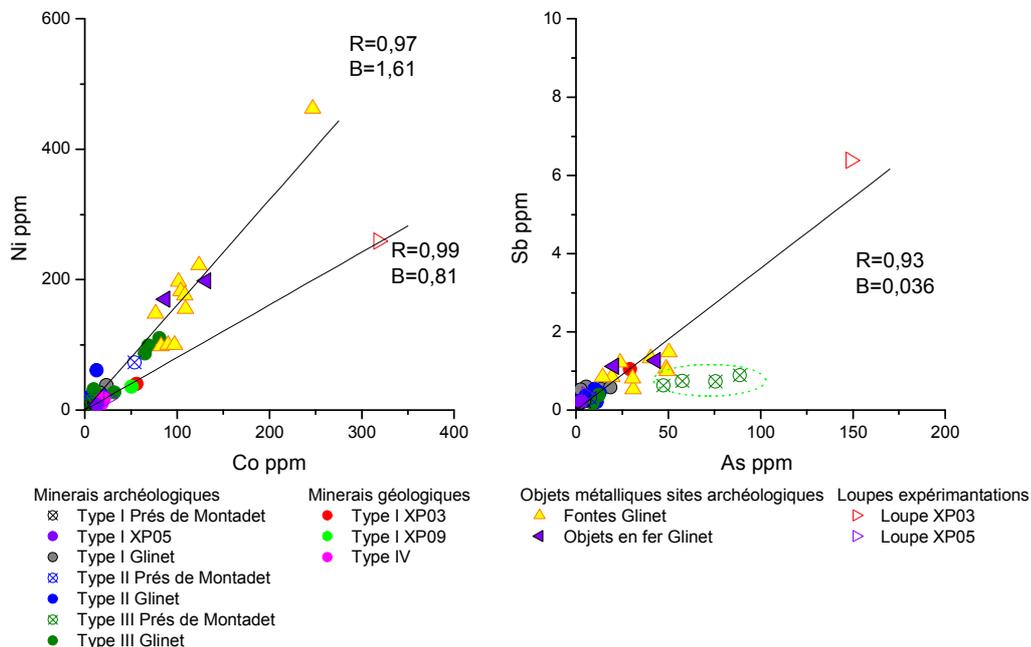


Figure 124 : Rapports d'éléments traces pour les minerais, les loupes issues des expérimentations, les fontes et objets collectés dans le Pays de Bray.

¹⁹⁵ Le rapport Sb/As différent des minerais de type III du Prés de Montadet n'est pas gênant dans la caractérisation de la « signature métal » du Pays de Bray, puisque ce « minerai » très pauvre en Fe n'a sans doute pas été utilisé (cf. Annexe 2).

2. Autres Régions

Afin d'évaluer la pertinence de la méthodologie mise en place pour caractériser une région géologique, des échantillons (minerais, scories, objets) provenant d'autres régions¹⁹⁶ ont été étudiés. Leurs signatures seront comparées à celle du Pays de Bray dans le Chapitre V.

2.1 Guichainville

Les phases qui composent les scories issues de ce site ont été identifiées par DRX. Elles sont principalement composées de fayalite et de wüstite avec parfois de faibles quantités de mélilite, hercynite et magnétite (Tableau 49).

Tableau 49 : Phases identifiées dans les scories mises au jour sur le site de Guichainville (DRX)

Nom	XRD	
	Phases identifiées	Intensité
897-2	Phase vitreuse	
	Fayalite Fe ₂ SiO ₄	+++
	Wüstite FeO	+++
	Mélilite (Ca,Na) ₂ (Mg, Fe, Al) [(Al,Si) SiO ₇]	(+)
78	Phase vitreuse	
	Fayalite Fe ₂ SiO ₄	+++
	Wüstite FeO	+
	Hercynite FeAl ₂ O ₄	+
	Magnétite Fe ₃ O ₄	+

Les concentrations en éléments majeurs des échantillons ont ensuite été dosées par EDS (Figure 125). Ils sont principalement composés de Fe (~ 46 %_{mass}), Si (~ 16 %_{mass}) et Al (~ 3,6 %_{mass}) et contiennent également des teneurs faibles mais notables en K (~ 1,3 %_{mass}), Ca (~ 1,2 %_{mass}) et P (~ 0,6 %_{mass}). En revanche, ils sont assez pauvres en S, Mn et Mg (< 0,5 %_{mass}). Ces scories, comme celles collectées dans le Pays de Bray, ne possèdent donc pas de signature forte du point de vue des éléments majeurs. La Figure 125 montre les compositions en éléments traces des échantillons : les éléments analysés les plus abondants sont Ce (~ 302 ppm), Y (~ 193 ppm), La (~ 151 ppm) et Ba (~ 107 ppm). Les scories coulées

¹⁹⁶ Les régions choisies n'ont pas nécessairement de lien historique ou géographique avec le Pays de Bray. Les comparaisons avec ces régions permettront en fait de tester la méthodologie et d'en discuter les limites.

sont légèrement plus riches en U, Ba, Rb, Sr et plus pauvres en La, Ce, Sm, Eu¹⁹⁷ que les scories de fond de four¹⁹⁸.

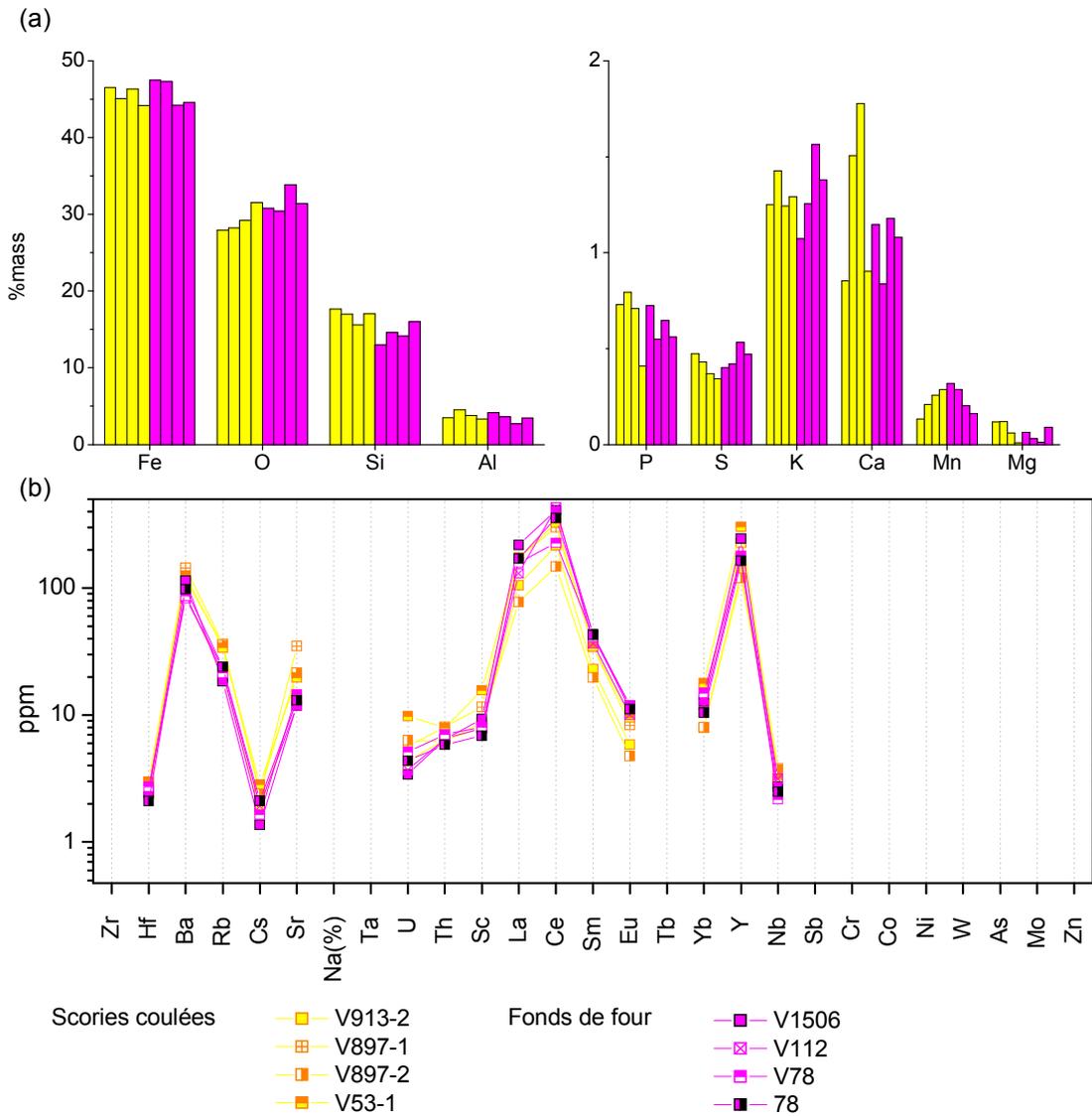


Figure 125 : Compositions en éléments majeurs et traces des scories de Guichainville (EDS, ICP-MS, INAA)

Comme pour les autres sites archéologiques, les rapports d'éléments majeurs sont assez variables (Figure 126).

232

¹⁹⁷ Scories coulées : U ~ 7ppm, Ba ~ 118 ppm, Rb ~ 32ppm, Sr ~ 23ppm, La ~ 132ppm, Ce ~ 248ppm, Sm ~ 28ppm, Eu ~ 7ppm.

¹⁹⁸ Scories de fond de four : U ~ 4ppm, Ba ~ 96ppm, Rb ~ 22ppm, Sr ~ 13ppm, La ~ 170ppm, Ce ~ 356ppm, Sm ~ 41ppm, Eu ~ 11ppm.

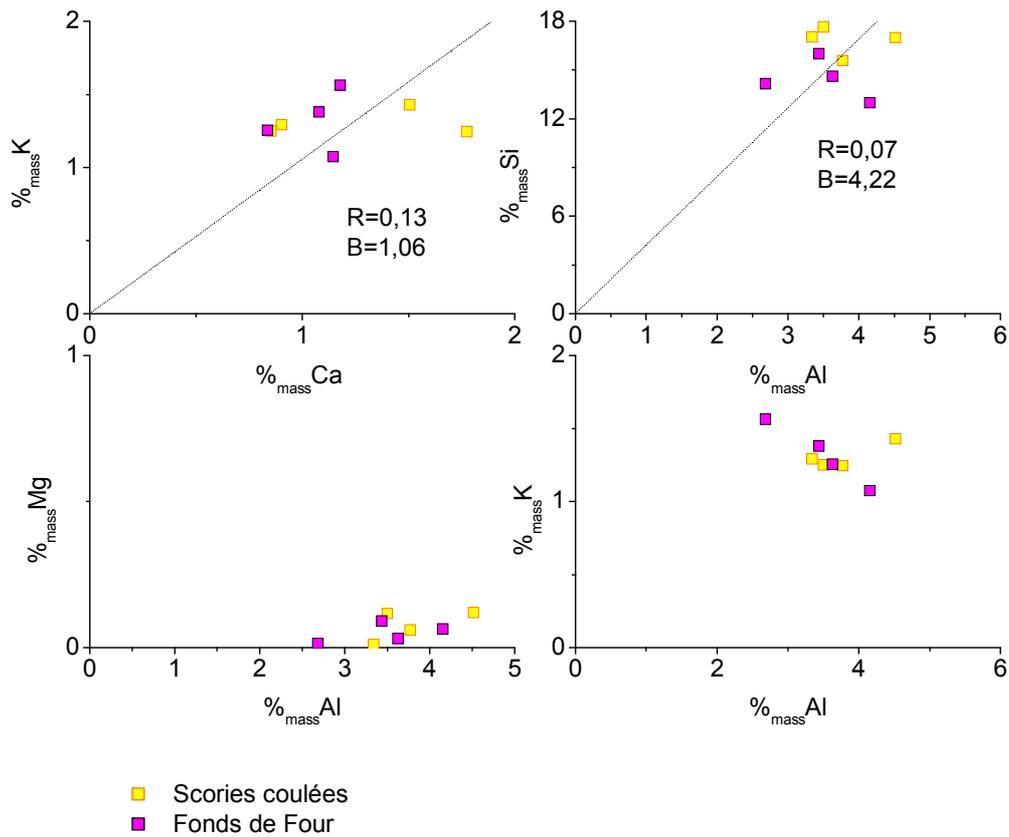


Figure 126 : Rapports d'éléments majeurs pour les scories de Guichainville (EDS).

Certains rapports d'éléments traces sélectionnés (Figure 127), sont constants pour l'ensemble des scories, comme Y/Yb ($R = 0,86$; $B = 16,02$), Eu/Sm ($R = 0,98$; $B = 0,27$), Cs/Rb ($R = 0,90$; $B = 0,076$) et Th/Sc ($R = 0,82$; $B = 0,68$). En revanche les couples (Th, U), (La, Yb) et (Hf, Nb) sont très faiblement corrélés ($R = 0,62$, $R = 0,63$, $R = 0,39$). Enfin pour (Sm, Th), il y a une corrélation pour les scories coulées ($R = 0,88$; $B = 4$), alors que le rapport Sm/Th est très variable pour les scories de fond de four. Etant donné qu'aucune analyse n'a été effectuée sur les parois de bas fourneau et les fragments de minerais collectés sur le site, il est pour le moment difficile d'expliquer cette variabilité.

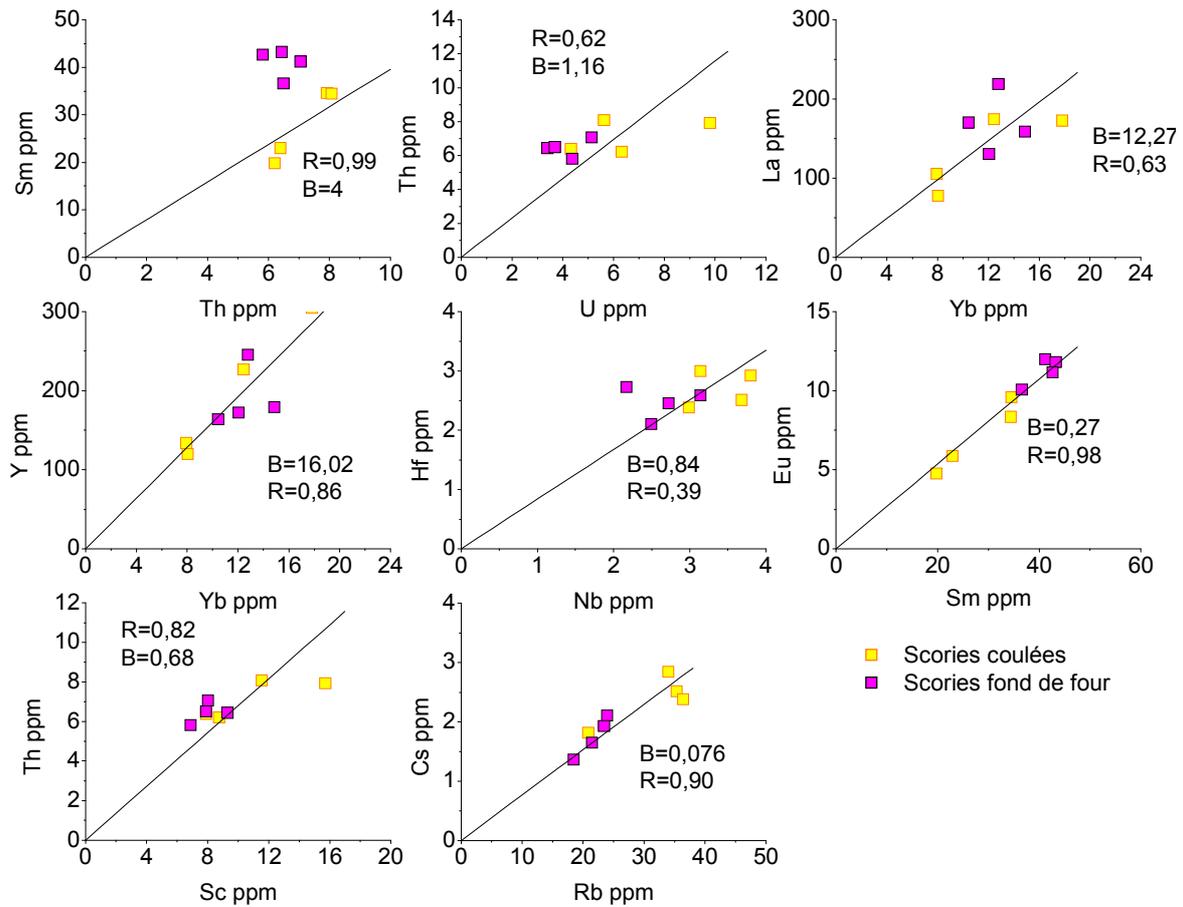


Figure 127 : Rapports d'éléments traces pour les scories de Guichainville (INAA, ICP-MS).

2.2 Lorraine : Minerai oolithique

Afin de caractériser cette région, des scories et une loupe issues de réductions expérimentales ainsi que des minerais archéologiques et géologiques ont été étudiés. Enfin, ces résultats ont été complétés en utilisant les compositions de scories disponibles dans la base Palsid¹⁹⁹.

L'identification des phases qui composent les déchets issus des expérimentations a été effectuée par DRX (Tableau 50). La scorie coulée est complètement vitreuse (min-sc1) et la scorie de fond de four (min-sc2) est constituée majoritairement de fayalite, d'une phase vitreuse et d'une faible proportion de mélilite, courante dans les déchets issus de la réduction de ce minerai [4]. L'observation microscopique des inclusions de la loupe issue de la même réduction expérimentale révèle qu'elles sont polyphasées et contiennent des dendrites entourées d'une matrice de couleur plus foncée. Ces phases n'ont pas été identifiées, toutefois des études précédentes ont montré que les phases ultradominantes dans les inclusions d'objets

¹⁹⁹ Les compositions en éléments majeurs des minerais archéologiques et géologique analysés en INAA provient également de la base Palsid.

issus du procédé direct étaient la wüstite (FeO), constituant les dendrites, et la fayalite (Fe₂SiO₄) [18]. Dans le cas de scories issues de la réduction de la « minette de Lorraine » on trouve aussi fréquemment de la mélilite de la série gehlénite (Ca₂Al₂SiO₇), du fer-Åkermanite ((Fe)Ca₂Si₂O₇) et de l'olivine calcique (Ca₂SiO₄) [4]. Il est donc également possible de rencontrer ces phases dans les inclusions.

Tableau 50 : Phases identifiées dans les scories issues des réductions expérimentales de la « minette de Lorraine ».

Nom	Type	XRD	
		Phases identifiées par XRD	Intensité
min-sc1	Scories coulées	Phase vitreuse	
min-sc2	Scories de fond de four	Fayalite Fe ₂ SiO ₄	++++
		Mélilite (Ca,Na) ₂ (Mg, Fe, Al) [(Al,Si) SiO ₇]	(+)
		Phase vitreuse	

Les concentrations en éléments majeurs des scories et des inclusions de la loupe des réductions expérimentales ont été dosées par EDS. La Figure 128 permet de comparer ces compositions avec celles des minerais et des différentes scories archéologiques. Tous les échantillons sont principalement composés de Fe (~ 30 %_{mass}), Si (~ 15 %_{mass}), Al (~ 6 %_{mass}) et Ca (~ 12 %_{mass}) et contiennent également des teneurs relativement importantes en P, K et Mg (~ 1 %_{mass})²⁰⁰. Cette teneur élevée en Ca (> 5 %_{mass}) est liée au ciment calcique qui lie les oolithes du minerai. On remarque également les concentrations particulièrement faibles en Fe (< 15 %_{mass}) pour certains déchets (scories réductions expérimentales : min-sc1, min-sc2, min-sc3 et certaines scories archéologiques de Ludres), ainsi que le caractère siliceux et moins calcique des scories du Pays Haut (CaO/SiO₂ ~ 0,56) par rapport aux scories du Plateau de Haye (CaO/SiO₂ ~ 0,78)²⁰¹.

235

²⁰⁰ La composition en P de la matrice métallique a également été déterminée par EDS en utilisant des fenêtre d'analyse de 500 µm entre les inclusions : P = 0,5 %_{mass}.

²⁰¹ La différence de caractère entre « minette » issue du Pays-Haut et du Plateau de Haye a été mise en évidence par Marc Leroy 4. Leroy, M., *La sidérurgie ancienne en Lorraine avant le haut-fourneau. Etude du développement historique et des conditions techniques de l'utilisation du minerai oolithique lorrain (la minette) en métallurgie de réduction directe*. 1997, CNRS: Besançon.

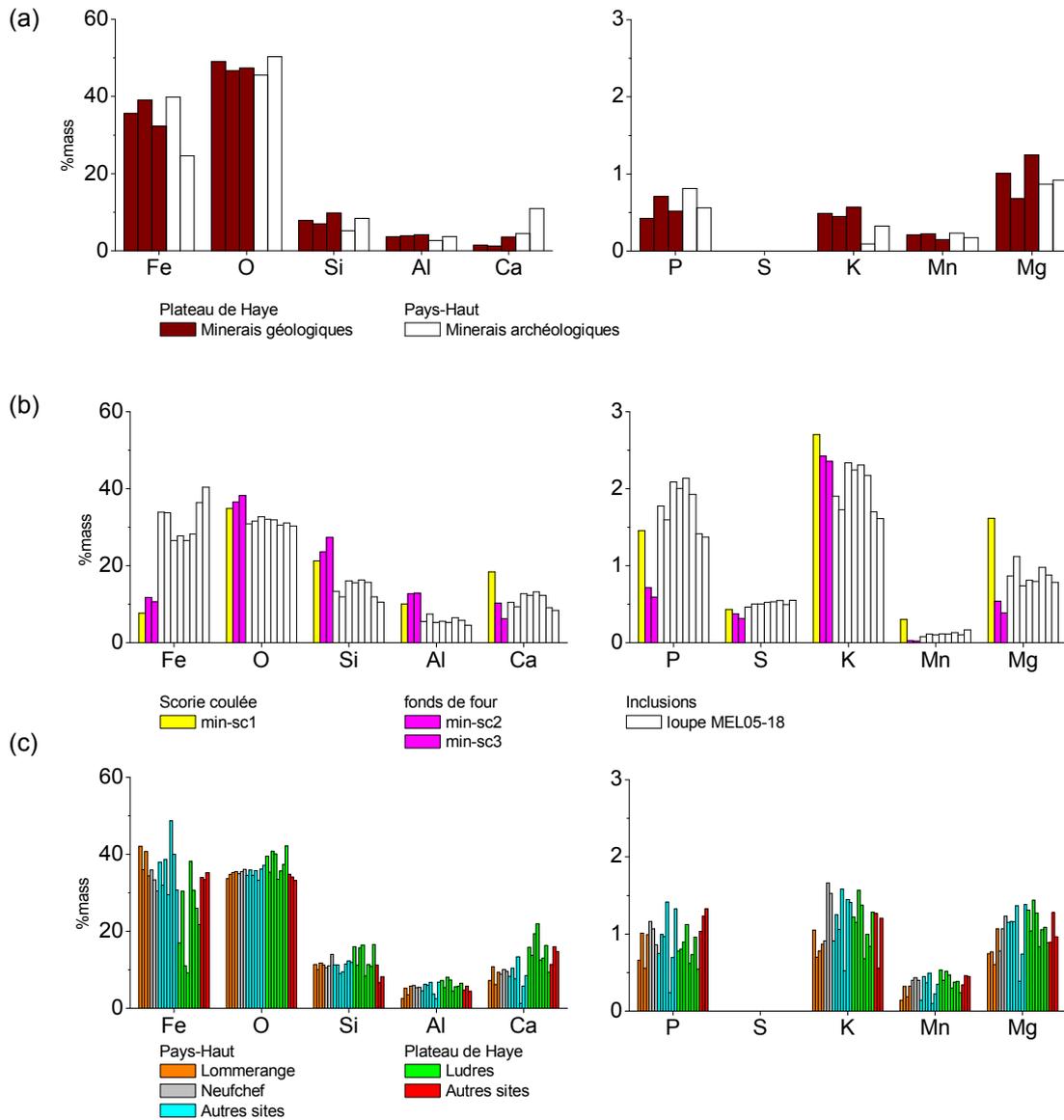


Figure 128 : Compositions en éléments majeurs : (a) des minerais archéologiques et géologiques (base Palsid), (b) des scories issues de la réduction de la « minette de Lorraine » : réductions expérimentales (EDS) et (c) scories archéologiques (base Palsid)²⁰².

Nous allons à présent comparer les compositions en éléments traces des scories, de la loupe²⁰³, des inclusions de cette loupe, d'objets métalliques et des minerais (Figure 129, Figure 130). Les éléments les plus abondants dans les scories et les inclusions sont Sr (~ 426 ppm)²⁰⁴, Zr (~ 247 ppm) et Ba (~ 206 ppm). Les minerais ont des teneurs élevées en Co, Ni, As et Zn par rapport à celles des scories²⁰⁵. Cette observation est cohérente avec le

236

²⁰² Les teneurs en S des scories ne sont pas données dans la base Palsid.

²⁰³ Une analyse globale de la loupe MEL05-18 a été effectuée par ICP-MS sur 50 mg d'échantillon. Seuls Sb, Co, Ni, W, As et Mo ont été analysés.

²⁰⁴ Etant donné la teneur importante en Ca (~ 12 %_{mass}) des scories, cette concentration élevée en Sr, élément qui a le même comportement que Ca, est normale.

²⁰⁵ Minerais : Co ~ 60ppm, Ni ~ 101ppm, As ~ 180ppm, Zn ~ 235ppm.

comportement de ces éléments lors de la réduction (cf. § 1.3.1). En effet, Co, Ni et As sont des éléments qui passent majoritairement dans le métal et Zn est très volatile. Donc même si ces éléments sont présents en quantités importantes dans les minerais, leurs teneurs seront faibles dans les scories, en revanche le métal issu de cette réduction sera riche en Co, Ni et As. Ce résultat est confirmé par l'analyse globale de la loupe issue de l'expérimentation (MEL05-18) et des objets. Pour ces échantillons, les concentrations en Co, Ni et As sont particulièrement élevées (> 200 ppm).

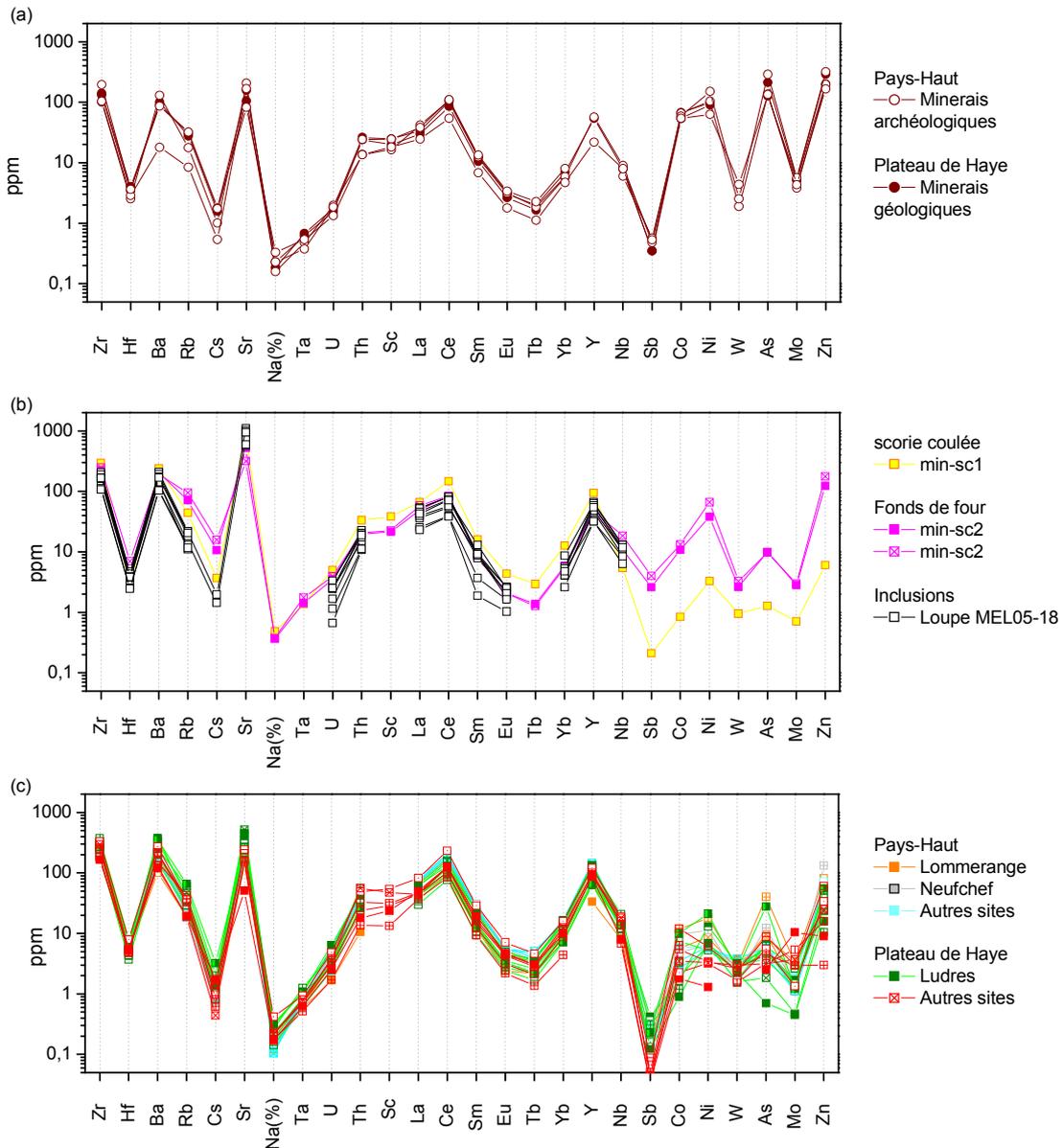


Figure 129: Compositions en éléments traces : (a) « minettes » de Lorraine (INAA), (b) scories et inclusions de la loupe issues des réductions expérimentales (ICPMS, INAA, LA-ICP-MS), (c) scories des sites archéologiques (base Palsid).

Scories : Co ~ 6 ppm, Ni ~ 15 ppm, As ~ 9 ppm, Zn ~ 61 ppm.

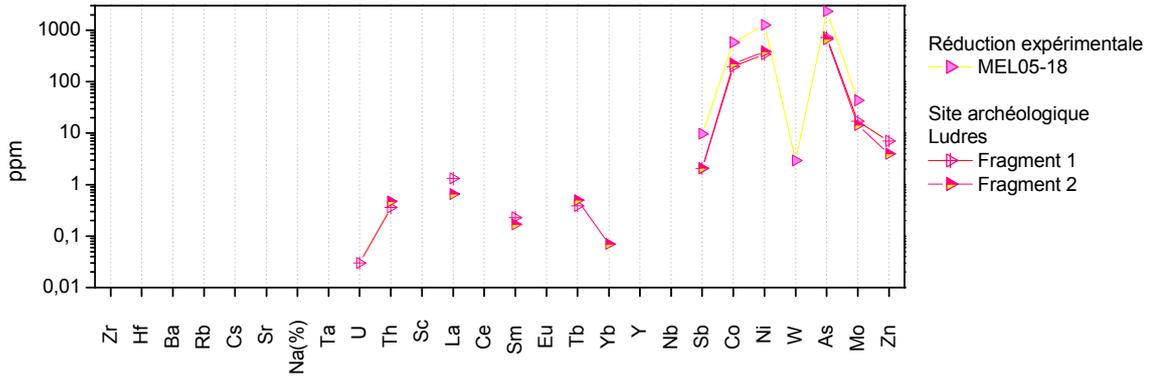


Figure 130: Compositions en éléments traces de MEL05-18 (loupe) et d'objets métalliques mis au jour sur le site de Ludres (ICPMS, INAA).

Les valeurs des rapports d'éléments majeurs sont assez variables ($R < 0,85$) (Figure 131). Ces différences sont probablement liées à des variations importantes des proportions des différentes phases constituant le minerai oolithique (ciment, oolithe...). Les scories de fond de four (min-sc2, min-sc3) issues d'expérimentations différentes ont des rapports Si/Al, Mg/Al et K/Al très proches, assez différents des autres scories et inclusions (min-sc1, MEL05-18). Cette variabilité pour les échantillons d'une même réduction peut s'expliquer par une contribution importante des pollutions extérieures, différentes pour les scories coulées et les scories de fond de four.

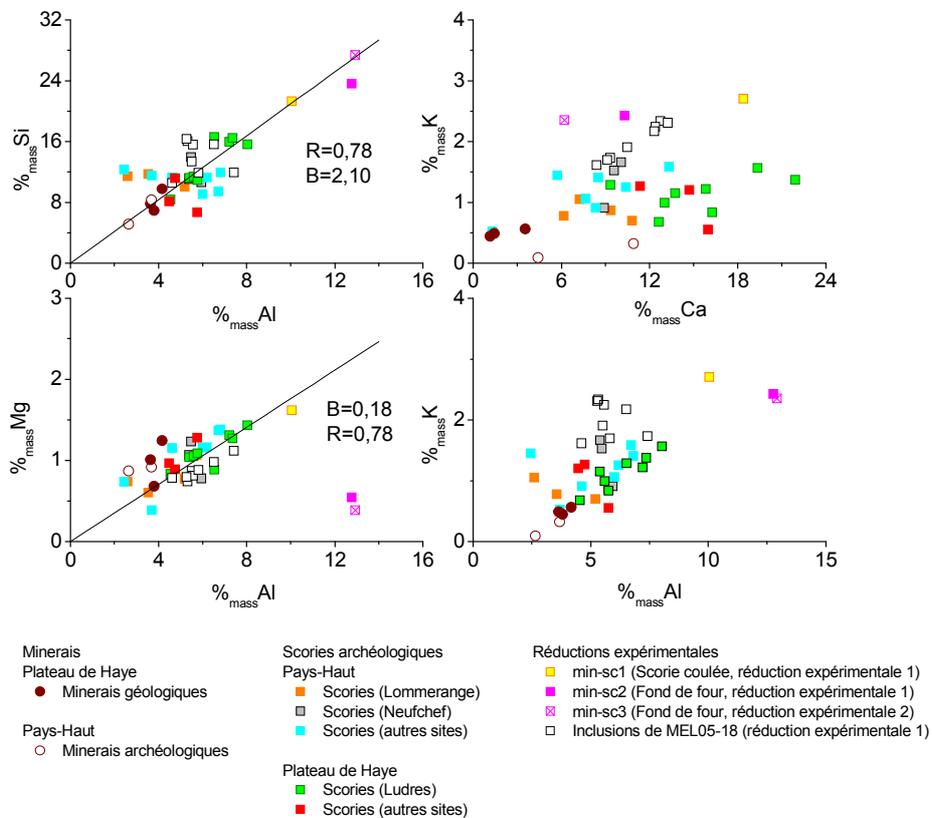


Figure 131 : Rapports d'éléments majeurs pour des minerais oolithiques et des scories issues de la réduction de ce minerai (EDS, base Palsid).

Comparons maintenant les rapports d'éléments traces. Tous les couples d'éléments sont globalement bien corrélés pour les scories archéologiques et les minerais (Figure 132). En revanche certains rapports (La/Yb, Ce/La, Cs/Rb) permettent de distinguer les scories de fond de four (min-sc2, min-sc3) et les inclusions de la loupe (MEL05-18) issues des réductions expérimentales des autres échantillons²⁰⁶.

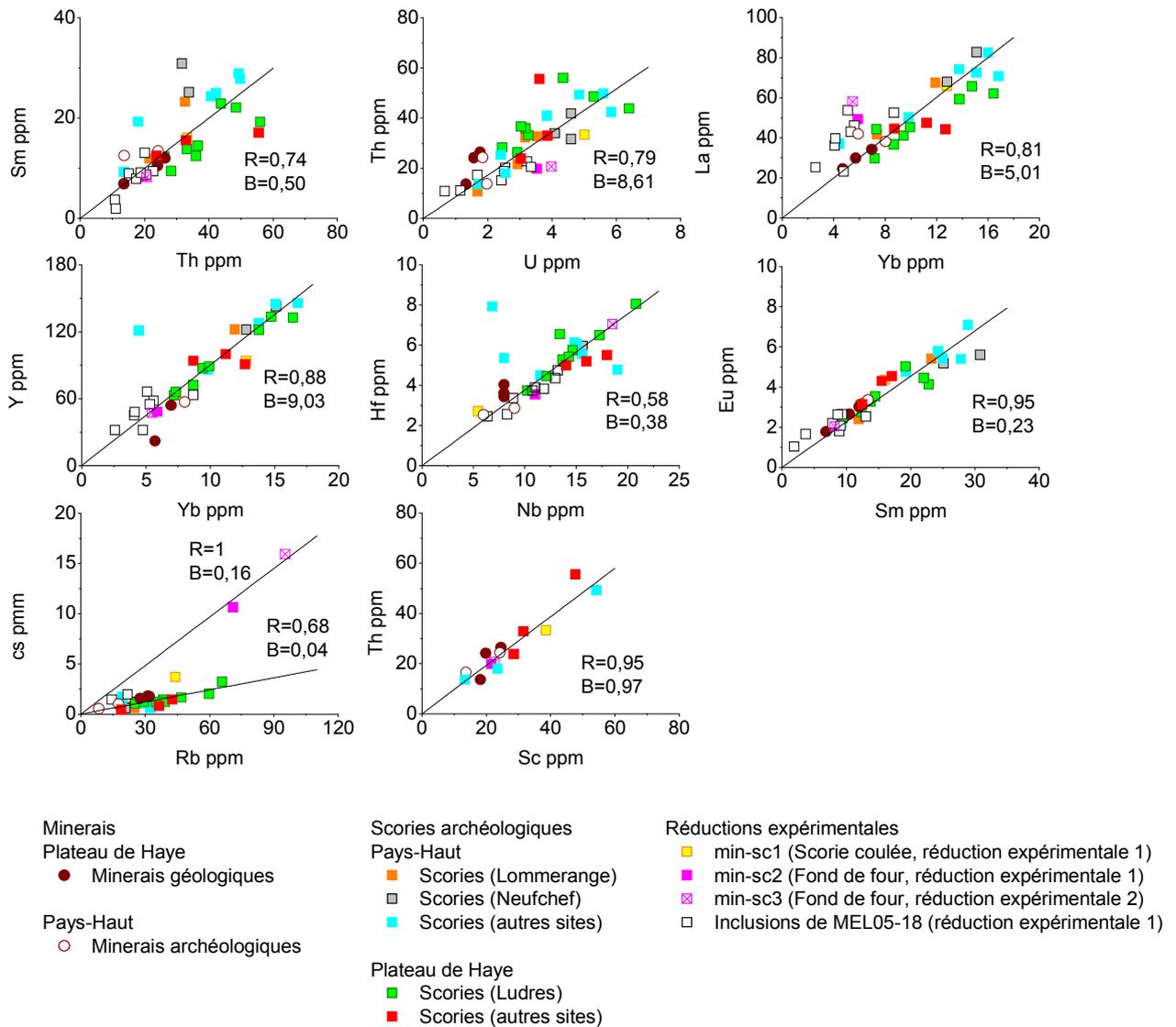


Figure 132 : Rapports d'éléments traces pour des minerais oolithiques et des scories issues de la réduction de ce minerai (INAA, ICPMS, LA-ICP-MS, base Palsid).

Pour les éléments qui passent majoritairement dans le fer, les rapports Ni/Co et Sb/As sont constants ($R = 0,99$) pour les minerais et les différents objets (Figure 133).

²⁰⁶ La scorie coulée (min-sc1) issue de la même réduction que min-sc2 et MEL05-18 a en revanche des rapports en éléments traces proches des minerais et scories archéologiques.

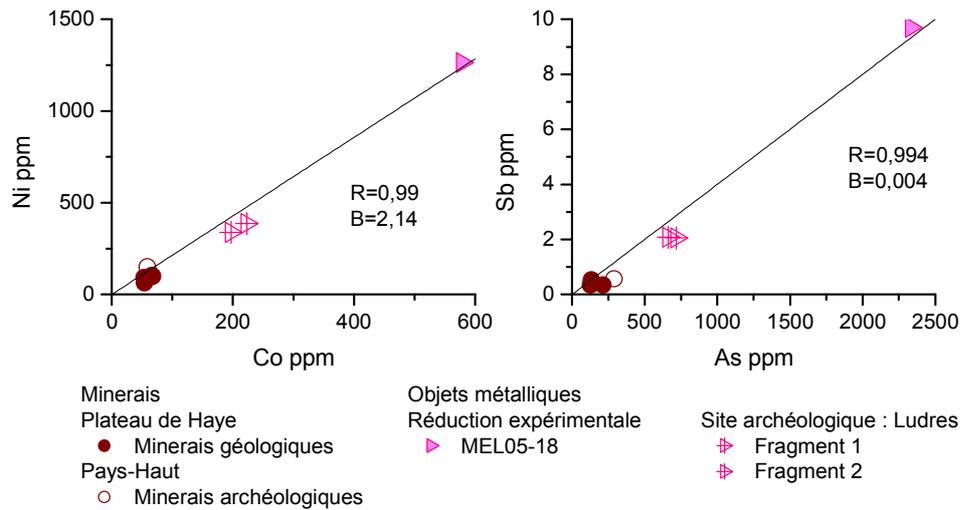


Figure 133 : Rapports d'éléments traces pour les minerais, la loupe et les fragments métalliques (INAA, ICPMS).

2.3 Avignon

Deux échantillons provenant du Palais des Papes d'Avignon ont également été étudiés. L'analyse globale de la composition en éléments traces de ces objets a été effectuée par INAA. Ces deux échantillons ont des compositions très proches, ils ont tout deux des concentrations élevées en Co (~ 200 ppm), Ni (~ 350 ppm) et As (~ 700 ppm) (Figure 134).

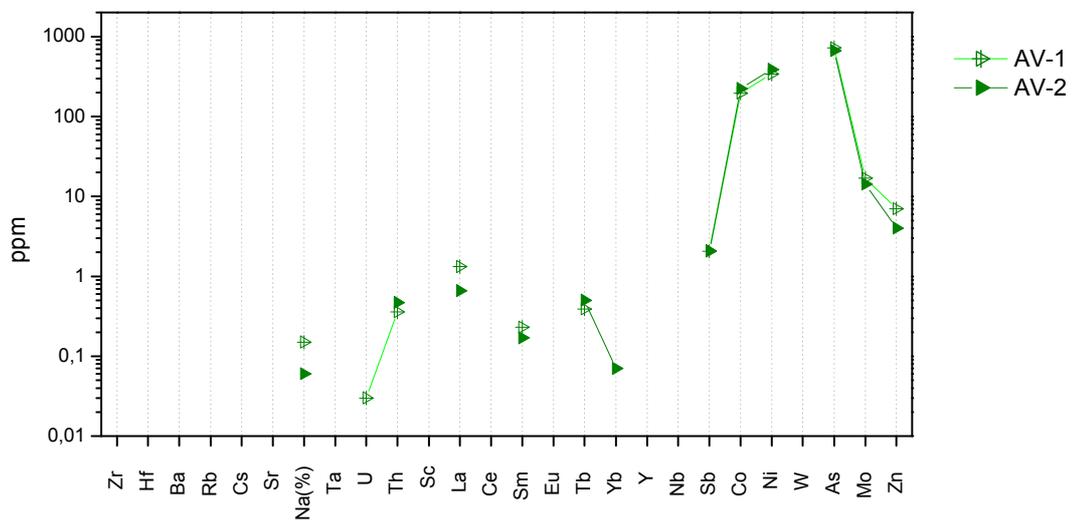


Figure 134 : Compositions en éléments traces de AV-1 et AV2 (INAA).

La signature chimique de la « minette de Lorraine », du site de Guichainville et des deux objets prélevés à Avignon seront comparées à celle du Pays de Bray dans le Chapitre V.

3. Objets de provenance inconnue

Dans le but d'appliquer cette étude de la caractérisation de la signature chimique du Pays de Bray à des problématiques historiques précises, des fers de construction des églises rouennaises ainsi que des objets en fer de forme travaillée mis au jour sur le site archéologique de Glinet ont également été étudiés.

3.1 Fers de construction des églises rouennaises

D'après les sources historiques, le Pays de Bray est susceptible d'avoir produit une partie des fers importés à Rouen. Il est donc intéressant d'essayer de pister sa signature chimique dans les éléments métalliques ayant servi à construire les églises de cette ville. Neuf fers de construction prélevés sur deux édifices de la ville de Rouen ont donc été étudiés²⁰⁷. Il s'agit de goujons (ROUTN6, ROUTN7, ROUTS5, ROUTS6), d'attaches de statue (ROU301, ROU351), d'une cheville de charpente (ROUCH1) et d'agrafes (OUEN02, OUEN06). L'étude métallographique [22] a révélé une très grande hétérogénéité de microstructure pour ces objets (moitié carburée, moitié ferritique). L'observation microscopique a également montré la présence d'une ligne de soudure pour OUEN06²⁰⁸. Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier seulement les objets issus de la filière directe. En effet, les inclusions qu'ils contiennent sont susceptibles de porter les traces de la signature chimique du minerai d'origine (cf. § 1.2.1.4), ce qui n'est pas le cas de celles issues de la filière indirecte. Pour différencier les échantillons issus des deux filières, la méthode proposée par Dillmann *et al.* a été utilisée [10]. Ainsi, l'abaque présenté sur la Figure 135 et sur lequel sont représentées les teneurs moyennes des inclusions des objets étudiés permet de distinguer les objets issus de la filière directe et indirecte. Il révèle que la plupart des fers de construction analysés se placent dans le domaine du procédé direct. Seuls ROUTS5 et ROUTS6 se situent dans le domaine indéterminé. Cependant, leur mise en œuvre précoce²⁰⁹ peut laisser penser que ces objets sont davantage compatibles avec le procédé direct. Nous allons donc étudier la signature chimique de l'ensemble de ces objets.

241

²⁰⁷ L'étude métallographique de ces objets ainsi que la détermination de la composition en éléments majeurs de leurs inclusions ont été effectuées par Maxime L'Héritier dans le cadre de ses travaux de thèse 22. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285 .

²⁰⁸ En raison de l'homogénéité de la composition en éléments majeurs des inclusions de cet objet, cette ligne de soudure a été interprétée comme les marques d'un repli effectué à la forge pendant la phase par exemple d'épuration et non comme une soudure de matériaux d'origines différentes 23. L'Héritier, M., *et al.*, *Utilisation des alliages ferreux dans la construction monumentale du Moyen Age. État des lieux de l'avancée des études métallographiques et archéométriques*. La Revue d'Archéométrie, 2005. **29**: p. 117-132.

L'analyse des éléments traces contenues dans ces inclusions, nous permettra de revenir plus loin sur cette hypothèse..

²⁰⁹ Elle a pu être datée du début XIII^e siècle grâce à la maçonnerie 22. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285

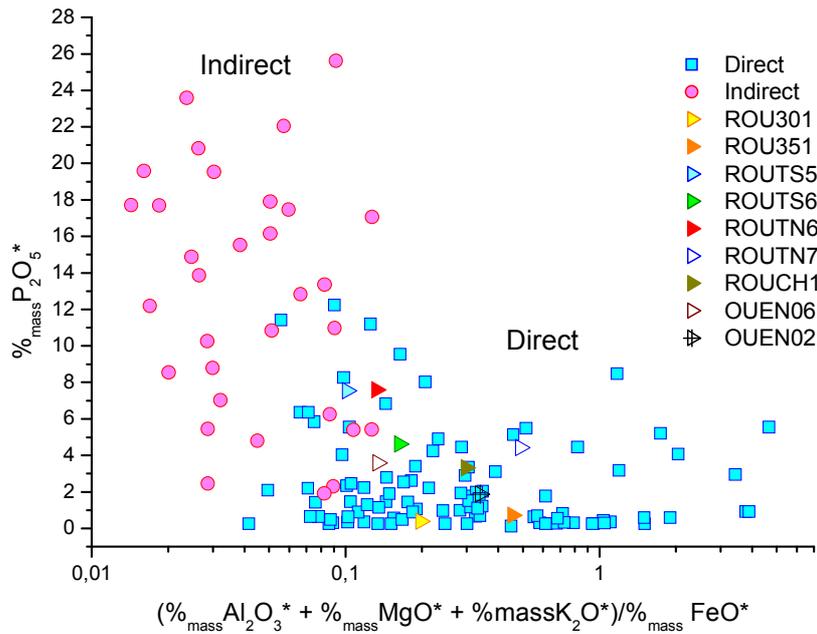


Figure 135 : Distinction des procédés pour les inclusions des fers de construction des églises rouennaises²¹⁰.

Pour les éléments majeurs, les inclusions de ces échantillons sont principalement composées de Fe (~ 37 %_{mass}), Si (~ 14 %_{mass}) et Al (~ 4 %_{mass}) avec des teneurs notables en P, S, K, Ca, Mn et Mg (> 0,5 %_{mass}) (Figure 136). Il n’y a pas de similarité de composition pour des objets de même type. On remarque les concentrations particulièrement élevées en Mn de ROU351, ROUCH1 et ROUTN7 et les teneurs importantes en Ca (> 5 %_{mass}) pour ROUTN7 et ROU351. Les échantillons ROUTN6 et ROUTS5 sont quant à eux assez riches en P (> 3 %_{mass}).

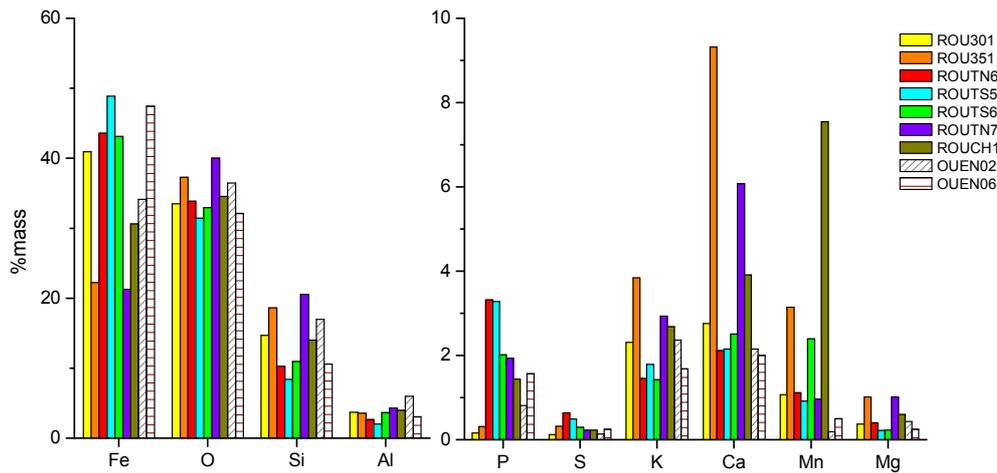


Figure 136 : Compositions en éléments majeurs des inclusions contenues dans les fers de construction des églises rouennaises (EDS).

²¹⁰ Chaque point représente une moyenne de la composition des inclusions effectuée sur environ 50 analyses.

La Figure 137 , la Figure 138 et la Figure 139 présentent les compositions en éléments traces pour les différents objets. Les éléments analysés les plus abondants dans ces inclusions sont La, Ce et Y > 30 ppm.

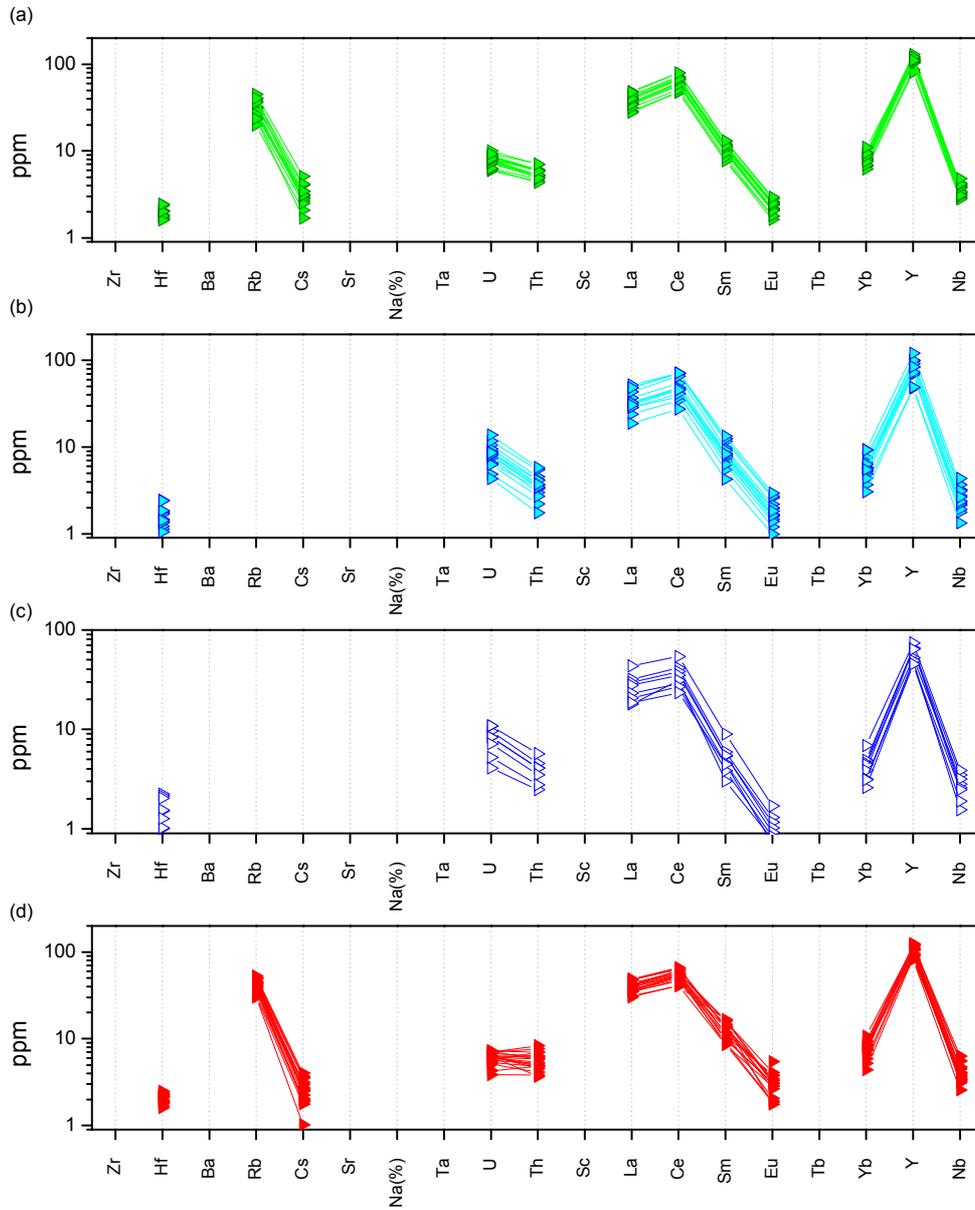


Figure 137 : Compositions en éléments traces des inclusions contenues dans les goujons de la cathédrale Notre-Dame de Rouen : (a) ROUTS6, (b) ROUTS5, (c) ROUNT7, (d) ROUNT6.

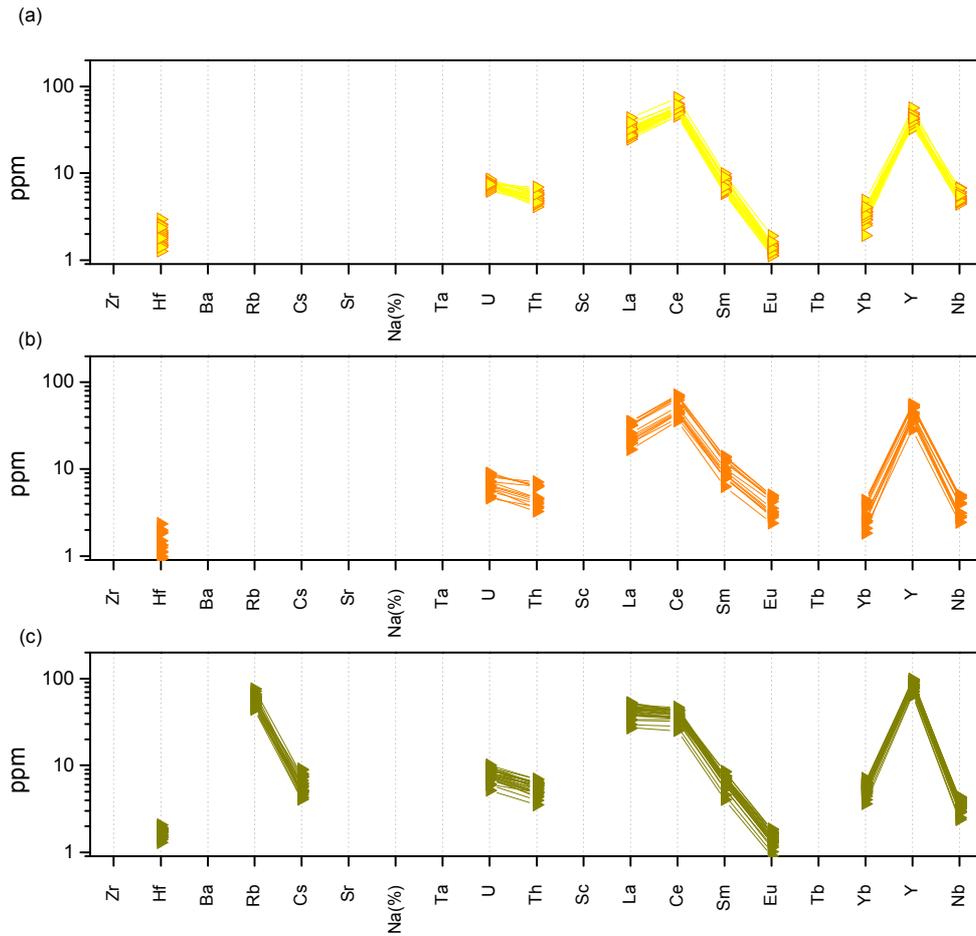


Figure 138 : Compositions en éléments traces des inclusions contenues dans les attaches de statue la cheville de la cathédrale Notre-Dame de Rouen : (a) ROU 301, (b) ROU351, (c) ROUCH1.

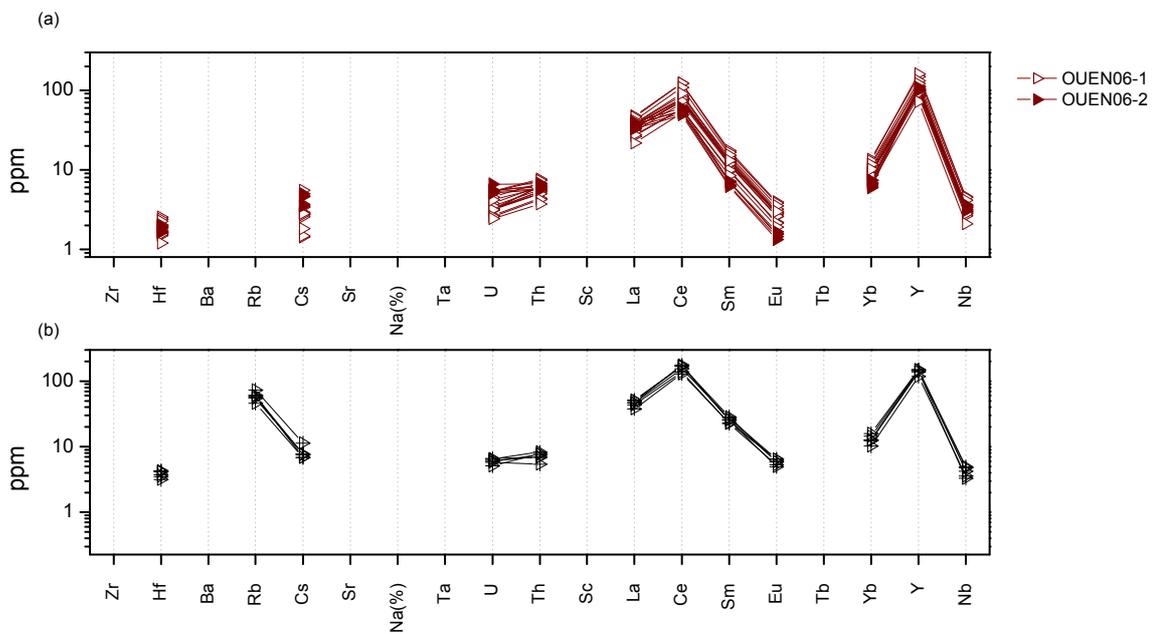


Figure 139 : Compositions en éléments traces des inclusions contenues dans les agrafes de l'église Saint-Ouen : (a) OUEN06, (b) OUEN02.

Pour les éléments majeurs, les échantillons ROUTS5, ROU301, ROUCH1, ROUTN6, OUEN06 présentent des rapports Si/Al ($\sim 3,7-4$), K/Ca ($\sim 0,7-0,8$), et K/Al ($\sim 0,7-0,8$) assez proches (Figure 140).

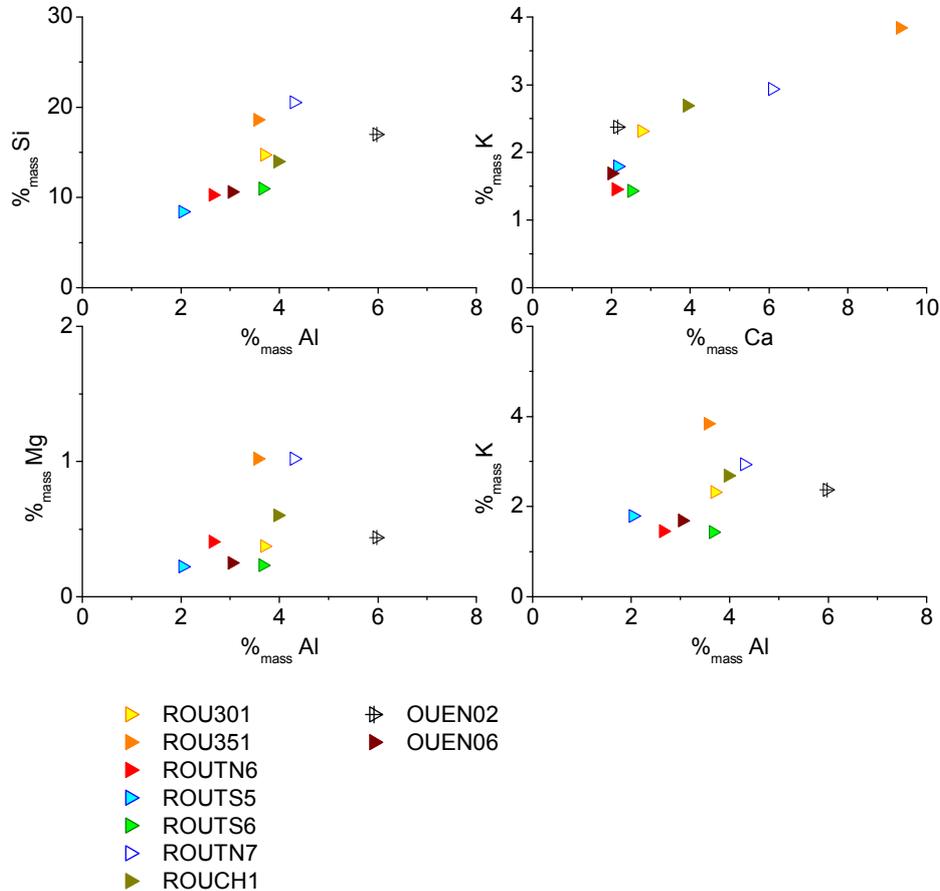


Figure 140 : Rapports moyens d'éléments majeurs pour les inclusions contenues dans les fers de construction des églises rouennaises (EDS).

Sur la Figure 141, la Figure 142 et la Figure 143 sont représentés les rapports d'éléments traces pour les inclusions contenues dans les fers de construction. Ces rapports sont généralement assez constants au sein d'un même objet ($R > 0,8$)²¹¹. Pour en faciliter la lecture, ces rapports dans les différentes inclusions seront représentés par une moyenne pour chaque échantillon (Figure 144)²¹².

245

²¹¹ Les valeurs des rapports pour ROUTN6 sont plus dispersées. Pour cet échantillon, le protocole analytique utilisé afin de mesurer les teneurs en éléments traces des inclusions par LA-ICP-MS n'a pas été le même que celui employé pour les autres objets. En effet nous n'avons pas utilisé l'« options s » qui permet d'avoir une meilleure sensibilité et précision sur les résultats (cf. Chapitre II). La dispersion de la valeur des rapports pour cet échantillon est donc sans doute liée à la méthodologie analytique et ne reflète en rien une variation réelle des rapports d'éléments traces au sein de l'objet.

²¹² Excepté pour OUEN06, pour lequel les inclusions de part et d'autres de la ligne de soudure seront désignées par OUEN06-1 et OUEN06-2.

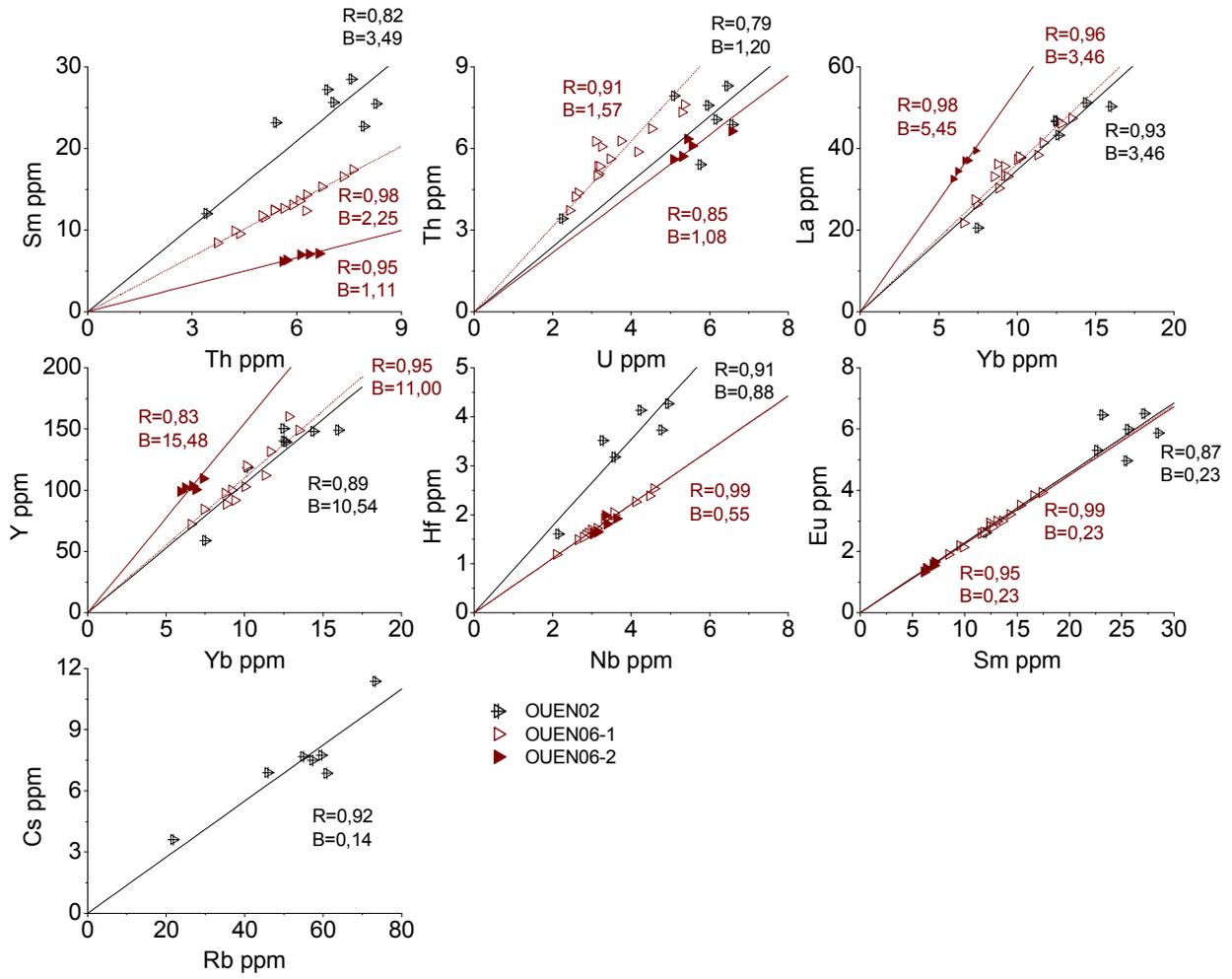


Figure 141 : Rapports d'éléments traces pour les inclusions contenues dans les fers de construction de l'église Saint-Ouen (LA-ICP-MS).

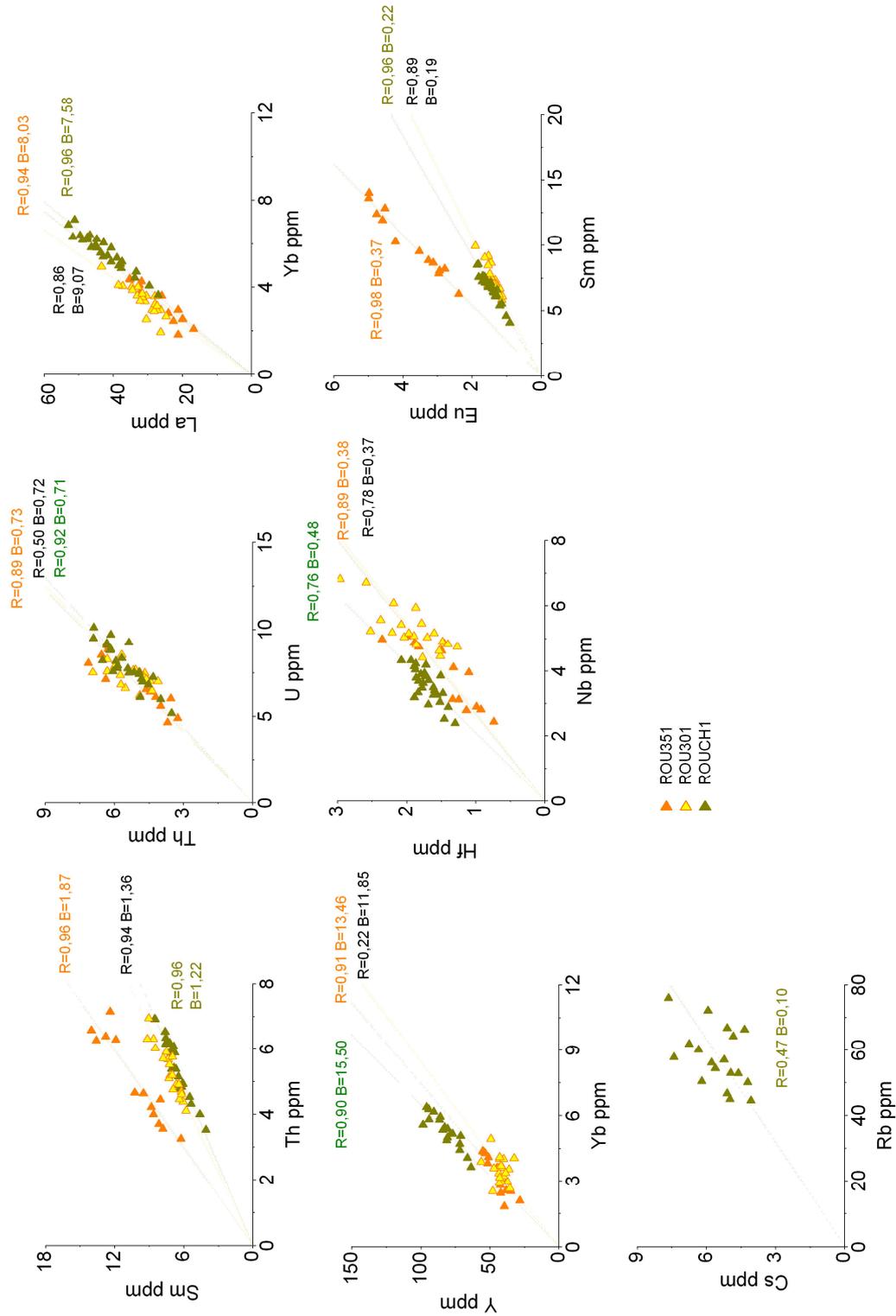


Figure 142 : Rapports d'éléments traces pour les inclusions contenues dans les attaches de statue et chevilles de la cathédrale Notre-Dame de Rouen (LA-ICP-MS).

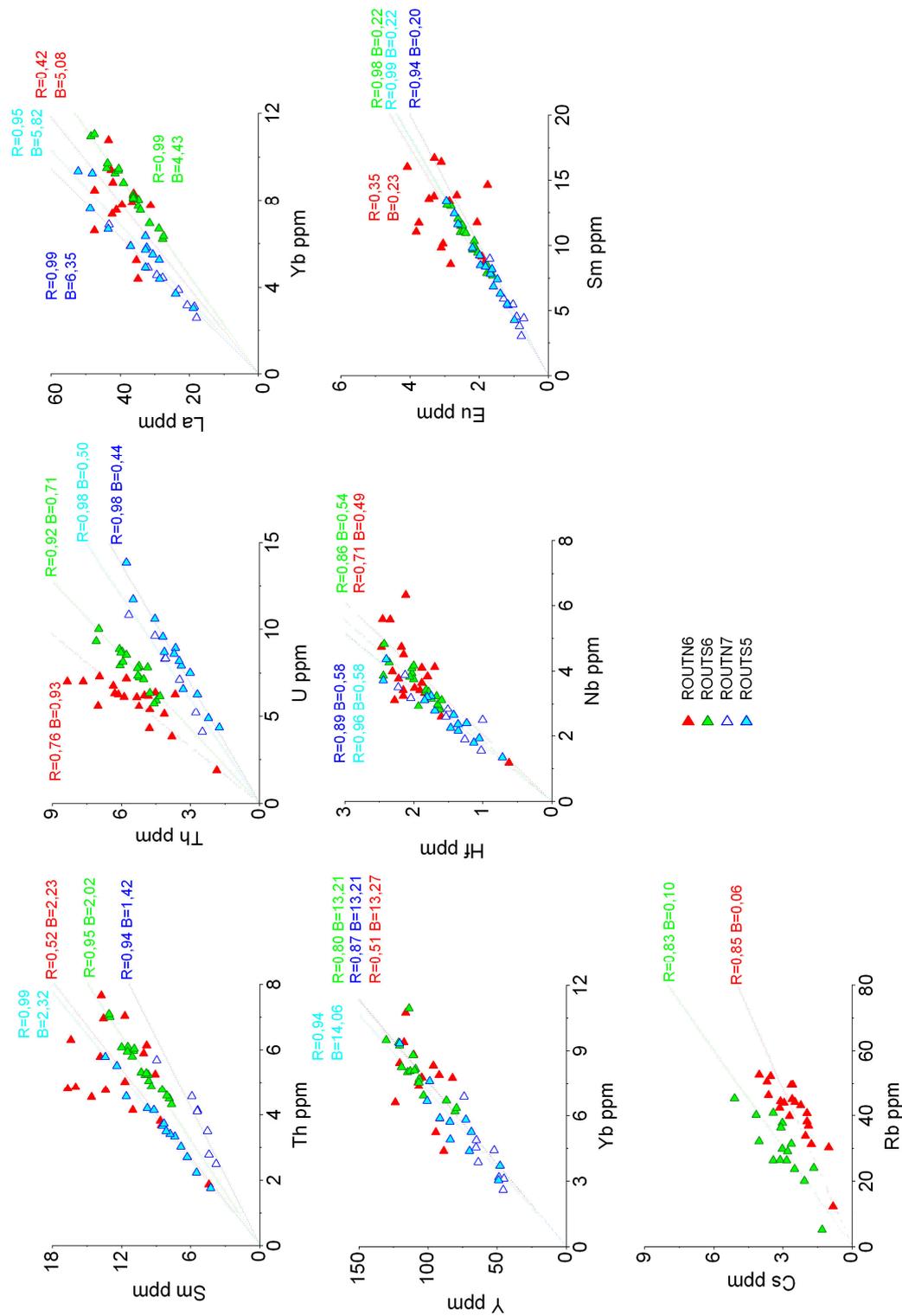


Figure 143 : Rapports d'éléments traces pour les inclusions contenues dans les goujons de la cathédrale Notre-Dame de Rouen (LA-ICP-MS).

La Figure 144 montre les rapports moyens d'éléments traces dans les fers de construction. Ces rapports sont assez différents d'un objet à l'autre, de plus tant que nous n'avons pas comparé avec des zones de production, il est difficile de conclure quant à des éventuelles origines communes d'objet. Toutefois, ces rapports d'éléments traces permettent de singulariser certains fers de construction. L'échantillon ROU351 a une anomalie en Eu ($Eu/Sm=0,4$) comparée à la croûte terrestre supérieure ($Eu/Sm = 0,21$). OUEN02 a quant à lui des rapports Sm/Th, Hf/Nb, Ce/La, Y/Yb assez distincts des autres échantillons. Enfin, l'hypothèse selon laquelle la soudure de OUEN06 serait une marque de repli de la loupe peut être réfutée. En effet, les inclusions de part et d'autre de cette soudure (OUEN06-1 et OUEN06-2) ont des rapports distincts en Th/Sm, Th/U, La/Yb et Y/Yb^{213} , il s'agirait donc bien d'une soudure de deux matériaux d'origines différentes.

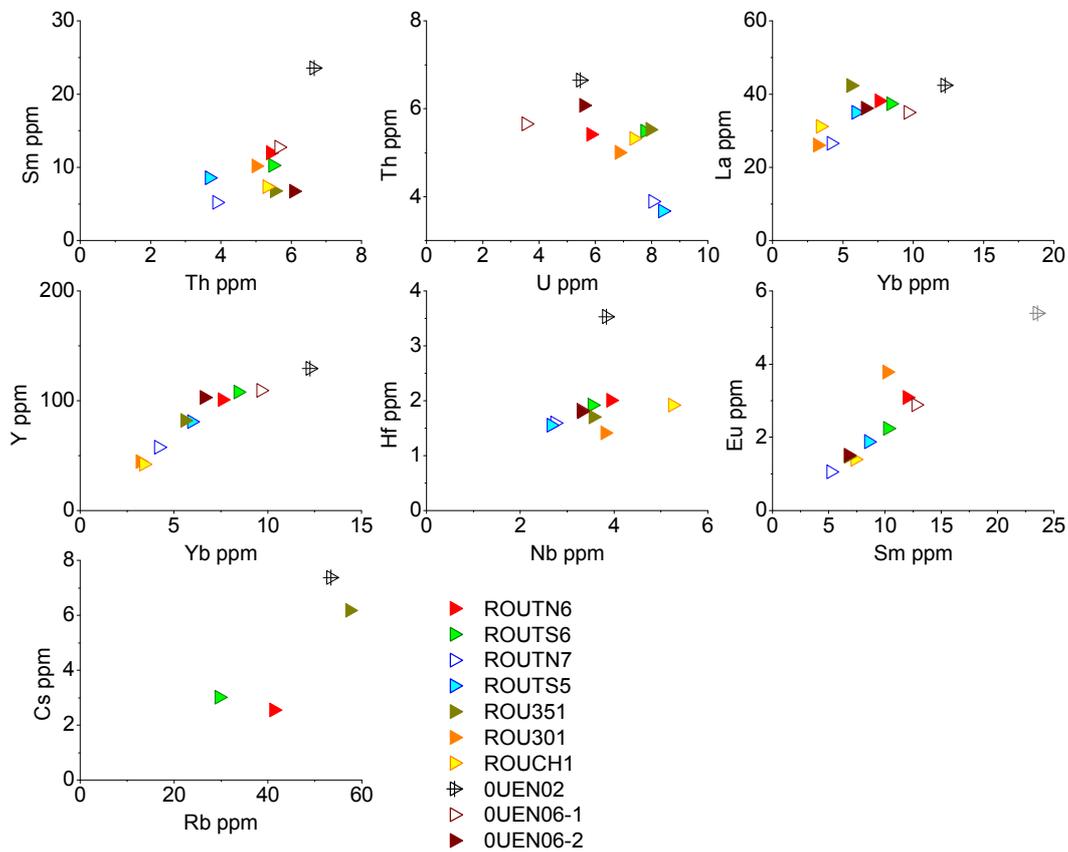


Figure 144 : Rapports moyens d'éléments traces pour les inclusions contenues dans les fers de construction des églises rouennaises (LA-ICP-MS).

249

²¹³ OUEN06-1 : Sm/Th = 2,3 ; Th/U = 1,6 ; La/Yb = 3,6 ; Y/Yb = 11,3.

OUEN06-2 : Sm/Th = 1,1 ; Th/U = 1,1 ; La/Yb = 5,5 ; Y/Yb = 15,5.

3.2 Objets mis au jour sur le site archéologique de Glinet

Les objets, peu élaborés se présentant sous la forme de barres plates de 5 cm de largeur ont été identifiés comme étant produits à Glinet. Cependant, d'autres objets de forme plus complexe ont également été collectés. Il est donc légitime de s'intéresser à l'origine de ces spécimens, ont-ils été produits sur le site ? Comme ces échantillons sont issus de la filière indirecte, seuls les éléments traces contenus dans la matrice métallique ont été analysés pour caractériser leurs signatures chimiques. Ces deux objets ont des concentrations élevées en Co (~300ppm), Ni (~300 ppm) et As (~500ppm) (Figure 145).

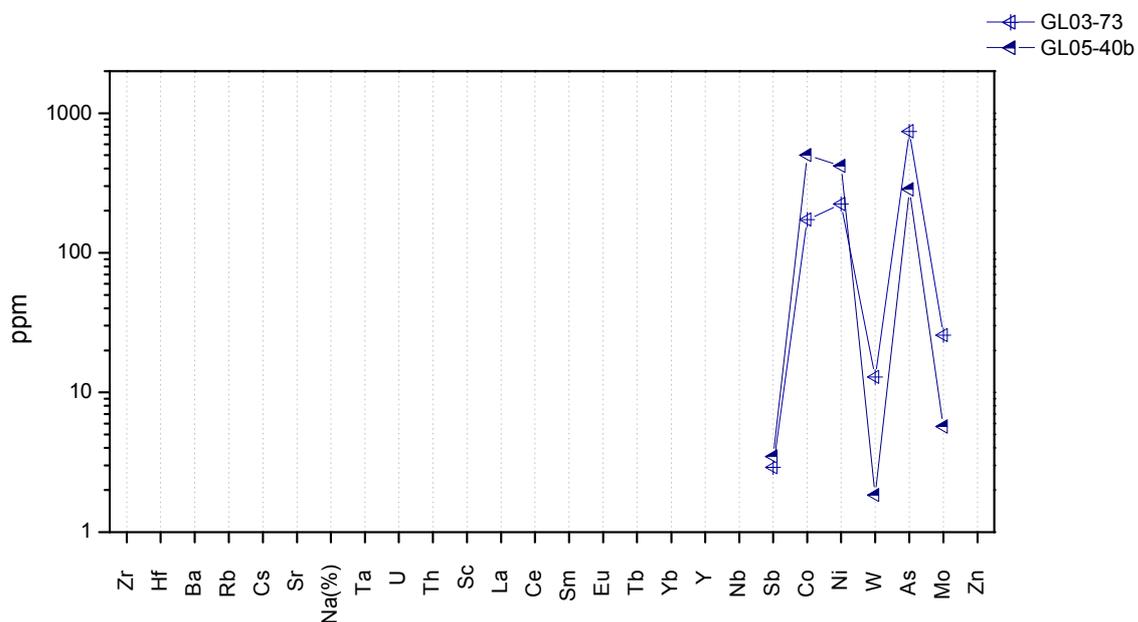


Figure 145 : Compositions en éléments traces de GL03-73 et GL05-40b (ICP-MS)

Les signatures chimiques de tous ces objets seront comparées à celle du Pays de Bray dans le Chapitre V.

Bibliographie

1. Hagemann, R. and M. Treuil, *Introduction à la géochimie et ses applications*. CEA ed. Vol. 1. 1998. 445.
2. Taylor, S.R. and S.H. McLennan, *The Continental Crust : Its composition and evolution* 1985, Oxford: Blackwell scientific Publications.
3. Dillmann, P., F. Tereygeol, and C. Verna, *Premières analyses métallographiques des produits sidérurgiques trouvés sur le site médiéval de Castel-Minier (Aulus-les-Bains, 09)*. La Revue d'Archéométrie, soumis.
4. Leroy, M., *La sidérurgie ancienne en Lorraine avant le haut-fourneau. Etude du développement historique et des conditions techniques de l'utilisation du minerai oolithique lorrain (la minette) en métallurgie de réduction directe*. 1997, CNRS: Besançon.
5. Serneels, V., *Analyse chimique des matières premières et des produits de l'opération de réduction dans le four basque d'Agorregi*, in *La ferreria y los molinos de Agorregi-Aia, Gipuzkoa*, Arkeolan, Editor. 2002, Diputacion Foral de Gipuzkoa - European community: San Sebastian. p. 93- 121.
6. Thomas, G.R. and T. P.Young, *The determination of bloomery furnace mass balance and efficiency*. Geoarchaeology: exploration, environments, resources, 1999. **165**: p. 155–64.
7. Crew, P. *The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags*. in *Iron in the Alps*. Bienno.
8. Dillmann, P., *Etude des alliages ferreux anciens : élaboration, utilisation, altération. Apport des techniques microfaisceau*. 2006, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne.
9. *Handbook of chemistry and physic*. 1965: The Chemical Rubber Co.
10. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34**: p. 1810-1823.
11. Vidal, P., *Géochimie*. DUNOD ed. 1994. 190.
12. Steinberg, M., M. Treuil, and J.C. Touray, *Géochimie principes et méthodes II Cristallochimie et éléments en traces*. Vol. 2: Doin. 599.
13. McLennana, S.M., W.B. Nanceb, and S.R. Taylora, *Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980.
14. Coustures, M.-P., D. Béziat, and F. Tollon, *The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar iron links: examples from two gallo-roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret)*. Archaeometry, 2003. **45**(4): p. 599-613.
15. Pagès, G., et al., *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, 2008.
16. Neff, D. and P. Dillmann, *Étude des interactions verre/produits de corrosion Apport des analogues archéologiques*. 2006, ANDRA. p. 140.
17. Mahé-Le-Carlier, C., *Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés acuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle*. 1997, Institut National Polytechnique de Lorraine: Nancy. p. 378.
18. Dillmann, P., *Diffraction X, Microdiffraction X et Microfluorescence X sous Rayonnement Synchrotron et analyses comparées pour la caractérisation des inclusions. Application à l'étude de l'évolution historique des procédés d'élaboration des objets ferreux*

- (procédés direct et indirects), in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 1998, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 300.
19. Philibert, J., et al., *Métallurgie du minerai au matériau*. 1998, Paris: Masson. 1107.
 20. Lechevallier, G., *L'affinage des fontes du XVIe au XIXe siècle : approche historique et expérimentale*, in *Mémoire de Maîtrise*. 1999, Paris I: Paris. p. 143.
 21. Dumas, j.-b., *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchet Jeune. 744.
 22. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285
 23. L'Héritier, M., et al., *Utilisation des alliages ferreux dans la construction monumentale du Moyen Age. État des lieux de l'avancée des études métallographiques et archéométriques*. *La Revue d'Archéométrie*, 2005. **29**: p. 117-132.

Chapitre V

Discussion

1. Comportement des éléments	258
1.1 Procédé direct	258
1.2 Procédé indirect	259
2. Méthodologie	262
2.1 Vers une distinction des procédés	262
2.1.1 Principe	262
2.1.2 Comparaison procédé direct/indirect au sein du Pays de Bray	264
2.2 Mise en évidence de signatures chimiques régionales : comparaison avec le Pays de Bray	268
2.2.1 Principe	268
2.2.2 Comparaison de la « signature métal » du Pays de Bray avec d'autres régions	269
2.2.3 Comparaisons de la « signature déchet » du Pays de Bray avec d'autres régions	271
2.2.3.1 Comparaisons des teneurs et rapports d'éléments majeurs	271
2.2.3.2 Comparaisons des teneurs en éléments traces	274
2.2.3.3 Comparaisons des rapports des teneurs en éléments traces	276
2.2.3.4 Utilisation de l'Analyse en Composantes Principales (ACP)	284
3. Applications	287
3.1 Objets mis au jour à Glinet	287
3.2 Fers de construction des églises rouennaises	289
3.2.1 Distinction procédé direct/indirect	289
3.2.2 Origine	290
3.2.2.1 Comparaison avec la signature du Pays de Bray	290
3.2.2.2 Comparaison avec la signature d'une région proche : Guichainville	295
Bibliographie	305

Chapitre V : Discussion

Ce chapitre se compose de trois parties. Tout d'abord sera présenté le bilan sur le comportement des éléments présents dans le système pour les deux procédés. Puis seront développées les méthodologies mises en place d'une part afin de distinguer les objets issus des deux filières et d'autre part pour réaliser des études de provenance sur des objets archéologiques. Ces deux méthodologies seront testées grâce à des échantillons dont le procédé d'élaboration et la provenance sont connus. Dans cette partie seront utilisés non seulement les résultats présentés dans le chapitre précédent, mais également des données issues de la base Palsid. Enfin, ces méthodologies seront appliquées à deux problématiques historiques. La première est liée à la compréhension du site archéologique de Glinet : certains objets de forme élaborée ont été mis au jour sur le site : ont-ils été produits à Glinet, dans le Pays de Bray, ou encore en dehors du Pays de Bray ? La deuxième application porte sur les fers de constructions des églises rouennaises. Lorsqu'elle n'est pas connue leur filière de production sera établie, puis nous vérifierons s'ils ont été produits dans le Pays de Bray, ce qui apportera un éclairage sur les échanges commerciaux entre Rouen et notre région d'étude.

1. Comportement des éléments

1.1 Procédé direct

Les différentes expérimentations ont permis de préciser le comportement des éléments lors de la réduction du minerai pour le procédé direct (Figure 146). Les éléments qui vont rester associés au métal (Co, As, Ni...), à la scorie (Hf, La, Ce, Th ...) et ceux qui se partagent entre les deux (P, Mo...) ont ainsi pu être mis en évidence. Lors de la réduction, une grande quantité d'éléments présents initialement dans le minerai migrent dans le déchet de l'opération et vont par conséquent se retrouver dans les inclusions de l'objet fini. Toutefois, certains de ces éléments peuvent avoir leurs concentrations considérablement modifiées par des pollutions extérieures. L'influence d'une source de pollution (cendre, paroi du bas fourneau...) sur un élément dépend de sa teneur initiale dans le minerai : si un élément a une teneur faible dans le minerai, l'influence d'une pollution extérieure pour cet élément sera d'autant plus perceptible. Il n'existe donc pas de distinction absolue entre les éléments pouvant être potentiellement pollués par des contributions extérieures et ceux exempts de cette pollution. Toutefois, les différentes réductions expérimentales ainsi que les études précédentes [1, 2] ont montré que le charbon de bois pouvait généralement entraîner une pollution notable en Ca, K, P, Mg, Na, Sr, Ba et Rb²¹⁴. A ce titre il semble que les scories de fond de four soient généralement plus contaminées par les cendres que les scories coulées (§1.2.1). Lors des réductions XP03, XP05 et XP09 la pollution entraînée par la paroi en argile du bas fourneau a pu être considérée comme négligeable (§ 1.2.1), cependant l'analyse de ces parois ainsi que différentes compositions données par la littérature [1, 3] indiquent que les éléments Si, Al, Ti, V, Zr, Ba, Rb et Cr pourraient être potentiellement affectés par ce type de contamination. L'ajout d'un fondant calcique lors de la réduction apporterait également au système des quantités importantes de Ca, Sr mais aussi de Mg si le matériau ajouté est du calcaire magnésien²¹⁵. Si certains éléments sont amenés au système par des pollutions, d'autres en revanche, tels que Zn et S, sortent du système car ils sont volatils. Ces observations ont donc permis d'éliminer les éléments qui, en raison de leur comportement ou de leur pollution lors de la réduction ne peuvent pas servir de traceur de la signature chimique du minerai (éléments qui se partagent, éléments pollués, éléments volatils).

258

²¹⁴ Si le substrat géologique est majoritairement constitué de roches silicatées, il est possible que le charbon de bois contienne également une certaine quantité de Si.

²¹⁵ Par exemple, les roches carbonatées comme les dolomies qui contiennent une proportion importante de Mg et que l'on trouve dans les régions fortement métamorphiques comme les Alpes 4. Serneels, *Les laitiers du haut fourneau de Carena TI. Premiers résultats*. Minaria Helvetica, 1999. **19b**: p. 24-40.

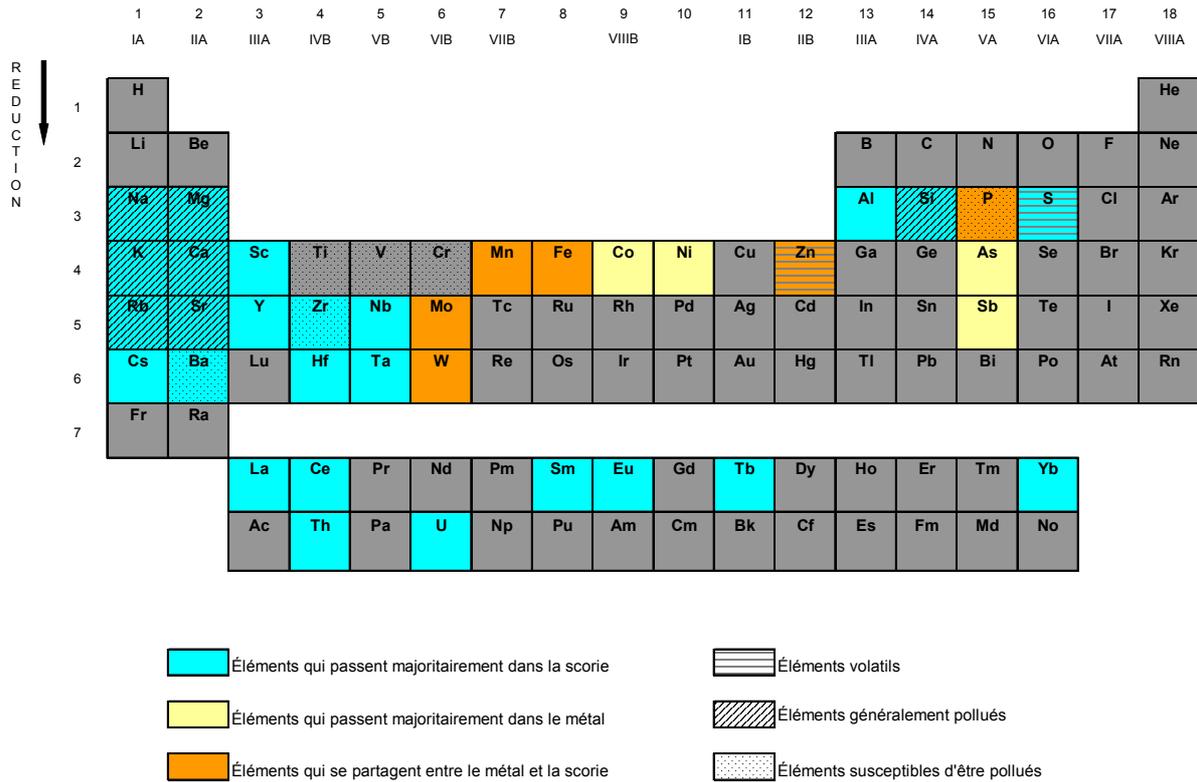


Figure 146 : Comportement des éléments lors du procédé direct.

A cette sélection liée au comportement des éléments au cours de la chaîne opératoire directe, il faut ajouter un filtre lié à leurs comportements géochimiques. Ainsi, les éléments sensibles à l'altération et ceux qui forment des couples de *quasi isotopes* ont été écartés de cette étude. A l'issue de cette sélection et en utilisant les éléments analysables avec nos moyens expérimentaux, nous avons formé à partir des données de la géochimie des couples pertinents. Les huit rapports suivants ont été choisis pour suivre la signature chimique du pays de Bray du minerai jusqu'aux inclusions dans les objets ferreux : Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc.

1.2 Procédé indirect

Les minerais, déchets et produits issus du site archéologique de Glinet ont été étudiés afin de déterminer le comportement des éléments pour le procédé indirect. La Figure 147 résume ce comportement. Nous considérons que les éléments dont la concentration risque d'être modifiée par une pollution lors de la réduction sont les mêmes que pour le procédé direct²¹⁶. Il

²¹⁶ Pour ce procédé aucune réduction expérimentale n'a été réalisée. Les éléments contaminés n'ont donc pas pu être précisément mis en évidence. Il est toutefois raisonnable de penser que ces éléments sont les mêmes que pour le procédé direct.

est de plus possible de supposer que puisque l'emploi d'ajouts en haut fourneau est régulier depuis le XVI^e siècle [5], les éléments présents dans ces ajouts tels que Sr et Ca seront davantage contaminés pour les échantillons issus de ce procédé²¹⁷. De plus, la température atteinte dans le fourneau étant plus élevée, le caractère volatil de certains éléments est susceptible d'augmenter [6]. Cependant, comme en réduction directe, la plupart des éléments présents dans le minerai vont migrer dans le déchet de l'opération. Certains éléments vont se partager en passant préférentiellement dans la fonte (P, S, Cu, Mo) ou le laitier (Mn, Nb, W, Zn, V, Cr), et peu d'éléments passent majoritairement dans le métal (Co, Ni, As, Sb). La réduction se révèle donc être un filtre qui tend à effacer la signature chimique issue du minerai dans le produit final. En effet, lors de cette étape une grande quantité d'éléments vont être éliminés dans le laitier, et la réduction se déroule à l'état liquide, le métal produit ne contient quasiment pas d'inclusions non métalliques.

Lors de l'étape d'affinage, les éléments présents dans la fonte vont se répartir entre le métal et les scories (i.e. les inclusions). Seuls Co, Ni, As et Sb ne partitionnent pas et restent dans le métal. Ces éléments permettent ainsi de retrouver une partie de la signature chimique initiale du minerai dans le métal affiné obtenu en fin de chaîne opératoire. En revanche, les inclusions, pour toutes les raisons exposées précédemment, ne contiennent plus aucune trace de cette signature. Comme pour le procédé direct, il faut ajouter à ces considérations les indications apportées par la géochimie pour définir les couples d'éléments adéquats caractérisant la signature chimique d'une région, à savoir (Co, Ni) et (As, Sb)²¹⁸. Il apparaît donc que seuls ces deux rapports permettent de tracer la signature du minerai jusqu'au métal affiné de l'objet.

Le comportement des éléments lors de la réduction en haut fourneau rend donc difficile les études de provenance puisqu'il tend à effacer la signature du minerai. En revanche, il est possible de mettre à profit ce comportement pour disposer d'un outil puissant permettant de distinguer les procédés.

260

²¹⁷ Dans certains cas de l'argile a également été volontairement ajoutée comme fondant 4. Serneels, *Les laitiers du haut fourneau de Carena TI. Premiers résultats*. Minaria Helvetica, 1999. **19b**: p. 24-40. Cet ajout entraînerait vraisemblablement alors une pollution en Al, Ti, V et Cr.

²¹⁸ Grolimund et al. ont montré que As et Ni pouvaient être distribués de manière assez hétérogène au sein des échantillons ferreux. Pour déterminer leur concentration, il est donc indispensable d'effectuer une analyse macroscopique, qui permettra de pallier cette hétérogénéité et d'avoir une idée de la composition globale de l'échantillon 7. Grolimund, D., et al., *Shedding new light on historical metal samples using micro focused synchrotron X ray fluorescence and spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B, 2004. **59**: p. 1627-1635.

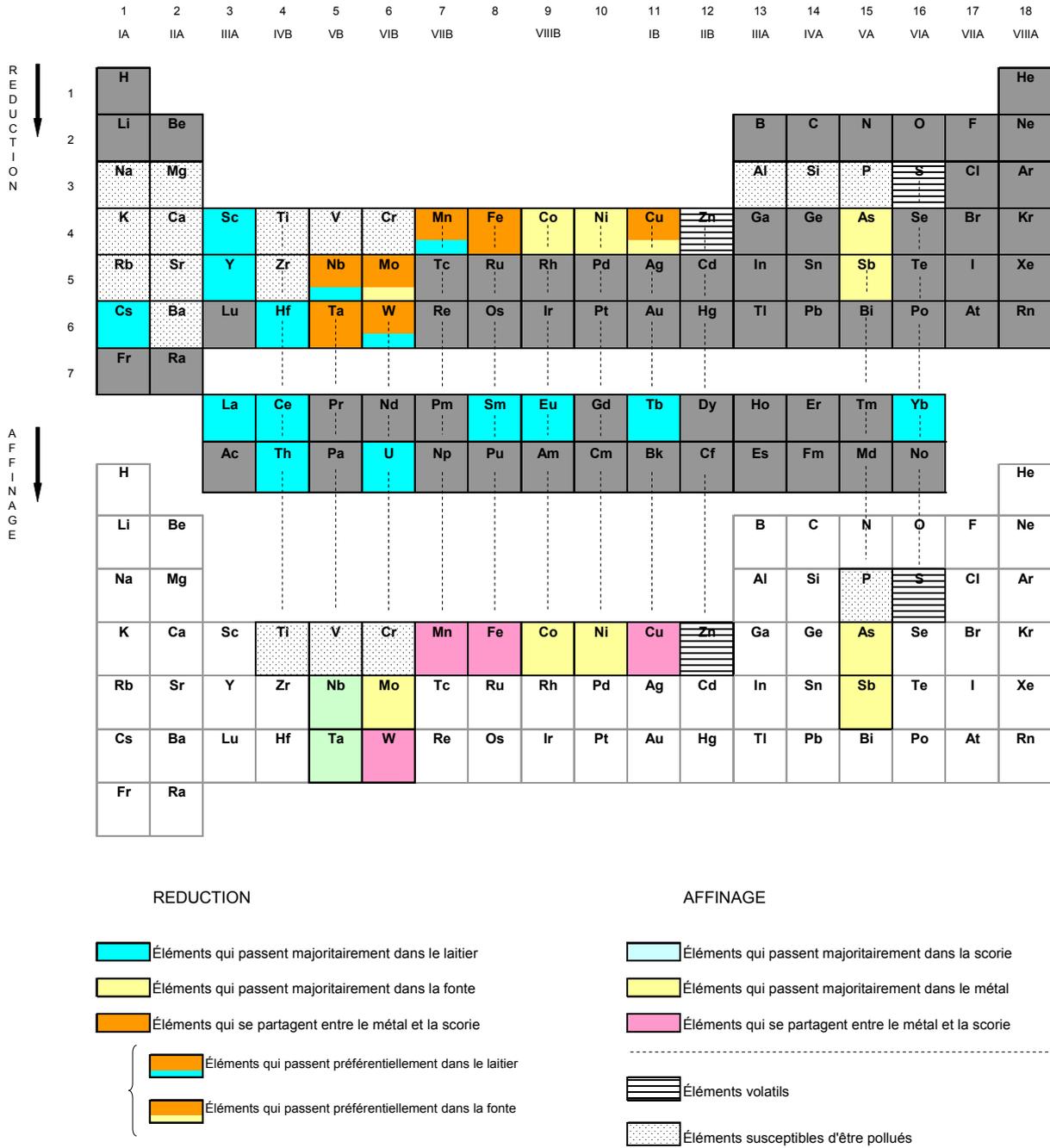


Figure 147 : Comportement des éléments lors du procédé indirect.

2. Méthodologie

2.1 Vers une distinction des procédés

2.1.1 Principe

Dillmann *et al.* [8] ont déjà montré qu'en considérant les comportements différents des éléments majeurs dans les deux chaînes opératoires, ainsi que leurs spécificités du point de vue des ajouts et des pollutions éventuelles, il est dans certains cas possible, de discriminer des objets issus des deux procédés par l'analyse de leurs inclusions. En considérant ces paramètres, Dillmann *et al.* ont proposé un diagramme permettant de distinguer un domaine exclusif du procédé direct et un domaine exclusif du procédé indirect. Il existe toutefois sur ce diagramme une zone indéterminée où les objets issus des deux procédés coexistent (Figure 151). Il est évident que si le minerai utilisé pour le procédé direct est pauvre en MgO, K₂O et Al₂O₃, riche en P₂O₅ ou que celui employé pour le procédé indirect a des teneurs très faibles en P₂O₅ et que des pollutions importantes sont introduites au système lors de l'étape d'affinage (parois, cendre, ajout de calcaire magnésien), il sera alors difficile de distinguer les deux chaînes opératoires. L'utilisation des éléments traces va permettre d'augmenter le nombre de paramètres susceptibles de donner des indications sur les filières de réduction.

L'étude des deux chaînes opératoires a montré que les scories et donc les inclusions des objets provenant de la réduction directe contiennent une grande quantité d'éléments présents initialement dans le minerai (La, Ce, Sm, Eu...), alors que les inclusions et scories indirectes sont issues de l'affinage d'une fonte considérablement épurée de ces éléments. Les ordres de grandeur des teneurs en ces éléments, qui passent majoritairement dans la scorie pour le procédé direct (Figure 146), et qui sont éliminés dans le laitier lors de la réduction indirecte (Figure 147), devraient potentiellement permettre de distinguer les deux procédés. On peut s'attendre à ce que ces teneurs soient significativement plus faibles dans les inclusions issues de l'affinage. Cependant, les concentrations en ces éléments traces étant par définition très faibles dans le minerai et donc dans les scories directes, la moindre pollution lors de l'affinage peut entraîner des teneurs comparables dans les déchets des deux filières.

Les éléments traces qui sortent du système lors de la réduction indirecte mais qui peuvent être ensuite apportés en quantité importante par des contaminations lors de l'étape d'affinage ne peuvent donc pas être utilisés pour discriminer les procédés. Ainsi les éléments traces apportés par les cendres de charbon de bois peuvent être écartés. La quantité de charbon

utilisée lors de cette étape étant très importante²¹⁹, la contribution de la cendre à la formation de la scorie est conséquente et les éléments traces Sr, Ba et Rb ont toutes les chances d’être pollués. Il y a également lors de cette étape une certaine contamination liée aux parois du foyer. Cette pollution assez faible est considérée comme négligeable à partir du XVII^e siècle par Buchwald [10], quand se généralise l’utilisation de plaques de fonte pour constituer le foyer. Par ailleurs, même si des ajouts volontaires calciques en vue de déphosphorer la fonte ne sont pas utilisés à Glinet (cf. Annexe 3), de précédentes études attestent que de tels ajouts sont employés au moins dès le XVIII^e siècle [11]. Ainsi, Sr qui avait déjà été écarté en raison de sa teneur dans les cendres ne doit absolument pas être utilisé pour distinguer les procédés. Les éléments qui semblent appropriés pour effectuer la distinction entre les deux filières de réduction sont représentés sur la Figure 148.

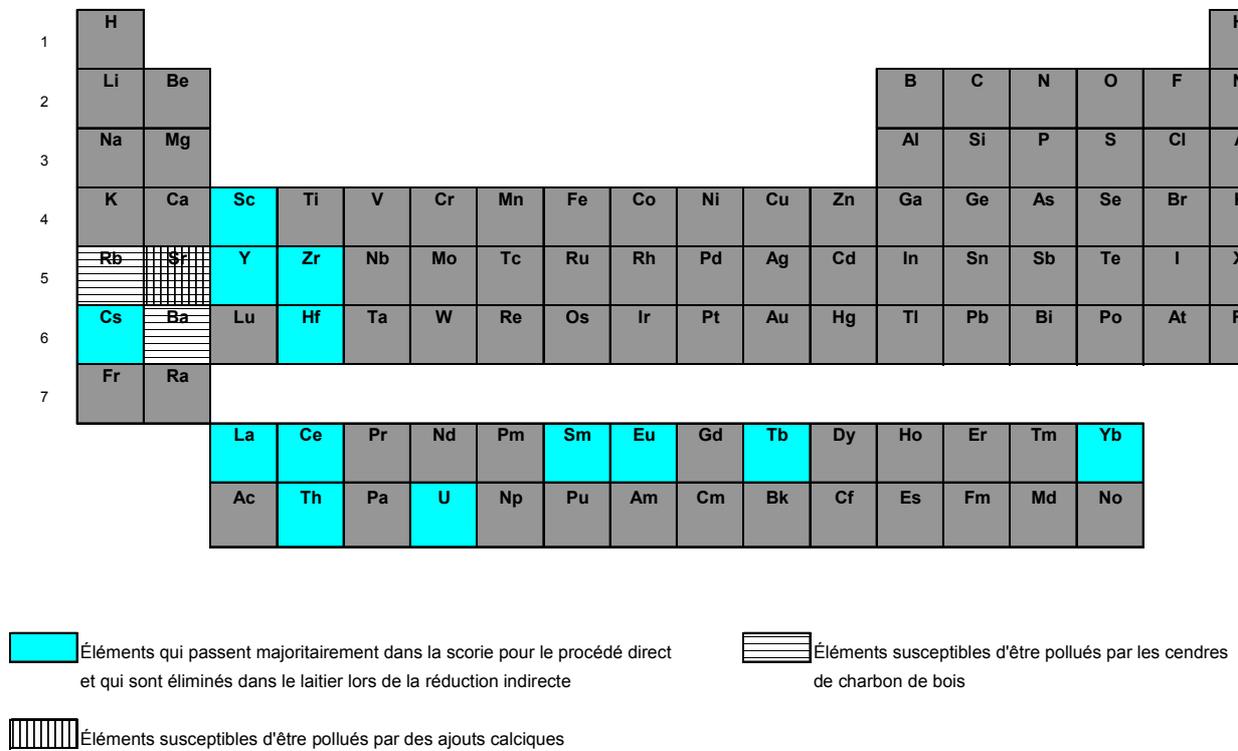


Figure 148 : Eléments appropriés pour la distinction des procédés direct/indirect.

²¹⁹ Christiane Claerr-Roussel indique à partir des chiffres journaliers de production provenant de la forge d’Audincourt près de Montbéliard que la production de 1680 kg de fer nécessite une consommation de charbon de bois de 70 vans. Cela signifie que pour produire 100 kg de fer il faut presque 500 kg de charbon de bois.

9. Claerr-Roussel, C., *Le procédé comtois d’affinage du fer : naissance et mise en place de nouvelles structures de travail au 18e siècle*. Minera Helvetica 2000. **20b**: p. 105-115.

2.1.2 Comparaison procédé direct/indirect au sein du Pays de Bray

Le potentiel de cet outil va maintenant être vérifié en comparant la teneur de ces éléments dans les scories d'affinage de Glinet et dans les différentes scories de réduction directe collectées dans le Pays de Bray. La Figure 149 permet de montrer l'efficacité de cette méthode sur quelques exemples. Les teneurs en Y, Th, Ce et Eu sont très faibles dans les scories d'affinage (0,1- 4 ppm) et 20 à 30 fois plus élevées dans les scories du procédé direct. En revanche, les éléments présents en quantité importante dans les cendres de charbon de bois (Rb, Sr, Ba) ont des teneurs comparables dans les scories de réduction directe et dans celles d'affinage. Les éléments pollués par les cendres ne permettent donc pas de différencier les scories issues des deux procédés. En revanche, la contribution des parois en argile est plus négligeable²²⁰ : malgré les quantités importantes de Zr dans celle-ci, cet élément permet de faire la distinction. L'ensemble des histogrammes représentant les teneurs dans les scories de réduction directe et dans celles d'affinage est présenté en Annexe 6.

²²⁰Rappelons que l'état de surface granuleux du fond des scories d'affinage de type I indique très probablement l'utilisation d'un foyer en argile (cf. Chapitre IV).

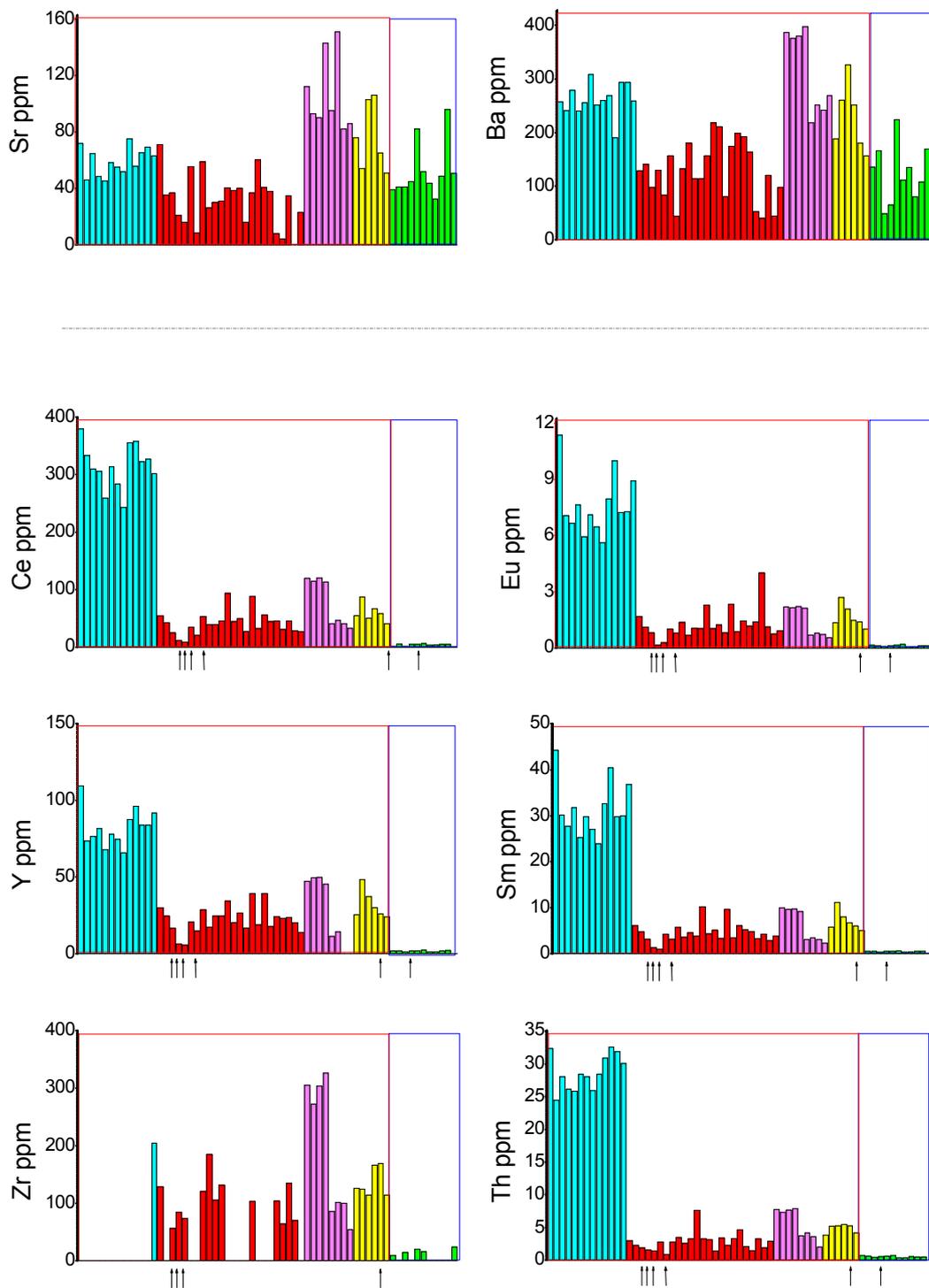


Figure 149 : Comparaison des teneurs en Sr, Ba, Ce, Eu, Y, Sm, Zr et Th dans les scories de réduction directe et d'affinage du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, EDS).

La Figure 150 permet de vérifier que ces différences de teneur se retrouvent également dans les inclusions issues des objets des deux filières. Les teneurs en La et Ce sont 8 à 10 fois plus

élevées dans les inclusions d'objets du procédé direct que dans celles d'objet du procédé indirect²²¹.

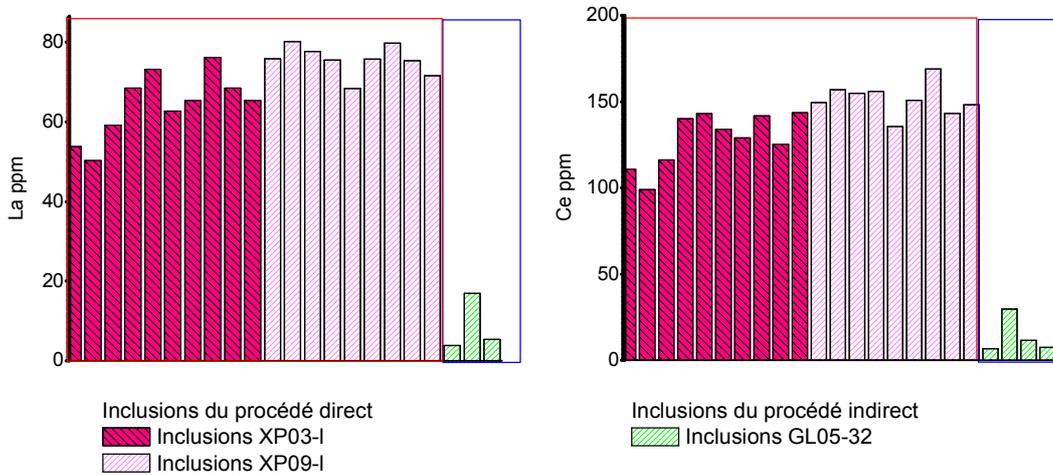


Figure 150 : Comparaisons des teneurs en La et Ce dans les inclusions d'objets issus de réduction directe et indirecte du Pays de Bray (LA-ICP-MS).

Ces premières observations pour des minerais relativement peu chargés en éléments traces sont prometteuses. Cette méthode pourra compléter celle mise en place par Dillmann *et al.* [8] qui ne permet pas toujours de déterminer le procédé à l'origine de l'élaboration d'un objet. Lorsque l'on place les teneurs moyennes des inclusions des spécimens présentés dans la Figure 150 sur l'abaque (Figure 151), on observe cependant que les échantillons XP09-I et XP03-I se placent dans le domaine du procédé direct et que GL05-32 se situe dans celui de l'indirect. Ainsi, le recours aux éléments traces n'aurait pas été nécessaire pour différencier les filières de production des objets utilisés pour expérimenter la méthode.

Cependant, lorsque l'on place sur la même figure (Figure 151) les scories d'affinage de Glinet et les scories de réduction issues des différents sites archéologiques et expérimentations, on observe que certaines scories du Prés de Montadet (105-GR-05, 105-GR-07, 105-GR-13, 15-GR-01, 105-GR-04, 11-Pro-03 57-Pro-01), une scorie issue d'expérimentation (XP05-sc4) et une scorie d'affinage (GL03-56) se placent dans la zone indéterminée, alors que leurs teneurs en éléments traces révèlent assez clairement leur origine directe ou indirecte (Figure 149)²²².

266

²²¹ L'étude de la composition en éléments majeurs des inclusions reste malgré tout indispensable pour écarter les inclusions qui ont leurs compositions fortement polluées par des ajouts lors du forgeage. De plus, pour que le diagnostic soit plus fiable, c'est le comportement général de tous les éléments (traces et majeurs) qui doit être considéré et non l'un ou l'autre isolement.

²²² Les échantillons qui se placent dans la zone indéterminée de la Figure 151 sont repérés par des flèches sur la Figure 149.

Même si ces premières observations sont prometteuses, il est assez regrettable qu'aucun échantillon archéologique permettant de les confirmer sur les inclusions d'objets issus du procédé direct n'ait été collecté. Ces résultats devront donc être confirmés par une étude plus approfondie basée sur les inclusions d'un très vaste corpus, qui se concentrera notamment sur les échantillons de la zone indéterminée de l'abaque (Figure 151). En effet l'emploi de cette méthode qui nécessite l'analyse d'éléments traces et donc une mise en œuvre assez « lourde » (cf. Chapitre II) n'est justifié que dans le cas où la méthodologie mise en place par Dillmann *et al.* [8], basée sur l'utilisation de méthodes plus « simples » et surtout très faciles d'accès telles que la spectrométrie EDS couplée au MEB ne permet pas de trancher pour l'une ou l'autre des filières.

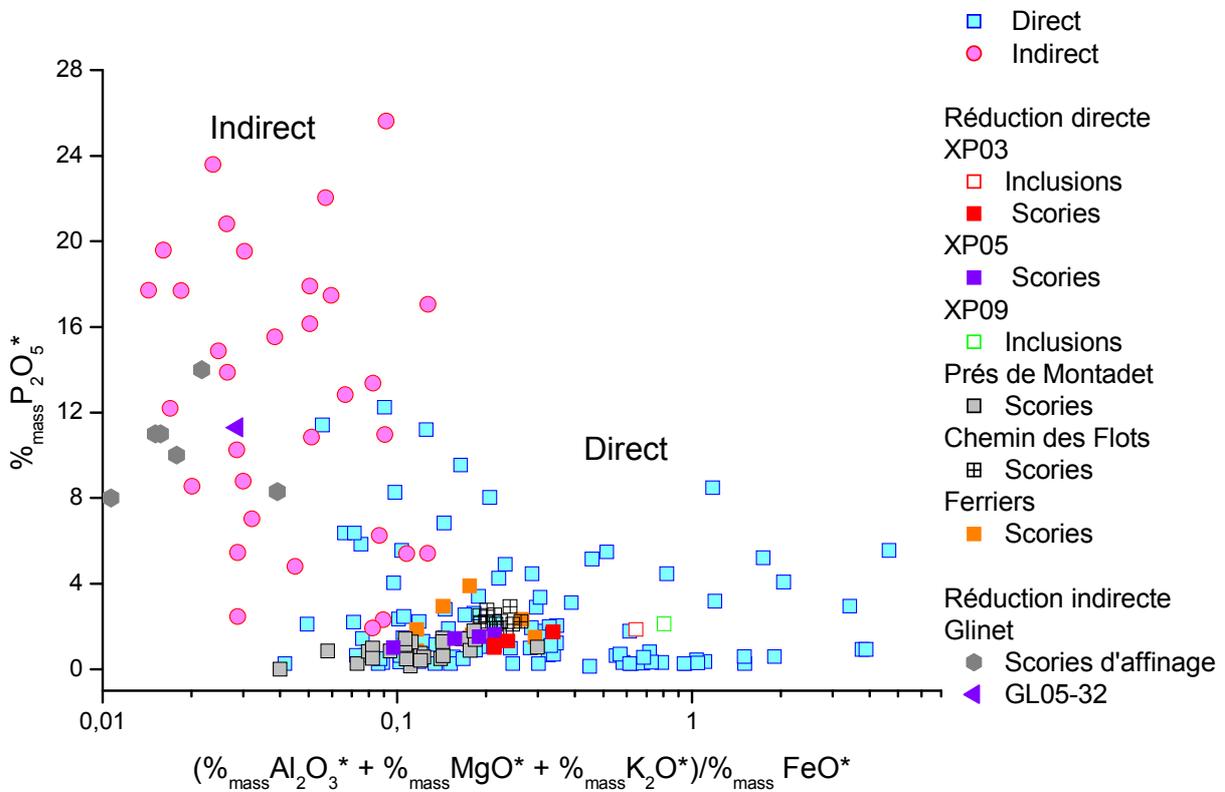


Figure 151 : Distinction des procédés pour les différents échantillons collectés dans le Pays de Bray (EDS).

2.2 Mise en évidence de signatures chimiques régionales : comparaison avec le Pays de Bray

2.2.1 Principe

Dans le Chapitre IV, la signature du Pays de Bray a été caractérisée. Elle a pu être suivie du minerai aux inclusions en passant par les scories (« signature déchet »), mais également du minerai jusqu'au métal de l'objet (« signature métal »). Afin d'évaluer dans quelle mesure ces signatures sont propres au Pays de Bray, il est nécessaire de les comparer aux signatures d'autres régions. Les régions choisies n'ont pas nécessairement de lien historique ou géographique avec le Pays de Bray. Il s'agissait dans un premier temps de tester de manière « absolue » la singularité des signatures et de discuter les limites de l'approche. On peut assimiler cette étape à une étude de faisabilité.

Dans cette perspective, la « signature métal » du Pays de Bray a été comparé à celle de la Lorraine et à celle de fers de construction provenant d'Avignon.

Pour la « signature déchet », le choix des régions a été guidé par une triple volonté :

- Le choix de minerais ne présentant pas de signature forte, comme celui du Pays de Bray. Afin de vérifier si, malgré cette signature faiblement typée, il est possible d'effectuer une distinction entre ces régions. Les analyses ont été fournies par la base Palsid [12].
- La comparaison avec des régions de référence (Montagne Noire, Lorraine). Les minerais de ces régions sont assez typés, respectivement caractérisés par des teneurs élevées en Mn (Montagne Noire) ou en P (Lorraine). Cependant, ces régions ont l'avantage d'être bien documentées par de nombreuses études [13-16]. Des échantillons issus de la Montagne Noire ont notamment été étudiés par Coustures et *al.* [14] dans l'optique du suivi de leurs signatures chimiques. Pour la Lorraine, de nombreux minerais et scories ont été caractérisés par Leroy [15, 16]. La comparaison avec le Pays de Bray est également intéressante car certains déchets du Pays de Bray peuvent aussi contenir des concentrations relativement élevées en P ($> 1 \text{ \%}_{\text{mass}}$).
- Le choix de zones proches du Pays de Bray, qui auraient pu fournir du fer dans les mêmes circuits de diffusion.

Ainsi, pour la « signature déchet » les zones comparées avec le Pays de Bray sont (Figure 152):

- Des régions où le minerai utilisé n'a pas de signature forte : Région de Rennes, du Mans, site d'Oulches, de Saint-Dizier et Jublains²²³.

- La région Lorraine et plus particulièrement les sites sidérurgiques utilisant le minerai oolithique lorrain, ainsi que la région de la Montagne Noire avec le site des Martys.
- Une région voisine du Pays de Bray, le Pays d'Evreux, où se trouve le site de Guichainville²²⁴.

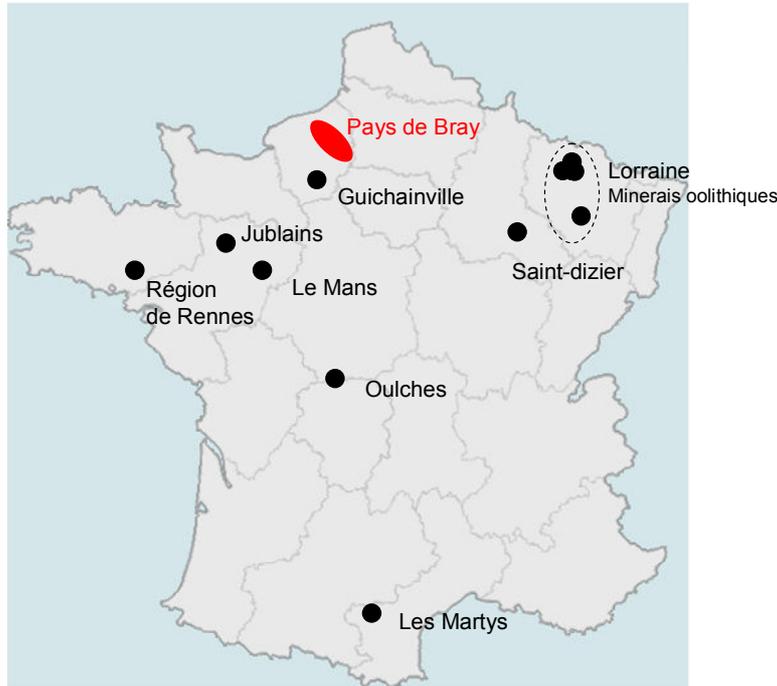


Figure 152 : Localisation des régions et sites archéologiques dont la « signature déchet » est comparée à celle du Pays de Bray.

2.2.2 Comparaison de la « signature métal » du Pays de Bray avec d'autres régions

La « signature métal » est très importante dans le cadre d'études de provenance d'objets issus du procédé indirect, puisque parmi les éléments analysés dans cette étude, seuls les rapports Ni/Co et Sb/As permettent de faire le lien entre le minerai et l'objet fini pour cette chaîne opératoire. Afin de vérifier la capacité de ces rapports à séparer des objets de provenances différentes, la « signature métal » du Pays de Bray a été confrontée à celles d'autres régions : les compositions des minerais, fontes et objets du Pays de Bray ont donc été comparées à celles de fragments métalliques et minerais lorrains, et à deux fers de construction du Palais des Papes d'Avignon²²⁵. La Figure 153 montre que si le rapport Ni/Co ne permet pas de séparer la Lorraine du Pays de Bray ; en revanche le couple (Sb, As), discrimine bien ces deux

269

²²⁴ Située à moins de 80 km du Pays de Bray, cette région est d'autant plus intéressante qu'elle a pu fournir en fer Rouen.

²²⁵ Les échantillons provenant de la Lorraine et d'Avignon sont issus de la filière directe. Ils peuvent toutefois être comparés à des objets du procédé indirect puisque le comportement des éléments As, Sb, Co et Ni est le même pour les deux chaînes opératoires.

régions. Les rapports Ni/Co et Sb/As sont quant à eux très différents pour Avignon et le Pays de Bray et permettent ainsi une bonne séparation. Il apparaît donc que l'utilisation de cette signature basée sur seulement deux couples d'éléments peut déjà discriminer un certain nombre de régions.

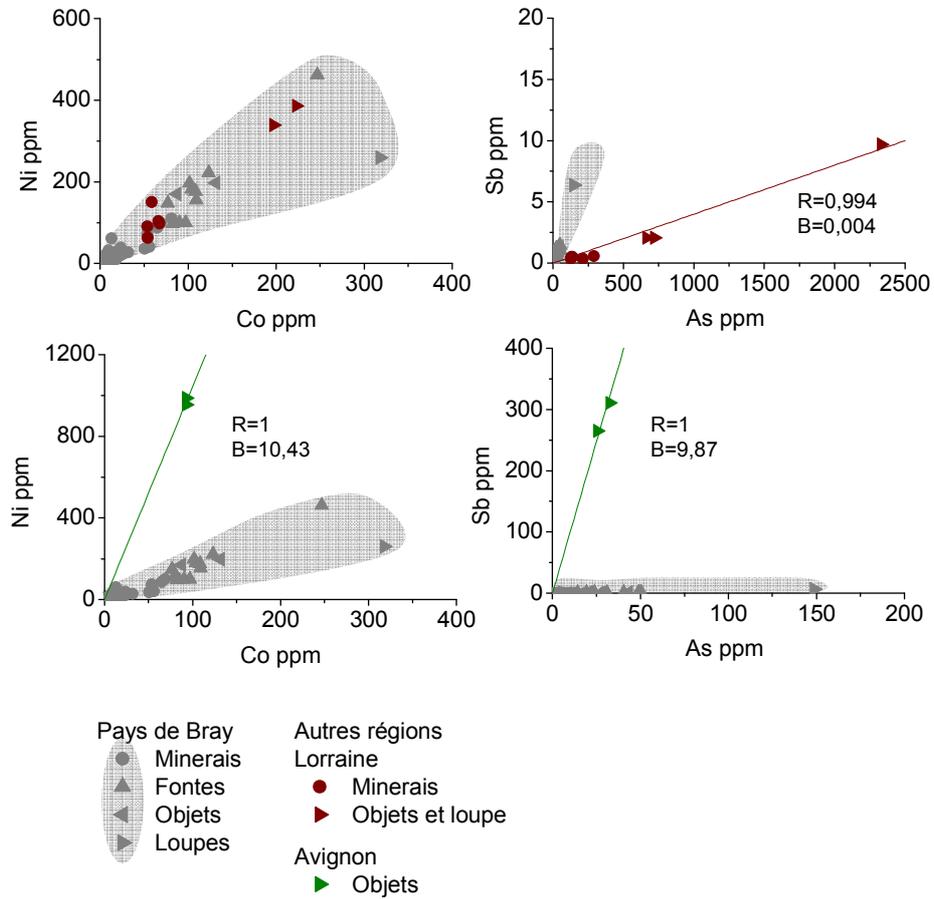


Figure 153 : Rapports d'éléments traces pour les minerais et fragments métalliques lorrains, les fers de construction du Palais des Papes d'Avignon et les minerais, fontes et objets du Pays de Bray (INAA, ICP-MS).

2.2.3 Comparaisons de la « signature déchet » du Pays de Bray avec d'autres régions

Pour comparer la signature du Pays de Bray à celles des régions précédemment présentées, nous avons appliqué la méthodologie suivante :

- (1) Les teneurs en éléments majeurs (Si, Al, K, Ca, Mg, Mn et P) et les rapports d'éléments majeurs (Si/Al, K/Ca, Mg/Al, K/Al) des échantillons du Pays de Bray ont été comparés à ceux des autres sites. Il s'agit d'un premier « filtre » permettant d'éliminer immédiatement les régions où le minerai utilisé a une signature forte.
- (2) Les teneurs absolues en éléments traces des régions ont été confrontées à celles du Pays de Bray.
- (3) Les comparaisons des valeurs des rapports d'éléments traces entre le Bray et les autres régions (Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc) ont enfin été réalisées.

2.2.3.1 Comparaisons des teneurs et rapports d'éléments majeurs

La comparaison entre la signature chimique du Pays de Bray et celle de chaque région présentée séparément est exposée en Annexe 5. La Figure 154 permet de confronter les teneurs en Si, Al, K, Ca, Mg, Mn et P, ainsi que les rapports Si/Al, K/Ca, Mg/Al et K/Al dans les échantillons issus des différents sites. Comparons tout d'abord les teneurs absolues en P et Mn, deux éléments donnés dans la littérature comme pouvant marquer des origines spécifiques [16, 17]. Certaines scories mises au jour sur les sites de Jublains, Saint-Dizier et des Martys ont des teneurs élevées en Mn comparées à celles du Pays de Bray. Cette observation n'est toutefois pas valable pour la totalité des échantillons collectés sur ces sites. Si ceux des Martys sont généralement riches en Mn, les échantillons des autres sites ont le plus souvent des concentrations du même ordre de grandeur que notre région d'étude. Les teneurs en P de quelques scories collectées en Lorraine peuvent être considérables ($> 2 \%_{\text{mass}}$), mais la plupart des échantillons de cette région ont des concentrations proches de celles du Pays de Bray. Ainsi, la Lorraine, très souvent présentée comme une région à minerai très typé du point de vue de la teneur en P ne l'est pas si fortement²²⁶. Il apparaît donc que si les teneurs en P et Mn peuvent servir de premier « filtre » pour discriminer des scories provenant d'autres régions, notamment pour le site des Martys (Montagne Noire) où les scories ont des teneurs en Mn généralement élevées par rapport au Pays de Bray, ce filtre est peu sélectif puisque

271

²²⁶ Des études précédentes aboutissent d'ailleurs à la même conclusion pour un autre minerai phosphoreux majeur, le *bog ore* que l'on trouve en Scandinavie et en Allemagne 18. Schwab, R., *et al.*, *The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach*. *Archaeometry*, 2006. **48**(3): p. 433-452..

comme nous pouvons le voir sur la Figure 154, les teneurs en P et Mn ne permettent pas de distinguer les échantillons provenant de beaucoup d'autres régions.

La comparaison des teneurs des autres éléments, révèle que les échantillons collectés sur le site d'Oulches sont riches en K et que ceux de Lorraine ont des concentrations importantes en Ca et Mg en comparaison de celles du Pays de Bray²²⁷. Ces teneurs élevées sont malgré tout peu caractéristiques puisque dans le cas de minerai présentant des teneurs faibles, elles peuvent être également causées par l'apport au système des cendres de charbon de bois ou d'ajouts. Si on considère à présent les rapports en éléments majeurs, la dispersion des résultats pour le Pays de Bray est telle que les rapports des scories des autres régions sont généralement placés dans les nuages de points correspondant au Pays de Bray. Il n'est donc pas possible de baser une quelconque distinction de provenance sur ces rapports. Ce constat confirme la nécessité de s'intéresser à la composition en éléments traces pour identifier les régions et les distinguer du Pays de Bray.

Dans certains cas favorables, les couples d'éléments majeurs permettent malgré tout de séparer certaines régions entre elles. Il s'agit de régions pour lesquelles la dispersion des résultats est moins importante que pour le Pays de Bray. Par exemple le rapport Si/Al peut différencier les sites de la région de Rennes de ceux du Mans et le couple K/Al, le site de Saint-Dizier de celui des Martys. De précédentes études [8] ont également montré que, si ces rapports ne permettent pas de caractériser une région, en raison de la variabilité de la composition du minerai utilisé ou à cause de pollutions extérieures très diverses, ils peuvent signer en revanche un atelier ou un groupe d'ateliers qui utilise toujours le même minerai dans les mêmes conditions (température, quantité de charbon...).

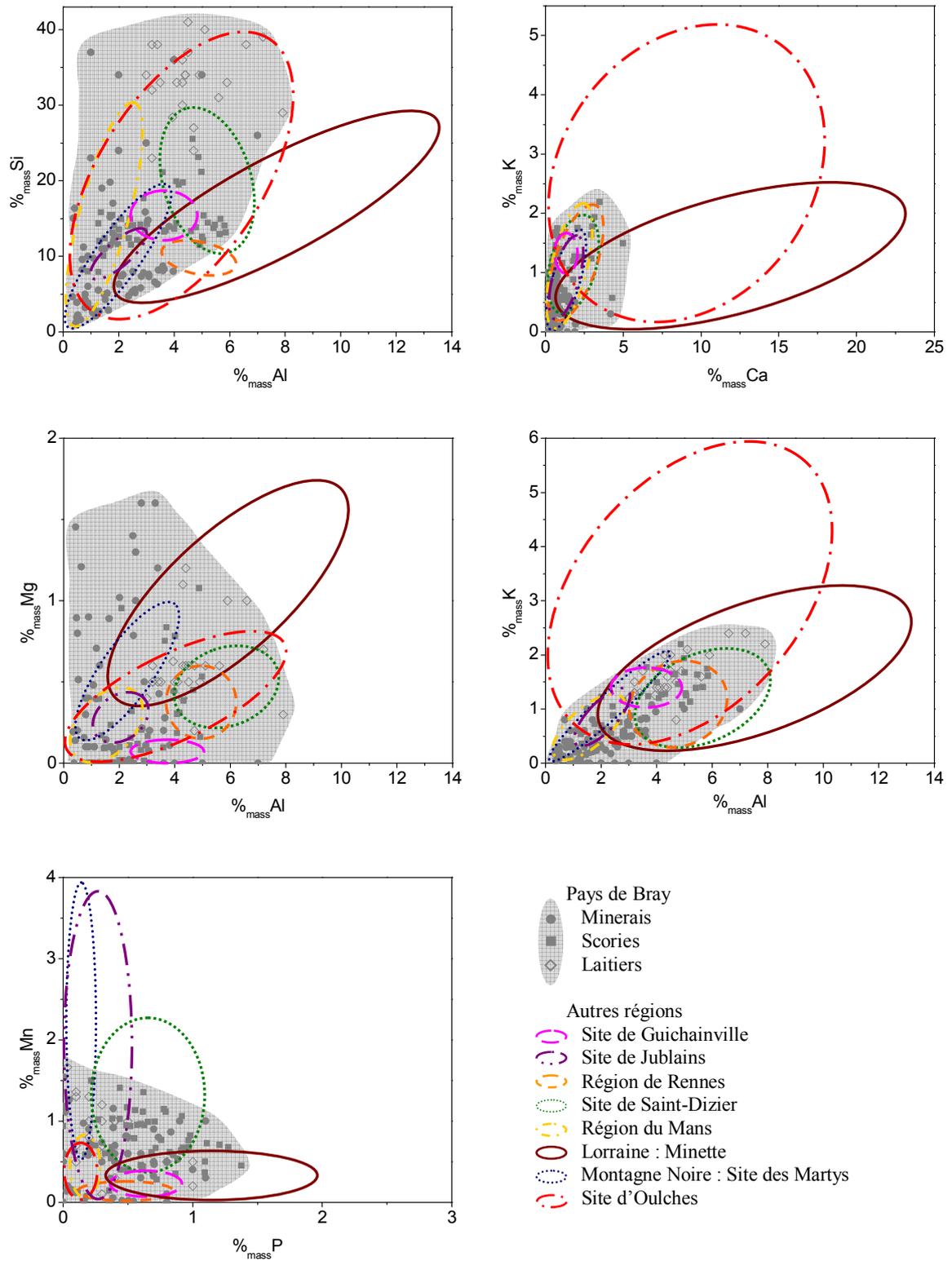


Figure 154 : Comparaison des teneurs et rapports d'éléments majeurs dans les échantillons issus du Pays de Bray et des autres régions (EDS, base Palsid).

2.2.3.2 Comparaisons des teneurs en éléments traces

Si on néglige les faibles fluctuations de concentration, considérant qu'elles sont liées aux variations des rendements de réduction, les teneurs en éléments traces des régions étudiées sont généralement du même ordre de grandeur que celles du Pays de Bray. Néanmoins, certaines scories sont riches en Sr (région de Rennes, Lorraine, Martys) et Ba (Jublains, Martys). Il faut cependant garder à l'esprit que ces éléments peuvent être apportés en grande quantité dans le système par les cendres ou des ajouts. Ces teneurs élevées ne peuvent donc caractériser une région de manière absolue, même si elles peuvent apporter certaines indications. Ainsi, un objet dont les inclusions sont pauvres en Sr n'aura vraisemblablement pas été produit à partir de « minette » de Lorraine. Des teneurs importantes en W (> 1000 ppm), Co (> 100 ppm), Sb (> 5 ppm) et As (> 7 ppm) sont observées pour les déchets du site d'Oulches, en Co et W (> 20 ppm) pour celui de Jublains et des concentrations élevées en As (> 8 ppm) et faibles en Mo (< 0,25 ppm) pour les sites de la région du Mans par rapport à celles des échantillons du Bray. Cependant Co, Sb et As migrant préférentiellement dans le métal, ces teneurs importantes pourraient être la conséquence d'une analyse globale de la scorie incluant des fragments métalliques riches en ces éléments, ils ne peuvent donc servir à tracer la « signature déchet » de ces régions. Il serait toutefois intéressant de comparer la « signature métal » de ces sites à celle du Pays de Bray. Mo et W se partagent quant à eux entre les deux matrices. Les différences notables de teneur en W permettent aisément de distinguer les scories du Pays de Bray (< 1 ppm) de celles d'Oulches (> 1000 ppm) et de Jublains (> 20 ppm). En revanche, toutes les scories du Mans ne peuvent être discriminées en tenant compte de leurs teneurs en Mo ; certaines ont des concentrations comparables à celles du Pays de Bray (cf. comparaisons détaillées en Annexe 5).

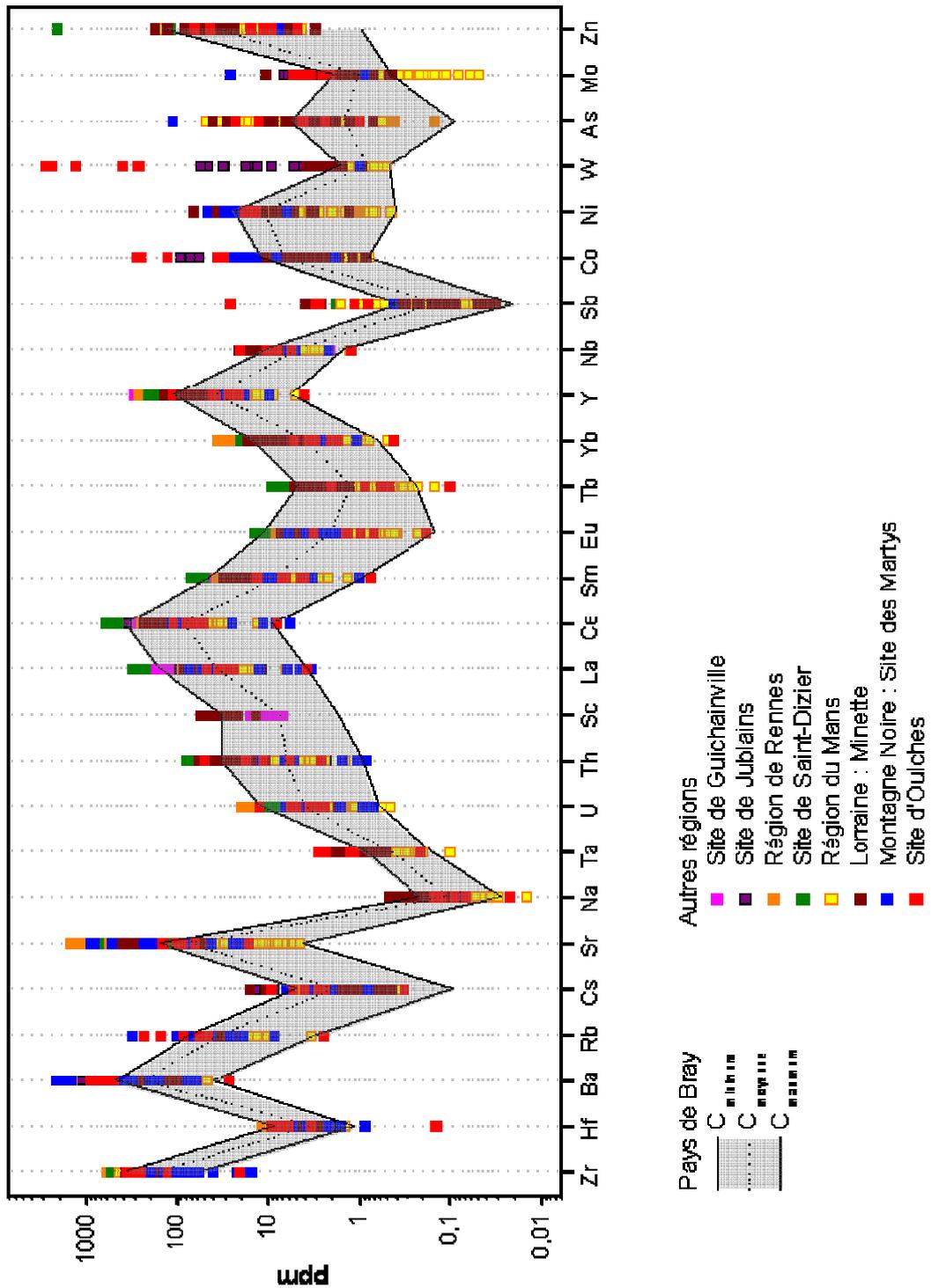


Figure 155 : Comparaison des compositions en éléments traces des échantillons du Pays de Bray et de ceux des autres régions (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

2.2.3.3 Comparaisons des rapports des teneurs en éléments traces

Si certains sites se distinguent du Pays de Bray en raison des teneurs importantes de leurs déchets en Mn (site des Martys) ou en W (site de Jublains et d'Oulches), les autres régions sont difficilement différenciables du Pays de Bray par une simple considération des teneurs absolues. Il est donc nécessaire de comparer les rapports des concentrations. Seuls les rapports définis dans le Chapitre IV seront utilisés à savoir Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc. La Figure 156 présente leurs valeurs pour les différentes régions. Pour le Pays de Bray, elles sont beaucoup moins dispersées que pour les éléments majeurs. Une distinction avec les autres régions devient alors possible. Le couple (Th, U) peut par exemple discriminer très clairement les échantillons issus de la Lorraine de ceux provenant du Pays de Bray et le rapport La/Yb permet de séparer la région de Rennes. En revanche, les signatures chimiques en éléments traces ne permettent pas une distinction « absolue ». En effet, il existe un grand nombre de recouvrements entre les différentes régions. Ceci souligne de manière très claire la nécessité d'utiliser l'analyse des éléments traces dans un contexte archéologique très précis. Chaque région va à présent être confrontée séparément au Pays de Bray. Même si toutes ces comparaisons ne sont pas historiquement ou archéologiquement justifiées, elles sont essentielles pour expérimenter la méthode proposée.

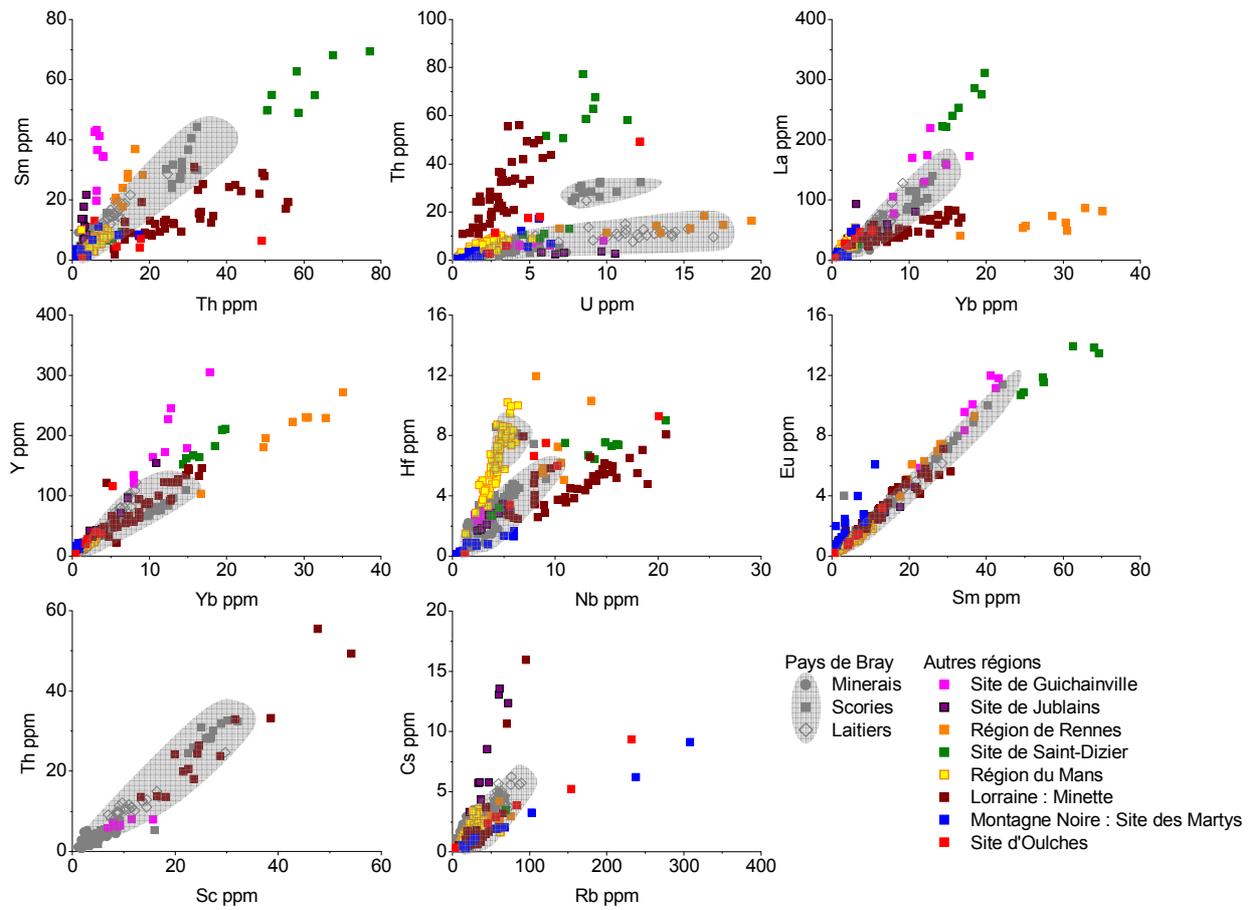


Figure 156 : Comparaison des rapports d'éléments pour les échantillons du Pays de Bray et ceux des autres régions (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

▪ Pays d'Evreux : Site de Guichainville

Après avoir comparé l'ensemble des rapports susceptibles de distinguer la signature chimique de Guichainville de celle du Pays de Bray²²⁸, il apparaît que Y/Yb et Sm/Th permettent nettement de séparer ces deux régions.

²²⁸ L'ensemble de ces rapports pour chaque région est présenté en Annexe 5.

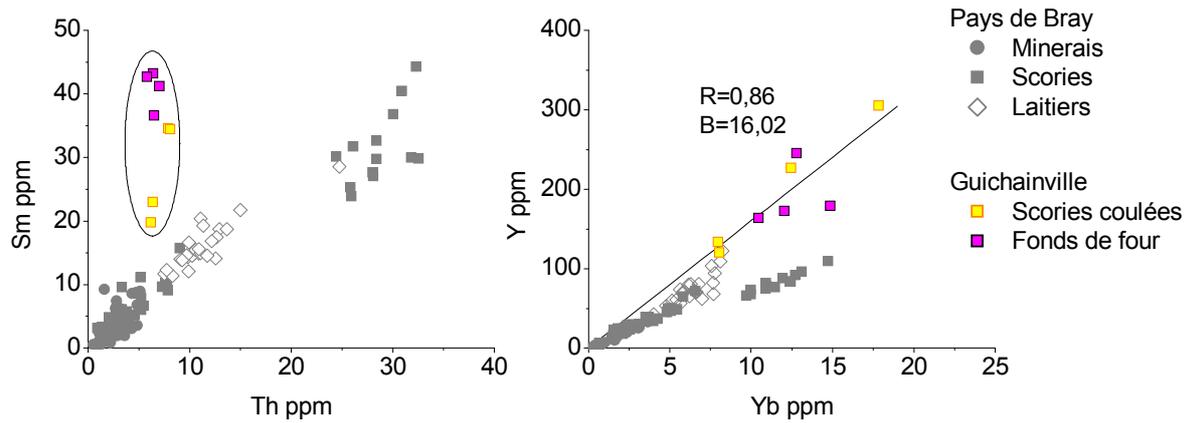


Figure 157 : Rapports d'éléments traces permettant de séparer les scories de Guichainville et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

▪ Site de Jublains²²⁹

Sur ce site, deux groupes de déchets peuvent être constitués du point de vue des éléments majeurs (cf. Annexe 5): trois scories ont des teneurs légèrement plus élevées en Mn que celles du Pays de Bray²³⁰. Pour l'autre groupe, les compositions en éléments majeurs sont similaires pour les deux régions. La comparaison des rapports des teneurs en éléments traces montre que Sm/Th et Th/U sont à même de distinguer la signature des scories du groupe 2 de celle du Pays de Bray. De plus, le couple (Cs, Rb) permet quant à lui, de séparer les échantillons issus des deux groupes de ceux de notre région d'étude. Rappelons que la teneur élevée en W des scories issues de Jublains peut également les discriminer du Pays de Bray.

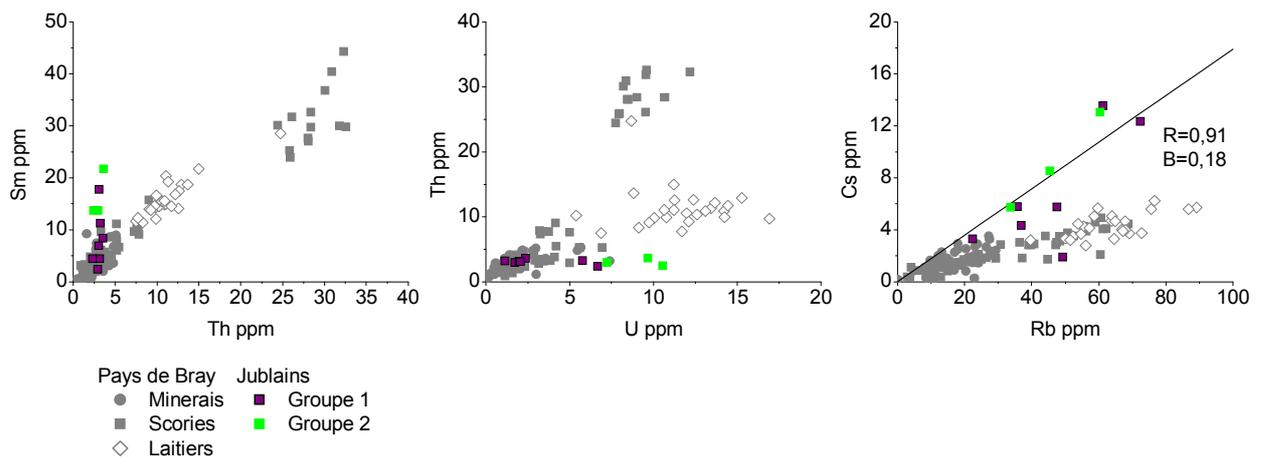


Figure 158 : Rapports d'éléments traces permettant de séparer les scories de Jublains et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, base Palsid).

²²⁹ Les résultats analytiques obtenus sur les scories de ce site proviennent de la base Palsid.

²³⁰ Dans la suite, ces trois scories riches en Mn seront représentées en vert.

▪ Site d'Oulches²³¹

Les rapports en éléments traces montrent que les couples Sm/Th, Th/U et Cs/Rb séparent nettement les scories d'Oulches de celles du Pays de Bray. Une scorie, entourée de vert sur la Figure 159, a des rapports Sm/Th et Th/U identiques au Pays de Bray, mais un rapport Y/Yb bien différent. De plus, les différences notables de teneur en W permettent de différencier les scories du Pays de Bray de celles d'Oulches dans lesquelles ces teneurs sont beaucoup plus élevées.

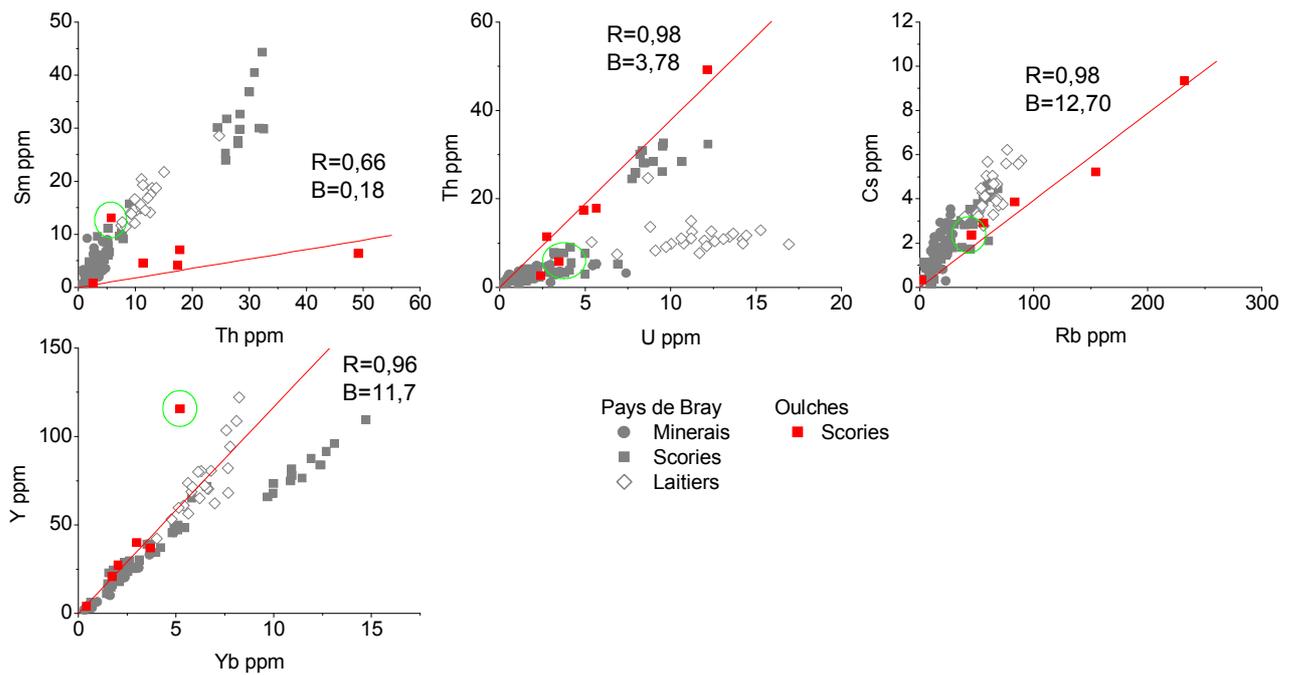


Figure 159 : Rapports d'éléments traces permettant de séparer les scories d'Oulches et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

▪ Scories de la région de Rennes²³²

Pour cette région, beaucoup de rapports sont très proches de ceux caractérisant le Pays de Bray. Cependant le rapport La/Yb permet d'effectuer une distinction très nette entre les deux régions (Figure 160).

²³¹ Les analyses de scories issues de ce site proviennent de la base Palsid.

²³² Les résultats concernant ces scories ont été fournis par la base Palsid.

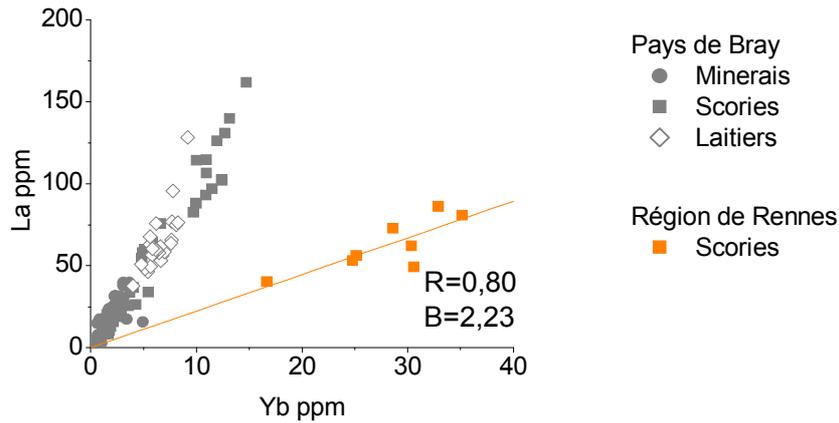


Figure 160 : Rapport d'éléments traces permettant de séparer les scories de la région de Rennes et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

▪ Scories de Saint-Dizier²³³

L'étude des échantillons issus de Saint-Dizier a montré que deux types de scories de compositions différentes coexistent sur ce site : d'une part des scories plus riches en Mn (groupe 2) et d'autre part des scories généralement plus riches en éléments traces (groupe 1) (Annexe 5). Les rapports d'éléments traces permettent à la fois de mettre en évidence des signatures distinctes pour les deux types et de bien différencier les deux régions (Figure 161). Th/U et La/Yb discriminent les scories du groupe 1 de celles du Pays de Bray, et le rapport Sm/Th différencie les scories du groupe 2.

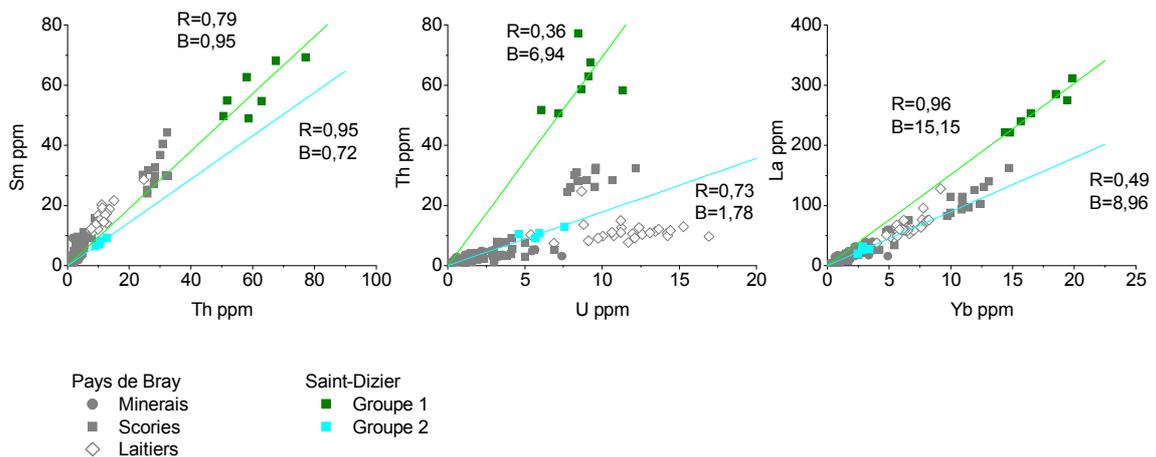


Figure 161 : Rapports d'éléments traces permettant de séparer les scories de Saint-Dizier et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

²³³ Les compositions des scories de ce site sont données par la base Palsid.

- Scories de la région du Mans²³⁴

La comparaison de la valeur des rapports d'éléments traces entre les échantillons du Pays de Bray et ceux de la région du Mans effectuée en Annexe 5 montre une grande proximité entre les deux régions. Seul le rapport Hf/Nb permet de séparer les minerais et scories archéologiques du Pays de Bray de celles du Mans. Cependant, il faut noter que les scories et inclusions de la loupe issues de l'expérimentation XP03 ont la même signature (Figure 162). Si on inclut cette expérimentation dans le corpus, il devient difficile de distinguer ces deux régions, même en utilisant les éléments traces.

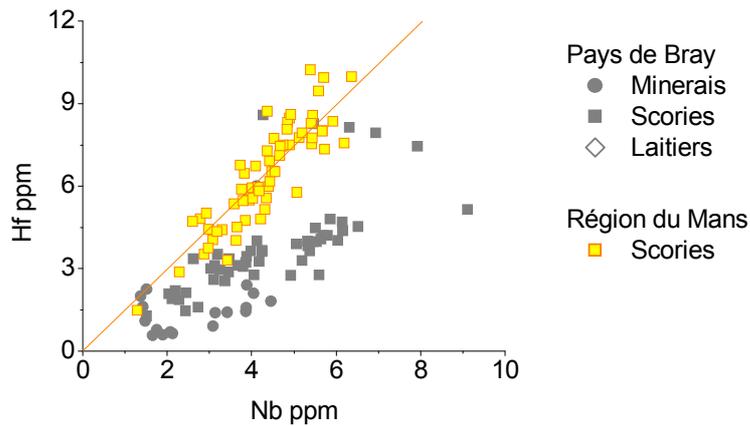


Figure 162 : Rapport d'éléments traces permettant de « séparer » les scories de la région du Mans et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

- Lorraine : sites sidérurgiques utilisant le minerai oolithique lorrain

Les rapports d'éléments traces Sm/Th, Th/U, La/Yb et Hf/Nb permettent clairement de séparer la Lorraine du Pays de Bray (Figure 163).

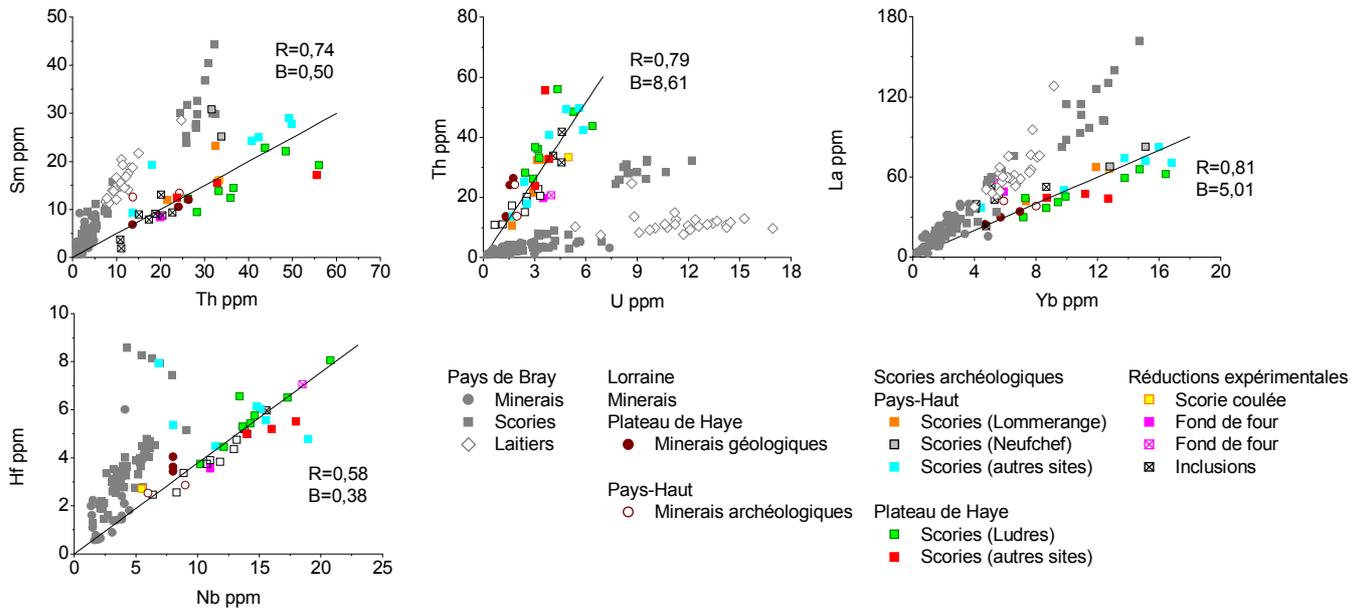


Figure 163 : Rapports d'éléments traces permettant de séparer les scories et minerais de la Lorraine et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

▪ Montagne Noire : site des Martys

Certaines scories des Martys ont des teneurs en Mn généralement élevées comparées à celles du Pays de Bray, ce qui permet de les distinguer aisément. Les couples (Cs, Rb) et (Hf, Nb) peuvent aussi différencier les scories et inclusions des Martys de celles du Pays de Bray. Enfin, le rapport Eu/Sm permet également de séparer ces deux régions. Rappelons que si pour la plupart des régions ce rapport est constant et identique à celui de la croûte terrestre supérieure (cf. Chapitre IV), certains minerais²³⁵ peuvent posséder une anomalie en Eu qui les rend tout comme les scories issues de leur réduction facilement distinguables des autres régions.

²³⁵ Cette anomalie en Eu dans un minerai est fortement liée à son processus de formation 19. Taylor, S.R. and S.H. Mclennan, *The Continental Crust : Its composition and evolution* 1985, Oxford: Blackwell scientific Publications. (cf. Chapitre IV).

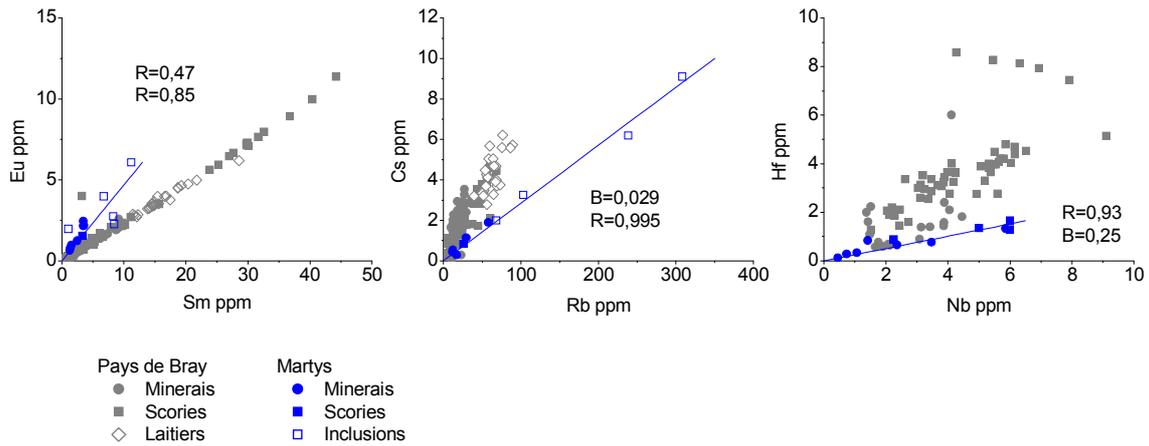


Figure 164 : Rapports d'éléments traces permettant de distinguer les inclusions et scories du site des Martys des minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, base Palsid).

Finalement en suivant la méthodologie mise en place, l'utilisation de la « signature déchet » permet généralement une bonne séparation des régions :

- En raison de la grande dispersion des compositions en éléments majeurs pour les échantillons du Pays de Bray, elles ne permettent pas de le singulariser. Seul le site des Martys dont les scories ont des teneurs généralement élevées en Mn comparées à celles du Pays de Bray peut être discriminé. Afin de distinguer les signatures des autres régions l'utilisation des éléments traces est nécessaire.
- Si on considère les valeurs absolues des éléments traces, il apparaît que les teneurs très élevées en W des échantillons d'Oulches et de Jublains par rapport à ceux du Pays de Bray permettent nettement de les distinguer.
- Pour les autres sites, ce sont les rapports en éléments traces (Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc) qui font apparaître cette distinction. Les rapports Y/Yb et Sm/Th discriminent le site de Guichainville, les rapports Th/U, Sm/Th et La/Yb celui de Saint-Dizier, les couples (Sm, Th), (Th, U), (La, Yb) et (Hf, Nb) peuvent séparer la Lorraine du Pays de Bray et le couple (La, Yb) permet de singulariser les sites de la région de Rennes. Seules les scories collectées dans la région du Mans ne peuvent être séparées du Pays de Bray, si on inclut dans le corpus les échantillons issus de XP03 (Figure 162).

A l'issue de ces comparaisons, il apparaît que, pour la plupart des régions il aura fallu aller jusqu'à l'analyse des éléments traces pour les distinguer du Pays de Bray. De plus, à chaque confrontation, seulement quelques rapports sur les huit précédemment définis permettent de nettement séparer les différents sites. Cela montre qu'il est nécessaire de considérer un nombre significatif de rapports pour valider une origine donnée. La correspondance d'un seul rapport, s'il peut être un élément de présomption, ne peut en aucun cas être une démonstration absolue. C'est la combinaison de ces différents rapports qui définit la « signature déchet » d'une région. D'autre part, le fait que, la séparation entre le Pays de Bray et les sites de la

région du Mans ne soit pas possible, même en utilisant les éléments traces révèle la difficulté voire l'impossibilité de définir une signature « absolue » pour une région et confirme ainsi la nécessité de toujours se placer autour d'une problématique archéologique et historique précise, comme l'étude de provenance des fers de construction des édifices de la ville de Rouen présentée ultérieurement.

2.2.3.4 Utilisation de l'Analyse en Composantes Principales (ACP)

Le nombre important de données de cette étude (214 échantillons²³⁶, 9 rapports d'éléments traces, 1926 analyses) nous amène, à considérer l'intérêt de l'utilisation d'une méthode de statistique descriptive adaptée à la description d'un ensemble important de données dans le but de traiter plus efficacement ces résultats. Parmi ces méthodes l'Analyse en Composantes Principales (ACP) est la plus couramment employée [20, 21]. Elle a été utilisée dans cette étude d'une part pour identifier les rapports d'éléments traces discriminants²³⁷ et d'autre part afin d'avoir une représentation regroupant l'ensemble des informations apportées par ces rapports.

Pour tester cette méthode, nous avons choisi de comparer, le Pays de Bray aux sites de la région de Rennes, deux régions pour lesquelles il existe une distinction nette en utilisant les rapports d'éléments traces. Les variables choisies pour cette analyse sont les rapports d'éléments traces précédemment définis Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb²³⁸. La projection de ces variables sur le plan factoriel qui donne la meilleure qualité de représentation (55 %)²³⁹ (Figure 165), montre que celles qui permettent de mieux discriminer les données, c'est-à-dire celles qui s'approchent le plus du cercle unitaire sont La/Yb, Sm/Th, Th/U et Y/Yb. La comparaison des rapports avait souligné que La/Yb pouvait effectivement séparer ces deux régions. En revanche, les rapports Sm/Th, Th/U et Y/Yb sont très proches et non discriminants. La projection des individus sur le même plan factoriel montre que les deux régions ne sont pas clairement séparées (Figure 165). En fait ce que reflètent ces résultats c'est la dispersion au sein même du Pays de Bray qui est supérieure aux différences entre ces deux régions. En effet, le site du Chemin des flots a des rapports Sm/Th, Th/U et Y/Yb différents des autres échantillons, ce qui explique le pouvoir de discrimination important de ces deux variables²⁴⁰ et le fait que les données du Pays de Bray soient aussi dispersées sur la Figure 165.

284

²³⁶ Si l'on ne considère que les scories et inclusions du procédé direct.

²³⁷ Etant donné la grande variabilité de compositions des éléments majeurs pour le Pays de Bray, il est inutile d'utiliser cette méthode pour ces éléments.

²³⁸ Nous n'utilisons pas ici le rapport Th/Sc car le Sc n'est pas donné par la base Palsid.

²³⁹ Plus la variance entre les données est importante, plus la qualité de représentation se rapproche de 100 %.

²⁴⁰ La projection de ces variables est proche de 1.

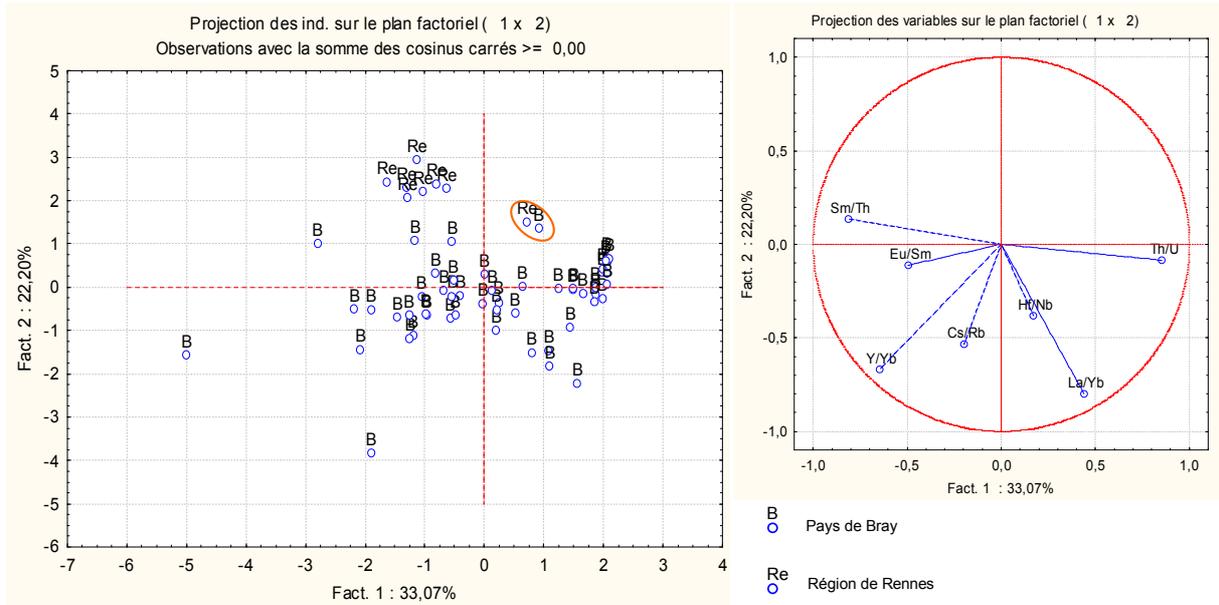


Figure 165 : Représentation en ACP des scories provenant du Pays de Bray et de Rennes pour les variables Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb.

En revanche, il est raisonnable de penser que cette méthode peut être intéressante pour séparer deux régions qui ont des rapports en éléments traces moins variables comme la région de Rennes et le site d’Oulches. La Figure 166 montre en effet que l’ACP permet nettement de différencier ces deux régions. Toutefois, dans le cadre de notre étude sur le Pays de Bray, l’Analyse en Composantes Principales n’est pas adaptée puisqu’elle pourrait davantage refléter les dispersions au sein du Bray que les différences entre les échantillons de provenance inconnue. De futures études, devront être entreprises sur cette application pour trouver une méthode de statistique descriptive appropriée à ce type d’échantillons.

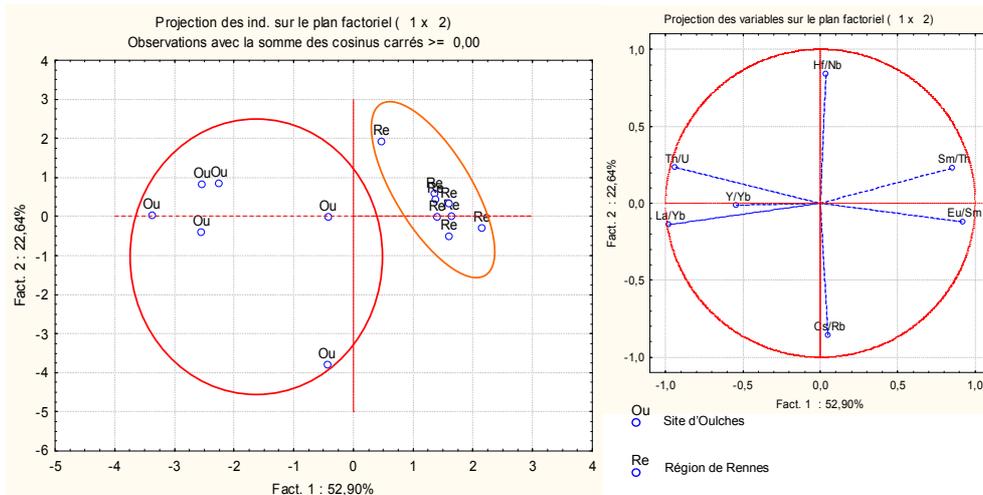


Figure 166 : Représentation en ACP des scories provenant de la région de Rennes et du site d’Oulches pour les variables Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb.

Suite à ces résultats, les deux méthodologies basées sur l'analyse des éléments traces mises en place, d'une part afin de distinguer les procédés de réduction et d'autre part pour caractériser la signature d'une région en vue d'effectuer des études de provenance, semblent assez prometteuses. Il est toutefois important de rappeler que cette approche doit toujours être couplée à l'analyse des éléments majeurs, non seulement pour les études de provenance où ces éléments peuvent servir de premier filtre pour écarter les régions pour lesquelles les minerais utilisés ont une signature forte, mais également pour la distinction des procédés où l'analyse des éléments traces pourra finalement ne servir que comme dernier recours dans le cas où l'échantillon étudié se trouve dans la zone indéterminée de l'abaque mis en place par Dillmann *et al.* [8] (Figure 151). Pour cette méthodologie, il faut également souligner que même si les premiers résultats de discrimination des filières sont encourageants, ils devront être affinés en travaillant sur un corpus de référence comportant un nombre conséquent d'échantillons. Quant à la méthodologie mise en place pour déterminer la provenance d'objets issus de la filière directe à partir de l'analyse de leurs inclusions (« signature déchet »), elle permet de séparer efficacement des échantillons d'origines différentes. Une application à la détermination de la provenance des fers de construction des églises rouennaises est présentée dans le § 3.2.

La « signature métal » utilisée le cas échéant pour étudier la provenance d'objets issus de la filière indirecte, a été testée en comparant la signature du Pays de Bray, à celles de la Lorraine et d'objets venant du Palais des Papes d'Avignon. Les signatures de ces régions sont suffisamment discriminantes pour les séparer.

Toutefois, il est raisonnable de penser qu'aussi bien la « signature métal » définie seulement par deux couples d'éléments ((As, Sb), (Co, Ni)) que la « signature déchet » pour laquelle on observe des recouvrements entre le Pays de Bray et le Mans ne pourront caractériser de manière « absolue » une région. Il sera donc toujours indispensable de se placer autour d'une problématique bien définie, où les comparaisons que nous effectuons dans le cadre d'étude de provenance sont motivées par des informations fournies par des données archéologiques et historiques.

Etant donné le grand nombre de données utilisé dans cette étude (1926 analyses), l'utilisation de l'ACP avait paru être une idée intéressante pour le traitement des résultats. Toutefois elle ne semble pas être adaptée pour séparer des origines différentes dans le cas d'une grande variabilité de composition au sein d'une même région. Elle reflète alors davantage les dispersions au sein de la région que les différences entre les régions. Une autre méthode qui permettrait de traiter plus efficacement ces résultats serait l'analyse discriminante, pour laquelle il est possible de définir au préalable des groupes d'échantillons. Des études supplémentaires devront être entreprises afin d'appliquer cette méthode à nos données.

3. Applications

Après avoir exposé et testé les deux méthodologies mises en places, elles ont été appliquées à deux problématiques historiques :

- Plusieurs objets ont été mis au jour sur le site de Glinet. Certains sont clairement issus de sa forge. D'autres pièces de formes plus élaborées pourraient en revanche avoir été achetées hors du site. La comparaison de leurs signatures avec celles des autres objets de Glinet, puis du Pays de Bray permettra de vérifier si elles ont été produites sur le site, dans cette région, ou encore en dehors de la région.
- La deuxième application concerne l'étude de provenance des fers de construction des églises rouennaises. D'après les sources historiques le Pays de Bray était un fournisseur en alliages ferreux pour la ville de Rouen. Il est donc légitime d'essayer de cerner l'ampleur de ce commerce en étudiant les éléments ferreux utilisés pour la construction des monuments. Nous allons donc vérifier si du fer arrivant du Pays de Bray à Rouen au Moyen Age a servi à la construction des grands édifices de la ville (église Saint-Ouen, cathédrale Notre-Dame de Rouen). Quelques autres provenances possibles pour lesquelles nous disposons d'une signature déterminée seront testées pour ces fers. De plus, pour certains de ces échantillons, la filière de production (procédé direct, indirect) n'a pu être déterminée par l'étude des éléments majeurs. Nous allons donc au préalable en utilisant la méthodologie exposée dans le § 2.1 essayer de réunir des indices sur le procédé à l'origine de l'élaboration de ces objets. Ces résultats sont importants puisque selon la chaîne opératoire dont l'objet est issu, la méthodologie employée pour déterminer sa provenance sera différente.

3.1 Objets mis au jour à Glinet

La comparaison des rapports Ni/Co et Sb/As entre les deux objets de forme élaborée GL03-73, GL0540b et les autres échantillons collectés dans le Pays de Bray montre que si les valeurs du rapport Ni/Co dans les deux objets sont en bon accord avec celles du Pays de Bray, le couple (Sb, As) permet en revanche de les séparer non seulement des échantillons issus de Glinet, mais également des minerais archéologiques et géologiques collectés dans la région et des loupes issues des réductions directes de ces minerais (Figure 167). Il semble donc que ces échantillons n'ont pas été produits sur le site de Glinet et qu'ils ne proviennent pas non plus du Pays de Bray. Il est en outre légitime de s'interroger sur la fonction de ces objets de forme assez particulière, de section circulaire et dont l'extrémité se termine en pointe²⁴¹ (cf. Chapitre III). S'agissait-il d'outils employés sur le site sidérurgique comme des petites barres à mine

287

²⁴¹ Deux autres objets de forme similaire ont été également mis au jour sur le site : GL94-102 et GL94-10.22. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.

ou bien des pièces faisant partie de la structure du bâtiment ou de la soufflerie (roue, soufflet)²⁴² ?

L'origine différente de ces objets peut être expliquée par le fait que la production de la forge de Glinet étant exclusivement constituée de produits semi-finis (barres plates de 5 cm de largeur), les fournitures en fer de forme plus élaborée proviennent d'ailleurs. Il est tout à fait probable que la forge s'approvisionne auprès de professionnel de la petite métallurgie comme les cloutiers et les férons qui eux même pouvaient se fournir hors du Pays de Bray. Ces pièces (GL03-73, GL05-40b) peuvent également faire partie de la structure des souffleries ou des bâtiments de la forge. Ainsi elles auraient pu être apportées par le charpentier qui a construit ou réparé ces structures²⁴³. Celui-ci pouvait également s'approvisionner hors du Pays de Bray.

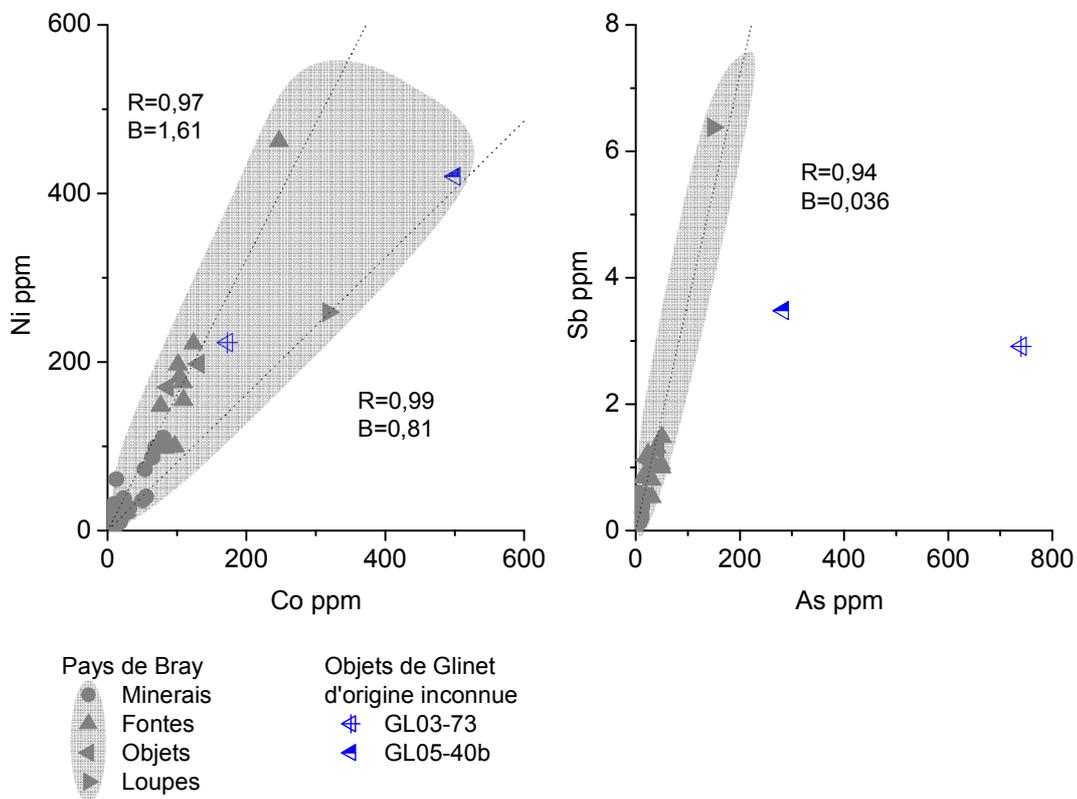


Figure 167 : Rapports d'éléments traces dans le métal pour deux objets collectés à Glinet (GL03-73, GL0540b) et les minerais, fontes et objets du Pays de Bray (INAA, ICP-MS).

288

²⁴² Notamment GL03-73 qui a été mis au jour dans la zone de la soufflerie à l'arrière de la fosse des soufflets. Il est en revanche plus difficile de relier l'échantillon GL05-40b à une structure.

²⁴³ Des réparations sur la structure de la soufflerie doivent être effectuées deux fois par an et durent plusieurs jours. 22. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVIIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.

3.2 Fers de construction des églises rouennaises

3.2.1 Distinction procédé direct/indirect

Nous avons constaté que la méthode de distinction des procédés basée uniquement sur l'étude des éléments majeurs ne permettait pas de déterminer le procédé à l'origine de l'élaboration de deux objets : ROUTS5 et ROUTS6. Les ordres de grandeurs des teneurs en éléments traces apportent davantage d'informations. La Figure 168 compare la teneur de quelques éléments dans les fers de construction et dans les inclusions et scories du procédé indirect. Les inclusions des deux objets indéterminés ont des teneurs en U, Yb, Sm et Cs proches de celles des autres fers de construction et 20 à 50 fois plus élevées que les scories d'affinage et inclusions d'objets issues du procédé indirect et provenant de Glinet. Malgré l'absence de comparaison avec un corpus plus large, notamment pour les objets du procédé indirect, ces données permettent donc de rapprocher les échantillons ROUTS5 et ROUTS6 de la filière directe. Toutefois comme nous l'avons vu précédemment des études futures basées sur un corpus d'objets dont le procédé d'élaboration est connu seront nécessaires afin de valider ces résultats.

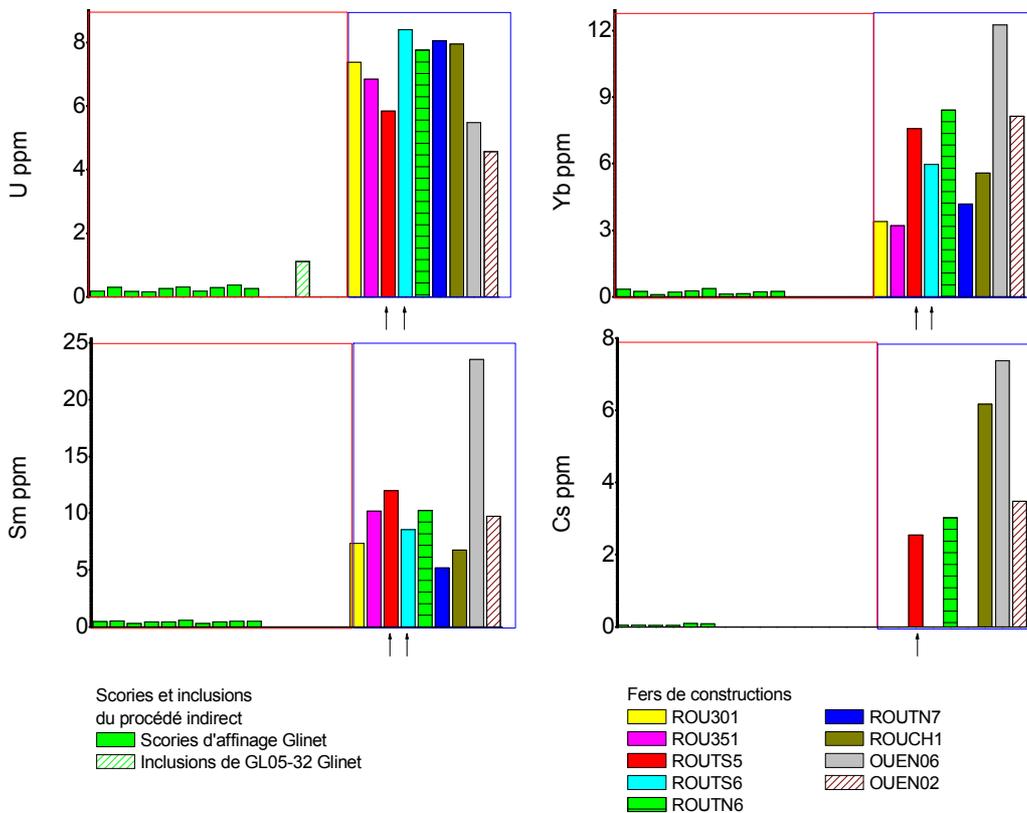


Figure 168 : Exemples de comparaisons des teneurs dans les inclusions des différents fers de construction des églises rouennaise et des scories et inclusions du procédé indirect (les deux objets situés dans la zone indéterminée ROUTS5 et ROUTS6 sont repérés par des flèches) (LA-ICP-MS, ICP-MS, INAA).

3.2.2 Origine

3.2.2.1 Comparaison avec la signature du Pays de Bray

Dans un premier temps, les teneurs en éléments majeurs des scories et inclusions du Pays de Bray ont été confrontées à celles des inclusions des églises rouennaises. Ces comparaisons permettent d'écartier certains échantillons (Figure 169). En effet ROUCH1 est très riche en Mn ($> 7\%_{\text{mass}}$)²⁴⁴, ROU351 possède également une teneur assez importante en Mn ($\sim 3\%_{\text{mass}}$), les échantillons ROU351 et ROUTN7 ont eux des teneurs élevées en Ca ($> 5\%_{\text{mass}}$), et les spécimens ROUTN6 et ROUTS5 ont des concentrations importantes en P en comparaison du Pays de Bray. Toutefois, de précédentes études ont montré qu'il pouvait y avoir un enrichissement en éléments majeurs dans les inclusions par rapport à la scorie [24]. Par ailleurs, Ca peut être apporté au système en quantité importante par les cendres de charbon de bois ou d'éventuels ajouts. C'est pourquoi seul ROUCH1 a été éliminé en raison sa teneur très importante en Mn ($> 7\%_{\text{mass}}$) par rapport aux échantillons du Pays de Bray. Ces premières observations vont être confrontées à l'étude des rapports et des teneurs en éléments traces.

290

²⁴⁴ Pour les échantillons des fers de construction, chaque point représente une moyenne non pondérée de la composition des inclusions. Même s'il s'agit d'une moyenne effectuée sur un grand nombre d'inclusions (~ 50 par objet), ce qui va avoir tendance à atténuer l'effet sur la valeur de la moyenne des petites inclusions qui peuvent être particulièrement enrichies en P ou Mn (« l'effet pépite »). Il faut tout de même rester prudent avec ces résultats et ne pas comparer directement la teneur dans les inclusions et les scories.

23. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285

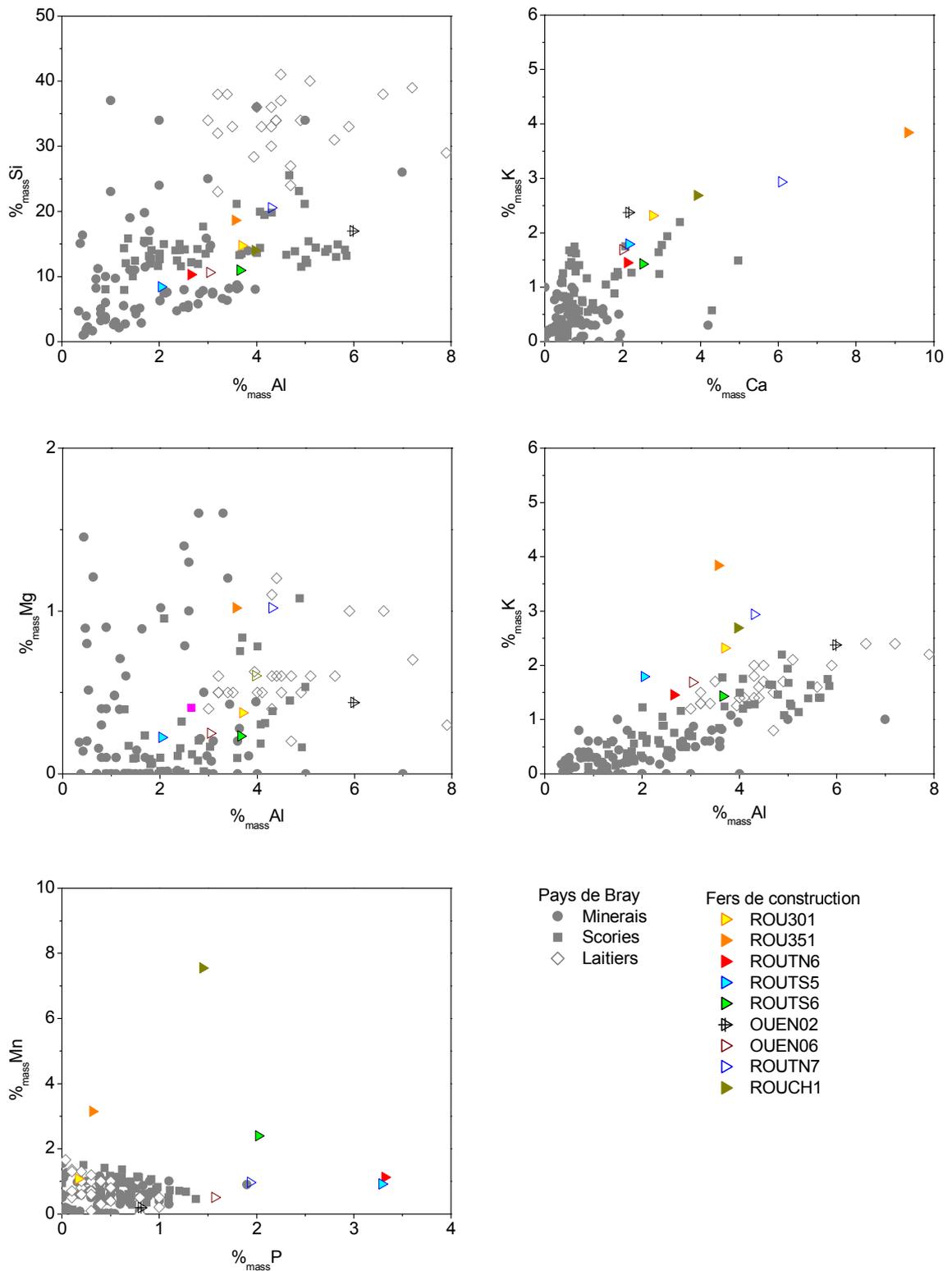


Figure 169 : Comparaisons des teneurs et rapports d'éléments majeurs dans les échantillons issus du Pays de Bray et les inclusions des fers de construction des églises rouennaises (EDS).

Les teneurs absolues en éléments traces dans les échantillons de Rouen et du Pays de Bray sont assez proches et ne permettent aucune distinction spécifique (Figure 170). Elles se situent dans la courbe enveloppe définissant le pays de Bray.

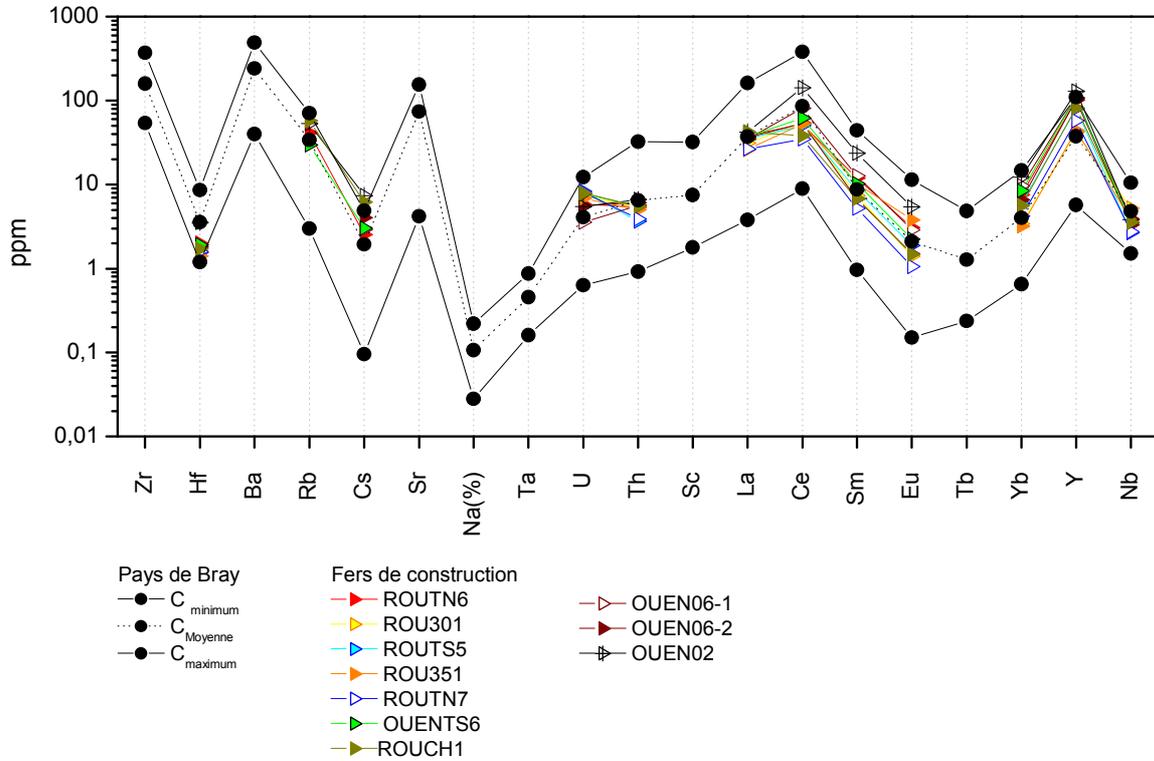


Figure 170 : Comparaison de la composition en éléments traces des scories et inclusions du Pays de Bray avec celles des inclusions des fers de construction des églises rouennaises (ICP-MS, LA-ICP-MS, INAA).

Sur la Figure 171 sont représentées les valeurs des rapports d'éléments traces pour les échantillons du Pays de Bray et les fers de constructions des églises rouennaises. Sur cette Figure 171 chaque point représente une moyenne de la composition de plus d'une dizaine d'inclusions par objet. Comme cette représentation ne permet pas aisément de distinguer les échantillons, la Figure 172 représente pour les rapports pertinents toutes les inclusions analysées par échantillon.

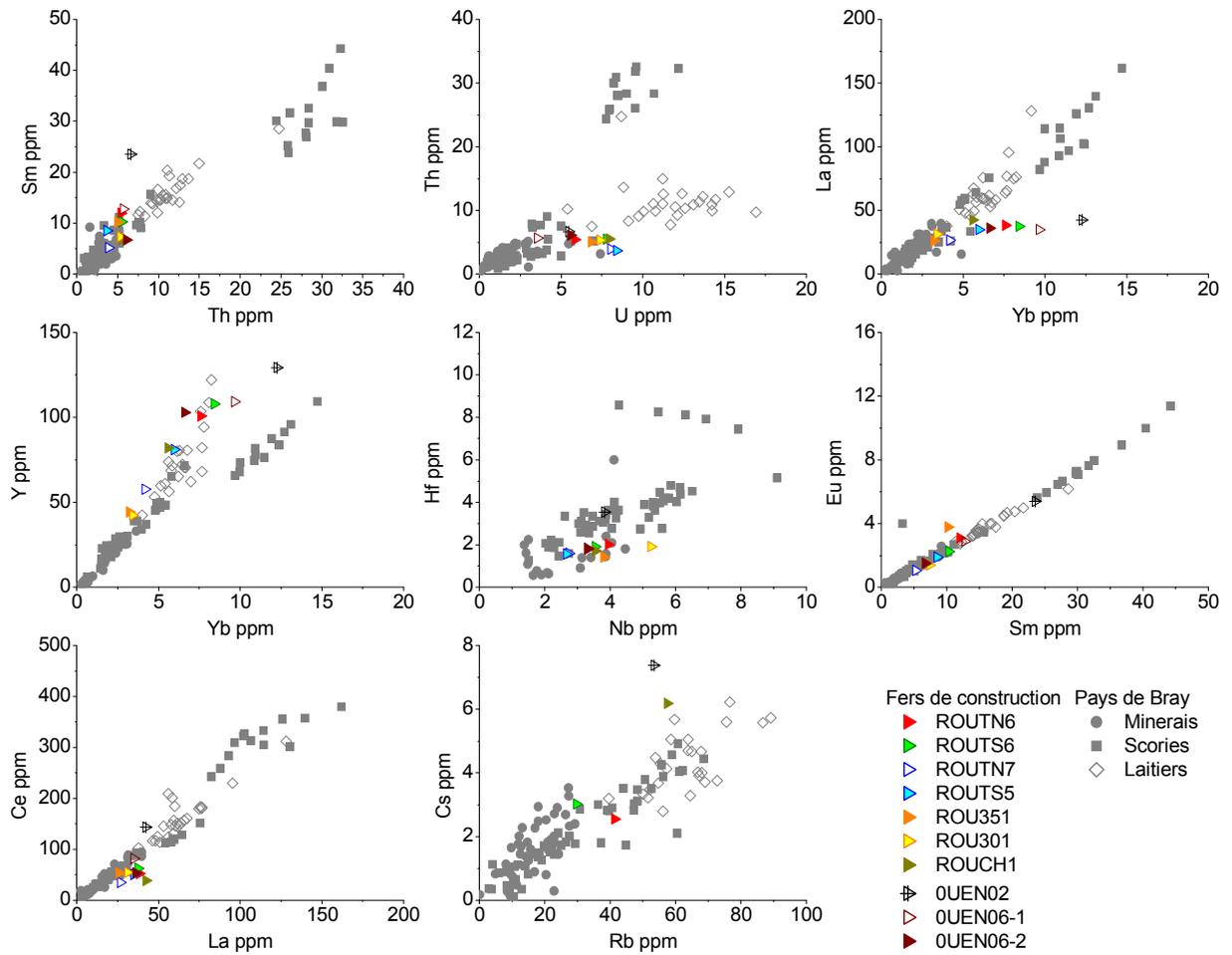


Figure 171 : Rapports d'éléments traces pour les inclusions des fers de construction des églises rouennaises et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

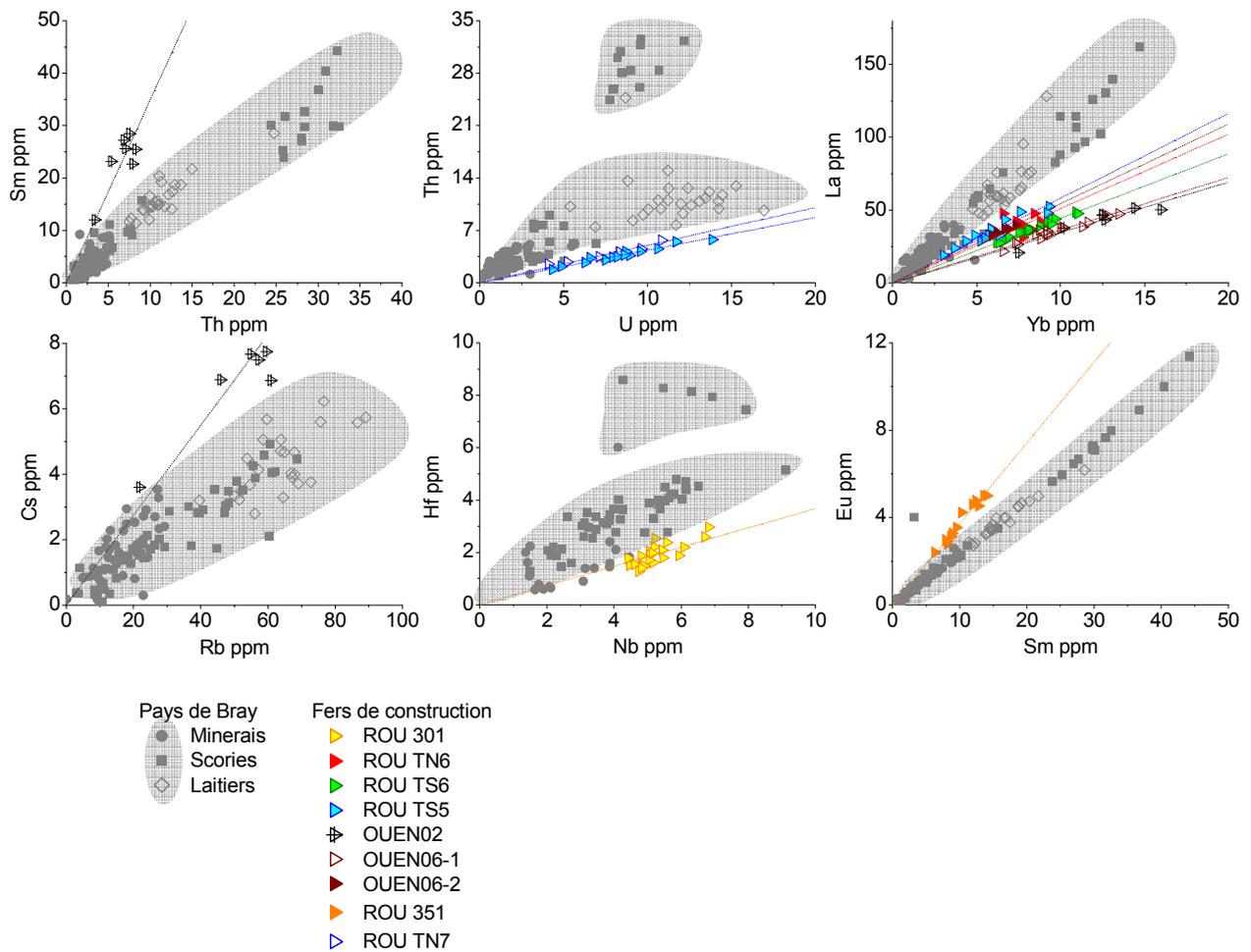


Figure 172 : Rapports d'éléments traces pertinents pour la comparaison des inclusions des fers de construction des églises rouennaises et des échantillons du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

Les couples d'éléments (Cs, Rb), (Sm, Th) et (Yb, La) permettent d'éliminer OUEN02. Le rapport Yb/La exclut également les échantillons ROUTS5, OUEN06, ROUNTN6 et ROUTS6. Le fer ROU351 montre une anomalie en Eu par rapport au Pays de Bray. Le couple (Hf, Nb) permet de rejeter l'échantillon ROU301, et (Th, U) les échantillons ROUNTN7 et ROUTS5. Les rapports d'éléments traces montrent donc qu'aucun des échantillons analysés ne semble avoir été élaboré dans le Pays de Bray (Figure 172).

3.2.2.2 Comparaison avec la signature d'une région proche : Guichainville

Le site de Guichainville, situé à moins de 50 km de Rouen dans le pays d'Evreux, aurait pu fournir en fer la ville. Les scories de ce site sont généralement pauvres en Mn et P comparées aux fers de construction. Seuls les échantillons ROU301 et OUE02 semblent avoir des teneurs proches de celles des scories de ce site archéologique. Les teneurs en Ca et Mg de ces déchets sont également généralement élevées dans ces échantillons comparés aux scories du Pays d'Evreux. Toutefois, les teneurs en ces éléments ne sont suffisamment discriminantes puisqu'ils peuvent être introduits dans le système par les cendres ou les ajouts. De plus, comme il est possible d'avoir un enrichissement en éléments majeurs des inclusions par rapport à la scorie, seul l'échantillon ROUCH1 qui a une teneur en Mn 10 fois supérieure à celles des scories de ce site est exclu. Les rapports Mg/Al et K/Al sont élevés dans les fers de construction comparés aux scories de Guichainville (Figure 173), mais comme Mg et K peuvent être apportés au système en quantités importantes par les cendres de charbon de bois, ces rapports ne peuvent pas être considérés comme étant assez discriminants pour écarter une élaboration de ces objets dans le Pays d'Evreux.

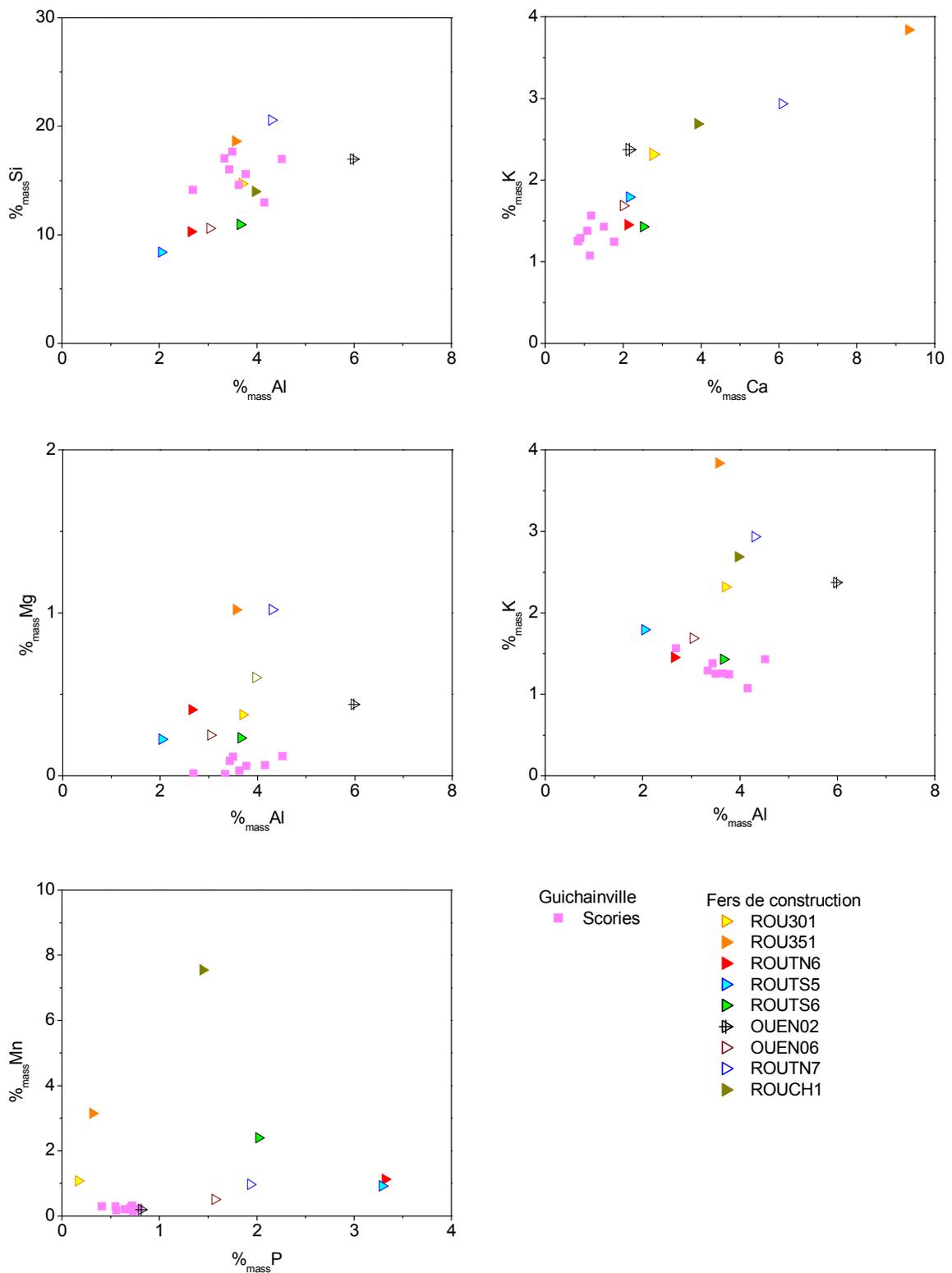


Figure 173 : Rapports d'éléments majeurs pour les inclusions des fers de construction des églises rouennaises et les scories du site de Guichainville (EDS).

La Figure 174 montre que les teneurs absolues en éléments traces pour les échantillons de Rouen sont compatibles avec celles des scories de Guichainville.

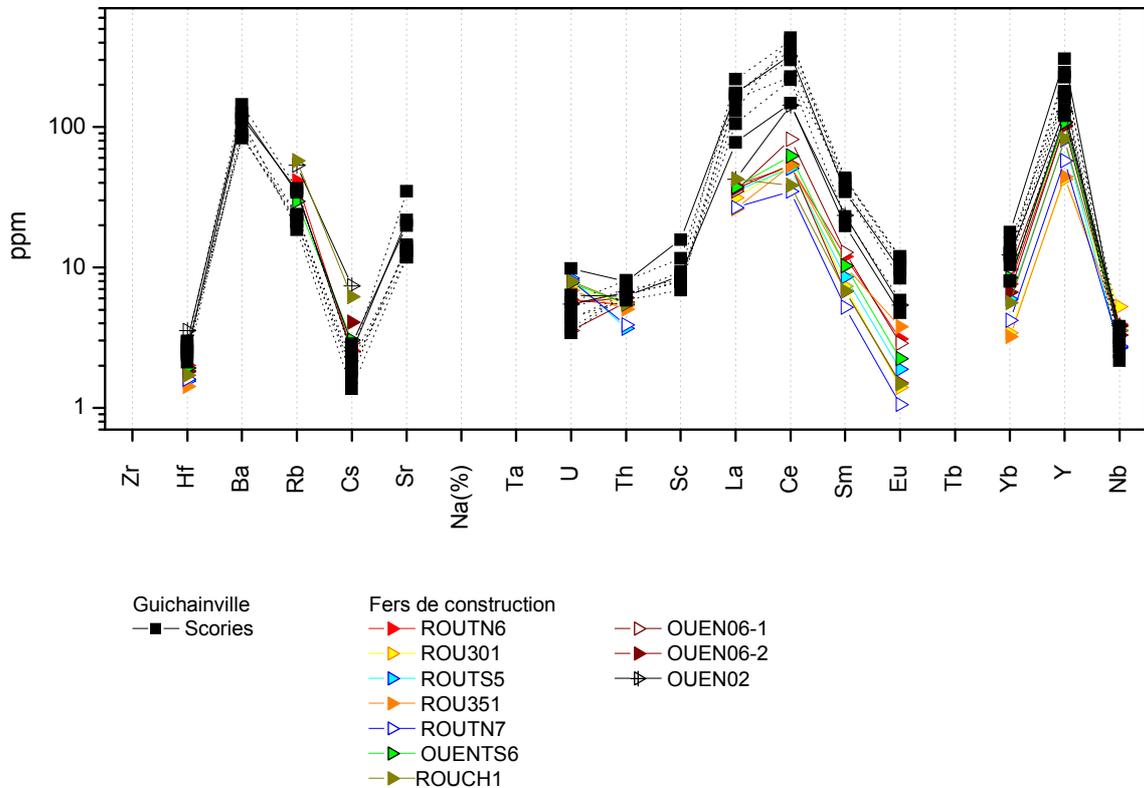


Figure 174 : Comparaisons des compositions en éléments traces des inclusions des fers de construction des églises rouennaises avec celles des scories de Guichainville (ICP-MS, LA-ICP-MS, INAA).

Les rapports Sm/Th et Hf/Nb permettent cependant d'écarter tous les échantillons des églises de Rouen excepté OUEN02 qui peut être exclu en utilisant les couples (La, Yb) et (Cs, Rb). Les rapports d'éléments traces permettent ici une bonne séparation des échantillons (Figure 175) : aucun fer de construction analysé ne semble avoir été élaboré avec un minerai du type de celui utilisé sur le site de Guichainville. Toutefois, des études futures sur différents sites du Pays d'Evreux seront nécessaires afin de mieux caractériser la variabilité éventuelle de la « signature déchet » de cette région. Il sera alors possible de vérifier si les fers de construction des églises rouennaises ne proviennent effectivement pas du Pays d'Evreux.

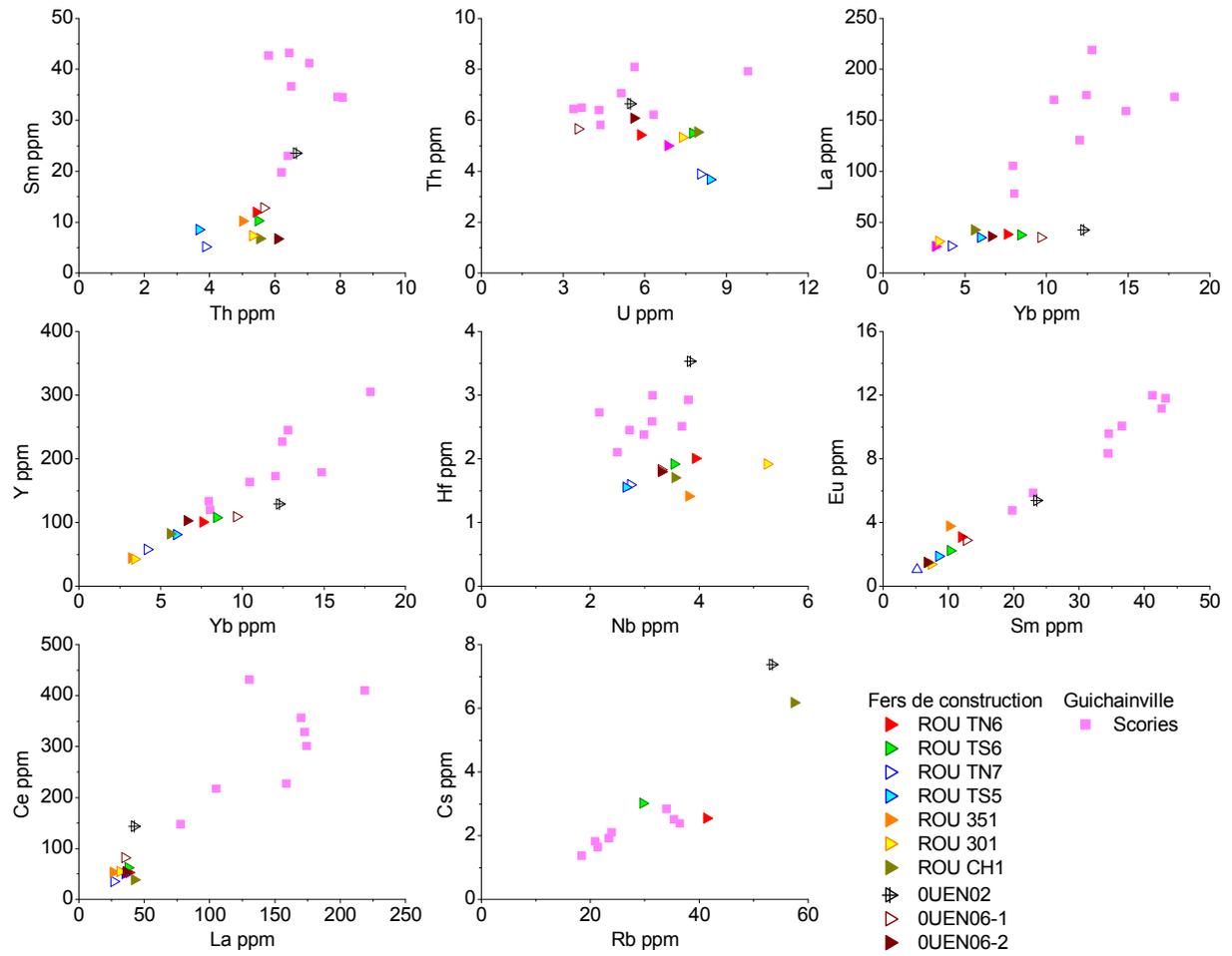


Figure 175 : Rapports d'éléments traces pour les inclusions des fers de construction des églises rouennaises et les scories du site de Guichainville (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

3.2.2.3 Autres provenances

Plusieurs zones, autres que le Pays de Bray ont été identifiées par les historiens comme étant susceptibles de fournir en fer la ville de Rouen [23, 25, 26]. Selon Lardin [26], le fer consommé dans la ville aurait surtout une origine locale est en plus du Pays de Bray, ils proviendrait du Pays d'Ouche et de la région de Bellencombre entre Rouen et Dieppe. Pour Arnoux [25], bien que les comptes ne le mentionnent que rarement²⁴⁵, une grande partie du fer consommée à Rouen viendrait d'Espagne. Toutefois, comme l'affirme cet auteur [25], il est bien « difficile de définir exactement ce qui était vendu sous le nom de fer d'Espagne ». En effet, au-delà d'une simple provenance, le « fer d'Espagne » désigne aussi sans doute un matériau de qualité particulière, recherché pour des ouvrages spécifiques et parfois vendu à un prix supérieur aux autres types de fer [23, 25]. Toutefois, selon Verna [27], une partie du « fer d'Espagne » pourrait provenir des Pyrénées, région où le minerai utilisé est riche en Mn [17, 28]. Deux échantillons de cette étude, ROU351 et ROUCH1, possèdent des teneurs relativement élevées en cet élément ($> 2 \text{ \%}_{\text{mass}}$). Même si seule la signature chimique de sites archéologiques des Pyrénées ariégeoises (Le Rancié) a jusqu'ici fait l'objet d'analyses, il est intéressant de comparer la signature chimique de ces objets à forte teneur en Mn avec celle de cette région, connue pour l'utilisation de son minerai manganésifère²⁴⁶.

La comparaison entre les teneurs en P et Mn de ces échantillons, montre que si ROUCH1 a une teneur en Mn ($\sim 7,6 \text{ \%}_{\text{mass}}$) comparable aux échantillons des Pyrénées ($\sim 8 \text{ \%}_{\text{mass}}$), sa teneur en P est 10 fois plus élevée (Figure 176). L'échantillon ROU351 a quant à lui une teneur faible en Mn ($\sim 3 \text{ \%}_{\text{mass}}$) par rapport aux scories de la région ($\sim 8 \text{ \%}_{\text{mass}}$). De plus, les valeurs des rapports en éléments majeurs sont assez différentes pour ROUCH1, ROU351 et les déchets (Figure 176). Les teneurs et les rapports en éléments majeurs semblent donc écarter cette région comme zone de production pour ces deux fers de construction. Une vérification de cette observation va être apportée à partir de l'étude des éléments traces.

²⁴⁵ Il existe seulement deux mentions de fer d'Espagne relevées dans les comptes de la fabrique de la cathédrale de Rouen 23. Ibid.

²⁴⁶ Ces échantillons ont été analysés par Stéphanie Leroy dans le cadre de ses travaux de thèse actuellement en cours au Laboratoire Pierre Süe, sur la circulation des produits ferreux au Moyen Age dans les Pyrénées et les Alpes italiennes.

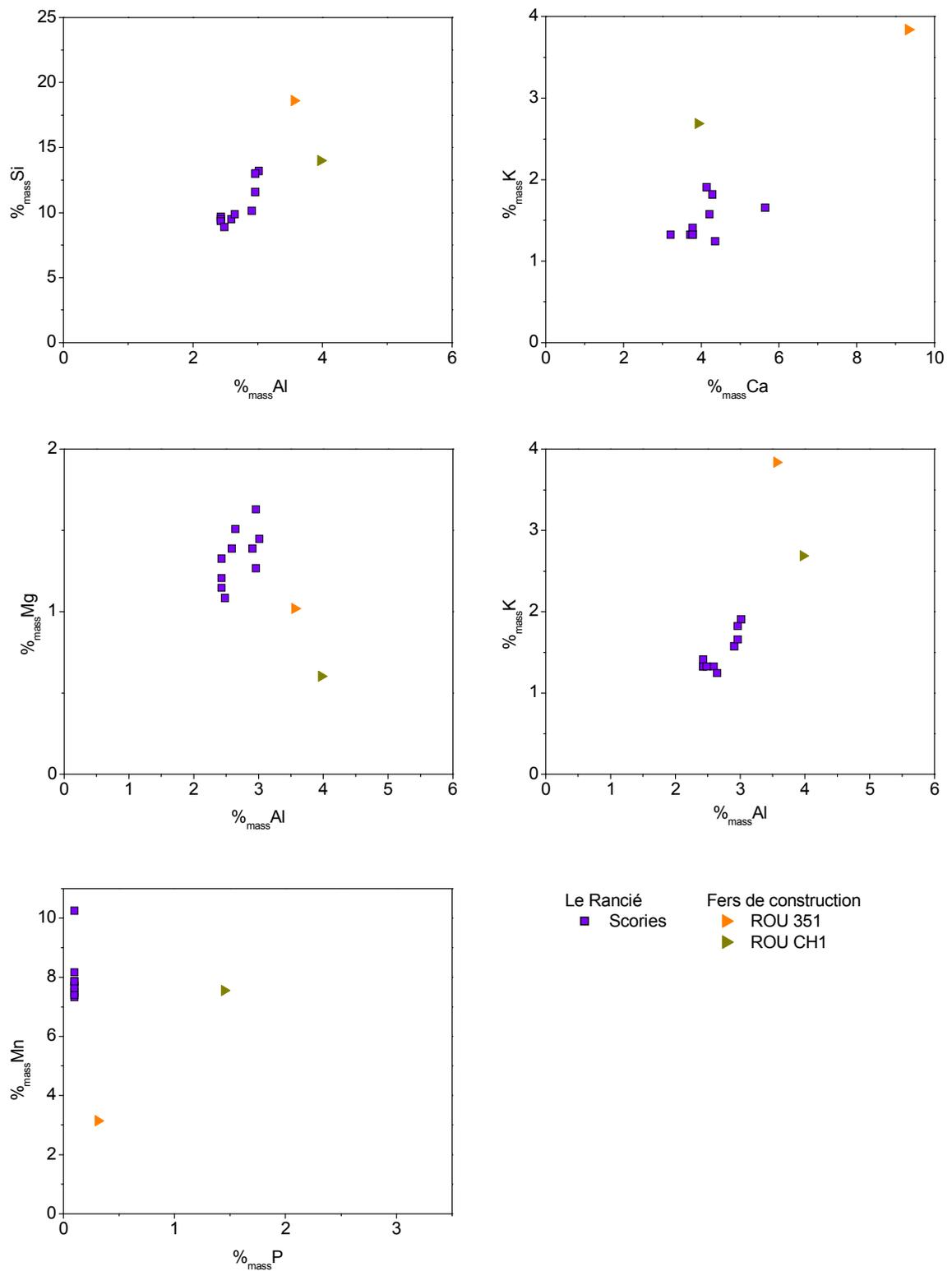


Figure 176 : Rapports d'éléments majeurs pour les inclusions des fers de construction ROUCH1 et ROU351 et les scories des sites archéologiques des Pyrénées orientales (Le Rancié) (EDS).

Si la comparaison des teneurs absolues en éléments traces entre échantillons de Rouen et des Pyrénées ne permet pas de conclure (Figure 177), les rapports Cs/Rb, La/Yb et Eu/Sm très différents pour les scories et les échantillons ROUCH1 et ROU351, confirment ce qui a déjà été observé pour les éléments majeurs, c'est à dire que les deux fers de construction n'ont pas été produits dans cette région (Figure 178).

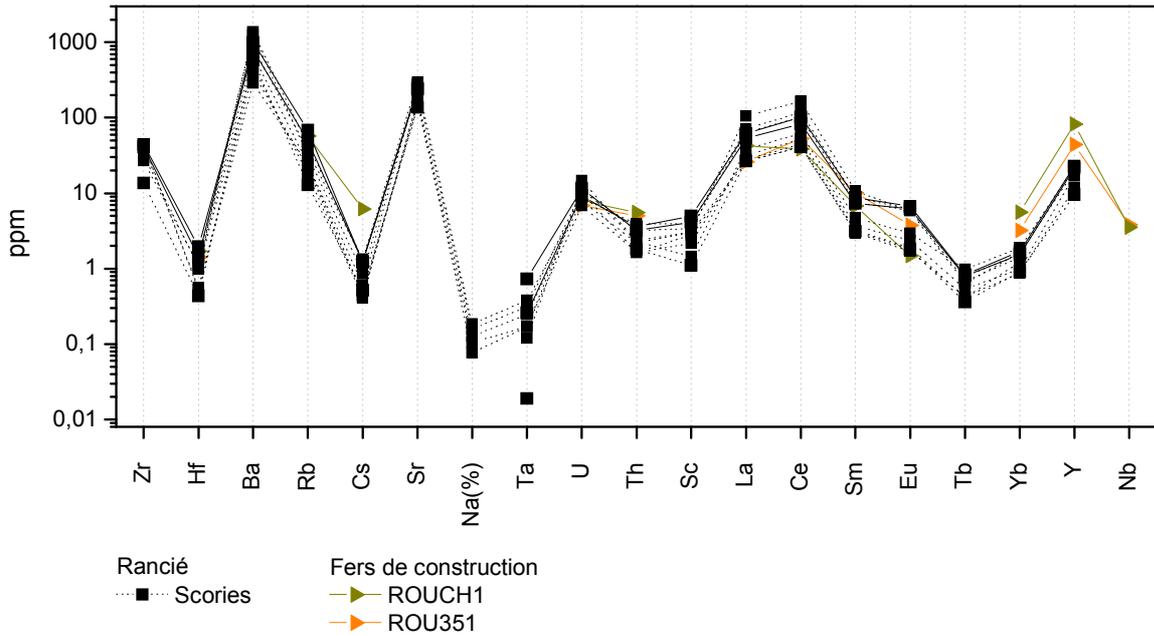


Figure 177 : Comparaisons des compositions en éléments traces des inclusions des échantillons ROUCH1 et ROU351 à celles des scories des sites archéologiques des Pyrénées orientales (Le Rancié) (ICP-MS, LA-ICP-MS, INAA).

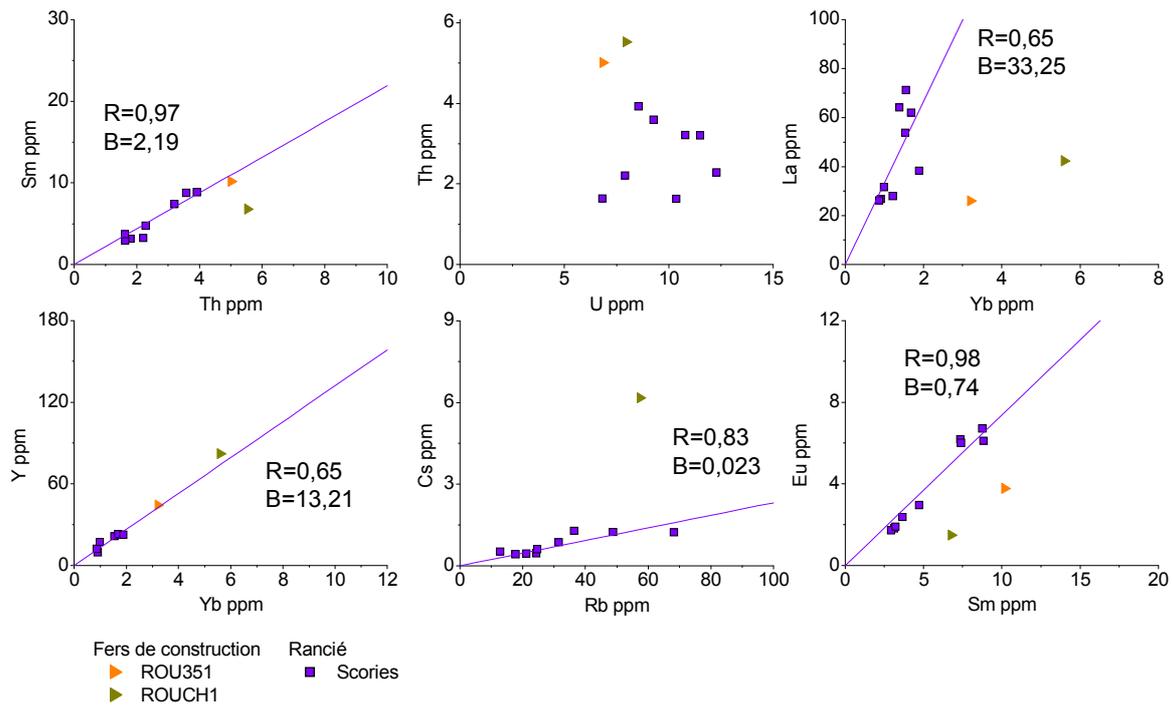


Figure 178 : Rapports d'éléments traces pour les inclusions des fers de construction ROUCH1 et ROU351 et les scories des sites archéologiques des Pyrénées orientales (Le Rancié) (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

Sur les 9 échantillons analysés, aucun ne provient du Pays de Bray. Ces fers de construction n'ont pas non plus la même signature que le site de Guichainville dans le Pays d'Evreux. Toutefois, des études supplémentaires devront être effectuées sur d'autres échantillons de Rouen et des sites de cette région avant de rejeter définitivement celle-ci comme zone de production pour la ville. Les deux échantillons étudiés qui ont des teneurs élevées en Mn, ROUCH1 et ROU351 ne proviennent sans doute pas non plus des Pyrénées orientales car leurs signatures sont très différentes de celles des scories issues de cette zone.

D'autres études seront donc nécessaires afin de préciser les zones d'approvisionnement de la ville. Il faudra notamment s'intéresser aux sites sidérurgiques du Pays d'Ouche qui, d'après les sources historiques, fournissaient dès la fin du XIV^e siècle d'importantes quantités de fer sous forme de barres à la région rouennaise [26]. La région de Bellencombte, entre Rouen et Dieppe, également identifiée comme alimentant en fer la ville, devra elle aussi être considérée [26]. Pour les échantillons riches en Mn, leurs signatures devront être comparées à celles d'autres régions dont les minerais contiennent également des teneurs élevées en cet élément. En particulier, une enquête reste à faire sur la zone occidentale des Pyrénées et en particulier sur le Pays Basque où des minerais à forte teneur en manganèse existent également [2].

En définitive, cette étude a montré que les sources d’approvisionnement pour Rouen du XIII^e siècle au début du XV^e siècle étaient très diverses et que le Pays de Bray n’était pas un fournisseur prépondérant. Les matériaux constituant le fer d’œuvre étaient-ils recherchés pour des qualités particulières qui nécessitaient l’emploi d’un fer autre que celui produit à proximité ? Cette hypothèse peut être complètement réfutée si on considère que les échantillons étudiés ont une structure très hétérogène, généralement peu aciérée et avec une assez mauvaise propreté inclusionnaire [23]²⁴⁷. Il paraît plus vraisemblable que, plutôt que dictée par la recherche d’un matériau de qualité, l’approvisionnement des chantiers rouennais était lié aux opportunités économiques et politiques. Cette hypothèse cohérente avec la diversité des sources d’approvisionnement semble la plus probable²⁴⁸. Toutefois une autre question se pose : si le Pays de Bray n’approvisionnait pas de manière dominante les chantiers rouennais au Moyen Age, peut-être le fer brayon était-il davantage vendu à des professionnels de la petite métallurgie comme des cloutiers et férans qui éventuellement revendaient leurs productions sur les chantiers des édifices rouennais ? Pour vérifier cette hypothèse, il faudra analyser des petites pièces telles que des clous, outils et des éléments de petite serrurerie (gonds, fiches, crampons, croches...) ²⁴⁹.

Dans tout les cas, l’absence de la signature du Pays de Bray dans les fers de construction permet de réfuter l’hypothèse d’une arrivée massive de fer brayon à Rouen avant le milieu du XV^e siècle. Pourquoi une telle absence alors que le Pays de Bray se situe à moins de 20 km de la ville ? On peut s’interroger sur l’ampleur de la métallurgie directe du Pays de Bray : était-elle assez peu développée par opposition à l’essor de la métallurgie indirecte dès la deuxième moitié du XV^e siècle [22, 29] ? Pour répondre à cette question il sera indispensable d’entreprendre des travaux analytiques sur d’autres échantillons de Rouen et d’autres édifices proches du Pays de Bray (cathédrale d’Amiens et de Beauvais), ainsi que des recherches archéologiques sur le terrain, notamment l’inventaire des sites de réduction directe de la région²⁵⁰.

Pour les périodes plus tardives, en particulier après l’implantation du procédé indirect dans le Pays de Bray, rappelons qu’il existe un lien « direct » entre la région et la capitale de la

303

²⁴⁷ De plus, si des objets comme les tirants sont soumis à des contraintes qui auraient pu nécessiter du fer de qualité particulière, les goujons, agrafes, attaches de statue et chevilles qui forment le corpus sont beaucoup plus faiblement sollicités.

²⁴⁸ Cette hypothèse a été démontrée pour le Palais des Papes d’Avignon. L’étude des comptes d’un maître des ferrures, identifié comme constructeur de cet édifice a montré que celui-ci se fournissait à plusieurs sources en fonction des opportunités économiques et politiques.

²⁴⁹ Ces échantillons seront toutefois plus difficiles à étudier car, de forme plus travaillée, ils risquent d’avoir été contaminés lors des étapes de post-réduction. Ces pollutions ont peut-être considérablement atténué la signature du minerai rendant ainsi difficile l’établissement du lien avec une zone de production.

²⁵⁰ Ces investigations sont menées par C. Colliou dans le cadre des travaux de thèse, intitulée *Approche archéométrique de la sidérurgie par procédé direct en pays de Bray*, qui se poursuit à l’Université de Rouen sous la direction de Madame Flambard-Héricher, professeur en archéologie.

Normandie : des actes de vente mettent en évidence les relations commerciales entre le maître de forge de Glinet et des marchands de fer de Rouen (1512 à 1514) [22]. Les liens commerciaux entre le Pays de Bray et Rouen étaient peut-être plus importants après le développement du procédé indirect dans le Pays de Bray. Il sera toutefois plus difficile d'aborder cette question en analysant les fers de construction puisque le fer employé sur les chantiers des églises rouennaises est essentiellement du fer de réduction directe²⁵¹. La mise en œuvre de fer de réduction indirecte se limite aux restaurations modernes ou aux parties les plus tardives, postérieures à la fin du XV^e siècle²⁵². Peu d'objets issus de la filière indirecte sont contemporains de l'exploitation du site de Glinet (1480-1580) et pour le moment la « signature métal » de ces objets (OUEN20, OUEN21, ROU35/3 et ROU35/2) n'a pas été établie. Néanmoins, les teneurs en P et Mn de leurs inclusions²⁵³ sont compatibles avec les compositions en Mn et P des scories d'affinage et inclusions d'objets issues du site de Glinet (Figure 179). Des études complémentaires, notamment sur les fers de réduction indirecte, seront nécessaires afin d'appréhender avec plus de précision l'ampleur des échanges entre Rouen et le Pays de Bray après l'implantation du procédé indirect.

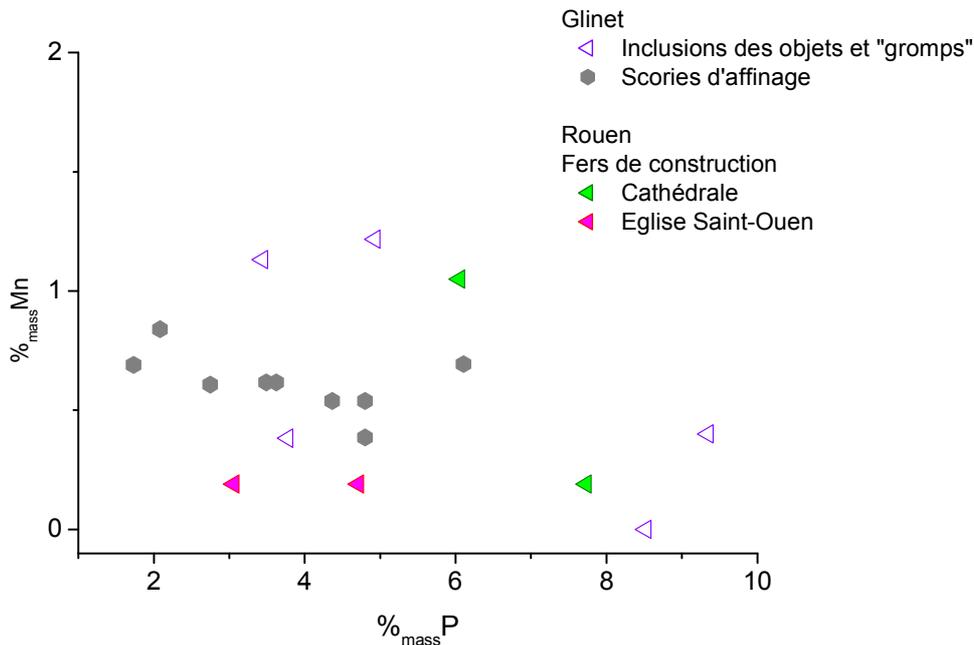


Figure 179 : Comparaison des teneurs en P et Mn des inclusions des fers de construction indirects des églises rouennaises et des échantillons de Glinet (EDS).

304

²⁵¹ Ce qui est d'ailleurs assez cohérent si on considère la date d'apparition du procédé indirect et les dates de construction des églises rouennaises (église Saint-Ouen : 1318 – mi XVI^e siècle ; cathédrale Notre-Dame de Rouen : fin XII^e – début XVI^e siècle)23. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285 .

²⁵² Comme la tour de Beurre et le deuxième étage de la tour de la croisée de la cathédrale ou encore les dernières travées de la nef de l'église Saint-Ouen 23. Ibid.

²⁵³ Ces analyses ont été effectuées par L'Héritier dans le cadre de ses travaux de thèse 23. Ibid.

Bibliographie

1. Crew, P. *The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags*. in *Iron in the Alps*. Biunno.
2. Serneels, V., *Analyse chimique des matières premières et des produits de l'opération de réduction dans le four basque d'Agorregi*, in *La ferreria y los molinos de Agorregi-Aia, Gipuzkoa*, Arkeolan, Editor. 2002, Diputacion Foral de Gipuzkoa - European community: San Sebastian. p. 93- 121.
3. Serneels, V. *A propos de quelques scories : Le fer en Suisse romande*. in *Paléoméallurgie et Cultures*.
4. Serneels, *Les laitiers du haut fourneau de Carena TI. Premiers résultats*. Minaria Helvetica, 1999. **19b**: p. 24-40.
5. Mahé-Le-Carlier, C., *Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés acuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle*. 1997, Institut National Polytechnique de Lorraine: Nancy. p. 378.
6. *Handbook of chemistry and physic*. 1965: The Chemical Rubber Co.
7. Grolimund, D., *et al.*, *Shedding new light on historical metal samples using micro focused synchrotron X ray fluorescence and spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B, 2004. **59**: p. 1627-1635.
8. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34**: p. 1810-1823.
9. Claerr-Roussel, C., *Le procédé comtois d'affinage du fer : naissance et mise en place de nouvelles structures de travail au 18e siècle*. Minera Helvetica 2000. **20b**: p. 105-115.
10. Buchwald, V.F. and H. Wivel, *Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects*. Materials Characterization, 1998. **40**: p. 73-96.
11. Lechevallier, G., *et al.* *L'affinage wallon des fontes phosphoreuses, approche expérimentale et historique*. in *Arts du feu et production artisanale-XXe Rencontres d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*. 2000. Antibes: APDCA.
12. Ploquin, A. *Palsid : un prototype de base de données paléosidérurgiques*, in : *La sidérurgie ancienne de l'Est de la France dans son contexte européen : archéologie et archéométrie*. in *Actes du colloque international de paléoméallurgie de Besançon*. 1994: Les Belles Lettres.
13. Jarrier, C.C. *Minéralogie et géochimie de résidus sidérurgiques romain des Martys (Montagne Noire, Aude) Approche des conditions de fonctionnement de la réduction directe*. in *La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéologie et archéométrie*. 1993. Besançon: Université de Besançon.
14. Coustures, M.-P., D. Béziat, and F. Tollon, *The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar iron links: examples from two gallo-roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret)*. Archaeometry, 2003. **45**(4): p. 599-613.
15. Leroy, M., *et al.* *La sidérurgie ancienne en Lorraine et les conditions de l'utilisation du minerai oolithique lorrain en réduction directe. L'exemple de l'atelier de Frouard (Ve - VIe s.)*. in *La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéologie et archéométrie*. 1993. Besançon: Les Belles Lettres.
16. Leroy, M., *La sidérurgie ancienne en Lorraine avant le haut-fourneau. Etude du développement historique et des conditions techniques de l'utilisation du minerai oolithique lorrain (la minette) en métallurgie de réduction directe*. 1997, CNRS: Besançon.

17. Dillmann, P., F. Tereygeol, and C. Verna, *Premières analyses métallographiques des produits sidérurgiques trouvés sur le site médiéval de Castel-Minier (Aulus-les-Bains, 09)*. La Revue d'Archéométrie, soumis.
18. Schwab, R., et al., *The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach*. Archaeometry, 2006. **48**(3): p. 433-452.
19. Taylor, S.R. and S.H. McLennan, *The Continental Crust : Its composition and evolution* 1985, Oxford: Blackwell scientific Publications.
20. Morineau, A. and T. Aluja-Banet, *Analyse en composantes principales*, ed. CISIA-CERESTA. 1998. 142 p.
21. Philippeau, A., *Comment interpréter les résultats d'une analyse en composantes principales ?* Lavoisier. 1986.
22. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.
23. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285
24. Vega, E., P. Dillmann, and P. Fluzin, *Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne*. La revue d'Archéométrie, 2002. **26**: p. 197-208.
25. Arnoux, M., *Mineurs, férons et maîtres de forge : études sur la production du fer dans la Normandie du Moyen Age, XIe-XVe siècles*. 1993, Paris: CTHS. 646.
26. Lardin, P., *Les chantiers du bâtiment en Normandie orientale à la fin du Moyen Age (Matériaux et ouvriers)*. 1995, Rouen. p. 677.
27. Verna, C., *Le temps des Moulines. Fer, technique et société dans les Pyrénées centrales (XIIIe - XVIe siècles)*. 2001, Paris: Publications de la Sorbonne.
28. Leroy, S., et al. *First examinations of ore, slag and iron artefacts from iron-making site of castel-minier (Aulus -les-Bains,09)*. in *Archeometallurgy in Europe*. 2007.
29. Belhoste, J.-F., Y. Lecharbonnier, and M. Arnoux, *La métallurgie normande XIIIe-XVIIe siècles. La révolution du haut fourneau*. Cahiers de l'Inventaire. Vol. 14. 1991, Paris. 322.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail de recherche était de préciser le comportement des éléments traces dans les deux filières sidérurgiques. Les applications sont de deux ordres : trouver de nouveaux facteurs pour distinguer des objets issus des deux filières de réduction, et établir une méthodologie basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces, afin de caractériser la signature chimique d'une région géologique, en vue d'effectuer des études de provenance.

Les minerais, déchets et produits issus de sites archéologiques d'une région géologique donnée, le Pays de Bray ont donc été analysés. En plus de ces échantillons archéologiques, des scories et des objets métalliques provenant de réductions expérimentales ont également été étudiés. Enfin, afin de tester et d'appliquer les méthodologies mises en place (provenance, distinction des procédés), le corpus analysé a été complété par des échantillons provenant d'autres régions. Des analyses issues de la base de données Palsid ont également été utilisées pour compléter ces résultats.

Pour déterminer les compositions en éléments majeurs et traces de ces échantillons. Nous avons appliqué non seulement une approche multi échelle (analyse microscopique et macroscopique) exigée notamment par la taille des inclusions contenues dans les objets ferreux (10 μm -500 μm), mais également une approche multi technique (analyse des éléments majeurs et traces). Pour la quantification des éléments majeurs, c'est l'analyse MEB-EDS qui a été employée. Cette technique relativement classique utilisée depuis de nombreuses années sur ces types d'échantillons n'a pas demandé de développement particulier. En revanche pour l'analyse globale des éléments traces, nous avons dû mettre au point un protocole de minéralisation et de mesure par ICP-MS adapté à nos échantillons. Afin de valider l'ensemble de ce protocole, l'INAA a servi de technique de référence. L'analyse des éléments traces contenus dans les inclusions a été effectuée par LA-ICP-MS. Pour calibrer cette technique, des verres ont été synthétisés à partir de scorie broyée et ont été analysés par INAA.

A partir de ces analyses, nous avons pu établir le comportement des éléments traces dans les deux filières sidérurgiques. Les éléments dont la concentration risque d'être modifiée par des pollutions lors de la réduction ont également pu être mis en évidence. Ces résultats nous ont permis de développer et de tester les deux applications précédemment décrites :

- L'étude des deux chaînes opératoires a montré que les scories et donc les inclusions des objets issues de la réduction directe contiennent la plupart des éléments présents initialement dans le minerai (La, Ce, Sm, Eu...), alors que les inclusions et scories indirectes sont issues de l'affinage d'une fonte considérablement épurée de ces éléments. Ce sont donc les ordres de grandeur des teneurs de ces éléments, qui passent majoritairement dans la scorie pour le procédé direct, et qui sont éliminés dans le laitier lors de la réduction indirecte, qui permettent de distinguer les deux procédés. Parmi ces éléments, ceux qui sortent du système lors de la réduction indirecte, mais qui peuvent être ensuite apportés en quantité importante par des contaminations lors de l'étape d'affinage (ajout, cendre) ne peuvent pas être utilisés pour discriminer les filières et doivent être écartés. En effet, pour ces éléments (Sr, Rb...), les teneurs seront comparables dans les échantillons des deux procédés. Parmi les éléments traces que nous avons analysés, ce sont les concentrations en Sc, Y, Zr, Cs, Hf, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Th et U contenues dans les inclusions qui permettront de déterminer le procédé à l'origine de l'élaboration d'un objet. Cette méthodologie a été expérimentée en l'appliquant à des scories du procédé direct et d'affinage (procédé indirect) et à des inclusions d'objets issus des deux filières. Les teneurs en éléments traces sont de 10 à 30 fois plus élevées dans les échantillons du direct que dans ceux de l'indirect, ce qui permet une distinction claire des filières. Ces premières observations faites pour des minerais relativement peu riches en éléments traces, et donc dans les conditions les plus pénalisantes, sont prometteuses. Ce nouvel outil pourra ainsi compléter la méthode basée sur le comportement des éléments majeurs qui dans certains cas ne permet pas de différencier les procédés, à condition de réaliser, comme pour les précédentes approches, un corpus de référence afin de confirmer ces résultats.

- A partir du comportement des éléments traces, a également été établie une méthodologie afin de caractériser la signature chimique d'une région géologique. Cette signature peut être définie par :

- Une « **signature métal** » : les rapports Co/Ni et As/Sb permettent de tracer la signature du minerai jusqu'au métal de l'objet. Cette signature peut être utilisée pour les échantillons issus des deux procédés.

- Une « **signature déchet** » : celle-ci permet de tracer la signature du minerai aux scories, jusqu'aux inclusions de l'objet fini. Elle n'est valable que pour des échantillons issus du procédé direct.

Cette signature est basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces :

(1) Les teneurs absolues en Si, Al, K, Ca, Mg, Mn et P

Il s'agit d'un premier « filtre » qui permet d'identifier immédiatement les régions où le minerai utilisé a une signature forte, comme par exemple le minerai des Pyrénées ariégeoises riche en Mn.

(2) Les rapports d'éléments majeurs : Si/Al, K/Ca, Mg/Al, K/Al

Si ces rapports ne peuvent « signer » un minerai (ajout, pollution), ils permettent en revanche de caractériser un atelier utilisant toujours le même type de minerai, fourneau charbon et éventuellement ajout. Il sera donc possible dans certains cas favorables, à partir de l'analyse de ces rapports dans les inclusions de distinguer des objets de provenance différente, relier ces objets à une provenance régionale particulière sera en revanche très difficile, voire impossible.

(3) Les teneurs absolues en éléments traces

Comme pour les éléments majeurs, il est possible que des régions soient caractérisées par une teneur anormalement élevée en certains éléments traces qui permettrait de les différencier.

(4) Les rapports d'éléments traces Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc

Ces rapports définis à partir de la géochimie et du comportement des éléments ont été choisis afin d'être constants du minerai aux inclusions pour une même région géologique.

La « signature métal » et la « signature déchet » ont été établies pour le Pays de Bray. Ces signatures ont ensuite été comparées à celles d'autres régions. Même si les régions choisies n'ont pas nécessairement de lien historique ou géographique avec le Pays de Bray, ces comparaisons ont été entreprises dans le but de tester les signatures et de vérifier leurs pouvoirs de discrimination.

La « signature métal » permet une bonne séparation entre le Pays de Bray et des échantillons issus d'Avignon et de la Lorraine.

Pour la « signature déchet », l'étape (4) de comparaison des rapports d'éléments traces est indispensable pour distinguer la plupart des régions du Pays de Bray. De plus, il apparaît qu'à chaque confrontation, seulement quelques rapports sur les huit précédemment définis permettent de nettement séparer les régions. Ces résultats montrent bien que c'est la combinaison des différents rapports qui permet de définir la « signature déchet ». La correspondance d'un seul rapport d'élément trace ne peut en aucun cas être une démonstration de provenance.

Même si ces comparaisons sont convaincantes quant au pouvoir de discrimination des signatures, il est raisonnable de penser qu'aussi bien la « signature métal » définie seulement par deux couples d'éléments ((As, Sb), (Co, Ni)) que la « signature déchet » pour laquelle on observe par exemple des recouvrements entre le Pays de Bray et la région du Mans ne pourront caractériser de manière « absolue » une région. Il sera donc toujours indispensable

de se placer autour d'une problématique bien définie, où les comparaisons que nous effectuons dans le cadre d'étude de provenance sont motivées par des informations fournies par des données archéologiques et historiques.

Ces méthodologies ont ensuite été appliquées à deux problématiques historiques précises : la compréhension de l'organisation du site de Glinet et la détermination des échanges entre Rouen et le Pays de Bray.

En ce qui concerne la première problématique, la « signature métal » d'objets de forme élaborée mis au jour sur le site sidérurgique indirect de Glinet est différente de celle du Pays de Bray. Ce résultat alimente l'hypothèse selon laquelle la production de la forge était sans doute exclusivement constituée de produits semi-finis.

Pour caractériser les échanges entre Rouen et le Pays de Bray, des fers de constructions des églises rouennaises ont été étudiés. Dans un premier temps, leur procédé d'élaboration a été déterminé en employant la méthodologie de distinction des filières basée sur les éléments traces. Tous les échantillons du corpus sont issus du procédé direct. Concernant leurs provenances, les « signatures déchets » sont très variables d'un échantillon à l'autre et différentes de celle du Pays de Bray, du Pays d'Evreux, et des Pyrénées ariégeoises. Ces résultats nous ont amené à conclure que l'approvisionnement des chantiers de la ville était sans doute fortement lié aux opportunités économiques et politiques, ce qui explique d'ailleurs la très grande diversité des signatures.

A partir de l'ensemble de ces résultats nous pouvons suggérer des perspectives :

- Pour la méthodologie de distinction des procédés que nous avons mise en place, les premiers résultats devront être confirmés par une étude plus approfondie basée sur les inclusions d'un vaste corpus d'objet dont le procédé d'élaboration est connu. Cette étude devra particulièrement se concentrer sur les échantillons pour lesquels l'analyse des éléments majeurs ne permet pas de conclure sur leur filière d'élaboration.

- La « signature métal » du Pays de Bray a été comparée à peu de régions. Des études supplémentaires sur un plus grand nombre d'échantillons (objets, minerais) seront donc nécessaires afin de correctement évaluer le potentiel de discrimination de cette signature.

Si celle-ci n'est pas suffisamment discriminante, il faudra envisager d'exploiter une autre approche pour effectuer des études de provenance sur des objets du procédé indirect. L'analyse isotopique déjà utilisée pour des échantillons du procédé direct pourrait être employée dans ce but. Il faudra dans ce cas pour trouver les éléments les mieux adaptés à une telle étude, appliquer une approche similaire à celle employée dans ces travaux, c'est-à-dire vérifier si il y a des fractionnements lors du procédé et tester le pouvoir de discrimination de la signature définie en la comparant à d'autres régions.

▪ Pour les comparaisons de la « signature déchet » des différentes régions, nous avons essayé d'employer une méthode de statistique adaptée à la description d'un ensemble important de données : l'Analyse en Composantes Principales (ACP). Nous avons toutefois montré que celle-ci n'était pas adaptée pour séparer des origines différentes dans le cas d'une grande variabilité de composition au sein d'une même région. Une autre méthode qui permettrait de traiter plus efficacement ces résultats serait l'analyse discriminante, pour laquelle il est possible de définir au préalable des groupes d'échantillons. Des études devront donc être entreprises afin d'appliquer cette méthode à nos données.

▪ Pour les problématiques historiques, notamment la provenance des fers de construction des églises rouennaises et plus généralement les échanges de fer du Pays de Bray, de nouvelles études pourront être menées :

- Dans le but de déterminer la provenance des fers de construction des églises rouennaises, il faudra s'intéresser à d'autres zones de production identifiées par les sources historiques comme alimentant en fer la ville. Des échantillons issus des sites sidérurgiques du Pays d'Ouche et de la région de Bellencombre devront être analysés. Pour les fers de construction riches en Mn, leurs signatures devront être comparées à celles d'autres régions où le minerai est manganésifère.

- Afin d'affiner la compréhension des relations commerciales entre Rouen et le Pays de Bray, d'autres études pourront être envisagées, notamment analyser des fers de construction issus de la filière indirecte. Il paraît également intéressant d'étudier des petites pièces telles que des clous, outils et des éléments de petite serrurerie collectées à Rouen. En effet si le fer brayon n'était pas vendu aux constructeurs, peut-être le Pays de Bray fournissait-t-il des professionnels de la petite métallurgie comme des cloutiers et des férons ?

- Enfin d'autres travaux analytiques pourront être entrepris afin de connaître le commerce de fer du Pays de Bray : des échantillons issus d'autres édifices proches de notre région d'étude pourront ainsi être analysés (Cathédrale d'Amiens et de Beauvais).

▪ Il sera aussi intéressant de caractériser les signatures chimiques d'autres régions. Actuellement des études portant sur les minerais manganésifère (Alpes, Pyrénéens) sont menées afin d'avoir un éclairage sur la circulation des produits ferreux au Moyen Age dans les Pyrénées et les Alpes italiennes²⁵⁴. D'autres régions comme le Morvan, importante zone de production de fer à l'époque gallo-romaine pourraient également être étudiées (140 sites d'extraction et 200 ateliers de réduction)²⁵⁵. La signature de cette région pourra être pistée

²⁵⁴ Cette étude est menée par Stéphanie Leroy dans le cadre de ses travaux de thèse 1. Leroy, S., *et al. First examinations of ore, slag and iron artefacts from iron-making site of castel-minier (Aulus -les-Bains,09)*. in *Archeometallurgy in Europe*. 2007.

²⁵⁵ 2. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

dans les produits retrouvés dans les forges urbaines des régions environnantes voire dans des zones plus éloignées. Ces études sur le commerce du fer (commerce de proximité, de longue distance) permettront de mieux comprendre l'organisation des économies anciennes.

- Enfin dans un souci d'une diffusion la plus large possible des connaissances, il paraît important que les résultats issus de ces études soient intégrés à une base de données. Palsid qui regroupe déjà un nombre important d'analyses de déchets et de minerais pourra être enrichie de ces nouveaux résultats. Cette base de données pourra ainsi être utilisée par les chercheurs travaillant sur des thématiques similaires à celles développées dans le cadre de ces travaux de thèse. Cette mise en commun des résultats favorisera l'étude d'échange d'objets ferreux à une échelle dépassant le simple contexte régional.

RÉSUMÉ

Afin de déterminer la provenance et le procédé d'élaboration (procédé direct, indirect) d'objet en fer archéologiques, cette étude a cherché à préciser le comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Pour caractériser ce comportement il est nécessaire d'étudier les déchets et produits issus de l'ensemble des deux filières. Rappelons qu'à l'issue de ces procédés anciens, l'objet a la particularité de contenir une partie de scorie, le déchet de la réduction (procédé direct) ou de l'affinage (procédé indirect) sous forme d'inclusion. La taille de ces inclusions et d'une manière générale l'hétérogénéité des échantillons archéologiques ont nécessité pour déterminer leur composition en éléments majeurs et traces d'employer une approche multi échelle (analyses macroscopique, microscopique) requérant l'utilisation d'un grand nombre de techniques d'analyse (EDS, ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS). Le corpus étudié est composé d'échantillons provenant de sites archéologiques du Pays de Bray et de réductions expérimentales effectuées à partir de minerai brayon. Celui-ci a également été complété par des spécimens provenant d'autres régions et des données de la base Palsid ont également été utilisées.

L'étude de ces échantillons a montré que les scories et donc les inclusions des objets issues de la réduction directe contiennent la plupart des éléments traces présents initialement dans le minerai, alors que les inclusions et scories indirectes sont issues de l'affinage d'une fonte considérablement épurée. Ce sont donc les ordres de grandeur des teneurs de ces éléments (La, Ce, Sm, U...) dans les inclusions des objets, qui permettent de distinguer les deux procédés.

Une méthodologie afin de caractériser la signature chimique d'une région géologique a également été établie. La « signature métal » permet de pister le minerai utilisé dans le métal de l'objet (Co/Ni, As/Sb). La « signature déchet » valable uniquement pour des échantillons issus du procédé direct permet de relier les scories, et les inclusions de l'objet fini aux minerais employés (teneurs absolues en éléments majeurs et traces, Si/Al, K/Ca, Mg/Al, K/Al, Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc). Les « signatures déchet et métal » du Pays de Bray ont été comparées à celles d'autres régions afin de tester leur pouvoir de discrimination. Il apparaît que l'utilisation de ces signatures permet de nettement séparer des échantillons d'origines différentes. Il est ainsi possible d'appliquer cette méthodologie à une problématique historique précise : la détermination des échanges commerciaux entre Rouen et le Pays de Bray au Moyen Âge. Dans ce but des fers de construction des églises rouennaises ont été étudiés. Les « signatures déchets » de ces objets sont très variables d'un échantillon à l'autre et différentes de celle du Pays de Bray. Ces résultats permettent de réfuter l'hypothèse d'une arrivée massive de fer brayon à Rouen au Moyen Âge et plaident pour un approvisionnement des chantiers de la ville fortement lié aux opportunités économiques et politiques, expliquant ainsi la très grande diversité des signatures.

Mots-clés : Paléoméallurgie, provenance, éléments traces, sidérurgie, procédé direct, procédé indirect.

Numéro d'ordre : 93

Année : 2008

Ecole Doctorale Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques
Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et
Université de Besançon

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-
MONTBELIARD ET DE L'UNIVERSITÉ DE BESANCON

Spécialité : Sciences pour l'Ingénieur

Apport des analyses chimiques multi technique à la
compréhension du comportement des éléments traces dans les
filères sidérurgiques anciennes. Application aux études de
provenance et à la distinction des procédés.
Le cas du Pays de Bray normand.

ANNEXES

Par :

Anne-Marie DESAULTY

Soutenue le 24 septembre 2008 devant le jury composé de :

Francis Albarède
Danielle Arribet-Deroin
Ludovic Bellot-Gurlet
Philippe Dillmann
Philippe Fluzin
Bernard Gratuze
Vincent Serneels

Président
Invité
Examineur
Co-directeur de thèse
Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur

Annexe 1 : Le site du Prés de Montadet	3
Annexe 2 : Chemin des flots	7
Annexe 3 : Le site de Glinet	11
A. Compréhension de la chaîne opératoire	11
1. Les minerais retrouvés sur le site ont-ils été utilisés ?	11
2. Estimation de l'ajout de castine introduit dans le haut fourneau	14
3. Description de l'affinage wallon	16
4. Ajout lors de l'affinage ?	17
B. Echantillons	18
1. Les objets en fonte	18
2. Les scories d'affinage	25
3. Objet en fer	33
Annexe 4 : Loupe issue de l'expérimentation XP03	37
Annexe 5 : Comparaison de la signature « déchet » du Pays de Bray avec celle de chaque région	39
A. Pays d'Evreux : Site de Guichainville	39
B. Site de Jublains (base Palsid)	41
C. Site d'Oulches (base Palsid)	44
D. Scories de la région de Rennes (base Palsid)	47
E. Scories de Saint-Dizier (base Palsid)	50
F. Scories de la région du Mans (base Palsid)	53
G. Lorraine : sites sidérurgiques utilisant le minerai oolithique lorrain	56
H. Montagne noire : site des Martyrs	59
Annexe 6 : Distinction direct/indirect	63
Annexe 7 : Carte du Pays de Bray	65
Annexe 8 : Article	67
Annexe 9 : Glossaire	95

Annexe 1 : Le site du Prés de Montadet

Les minerais retrouvés sur le site ont-ils été utilisés ?

Afin de vérifier si les minerais collectés au Prés de Montadet ont bien été employés, nous allons comparer leurs compositions en éléments majeurs et traces à celles des scories prélevées sur le site (Figure 1, Figure 2).

▪ Composition en éléments majeurs

Les valeurs des rapports K/Ca et K/Al des déchets sont assez proches de la plupart des minerais de type I et II, en revanche ceux-ci permettent d'écartier les minerais de type III comme ne pouvant pas avoir été utilisés seuls sur le site (Figure 1). Les teneurs en Mg et Mn ($> 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$) des minerais de type I élevées par rapport à celles des scories (Mg $< 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$, Mn $\sim 0,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$) montrent également que ceux-ci n'ont pas pu être employés exclusivement. Pour le couple (Si, Al), la Figure 1 révèle qu'il existe une corrélation pour les minerais de type I et II ($R = 0,73$, $B = 3,1$) et une autre corrélation pour les déchets ($R = 0,7$, $B = 6,5$), quant aux minerais de type III ceux-ci ont des valeurs très dispersées ($\text{Si/Al} = 4\text{-}37$). A partir de ces résultats, nous pouvons émettre l'hypothèse que c'est un mélange des minerais de type I, II et du minerai de type III qui a été introduit dans le bas fourneau.

▪ Composition en éléments traces

Afin de vérifier cette hypothèse, comparons les rapports d'éléments traces dans les déchets et les minerais. La Figure 2 révèle des rapports différents dans les scories et minerais pour Th/U, Sm/Th et Hf/Nb. Le rapport Th/U confirme ce qui avait déjà été observé pour les éléments majeurs à savoir que type I n'a pu être exploité seul. Le rapport Nb/Hf atteste que ce n'est pas non plus un mélange des types I et II qui a été employé. Quant au rapport Sm/Th celui-ci permet de confirmer qu'un mélange des types I et III n'a pas été utilisé seul. Ces résultats sont conformes avec ceux observés pour les éléments majeurs, nous pouvons émettre l'hypothèse que c'est un mélange des trois types de minerais qui a été utilisé. Cependant plusieurs facteurs tendent à réfuter cette hypothèse, tout d'abord la teneur généralement élevée en éléments traces de ces minerais par rapport aux scories (Figure 2). Mais également le fait que les minerais de type III et II ont des concentrations très variables (Figure 1, Figure 2). Si ceux-ci entrent dans la composition du mélange cela va entraîner la formation de scorie avec des teneurs et des rapports très différents, or ce n'est pas ce que nous observons ici (Figure 1, Figure 2). En définitive l'hypothèse qui nous semble la plus probable est que les minerais mis au jour sur le site n'ont pas été utilisés. Ceux-ci ont peut-être été écartés comme étant impropres à la réduction.

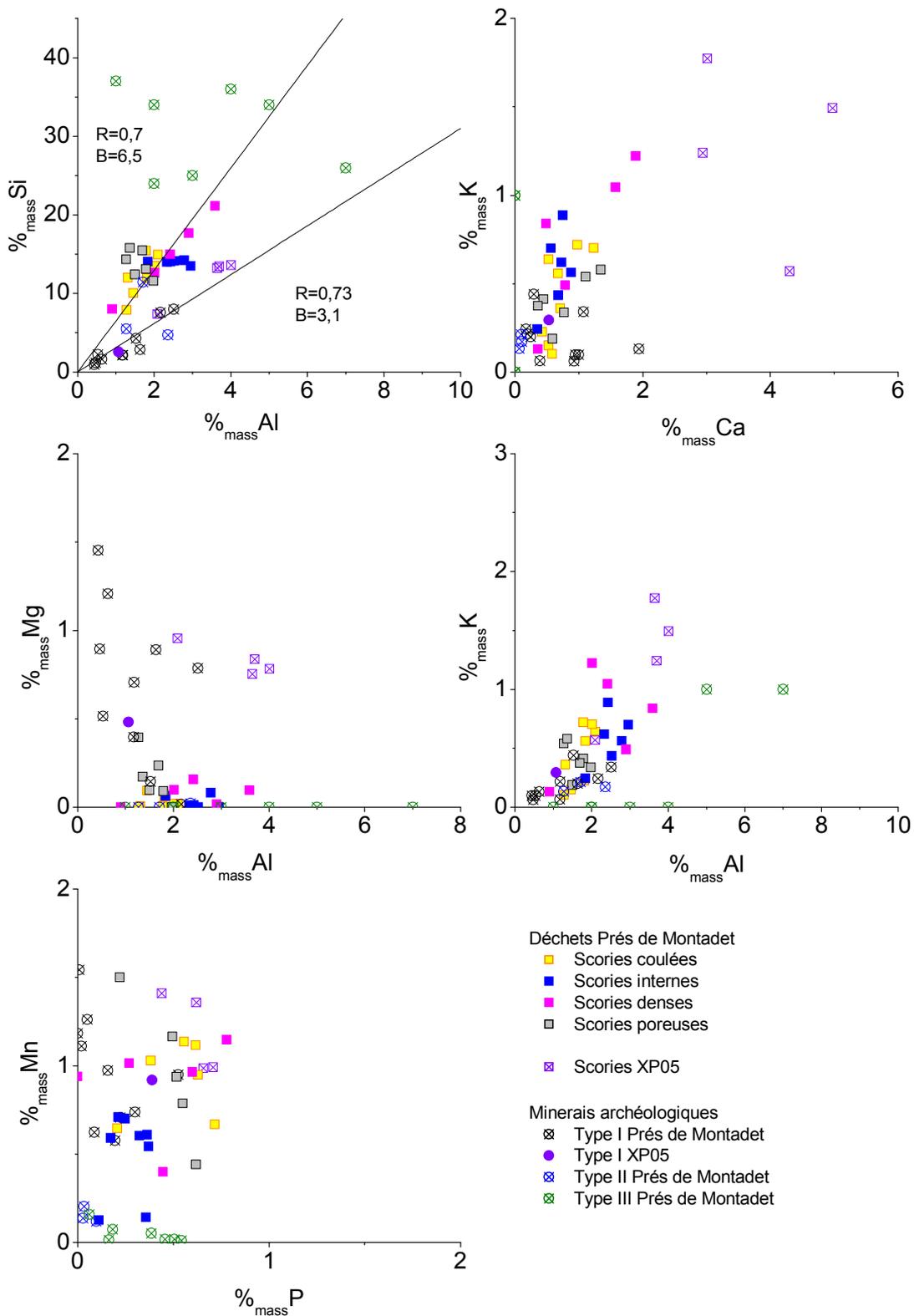


Figure 1 : Comparaison des concentrations et rapports en éléments majeurs dans les minerais et les scories du Près de Montadet (EDS).

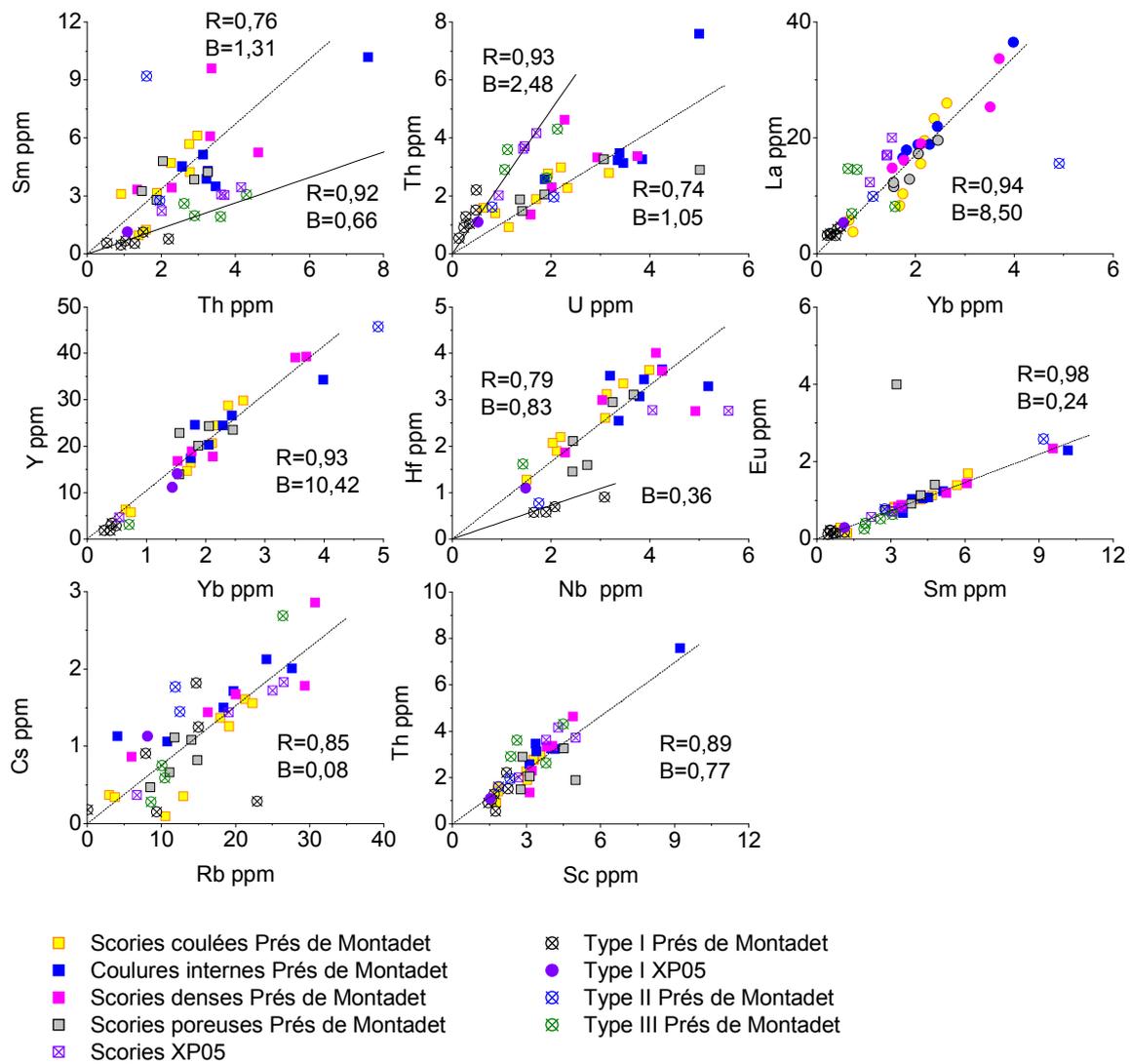


Figure 2 : Comparaison des rapports en éléments traces dans les minerais et les scories du Près de Montadet (INAA, ICP-MS).

Annexe 2 : Chemin des flots

Quels minerais ont été utilisés sur le site du Chemin des flots ?

Sur ce site aucun fragment de minerai n'a été mis au jour. Nous allons donc confronter les compositions de l'ensemble des minerais géologiques et archéologiques collectés dans le Pays de Bray à celles des déchets du site (Figure 3).

▪ Composition en éléments majeurs

Les scories du Chemin des flots ont des rapports Si/Al et K/Al proches des minerais de type I utilisés pour les expérimentations (XP03, XP09), des minerais de type I collectés sur les sites archéologiques (Glinet, Prés de Montadet) et des minerais de type II du site du Prés de Montadet (Figure 3). Toutefois pour les minerais de type I archéologiques, leurs rapports K/Ca et leurs teneurs en Mg élevées ($\sim 1\%_{\text{mass}}$) par rapport à celles des scories ($< 0,5\%_{\text{mass}}$) révèlent que ceux-ci n'ont pas pu être employés seuls sur ce site.

▪ Composition en éléments traces

Concernant les éléments traces (Figure 4), si certains couples d'éléments sont bien corrélés pour les minerais et les déchets du Chemin des flots (par exemple (Th, Sc), (Sm, Th)), le rapport Th/U très différent pour les scories du site ($B = 3,13$) et l'ensemble des minerais ($B = 1,11$) montre bien qu'aucun des minerais collectés dans le Pays de Bray n'a été utilisé au Chemin des flots. Des études supplémentaires seront nécessaires afin d'identifier ce minerai.

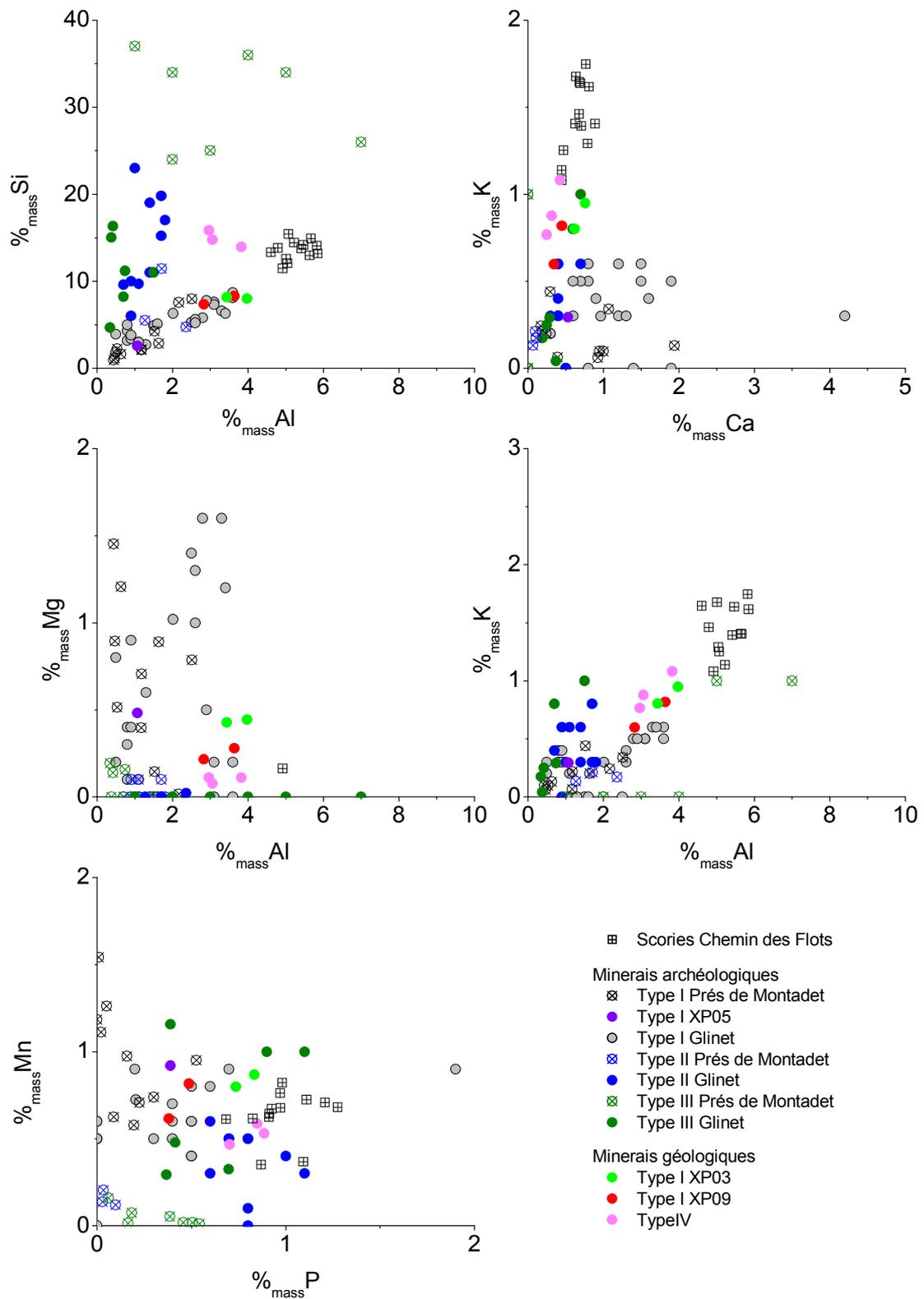


Figure 3 : Comparaison des concentrations et des rapports en éléments majeurs dans les minerais collectés dans le Pays de Bray et les scories du Chemin des flots (EDS).

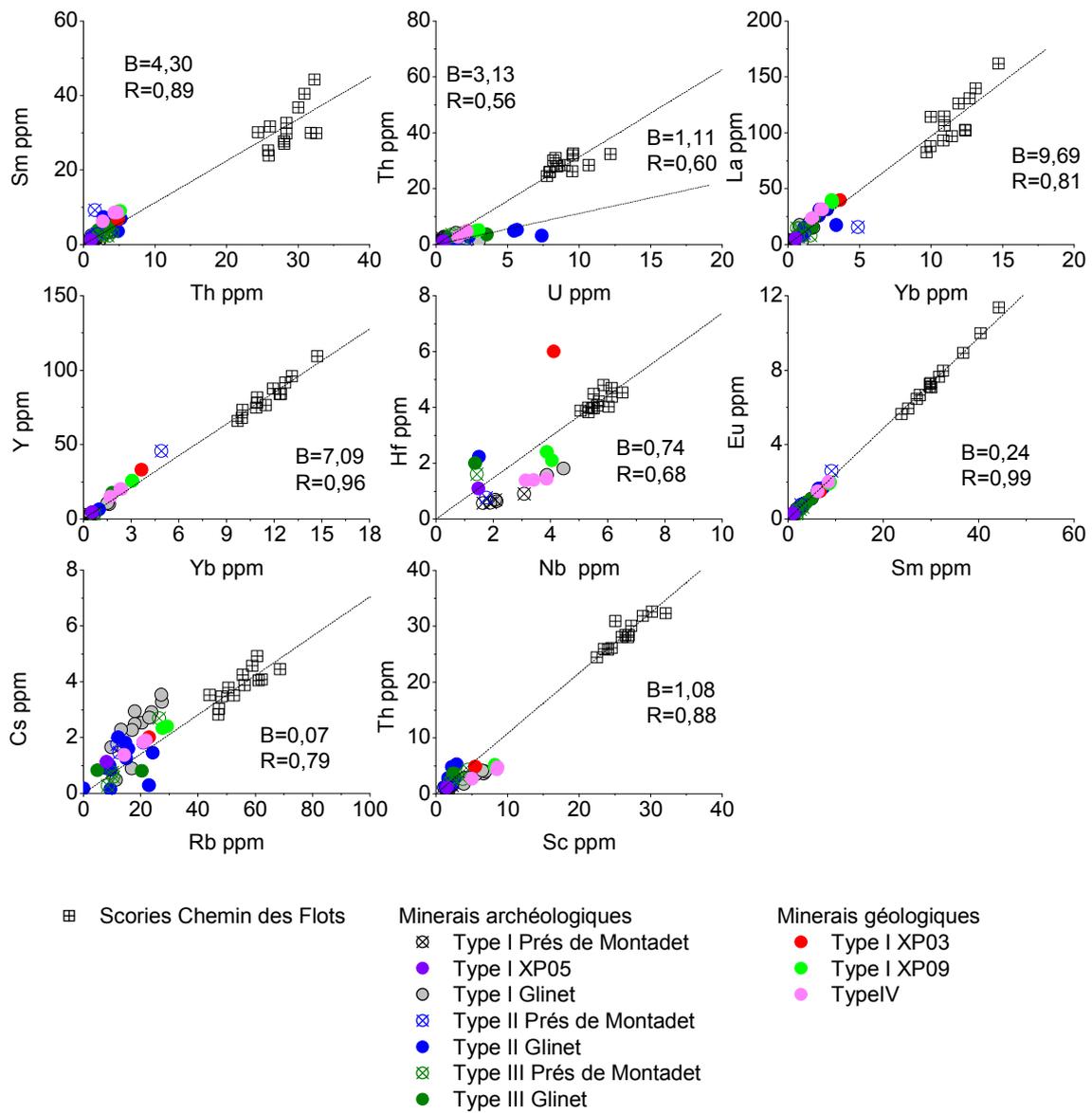


Figure 4 : Comparaison des rapports en éléments traces dans les minerais collectés dans le Pays de Bray et les scories du Chemin des flots (INAA, ICP-MS).

Annexe 3 : Le site de Glinet

A. Compréhension de la chaîne opératoire

1. Les minerais retrouvés sur le site ont-ils été utilisés ?

Afin de vérifier si les minerais collectés sur le site de Glinet ont bien été employés, nous allons confronter leurs compositions en éléments majeurs et traces à celles des laitiers (Figure 5, Figure 6).

▪ Composition en éléments majeurs

La teneur élevée en Ca des laitiers entre 10 et 20 %_{mass} par rapport à la concentration faible en Ca des minerais (< 1 %_{mass}) montre que si ces minerais ont été utilisés, il y a eu ajout de castine dans le haut fourneau (Figure 5). Nous remarquons également une tendance pour le rapport Ca/K ($R = 0,57$, $B = 8,19$). Or si il y a un ajout de castine, la relative corrélation entre ces deux éléments pourrait résulter du fait que le rapport entre la quantité d'ajout calcique et la charge de minerai introduit dans le haut fourneau est assez constant d'une réduction à l'autre. Les teneurs en Mg généralement élevées pour les minerais de type I (~ 1 %_{mass}) par rapport aux laitiers (~ 0,5 %_{mass}) révèlent que ceux-ci n'ont pas pu être employés seuls sur le site. Les rapports K/Al et surtout Si/Al pour lequel nous avons une corrélation pour les minerais de type I ($B = 2,39$) et une autre tendance pour les minerais de type II et III ($B = 10,87$) suggèrent que c'est un mélange de ces trois types de minerais qui a été introduit dans le haut fourneau.

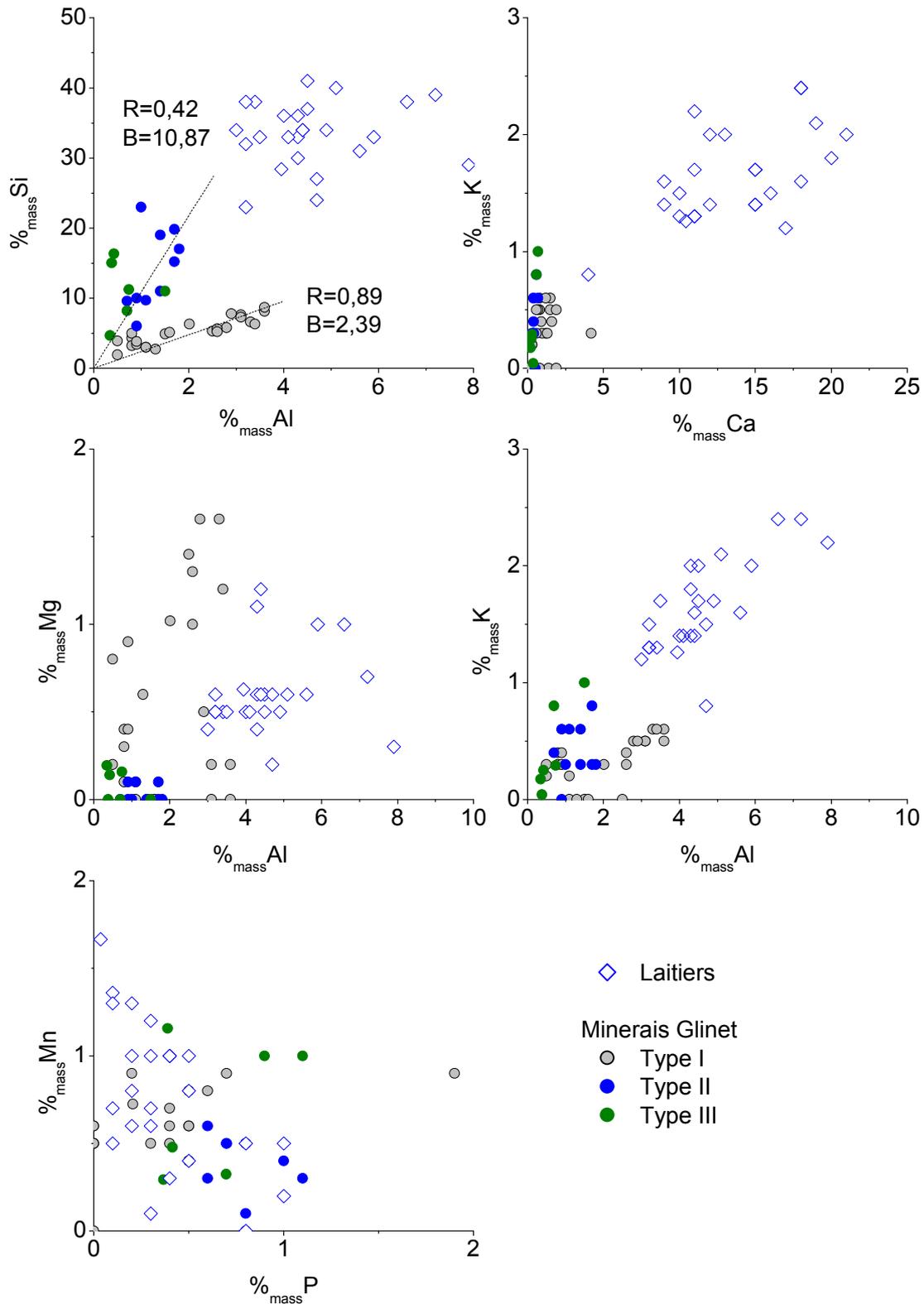


Figure 5 : Comparaison des concentrations et des rapports en éléments majeurs dans les minerais et les laitiers (EDS).

▪ Compositions en éléments traces

Les rapports Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Eu/Sm et Cs/Rb sont assez proches dans les minerais et les laitiers ($R > 0,85$), ce qui suggère que les minerais retrouvés sur le site ont bien été utilisés (Figure 6). Pour le couple (Th, Sc), nous avons une corrélation pour les minerais de type I ($B = 0,61$) et une corrélation pour les minerais de type II et III ($B = 1,50$). Les laitiers se placent entre ces deux corrélations ce qui montre que c'est un mélange des trois types de minerais qui a été employé. Les proportions de ce mélange seront quantifiées au paragraphe suivant.

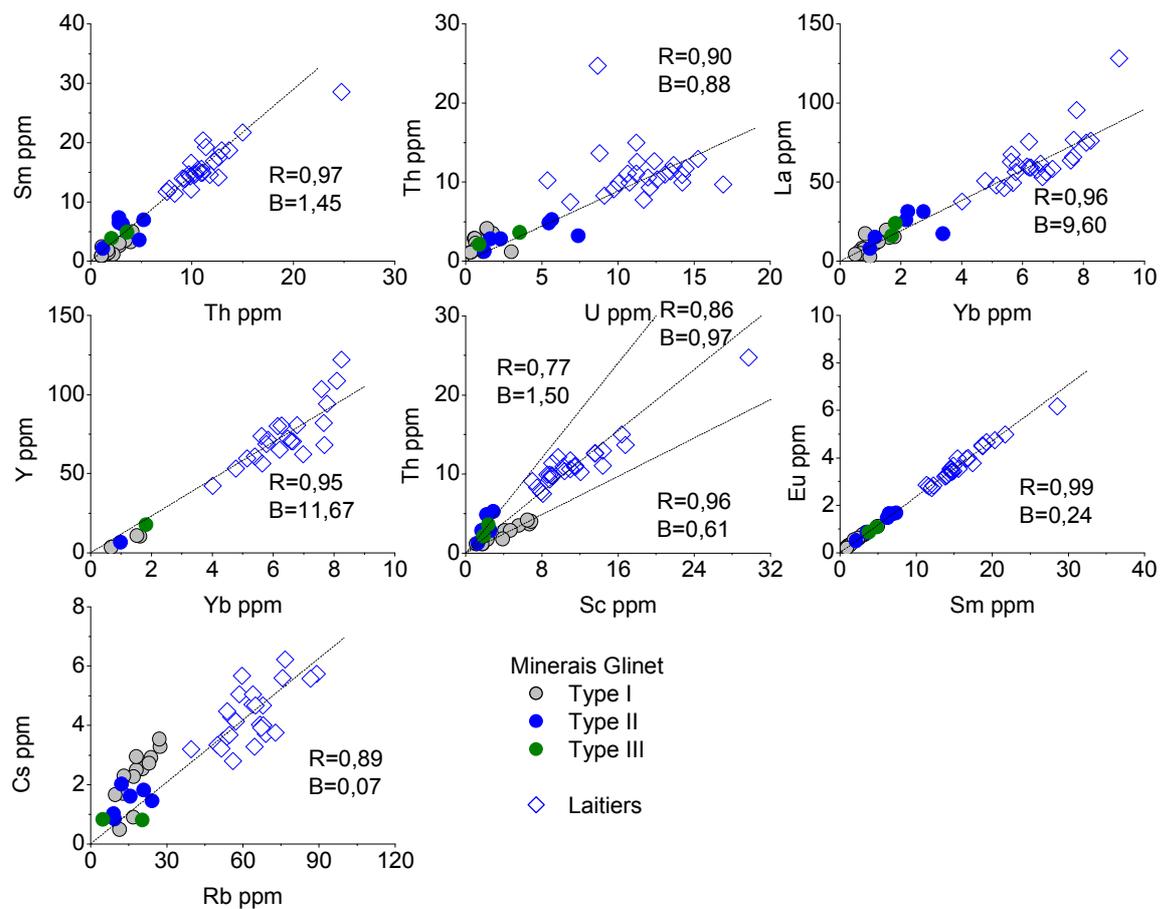


Figure 6 : Comparaisons des rapports en éléments traces dans les minerais et les laitiers (INAA, ICP-MS).

▪ Quantification du mélange de minerai

Connaissant la valeur du rapport Th/Sc dans les laitiers ($(Th/Sc)_{\text{laitier}}$) et les minerais ($(Th/Sc)_{\text{type I, II, III}}$) il est possible d'avoir une idée des proportions du type I : A et des proportions du type II, III : B sachant que :

$$(Th/Sc)_{\text{laitier}} = A * (Th/Sc)_{\text{type I}} + B * (Th/Sc)_{\text{type II, III}} \text{ avec } A + B = 1$$

La Figure 7 révèle les proportions des minerais de type I et de types II et III introduites dans le haut fourneau pour former chaque laitier étudié. Nous constatons que la composition du mélange est assez variable d'une réduction à l'autre, nous pouvons toutefois dégager de grande tendance : le rapport type I/type II et III est généralement de 1:1 à 2:1.

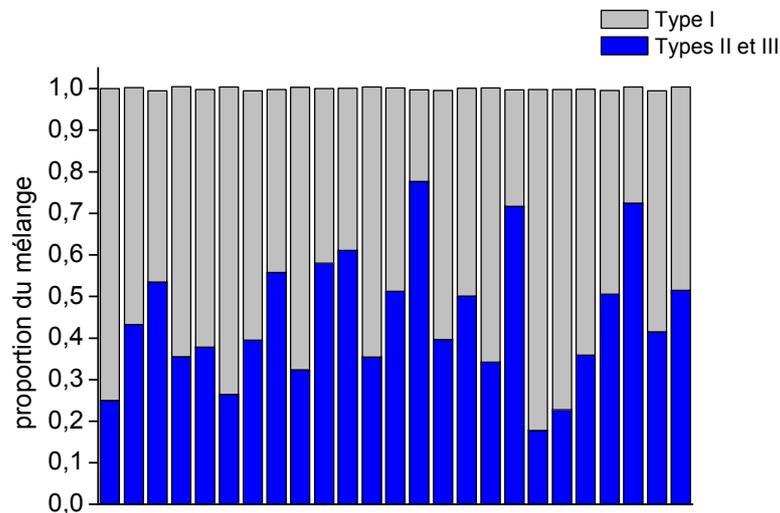


Figure 7 : Proportion du mélange de minerai (type I, type II et III) calculée pour chaque laitier étudié.

2. Estimation de l'ajout de castine introduit dans le haut fourneau

A présent nous allons évaluer la quantité de castine qui a été ajoutée dans le haut fourneau. Pour cela il faut tout d'abord estimer la quantité de Ca apportée par le minerai. Pour faire cette estimation, nous allons utiliser Al, en considérant que tout le Al présent dans le laitier provient du minerai, cela est envisageable si on considère que cet élément est le moins abondant dans les cendres de charbon de bois et qu'il n'y a pas eu de contribution importante des parois du haut fourneau. A partir de la teneur en Al du minerai, estimée en tenant compte de la proportion de chaque type de minerai utilisé (Figure 7), la quantité de minerai nécessaire pour obtenir la teneur en Al analysée dans le laitier a été calculée.

$$\% \text{ Al}_{\text{laitier}} = E * \% \text{ Al}_{\text{minerai}}$$

$\% \text{ Al}_{\text{laitier}}$: concentration en Al du laitier

$\% \text{ Al}_{\text{minerai}}$: concentration en Al des minerais

E : quantité de minerai nécessaire

La valeur de E calculée est généralement comprise entre 2 et 4, cela signifie que pour produire 100 g de laitier, il faut utiliser entre 200 à 400 g de minerai. Cette quantité de minerai nécessaire permet alors d'estimer la quantité de Ca dans le laitier provenant du minerai. En comparant cette valeur avec la teneur analysée dans les laitiers et si l'on considère que toute la contribution extérieure en Ca correspond à un ajout sous forme de CaCO_3 , il est alors possible d'évaluer la quantité de castine qui a été ajoutée dans le haut fourneau (Figure 8).

$$\% \text{Ca}_{\text{minerai}} * E + \% \text{Ca}_{\text{castine}} * C = \% \text{Ca}_{\text{laitier}}$$

$\% \text{Ca}_{\text{laitier}}$: concentration en Ca du laitier

$\% \text{Ca}_{\text{minerai}}$: concentration en Ca des minerais

E : quantité de minerai nécessaire

C : quantité de castine ajoutée

On estime que pour 100 kg de minerais de 20 à 30 kg de CaCO_3 ont été ajoutés¹.

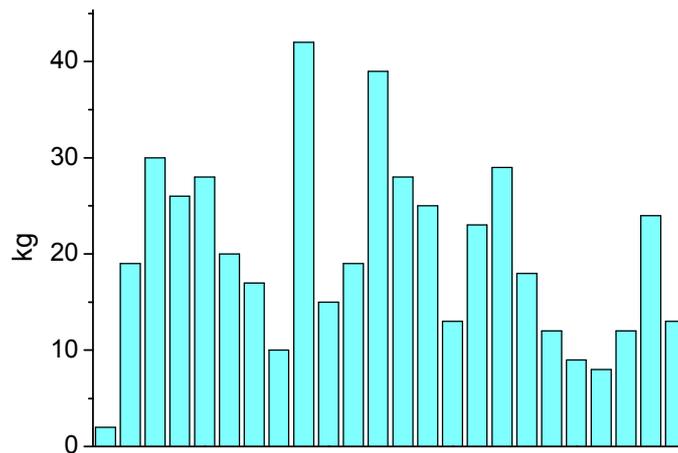


Figure 8 : Quantité de CaCO_3 ajoutée (kg) pour 100 kg de minerais.

¹ Cette estimation n'est pas tout à fait juste, car on ne prend pas en compte le Ca apporté par les cendres de charbon de bois. Toutefois nous pouvons considérer cet apport moindre comparé à celui entraîné par l'ajout calcique.

3. Description de l'affinage wallon

Peu de sources historiques du XVI^e et XVII^e siècle décrivent l'affinage wallon², les premières descriptions précises de cette étape sont effectuées par des traités du XVIII^e et XIX^e siècle. La forge wallonne classique comprenait deux feux d'affinerie et un feu de chaufferie³. L'affinage comtois apparaît dans la deuxième moitié du XVIII^e siècle. Le changement essentiel avec l'affinage wallon provient de la réunion, dans un seul foyer, des opérations qui dans le procédé plus ancien se déroulaient d'un côté dans le feu d'affinerie et de l'autre dans le feu de chaufferie⁴. Le foyer ouvert, est généralement présenté constitué de cinq plaques de fonte dont l'une fait le fond, et les quatre autres les cotés, il mesure environ 75-85 cm de longueur et 60-70 cm de largeur⁵. La tuyère, quant à elle, plonge vers le fond du creuset, son inclinaison change selon le type de fonte à traiter⁶. Le fond du foyer est rempli de fraisil et de charbon, ainsi que de fragment de scorie provenant de l'affinage précédant⁷. Puis la gueuse placée sur des rouleaux est avancée à l'aide d'un ringard, son extrémité est placée à quelques décimètres au-dessus du creuset. Les scories entrent d'abord en fusion, puis c'est au tour de la fonte qui tombe dans le foyer sous forme de gouttelette à travers le vent de la tuyère⁸. Cette fusion permet déjà selon Gruner une première oxydation de la fonte⁹. Celle-ci une fois dans le creuset forme un bain sous une couche plus ou moins importante de scorie fondue¹⁰. Ce contact avec le bain de scorie riche en oxyde de fer et de silicium, contribue à sa décarburation. Des ajouts ayant pour but d'oxyder des éléments autres que le carbone sont aussi mentionnés, notamment en ce qui concerne l'élimination du phosphore en effet des

² Le poème de Nicolas Bourbon écrit en 1517 en langue latine est la source la plus ancienne décrivant l'affinage wallon 1. Lechevallier, G., et al. *L'affinage wallon des fontes phosphoreuses, approche expérimentale et historique*. in *Arts du feu et production artisanale-XXe Rencontres d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*. 2000. Antibes: APDCA..

³ 2. Claerr-Roussel, C., *Le procédé comtois d'affinage du fer : naissance et mise en place de nouvelles structures de travail au 18e siècle*. Minera Helvetica 2000. **20b**: p. 105-115.

⁴ 2. Ibid.

⁵ « 84 centimètres de longueur, sur 63 à 68 de largeur et 18 à 23 de profondeur » Dumas 3. Dumas, j.-b., *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchét Jeune. 744., 1833

« 2 pieds et demi de longueur et 2 pieds de largeur » 4. Hellot, J., *Cahier G*, in *Bibliothèque Municipale de Caen In-4° 171, 121p.*

⁶ « La fonte blanche exige un vent un peu plus plongeant que la fonte grise » 3. Dumas, j.-b., *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchét Jeune. 744., 1833

⁷ « Ce sont des scories qui s'attachent au fond du creuset et non point celles qui s'écoulent par le trou du chio qu'il faut employer » Dumas 3. Ibid., 1833

⁸ « Elle (la gueuse) laisse de temps en temps tomber de grosses gouttes dans le fond de l'ouvrage comme en laisserait tomber un morceau de cire d'Espagne qu'on tiendrait sur une bougie » 4. Hellot, J., *Cahier G*, in *Bibliothèque Municipale de Caen In-4° 171, 121p.*

⁹ « Au moment de la fusion, le métal éprouve déjà un affinage partiel, le Si et le Mn éprouvent dès cette époque une sensible oxydation » 5. Gruner, *Traité de métallurgie* Vol. t.2. 1878.

¹⁰ Notons qu'à mesure que la fonte est avancée et entre en fusion dans le creuset une quantité importante de scories s'accumule dans le foyer. Il faut donc de temps en temps écouler cette scorie par un orifice aménagé à cet effet le chio Gruner 5. Ibid., 1878 4. Hellot, J., *Cahier G*, in *Bibliothèque Municipale de Caen In-4° 171, 121p.*

ajouts calciques déphosphorant sont attestés dès le XVIII^e siècle¹¹ et un affinage spécial fonte phosphoreuse est également décrit dans le traité de Dumas¹². Dès que le creuset renferme une quantité suffisante de fonte pour une pièce, l'étape l'affinage proprement dit peut enfin commencer. Cette étape du travail de la loupe dans le foyer n'est pas clairement décrite par les études anciennes, il semblerait toutefois que lors de celle-ci la masse de fer subisse des fusions successives et soit énergiquement brassée afin de faciliter l'action oxydante de la scorie. Puis une fois cette étape terminée, la loupe est alors sortie du foyer et est placée sous un marteau pour enlever les scories adhérentes. Elle est ensuite réchauffée dans le foyer de chaufferie à une température suffisamment élevée, pour refondre les scories emprisonnées, et les expulser par martelage. Cette pièce de métal sera dans la suite mise en forme afin d'en faire des barres de fer commercialisables¹³.

4. Ajout lors de l'affinage ?

Comme nous venons de le voir les ajouts calciques, afin d'affiner les fontes phosphoreuses, sont attestés dès le XVIII^e siècle [6]. On peut alors se poser la question suivante : le Ca contenu dans les scories d'affinage de Glinet provient-il d'un ajout calcique ?

Différents fragments de castine collectés à Glinet ont été analysés. Ces échantillons contiennent également des teneurs importantes en Sr (> 400 ppm), or le rapport Sr/Ba de ces fragments est supérieur à 20 alors que dans les scories d'affinage ce rapport est compris entre 0,3 et 0,7. Si un ajout en castine a été effectué, une solution pour expliquer ce rapport Sr/Ba peu élevé dans les scories comparé à celui de la castine serait que des contaminations extérieures au système apportent également des quantités importantes en Ba compensant ainsi l'apport en Ca de la castine. Cependant nos analyses ont montré que le rapport Sr/Ba des parois et du charbon de bois était inférieur à 0,5, donc l'apport en Ba de ces pollutions ne peut pas être suffisant pour équilibrer le Sr apporté par un ajout calcique. Il n'y a donc sans doute pas eu d'ajout lors de l'étape d'affinage.

¹¹ 1. Lechevallier, G., *et al. L'affinage wallon des fontes phosphoreuses, approche expérimentale et historique*. in *Arts du feu et production artisanale-XXe Rencontres d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*. 2000. Antibes: APDCA.

¹² 3. Dumas, j.-b., *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchét Jeune. 744.

¹³ 2. Claerr-Roussel, C., *Le procédé comtois d'affinage du fer : naissance et mise en place de nouvelles structures de travail au 18e siècle*. *Minera Helvetica* 2000. **20b**: p. 105-115, 3. Dumas, j.-b., *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchét Jeune. 744.

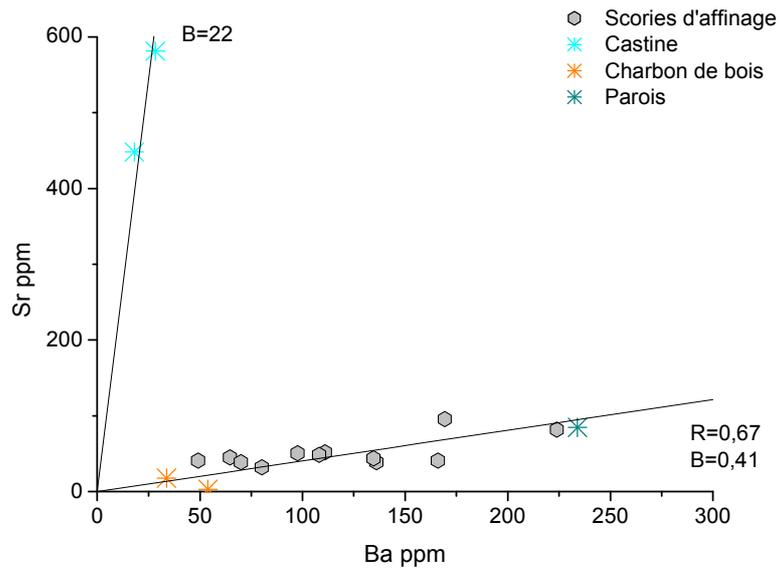


Figure 9 : Comparaison du rapport Sr/Ba dans les scories d'affinage et les sources de contamination éventuelles (castine, charbon de bois, parois).

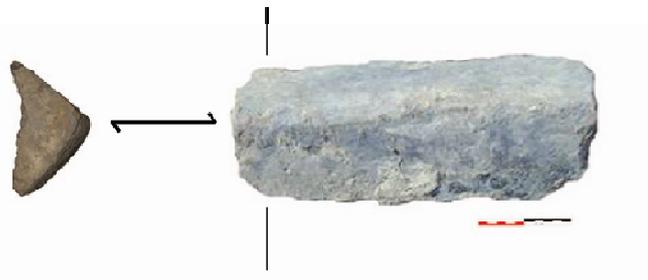
B. Echantillons

Dans ce paragraphe nous allons présenter en détail les analyses effectuées sur les objets en fonte, les scories d'affinage et un objet en fer collectés sur le site de Glinet.

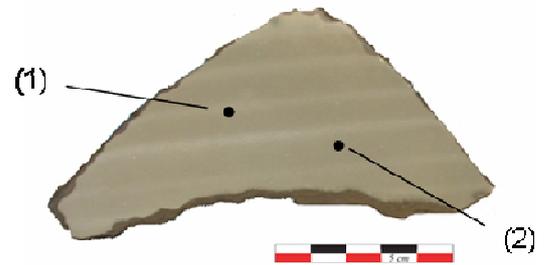
1. Les objets en fonte

GL03-24

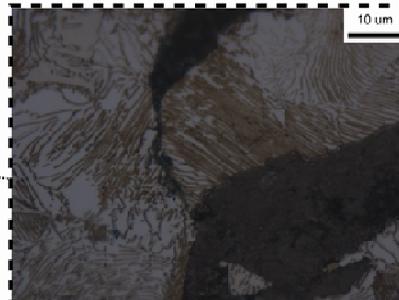
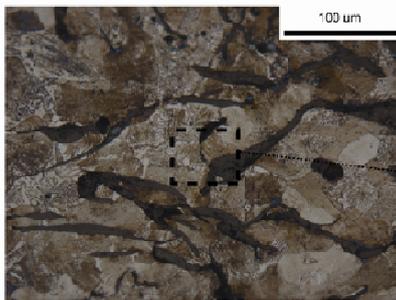
Morphologie



Localisation des analyses



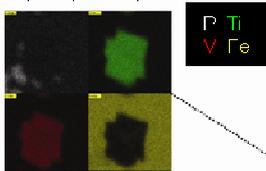
(1) Analyse métallographique (attaque nital 2%)



- Graphite de type C
- Matrice perlitique
- Eutectiques phosphoreux

(2) Analyse élémentaire

(Ti,V) (N,C)



Elts	%mass
P	tr
S	tr
Ti	81
V	8,4
Fe	6,0

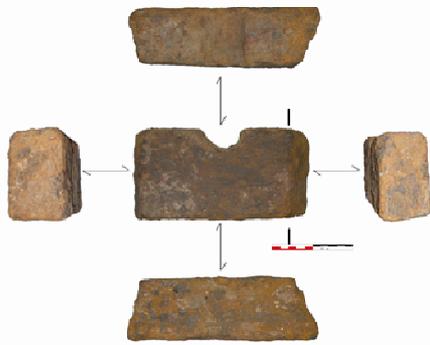


Précipités observés

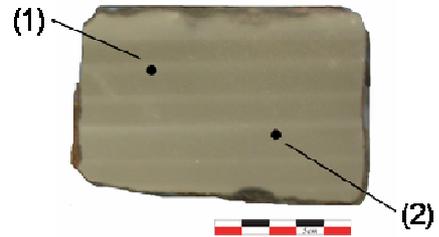
- Précipités de (Ti,V) (N,C)
- Précipités de sulfure de Fe, Mn

GL05-01

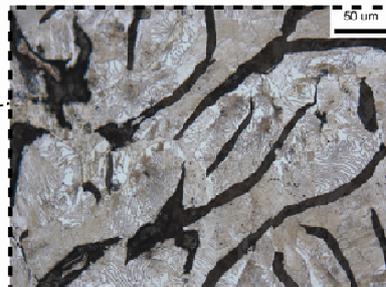
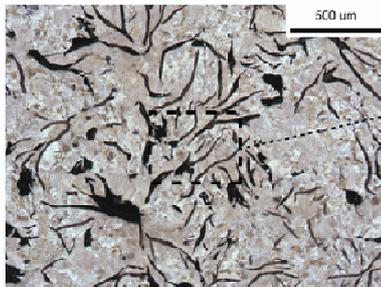
Morphologie



Localisation des analyses



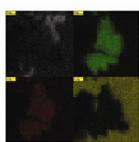
(1) Analyse métallographique (attaque nital 2%)



- Graphite de type C
- Matrice perlitique
- Eutectiques phosphoreux

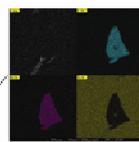
(2) Analyse élémentaire

(Ti,V) (N,C)



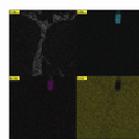
Elts	%mass
S	2
Ti	84
V	8,8
Fe	5,2

sulfure de Fe, Mn



Elts	%mass
S	44
Mn	54
Fe	2

sulfure de Fe, Mn



Elts	%mass
P	20
S	80

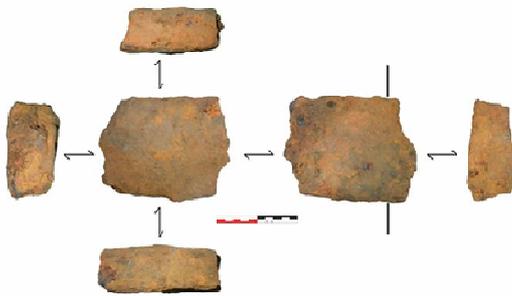


Précipités observés

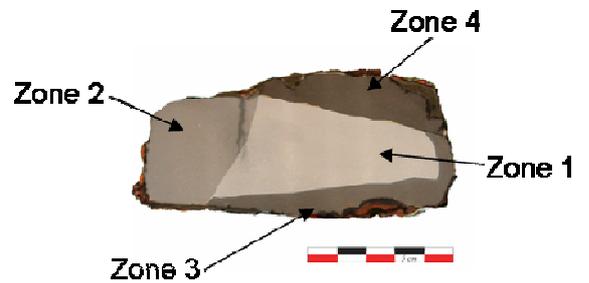
- Précipités de (Ti,V) (N,C)
- Précipités de sulfure de Fe, Mn

GL05-02

Morphologie

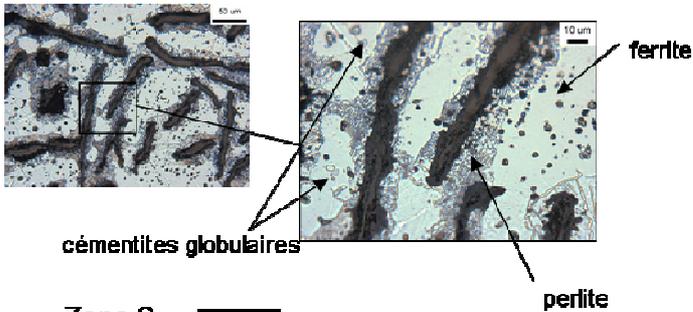


Localisation des analyses

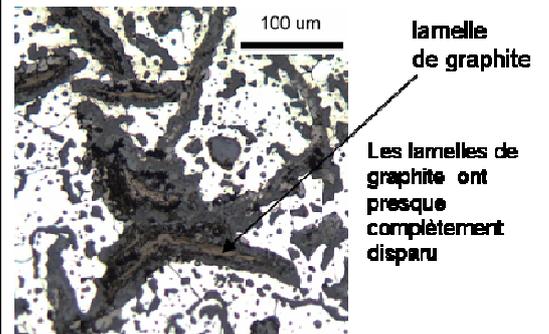


Analyse métallographique (attaque nital 2%) et élémentaire

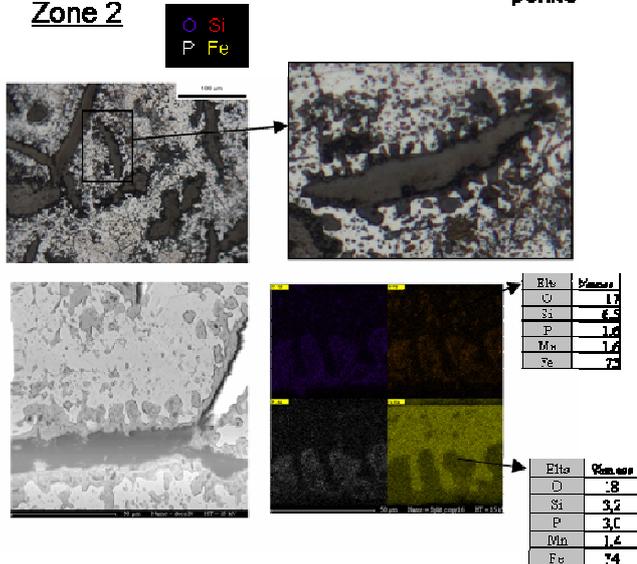
Zone 1



Zone 3

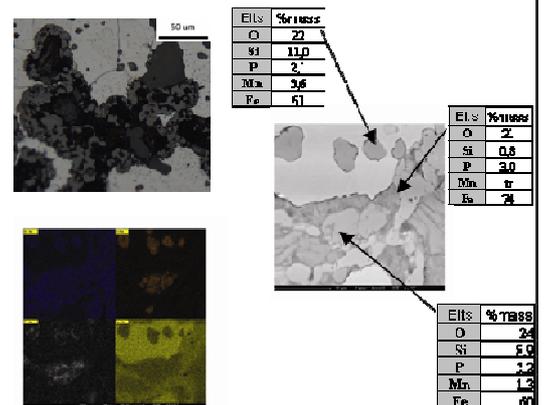


Zone 2



Lamelles de graphite entourées d'oxyde de fer → Lamelles de graphite en cours d'oxydation

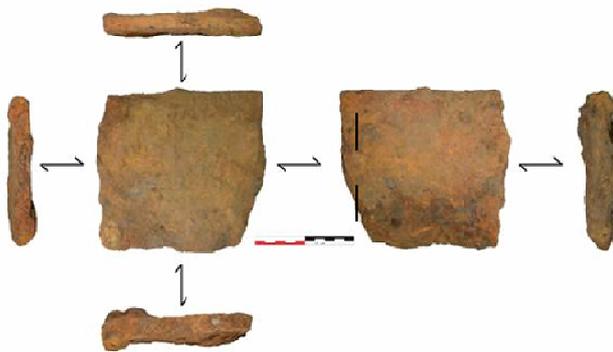
Zone 4



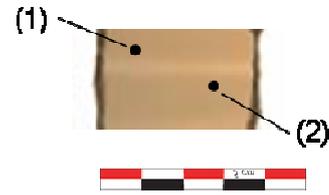
Les lamelles de graphite ont complètement disparu

GL05-03

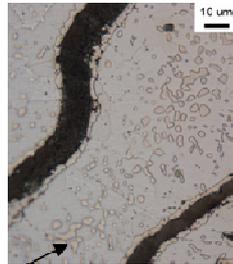
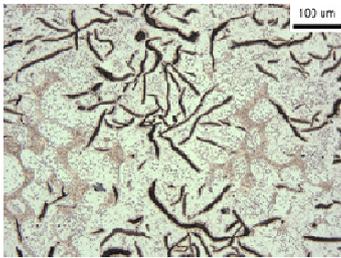
Morphologie



Localisation des analyses



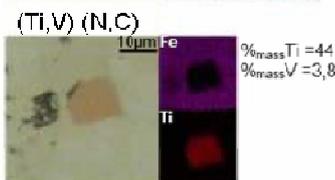
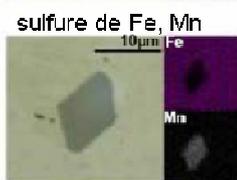
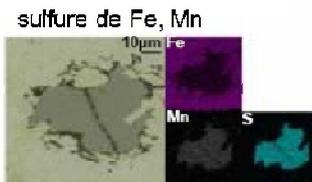
(1) Analyse métallographique (attaque nital 2%)



cémentites globulaires

- Graphite de type C
- Cémentite globulaire
- + ferrite
- Eutectiques phosphoreux

(2) Analyse élémentaire

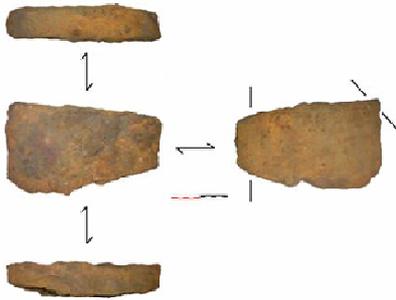


Précipités observés

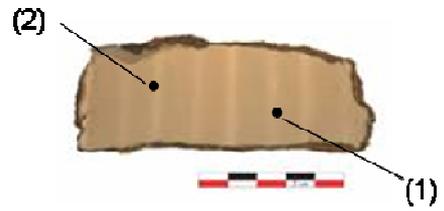
- Précipités de (Ti,V) (N,C)
- Précipités de sulfure de Fe, Mn

GL05-30

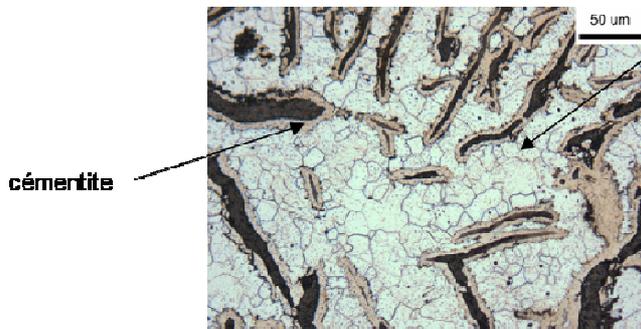
Morphologie



Localisation des analyses

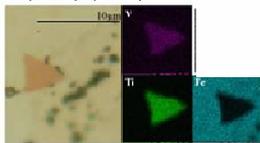


(1) Analyse métallographique (attaque nital 2%)



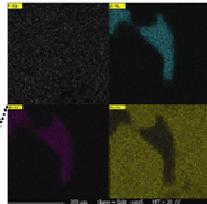
- Graphite de type C
- Matrice ferritique et cémentite autour des lamelles de graphite
- Eutectiques phosphoreux

(2) Analyse élémentaire (Ti, V) (N, C)

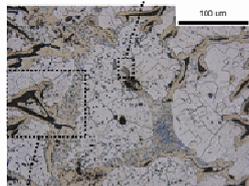


Élts	%mass
S	0,7
Ti	87
V	2,3
Fe	10

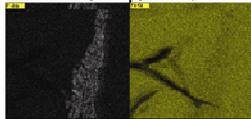
sulfure de Fe, Mn



Élts	%mass
S	44
Mn	32
Fe	24



eutectiques phosphoreux



Élts	%mass
P	3,5
S	tr
Fe	91

Précipités observés

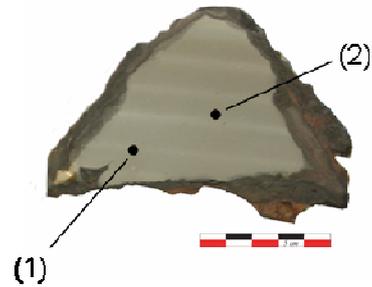
- Précipités de (Ti, V) (N, C)
- Précipités de sulfure de Fe, Mn

GL05-33

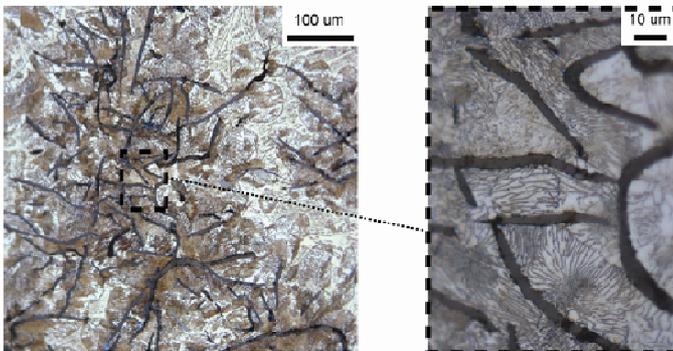
Morphologie



Localisation des analyses



(1) Analyse métallographique (attaque nital 2%)



- Graphite de type C
- Matrice perlitique
- Eutectiques phosphoreux

(2) Analyse élémentaire

eutectiques phosphoreux

Els	%mass
P	13
Fe	87

sulfure de Fe, Mn

Els	%mass
S	44
Mn	45
Fe	11,0

sulfure de Fe, Mn

Els	%mass
S	44
Mn	46
Fe	10,0

sulfure de Fe, Mn

Els	%mass
S	44
Mn	45
Fe	11,0

- Précipités observés**
- Précipités de sulfure de Fe, Mn

2. Les scories d'affinage

Plusieurs types morphologiques de scories ont été mis au jour sur le site de Glinet :

- Type I : scories de forme plan-convexe
- Type II : scories denses avec une partie poreuse
- Type III : scories ovoïdes
- Type IV : scories coulées

Nous allons présenter les observations microscopiques et macroscopiques effectuées sur chacun de ces types.

▪ Type I

Observations macroscopiques

Ce type de scorie (Figure 10) est composé d'une double concavité, formée par quatre bords dont deux sont évasés, tandis que les deux autres, bien délimités forment deux rayons de courbure orthogonales bien marqués. Le fond du culot est quant à lui plan sur l'axe médian. Tous ces détails révèlent qu'il s'agit d'un fond de foyer, en l'occurrence bien aménagé puisque l'état de surface du fond est homogène sans empreinte de charbon de bois. La position de la tuyère est décelable grâce à différents indices, tout d'abord l'orifice laissé par le vent de la tuyère est visible, en outre la partie supérieure est composée d'une partie vitrifiée, ainsi que d'amas de scorie. L'hypothèse suivante peut alors être énoncée : à la fin de l'affinage lorsque la loupe a été retirée, le vent de la tuyère a creusé la partie supérieure du culot créant la concavité interne (ou nid), la scorie a alors été chassée vers le fond du foyer, ce qui a engendré une partie vitrifiée à proximité de la tuyère et un amas de scorie du côté opposé.

Les deux côtés bien délimités constitutifs de ce culot sont les témoins du confinement de la scorie par deux parois latérales du foyer. L'angle formé par ces deux côtés étant droit et ceux-ci étant perpendiculaires au fond du culot, on peut alors supposer que le foyer possédait au moins deux parois orthogonales entre elles et elles mêmes orthogonales au fond du foyer. En revanche les deux autres côtés sont ouverts, évasés. Si nous laissons le cas particulier du côté à proximité de la tuyère, différentes hypothèses peuvent expliquer le caractère évasé du quatrième côté :

- Tout d'abord la scorie s'est accumulée d'avantage à certains endroits du foyer, et un côté du culot n'est pas délimité car il n'a pas été circonscrit par une paroi. Cette accumulation localisée de la scorie pourrait être liée à la position de la gueuse dans le foyer. Mais cette hypothèse est compromise si on considère que lors de l'affinage, il y a eu brassage des matières fondues afin de faciliter l'action oxydante de la scorie sur la fonte.
- Une autre hypothèse serait que le foyer ne soit pas constitué de quatre parois comme l'attestent les traités du XIX^e siècle mais seulement de trois.

▪ Néanmoins il est également possible que le foyer soit bien constitué par quatre parois, mais que l'une de ces parois soit inclinée et forme un angle obtus avec le plan constitué par le fond du foyer.

Récapitulons l'ensemble des conclusions et hypothèses sur le foyer d'affinage :

- L'état de surface granuleux du fond de la scorie indique vraisemblablement l'utilisation d'un foyer en argile.
- Il est soit composé de quatre parois dont l'une est inclinée, soit seulement de trois.
- La taille des scories donne des indications sur les dimensions du foyer : au minimum 17 cm de hauteur, 40 cm de longueur et 30 cm de largeur.

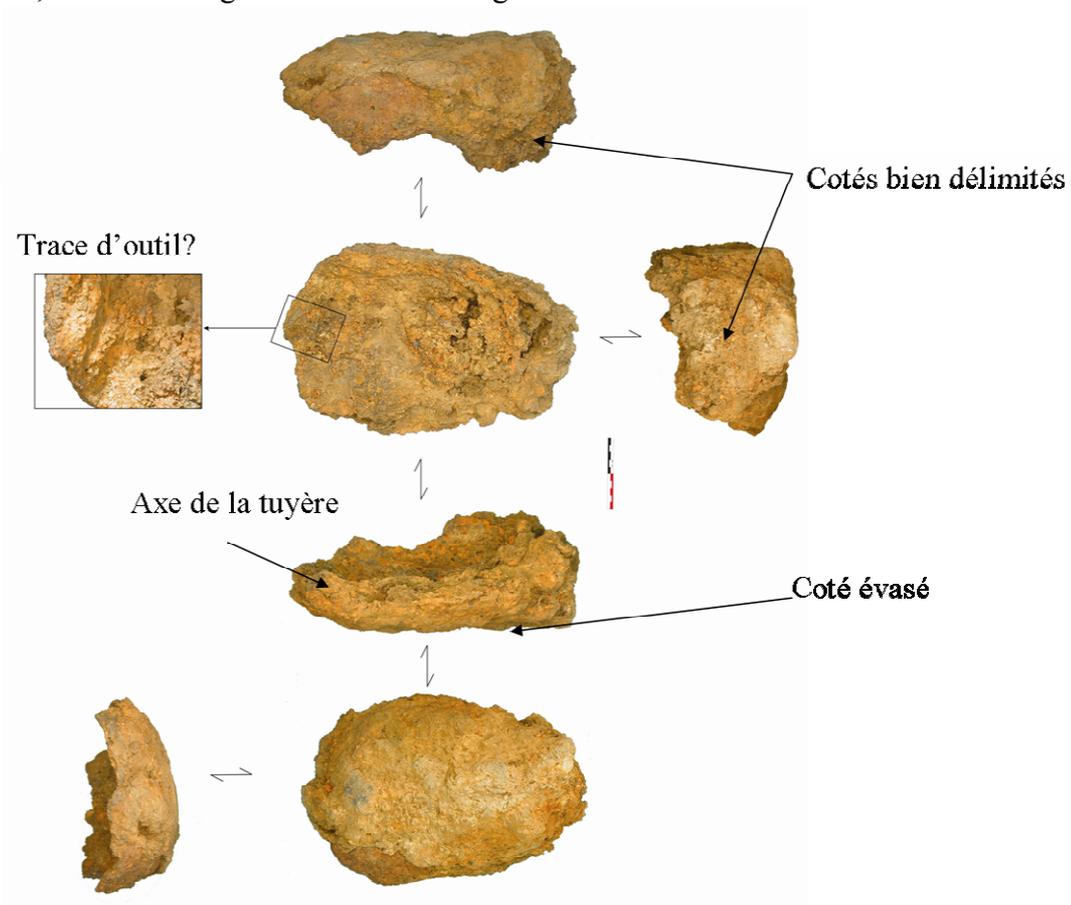


Figure 10 : Morphologie du type I (GL04-04).

L'observation de la coupe transversale (Figure 11) révèle la présence de morceaux de charbon de bois, de fragments métalliques, ainsi que de nombreuses porosités de tailles centimétriques à millimétriques de formes très perturbées.

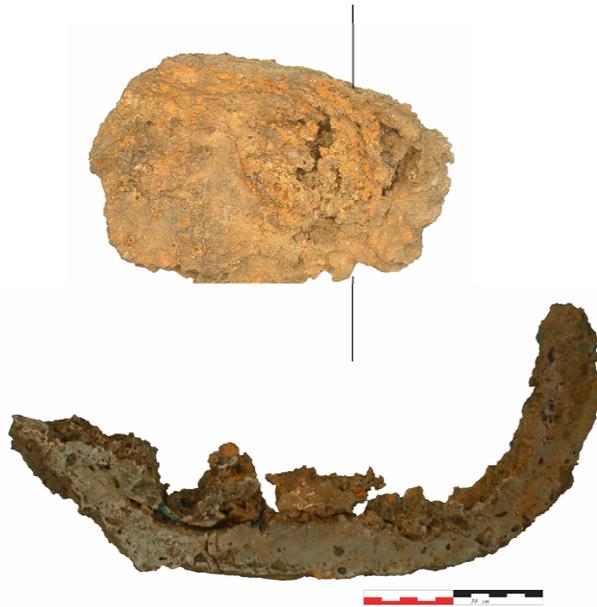


Figure 11 : Coupe transversale du type I (GL04-04).

Observations microscopiques et identification des phases

A l'échelle microscopique, quatre phases différentes ont été identifiées grâce à l'analyse EDS et la micro spectroscopie Raman (Figure 12)¹⁴ :

- Wüstite FeO, le plus souvent sous forme de dendrite
- Fayalite Fe₂SiO₄
- Phosphate de fer et de calcium (Fe, Ca)_x(PO₄)_y
- Fer métallique

¹⁴ Ces analyses en EDS et en spectroscopie Raman ont été effectuées dans le cadre de mes travaux de DEA et ne seront pas développées ici 7. Desaulty, A.-M., *Etude métallographique de culots d'affinage du site de Glinet (XVIe siècle)*. 2004, Université Bordeaux 3. p. 85. .

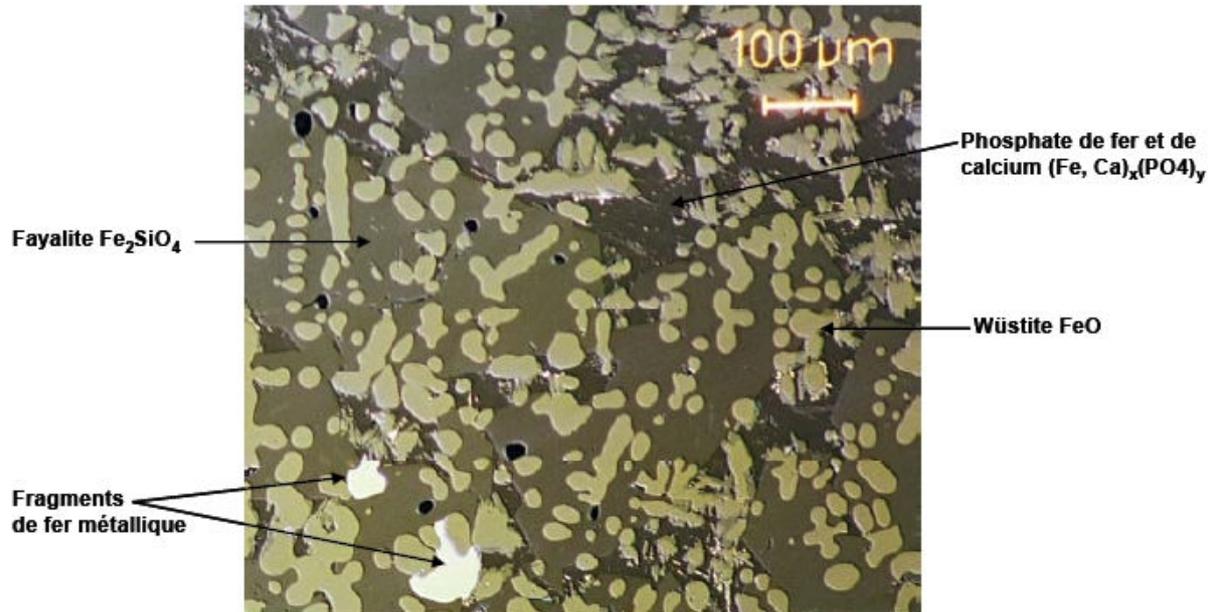


Figure 12 : Les différentes phases constitutives des scories d'affinage de type I MO (GL04-07).

Le métal présent dans la scorie peut se présenter sous plusieurs formes :

- Des filaments totalement décarburés (Figure 13)
- Des billes métalliques ferritiques, avec pour certaines les traces des lamelles de graphite, ce qui indique bien que nous nous trouvons dans une étape d'affinage (Figure 14).
- Des morceaux de métal plus massifs, dont la teneur en carbone peut varier de 0,8 % à 0,4 % en périphérie (Figure 15).



Figure 13: Filament métallique après attaque nital MO (GL04-07).

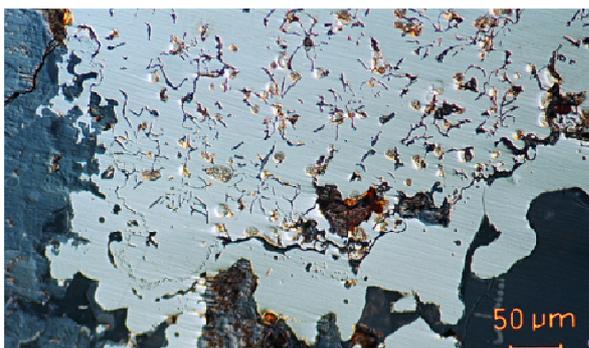
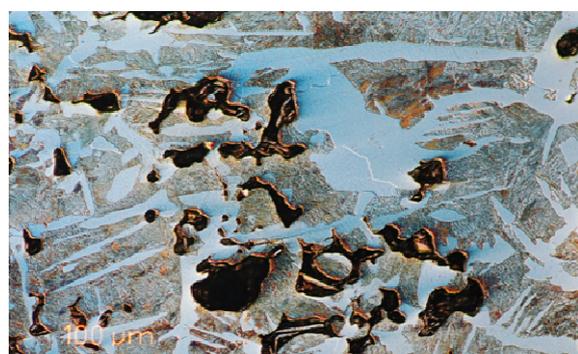
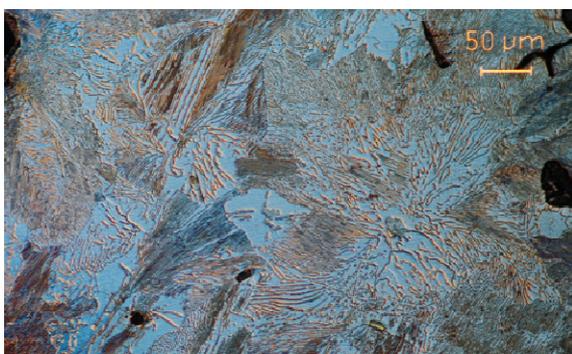


Figure 14 : Bille métallique avec des traces de lamelles de graphite après attaque Nital MO (GL04-07).

Décarburation : de 0,8 %

à 0,3% aux extrémités



Pearlite lamellaire bien dissociée

zone ferrito-perlitique

Figure 15 : Fragment de métal après attaque nital MO (GL04-07).

▪ Type II

Observations macroscopiques

Le fond de la scorie est composé d'une partie dense, circulaire dont l'état de surface granuleux indique certainement l'utilisation d'un foyer en argile. Sur cette partie dense est juchée une partie beaucoup plus poreuse sur laquelle l'orifice laissé par le vent de la tuyère est visible. Le type II est donc vraisemblablement un fond de foyer (Figure 16).

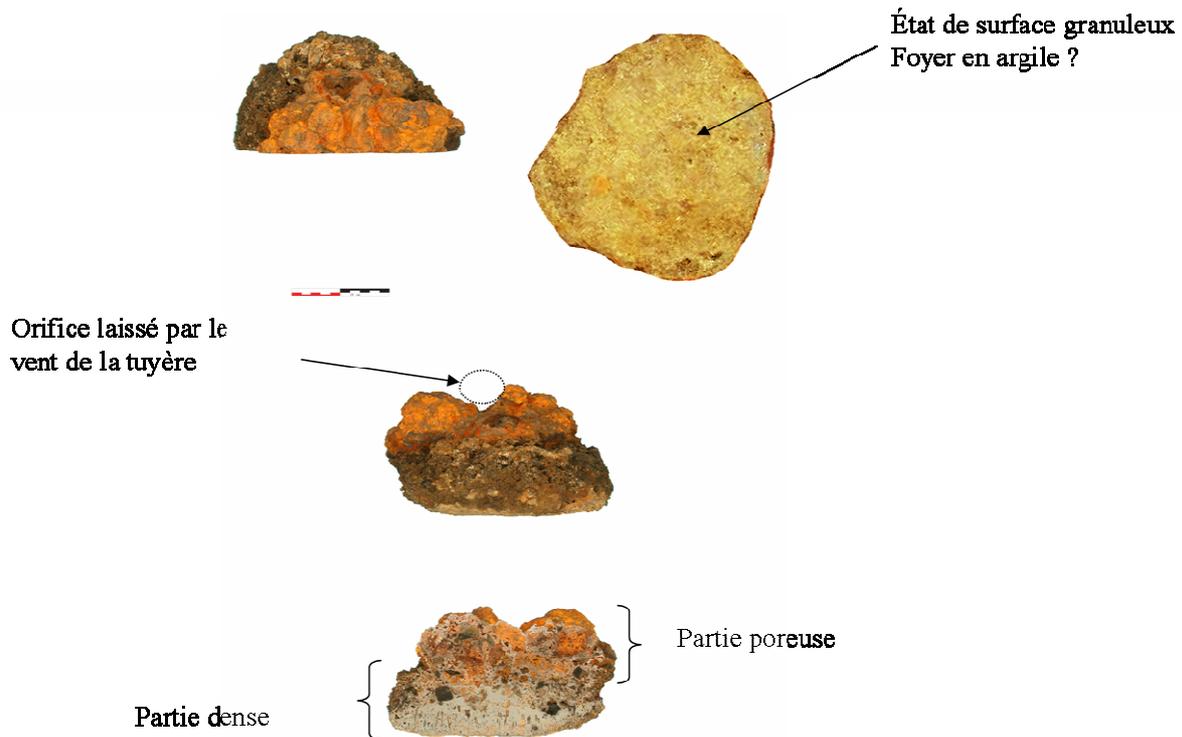


Figure 16 : Morphologie du type II.

Observations microscopiques et identification des phases

La partie inférieure de la scorie est composée des mêmes phases que le type I (fayalite, wüstite, phosphate de fer et de calcium, fer métallique). En revanche l'observation microscopique de la coupe transversale a permis de mettre en évidence un agencement de ces phases bien particulier. En effet il s'agit de grands cristaux de fayalite délimités par une zone de phosphate, le tout traversé par des dendrites de wüstite (Figure 17). La taille importante des cristaux de fayalite témoigne d'un refroidissement lent des matières fondues, cette scorie s'est donc vraisemblablement refroidie à l'intérieur d'un foyer. La partie supérieure poreuse est composée de fer métallique, de fayalite et de zone phosphatée entourée de goethite. Des fragments du sol (grain de quartz, laitier) semblent aussi avoir été piégés à l'intérieur de la partie poreuse de la scorie.

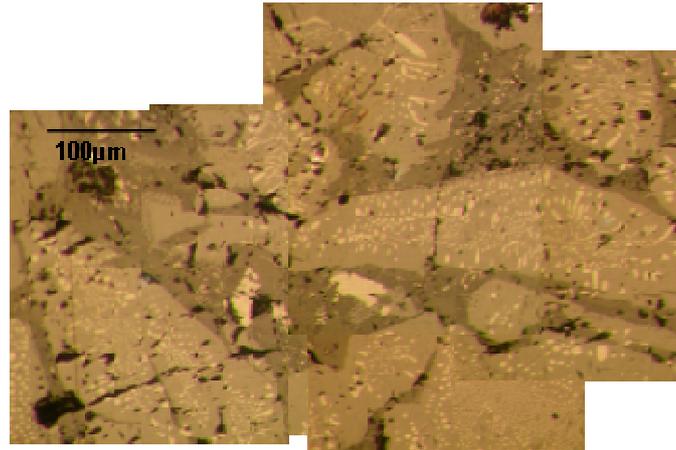


Figure 17: Agencement des phases de la partie dense du type II MO.

Type II foyer de chaufferie ?

Les types I et II sont tous les deux des fonds de foyer, toutefois de nombreuses différences entre ces deux types ont pu être mises en évidence. D'une part ils semblent issus de foyers différents par leurs tailles et leurs morphologies, en effet le type I est beaucoup plus grand que le type II et la scorie de type I provient d'un foyer rectangulaire alors que le type II est issu d'un foyer plus circulaire. D'autre part le faciès de leurs coupes transversales, ainsi que l'agencement des phases qui les composent sont complètement différents et semblent donc être liés à des opérations distinctes. Le type I a été identifié comme étant un fond de foyer de d'affinerie, on peut donc émettre l'hypothèse que le type II est un fond de foyer de chaufferie (cf. A.3). Toutefois des réserves sont à émettre sur cette hypothèse, en effet pour le type II la quantité de fer métallique présent semble faible pour une scorie issue d'une étape type épuration. De plus un faible nombre de scories du type II a été mis au jour sur le site. Des analyses complémentaires sur d'autres scories seront donc nécessaires pour mieux comprendre ce type et le faire correspondre à une étape de l'affinage.

▪ Type III

Observations macroscopiques

Ce type a une forme ovoïde sans orientation, ni marquage particulier, il ne s'agit vraisemblablement pas d'un fond de foyer. L'observation macroscopique de sa coupe transversale révèle une porosité importante (16 %), une faible quantité de métal (< 1 %) et une grande quantité de charbon de bois de taille centimétrique (30 %) (Figure 18).

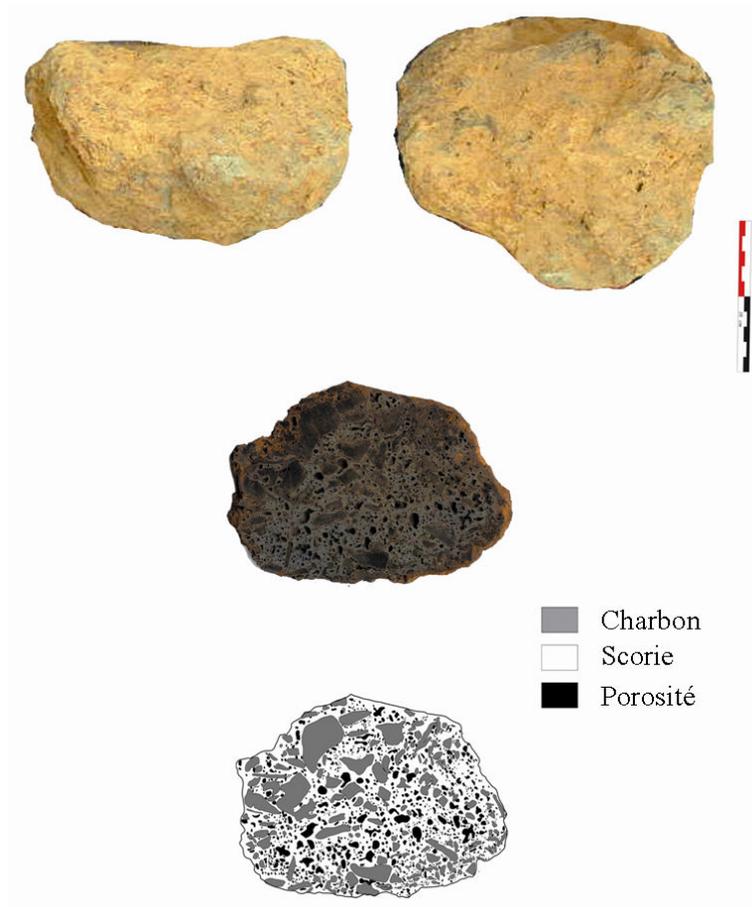


Figure 18 : morphologie et coupe transversale du type III.

Observations microscopiques et identification des phases

Les quatre même phases (fayalite, wüstite, phosphate de fer et de calcium, fer métallique) déjà présentes dans les types I et II ont été identifiées dans le type III. Il est également possible d'observer, en certains endroits des zones de goethite entourées d'un liseré de magnétite. Ce faciès, spécifique des produits de corrosion aqueuse, peut s'expliquer par la porosité très élevée caractéristique de ce culot. En effet le caractère poreux de la scorie favorise la pénétration de l'eau et la corrosion des parties initialement sous forme métallique. On rappelle que l'oxyhydroxyde de fer tel que la goethite ne peut apparaître que par corrosion aqueuse à température ambiante. Cette phase ne correspond donc pas à une étape de la chaîne opératoire puisqu'elle est un produit de corrosion. Il faut en fait considérer les zones de goethite comme étant initialement du métal. Pour le moment il n'a pas été possible de relier ce type de scorie à une étape de l'affinage.

▪ Type IV

Observations macroscopiques

Ces échantillons ont un faciès proche des scories qui se sont écoulées du bas fourneau, c'est-à-dire qu'ils ont une morphologie qui correspond à une accumulation de coulures superposées (écoulement en cordon) (Figure 19). Il s'agit vraisemblablement de déchets qui se sont écoulés du *chio*, un orifice aménagé à l'intérieur du foyer d'affinage afin d'éliminer la scorie lorsque celle-ci s'accumule en quantité trop importante dans le foyer (cf. § 3).



Figure 19: morphologie du type IV.

3. Objet en fer

Certains objets en fer collectés à Glinet sont peu élaborés et se présentent sous la forme de barres plates de 5 cm de largeur, ceux-ci ont sans aucun doute été produits sur le site. Nous allons présenter les analyses (observations macroscopiques, analyse métallographique) effectuées sur un de ces objets (GL05-32) (Figure 20).

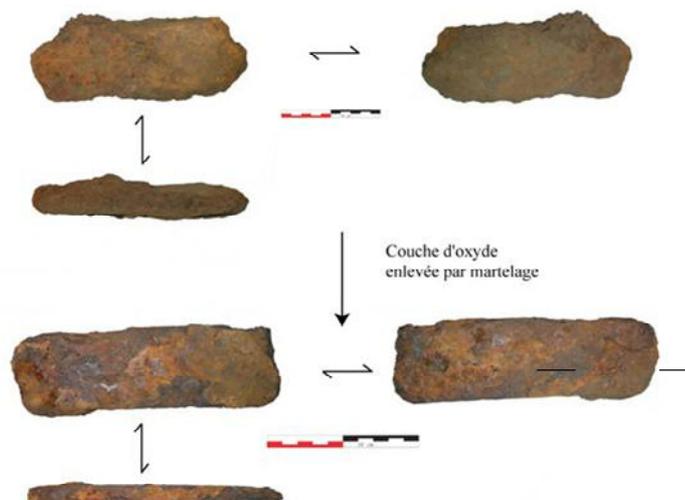


Figure 20: Morphologie de GL05-32.

L'observation macroscopique et microscopique d'une face polie après attaque nital 4 % a révélé la structure métallographique de l'échantillon. Plusieurs degrés de carburation sont visibles (Figure 21) :

- Des zones perlitiques (0,8 % C) avec une perlite lamellaire très fine qui n'est pas résolue au microscope optique, ce qui traduit qu'il y a eu un refroidissement relativement rapide de la pièce.
- Des zones ferrito-perlitique (0,3 % C à 0,7 % C).
- Des zones complètement ferritiques composées de grains de ferrite equiaxes.

Nous constatons également la présence d'inclusion dont la forme allongée témoigne du martelage subi par la pièce. L'observation macroscopique d'une coupe transversale de cet échantillon a permis d'évaluer leurs teneurs (1 % surfacique). Les inclusions sont très minoritaires par rapport à la matrice métallique (87 % de métal, 12 % de produits de corrosion) (Figure 22).

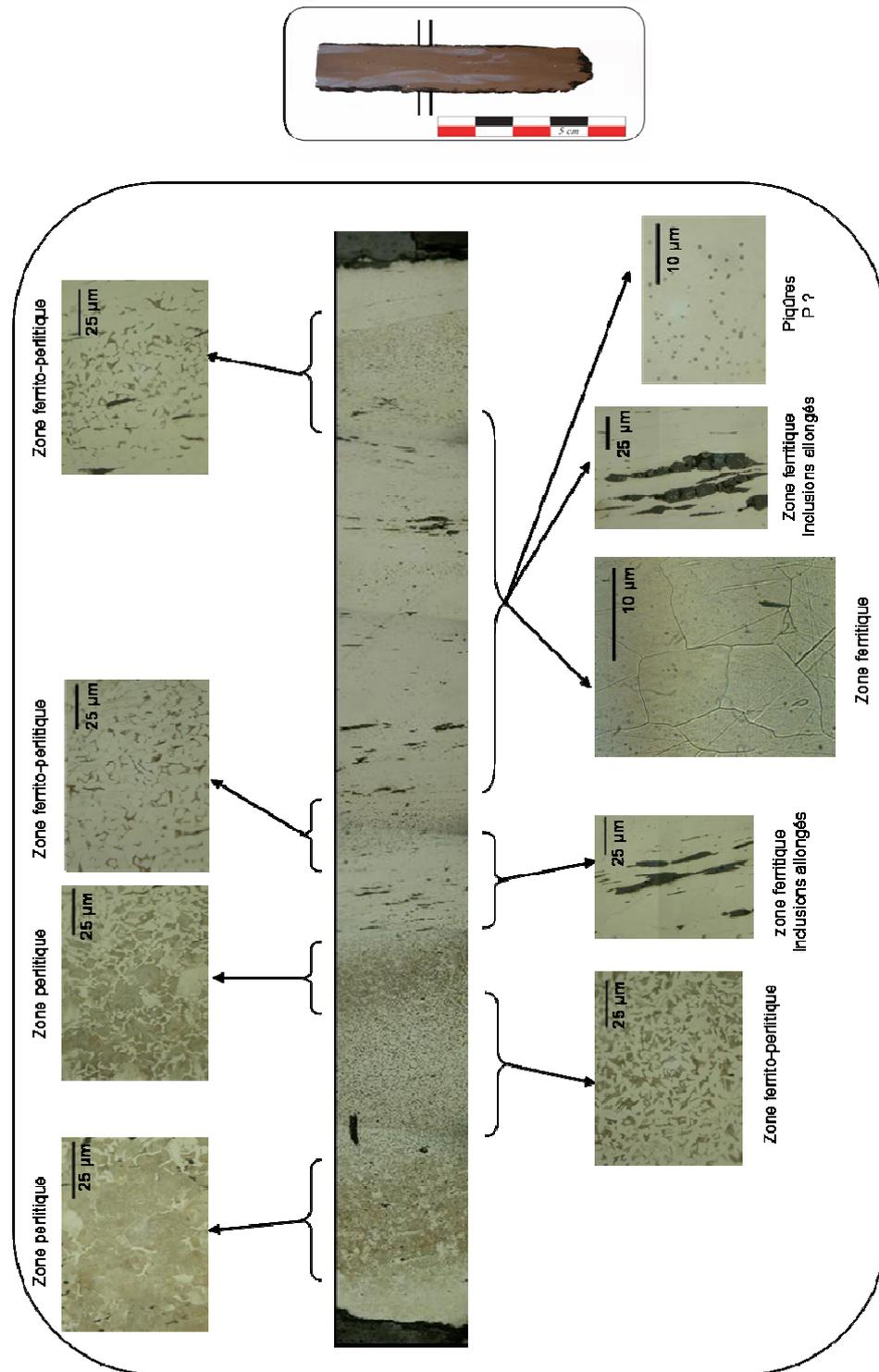


Figure 21 : Structure métallographique de l'échantillon GL05-32 (attaque nital MO).

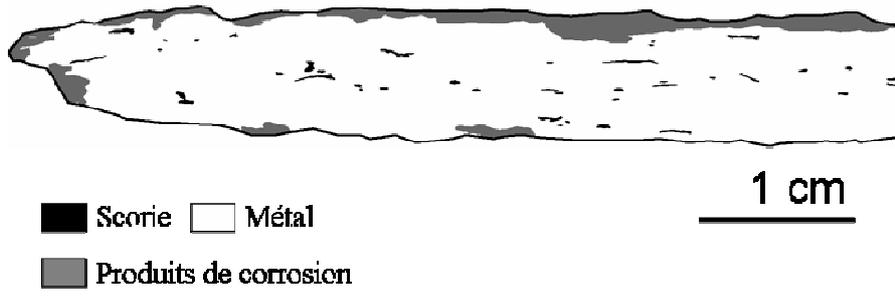


Figure 22 : Analyse d'une coupe transversale de GL05-32.

Annexe 4 : Loupe issue de l'expérimentation XP03

L'observation macroscopique d'une coupe transversale de la loupe issue de l'expérimentation XP03 a révélé que celle-ci contient 40 % de métal, 22 % de scorie, 22 % de porosité et 16 % de charbon de bois sur sa surface (Figure 23).

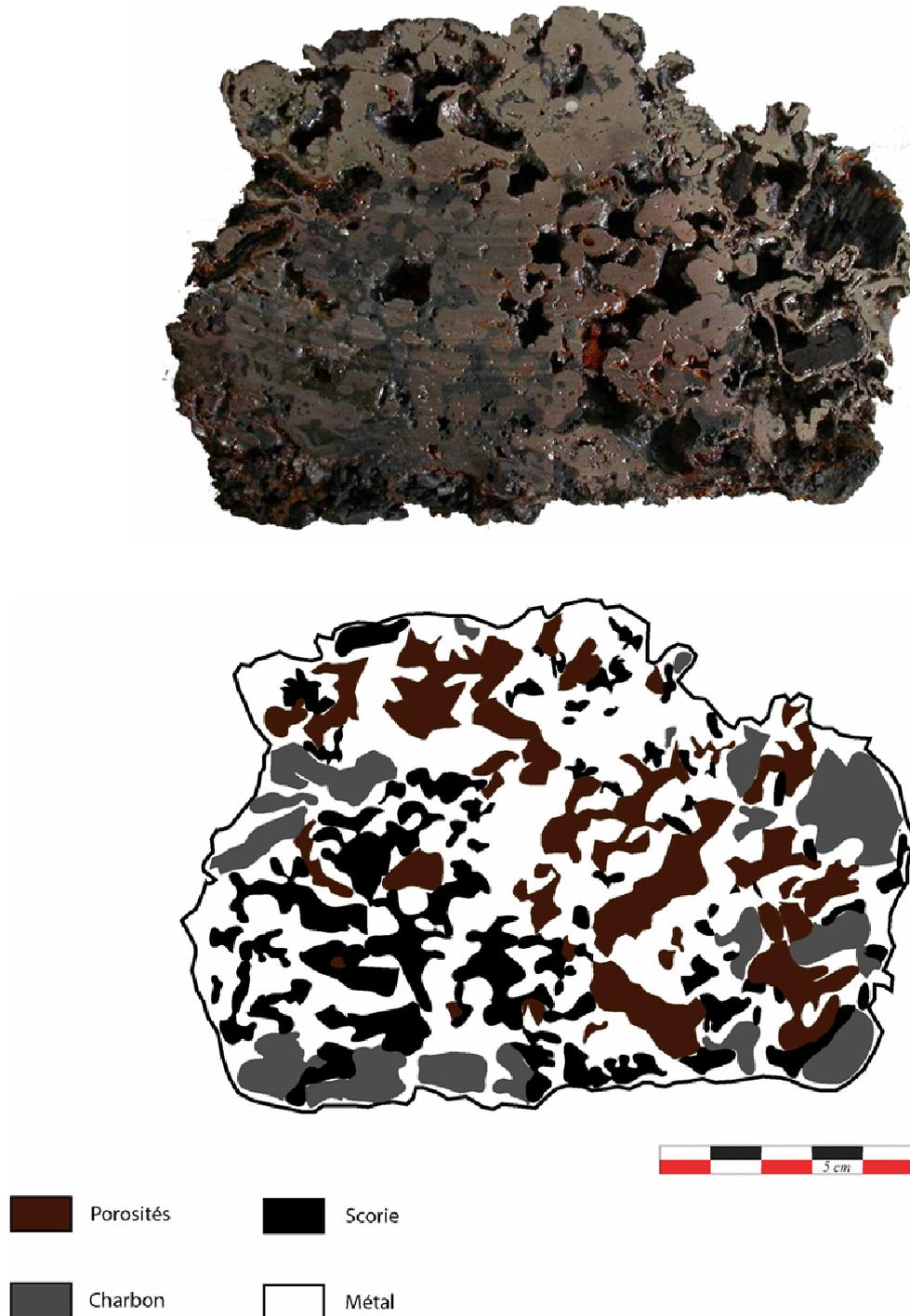


Figure 23 : Analyse d'une coupe transversale de la loupe XP03-l.

Annexe 5 : Comparaison de la signature « déchet » du Pays de Bray avec celle de chaque région

Dans ce paragraphe nous allons confronter la signature « déchet » du Pays de Bray à celle de chaque région utilisée dans cette étude (Lorraine, Pays d'Evreux, région de Rennes, du Mans, site d'Oulches, de Saint-Dizier, de Jublains et des Martyrs).

A. Pays d'Evreux : Site de Guichainville

Les compositions des scories issues des deux régions semblent être relativement proches. En effet, le minerai utilisé à Guichainville est peu « typé » et, comme celui du Pays de Bray, ne présente pas de signature forte (Figure 24) : par exemple les teneurs en Al, Mn et P sont en dessous du %, aucun élément trace analysé ne dépasse des teneurs de quelques centaines de ppm.

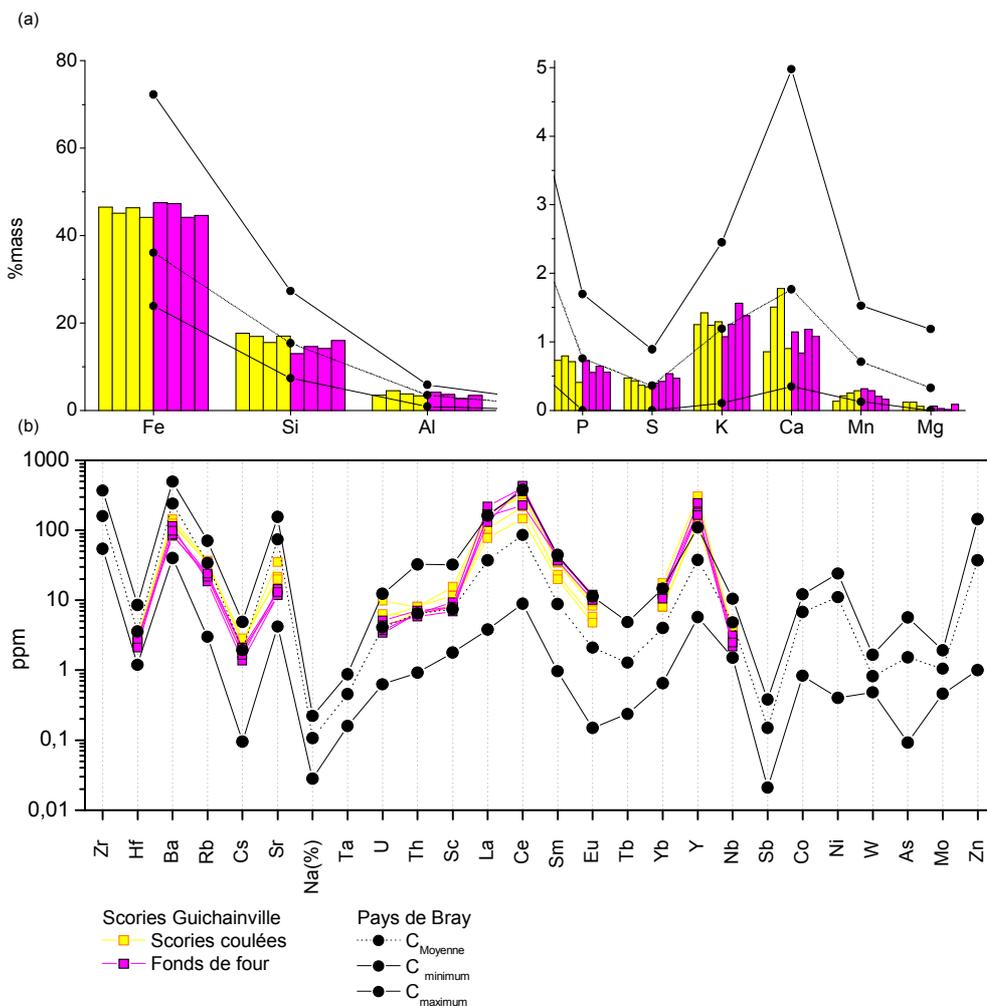


Figure 24 : Comparaison des compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des scories et inclusions du Pays de Bray avec celles de Guichainville (EDS, ICP-MS, LA-ICP-MS, INAA).

D'autre part, les rapports en éléments majeurs des scories de Guichainville ne peuvent pas être différenciés de ceux des minerais, scories et laitiers du Pays de Bray qui présentent une très large dispersion. Ces rapports ne permettent donc pas de singulariser la signature de ce site par rapport à celle du Pays de Bray (Figure 25).

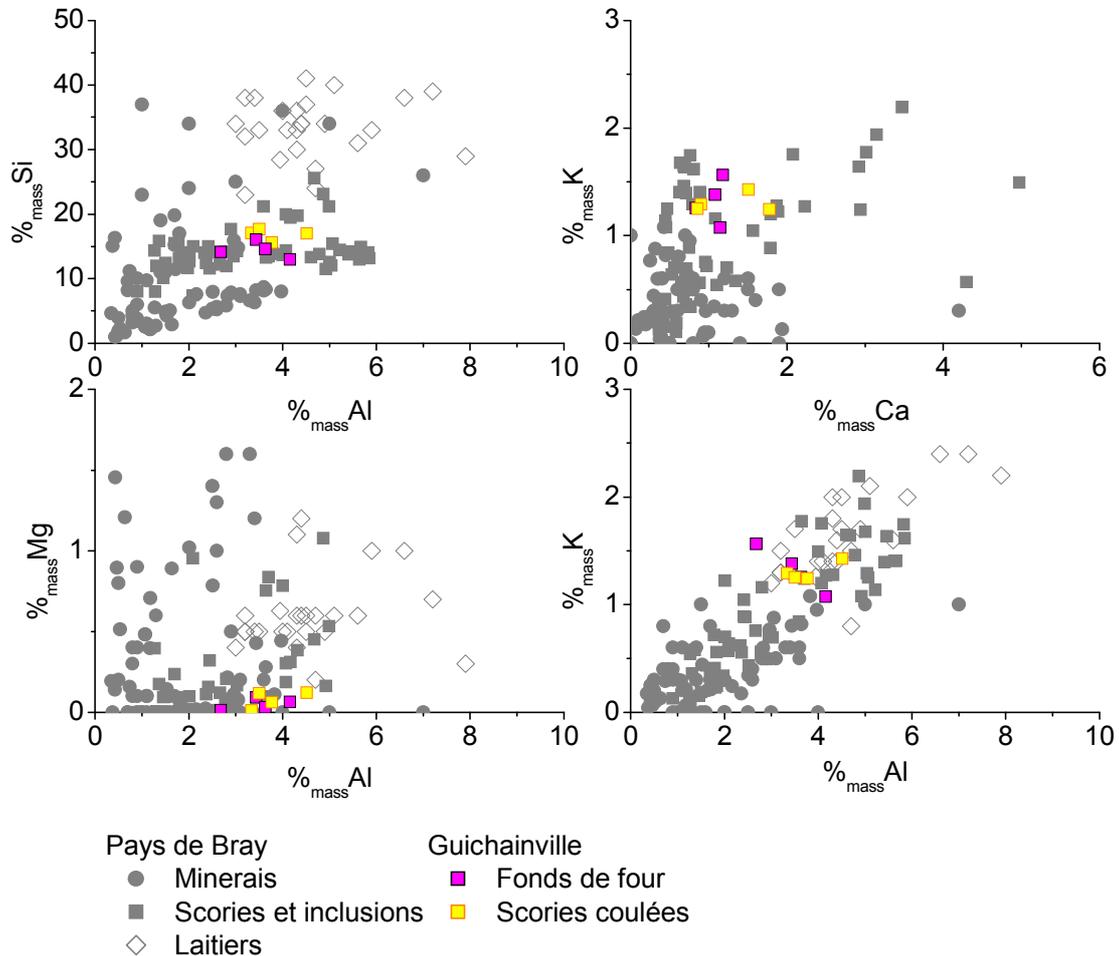


Figure 25 : Rapports d'éléments majeurs pour les scories de Guichainville et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (EDS).

Comparons à présent l'ensemble des rapports susceptibles de distinguer la signature chimique de Guichainville et du Pays de Bray (Figure 26). On voit que pour la majorité d'entre eux, les symboles correspondant à la composition des scories de Guichainville sont confondus ou alignés avec ceux du Pays de Bray. Deux rapports, cependant permettent de distinguer nettement les deux régions, il s'agit de Y/Yb et Sm/Th.

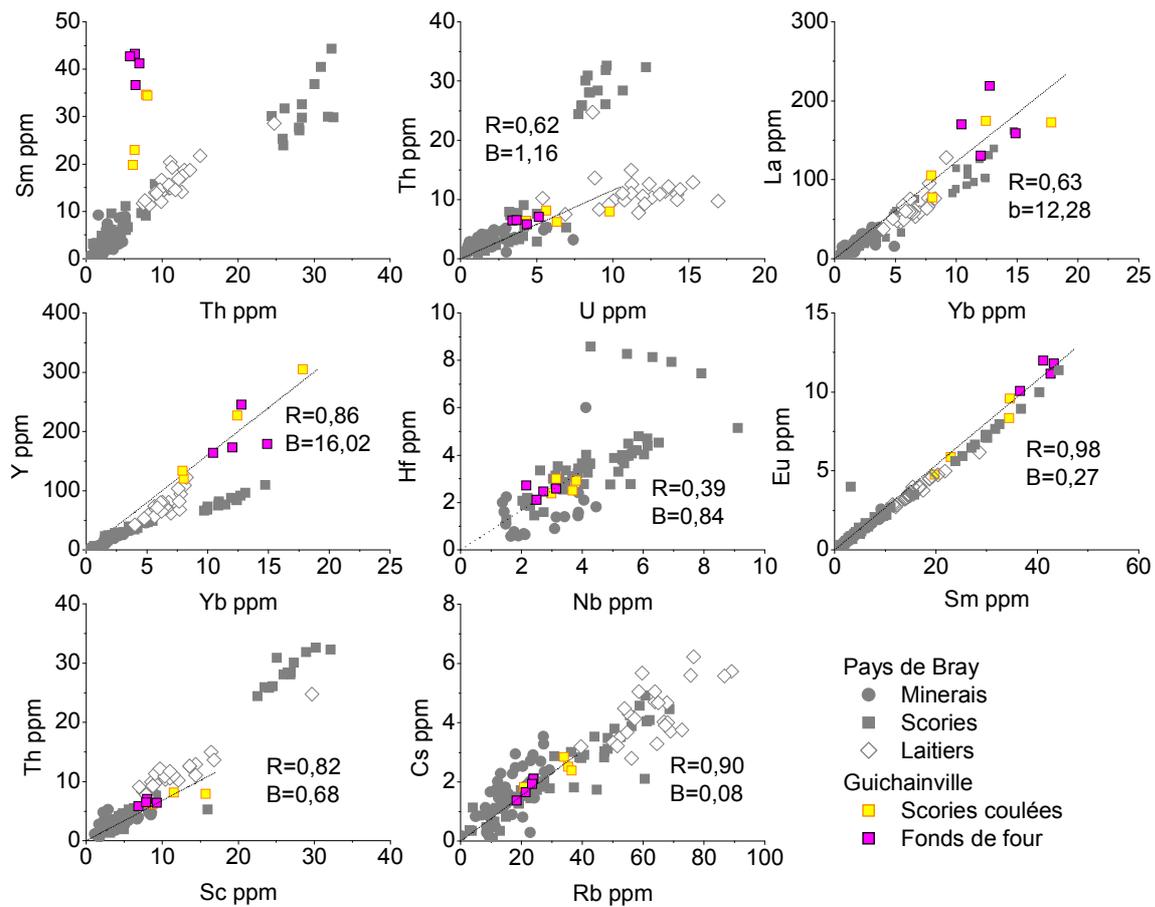


Figure 26 : Rapports d'éléments traces pour les scories de Guichainville et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

B. Site de Jublains (base Palsid)

Nous constatons que deux groupes peuvent être constitués à partir de ces résultats : trois scories ont des teneurs légèrement plus élevées en Mn par rapport à celles du Pays de Bray (Figure 27)¹⁵. Pour l'autre groupe, les compositions en éléments majeurs ne se distinguent pas entre les deux régions. Concernant les éléments traces, on remarque des teneurs assez élevées en W, élément qui se partage entre la scorie et le métal lors de la réduction. La Figure 27 montre également des concentrations élevées en Ba pour les scories 2, il faut cependant garder à l'esprit que cet élément peut être apporté en grande quantité au système par des contaminations externes.

¹⁵ Dans la suite ces trois scories riches en Mn seront représentées d'une autre couleur (en vert) et nommées scories 2.

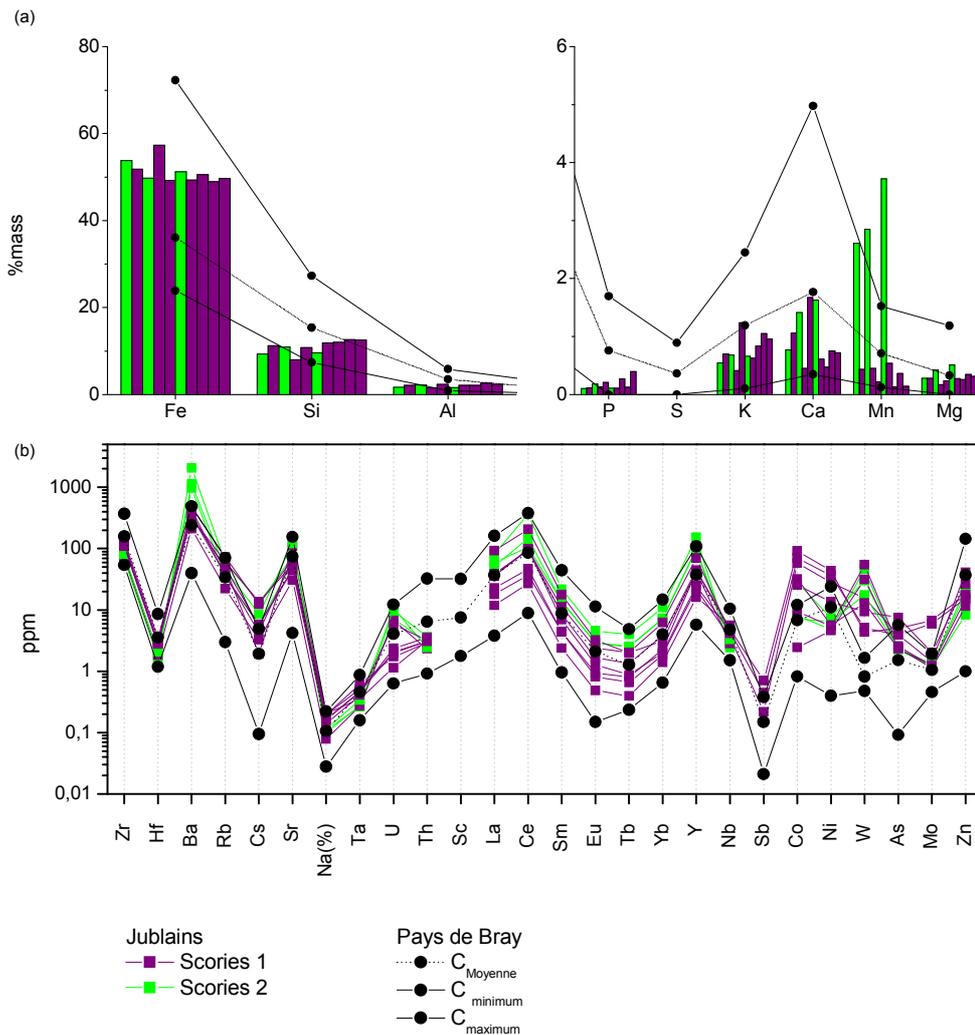


Figure 27 : Comparaison des compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des scories et inclusions du Pays de Bray avec celles de la Jublains (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, EDS).

Si on considère les rapports en éléments majeurs, ici encore, la dispersion des résultats pour le Pays de Bray est telle que ceux des scories de Jublains sont toujours placés dans les nuages de points correspondant au Pays de Bray. Il n'est donc pas possible de baser une quelconque distinction sur ces rapports (Figure 28). Si on compare maintenant les rapports en éléments traces, il apparaît que les rapports Sm/Th et Th/U permettent de distinguer la signature des scories du groupe 2 de celle du Pays de Bray. Le couple (Cs, Rb) permet lui, de séparer les échantillons issus des deux groupes de ceux du Bray.

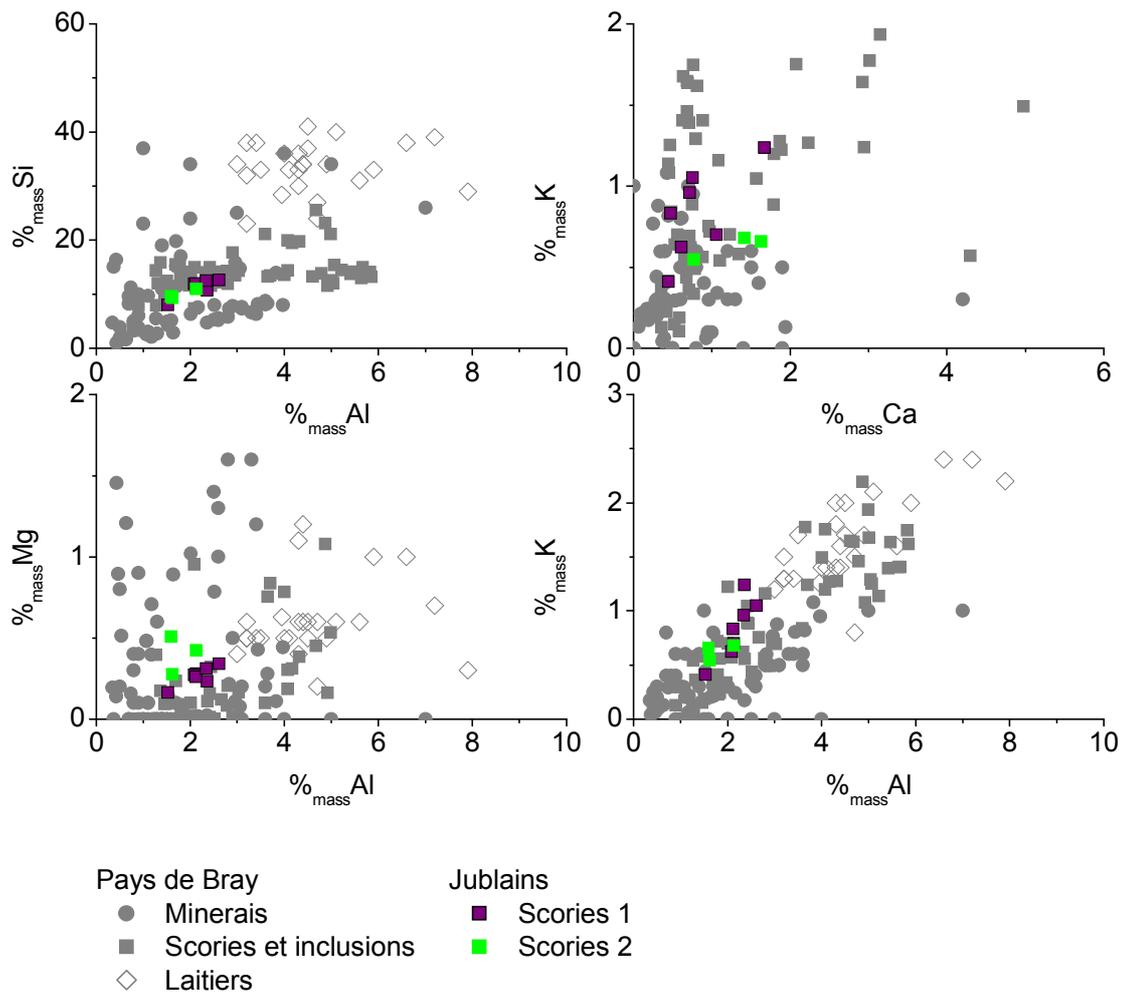


Figure 28 : Rapports d'éléments majeurs pour les scories de Jublains et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, EDS).

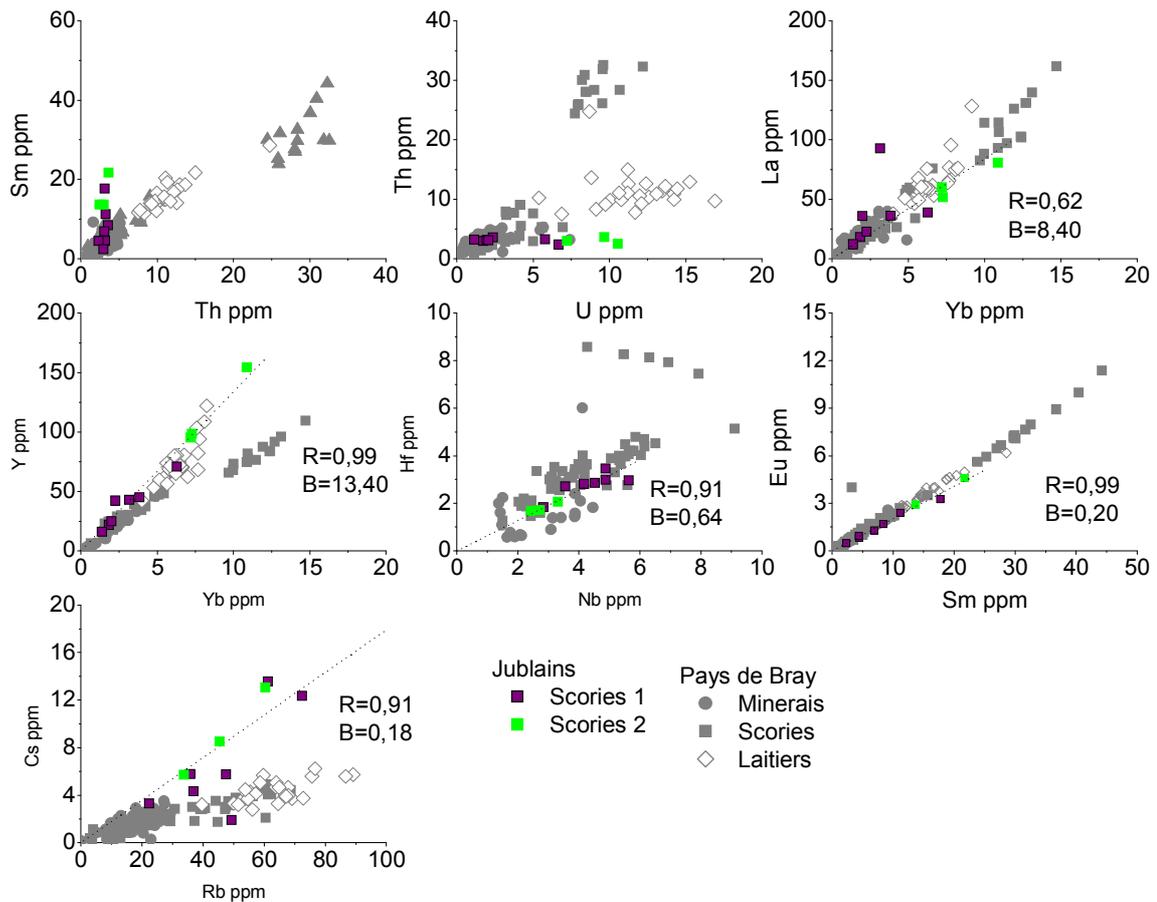


Figure 29 : Rapports d'éléments traces pour les scories du Jublains et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, base Palsid).

C. Site d'Oulches (base Palsid)

Si on considère dans un premier temps les teneurs absolues, on remarque des valeurs élevées en K, Sb, Co, As et W pour les scories d'Oulches comparées à celles du Pays de Bray. Toutefois K n'est pas suffisamment discriminant puisqu'il peut être apporté en grande quantité par les cendres. De plus As, Sb et Co sont des éléments qui migrent préférentiellement dans le métal, leurs teneurs élevées dans la scorie pourraient être le résultat d'une analyse globale de la scorie incluant des fragments métalliques riches en ces éléments. En revanche nous avons vu que W se partage entre le métal et la scorie, les différences notables de concentration pour cet élément pourront donc peut-être permettre de différencier

les échantillons du Pays de Bray et du site d'Oulches à partir de l'analyse de leurs inclusions (Figure 30)¹⁶.

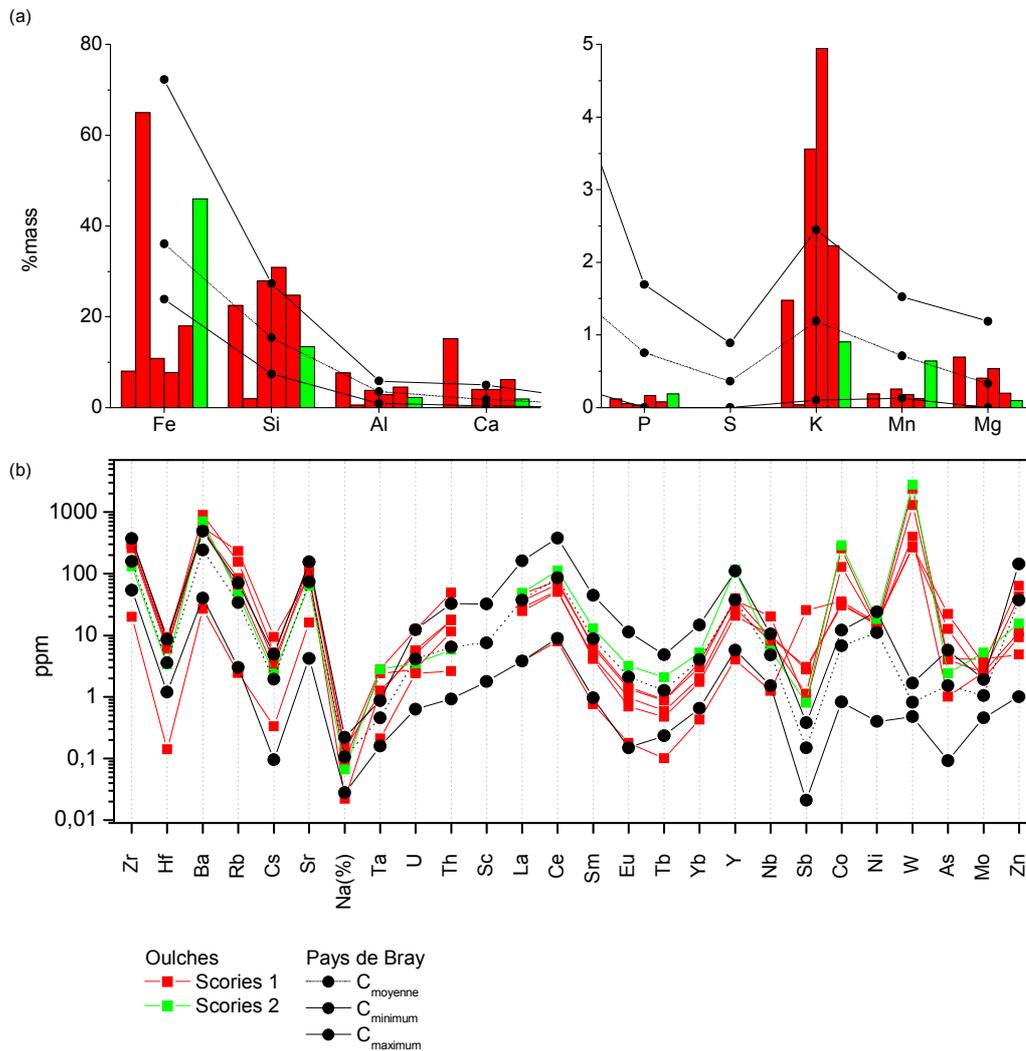


Figure 30 : Comparaison des compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des scories et inclusions du Pays de Bray avec celles d'Oulches (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, EDS).

Les rapports d'éléments majeurs sont assez dispersés pour les scories d'Oulches, et ne permettent pas une distinction avec le Pays de Bray, dont les compositions de déchets et minerais sont également très dispersées (Figure 31). En revanche, si on examine les rapports en éléments traces, Sm/Th, Th/U et Cs/Rb séparent nettement les scories d'Oulches de celles du Pays de Bray (Figure 32)¹⁷.

¹⁶ Les scories d'Oulches ont des teneurs en W, 1000 fois plus élevées que celles du Pays de Bray.

¹⁷ Notons qu'une scorie (en vert sur Figure 32) a des rapports Sm/Th et Th/U identiques au Pays de Bray, mais un rapport Y/Yb bien différent.

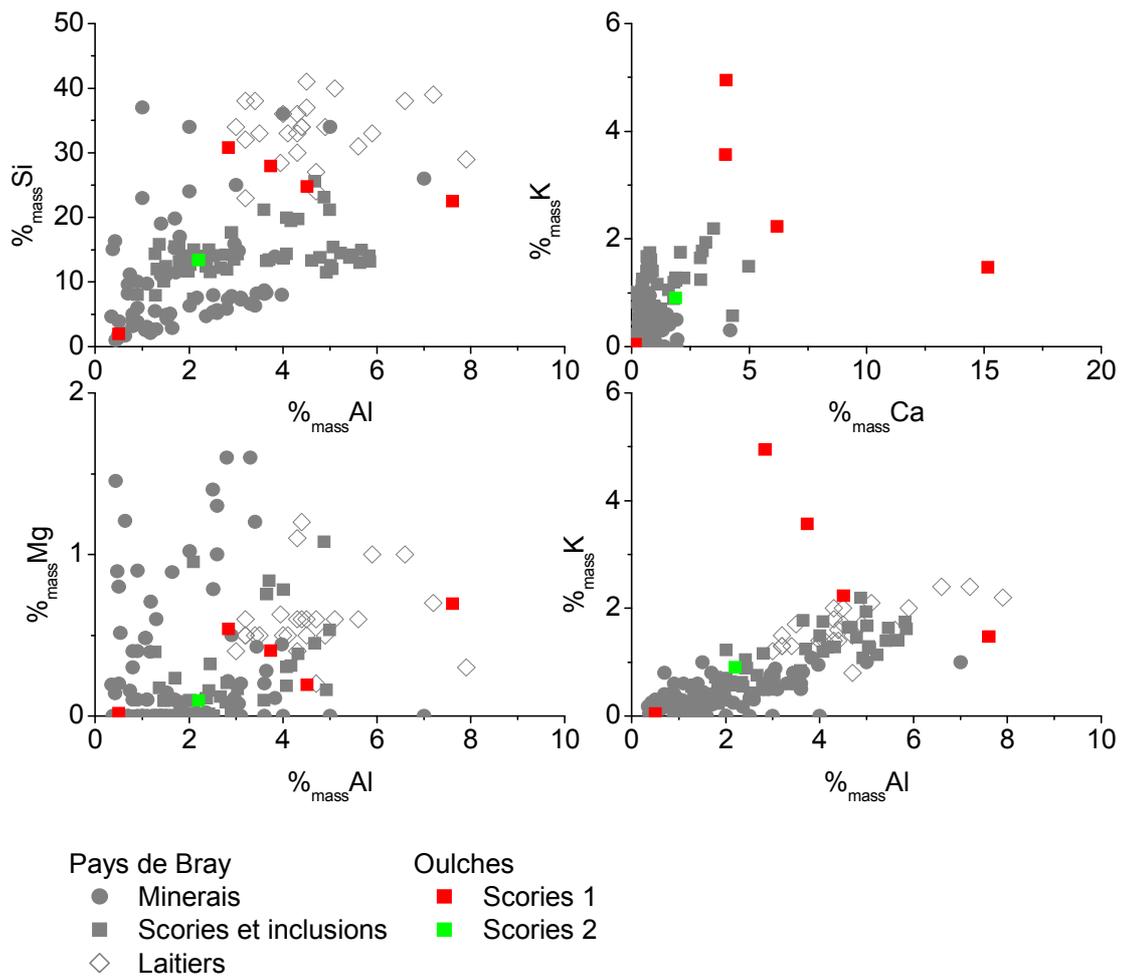


Figure 31 : Rapports d'éléments majeurs pour les scories d'Oulches et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, EDS).

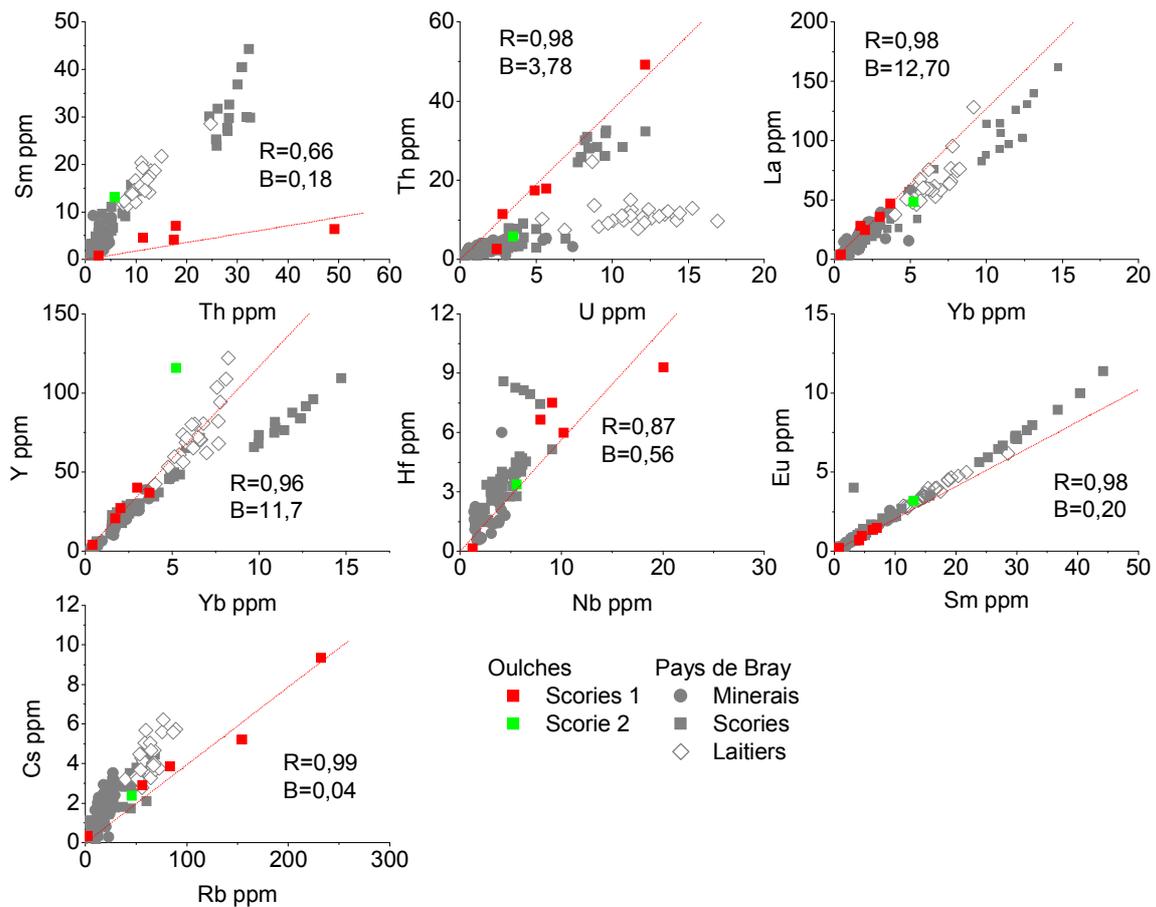


Figure 32 : Rapports d'éléments traces pour les scories d'Oulches et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

D. Scories de la région de Rennes (base Palsid)

Si on considère les valeurs absolues des compositions de scories, les éléments majeurs pour les sites situés dans la région de Rennes sont du même ordre de grandeur que ceux du Pays de Bray (Figure 33) et ne permettent donc aucune distinction. Pour les éléments traces, les teneurs en Sr sont élevées dans les scories de Rennes par rapport à celles du Pays de Bray. Cependant cet élément pouvant être amené au système par des contaminations extérieures, celui-ci n'est pas suffisamment discriminant.

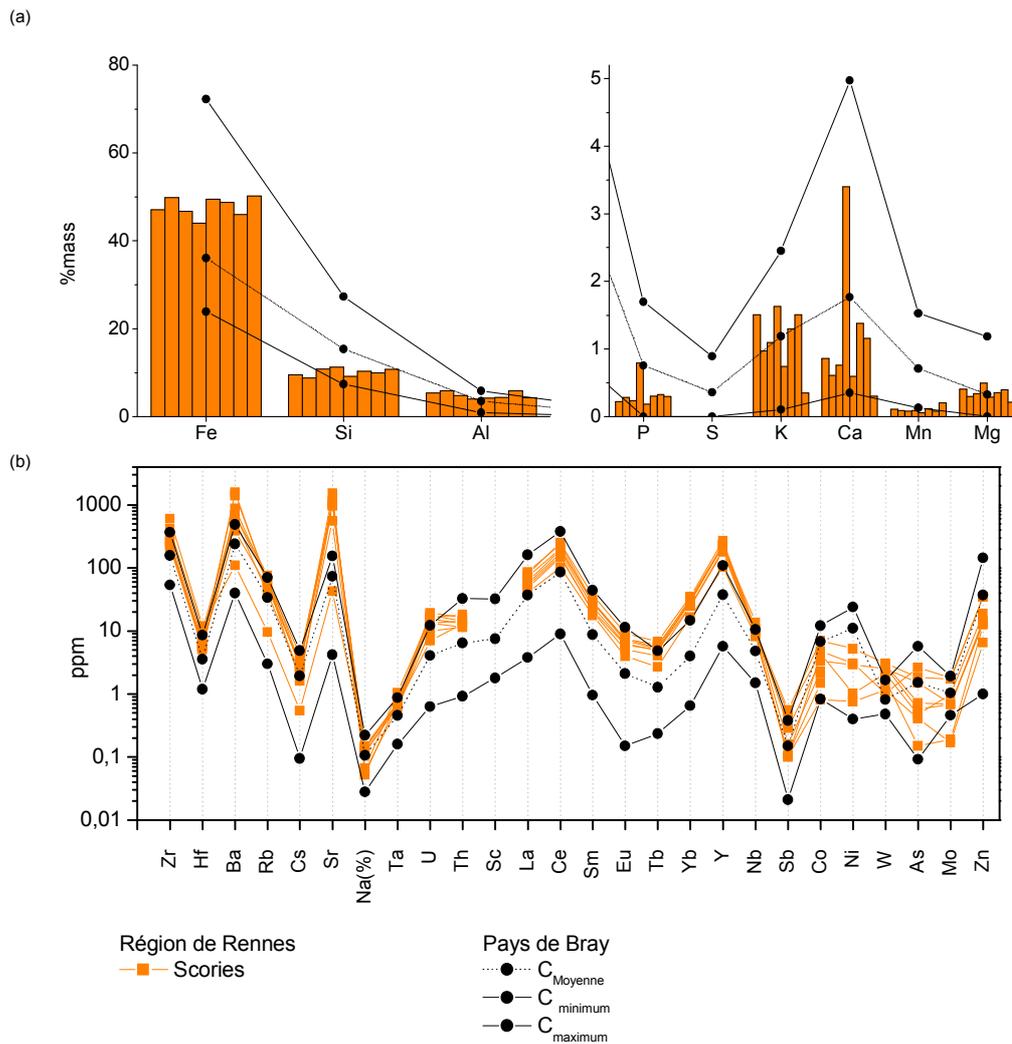


Figure 33 : Comparaison des compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des scories et inclusions du Pays de Bray avec celles de la région de Rennes (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, EDS).

En raison de la grande dispersion des résultats pour les échantillons issus du Pays de Bray, les rapports en éléments majeurs ne permettent pas de séparer les deux régions. En ce qui concerne les éléments traces, beaucoup de rapports sont très proches de ceux caractérisant le Pays de Bray. Néanmoins le rapport La/Yb permet d'effectuer une distinction nette entre les deux régions (Figure 35).

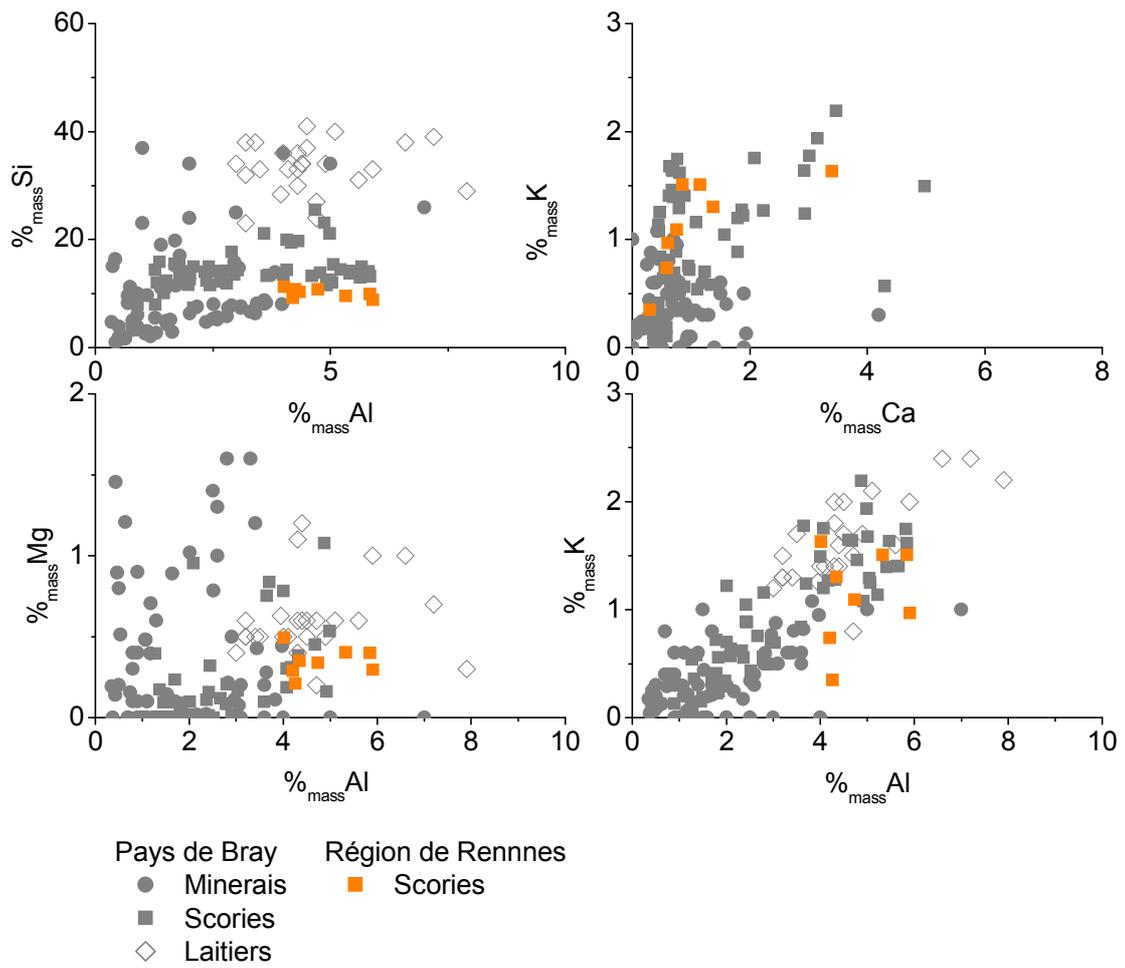


Figure 34 : Rapports d'éléments majeurs pour les scories de la région de Rennes et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, EDS).

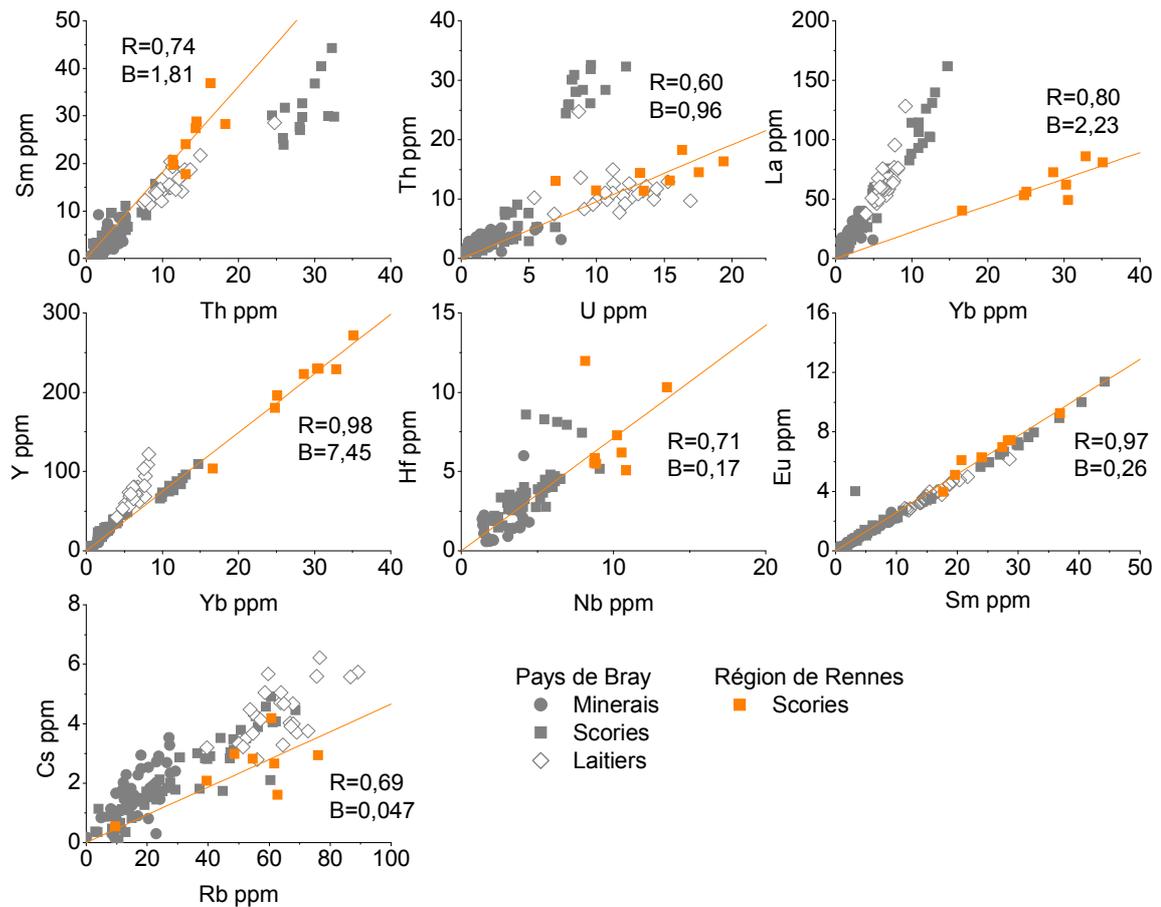


Figure 35 : Rapports d'éléments traces pour les scories de la région de Rennes et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

E. Scories de Saint-Dizier (base Palsid)

La Figure 36 montre que les teneurs absolues en éléments majeurs et traces pour les scories de Saint-Dizier sont proches de celles du Pays de Bray. Cependant on constate également que deux types de compositions de scories coexistent sur ce site, des scories plus riches en Mn (scories 2) et d'autres généralement plus riches en éléments traces (scories 1). Nous allons à présent comparer les rapports.

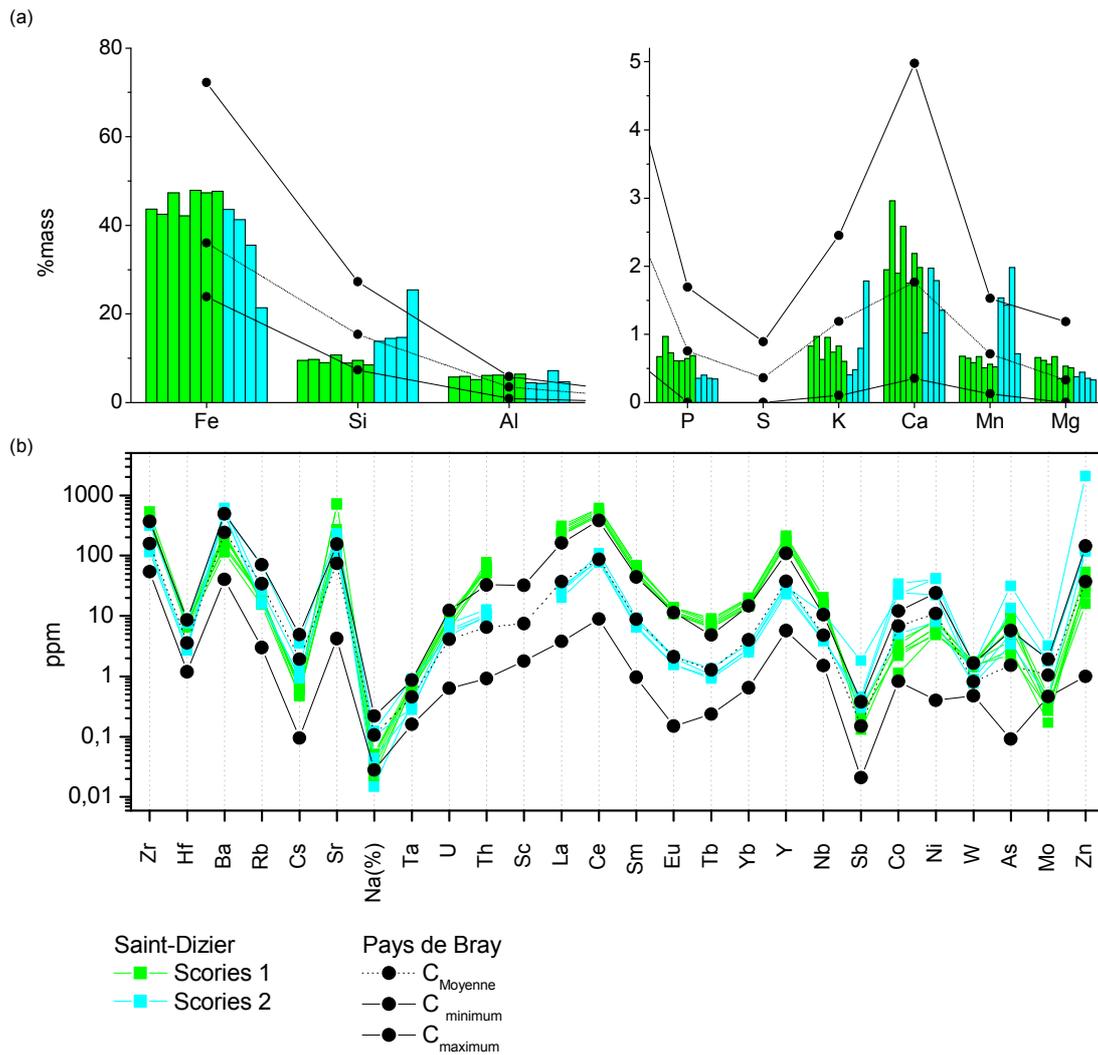


Figure 36 : Comparaison des compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des scories et inclusions du Pays de Bray avec celles de Saint-Dizier (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, EDS)

La Figure 37 montre que si les rapports Si/Al et K/Al permettent de séparer les scories 1 des échantillons du Pays de Bray, il n'est en revanche pas possible de distinguer les scories 2 du Bray. Les rapports d'éléments traces permettent à la fois de mettre en évidence des signatures distinctes pour les deux types et de bien différencier les deux régions. Les rapports Th/U et La/Yb discriminent les scories 1 de Saint-Dizier de celles du Pays de Bray, alors que le rapport Sm/Th différencie les scories 2.

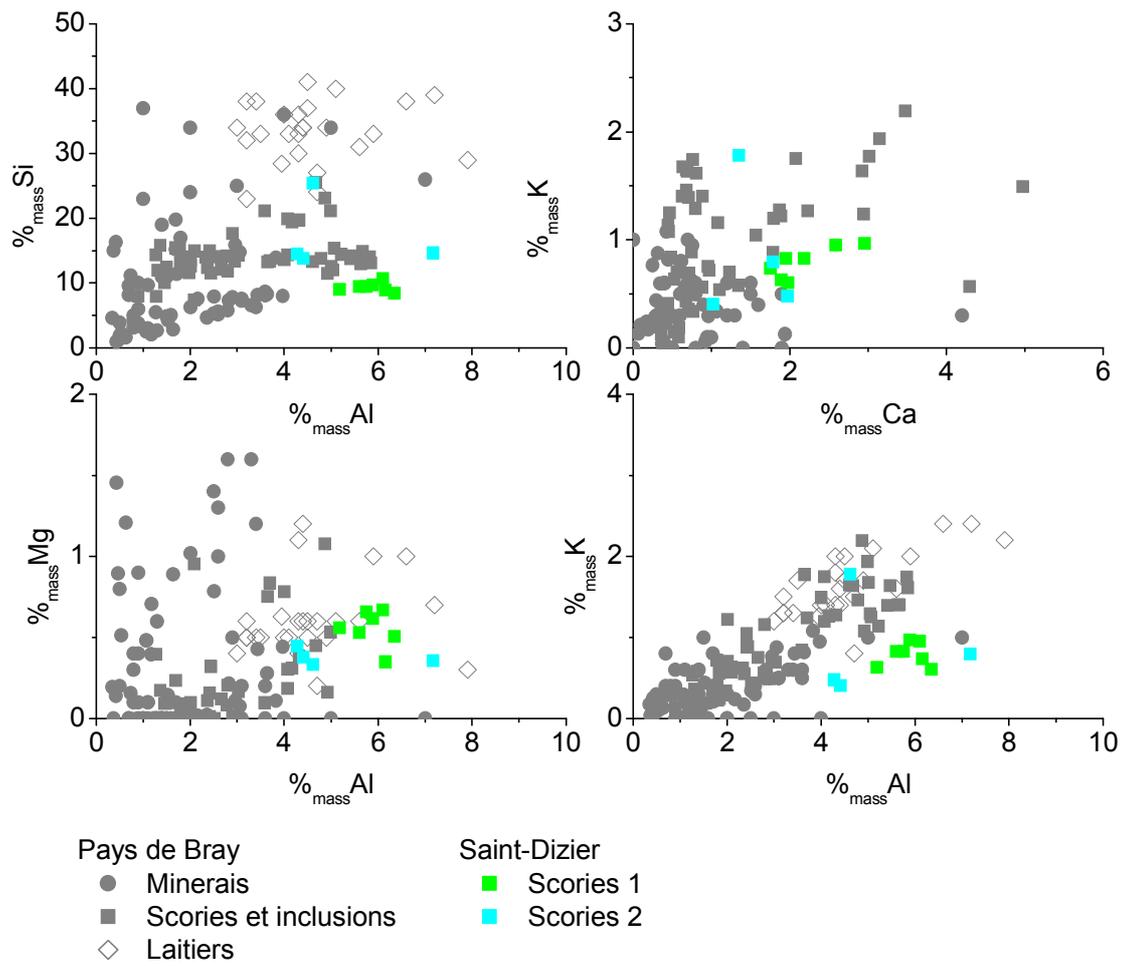


Figure 37 : Rapports d'éléments majeurs pour les scories de Saint-Dizier et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, EDS).

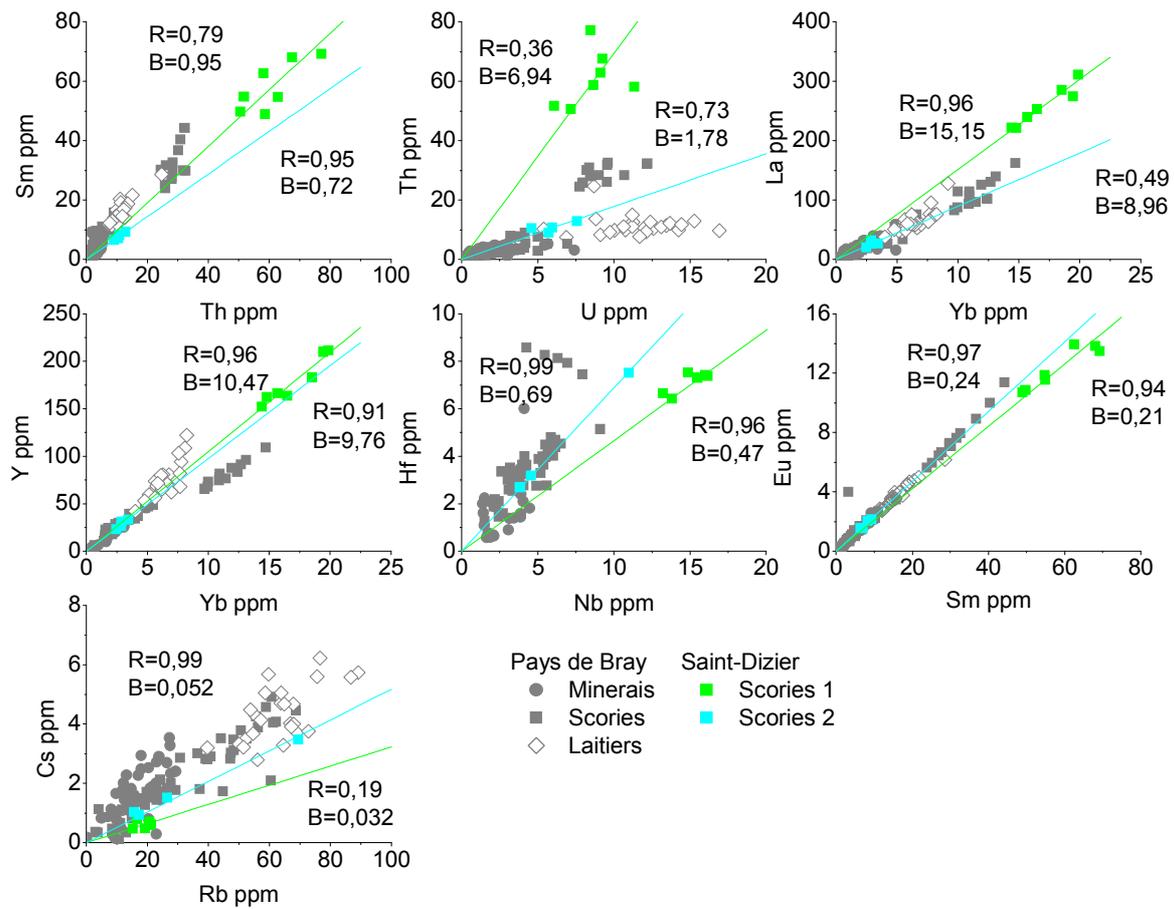


Figure 38 : Rapports d'éléments traces pour les scories de Saint-Dizier et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

F. Scories de la région du Mans (base Palsid)

Les teneurs absolues en éléments traces et majeurs dans les scories du Mans et du Pays de Bray sont assez proches et ne permettent aucune distinction (Figure 39).

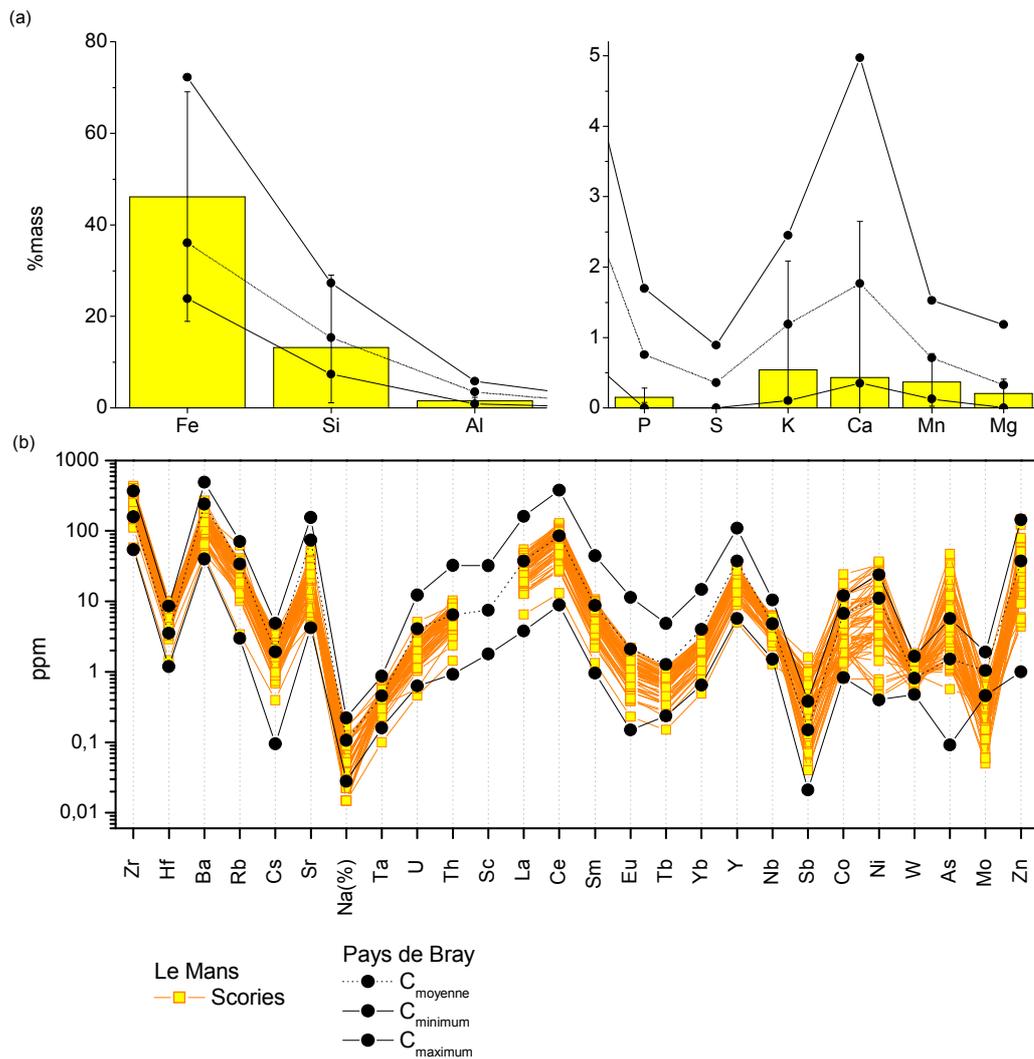


Figure 39 : Comparaison des compositions en éléments majeurs et traces des scories et inclusions de la région du Mans avec celles de la région de Rennes (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, EDS).

La Figure 40 montre que les rapports en éléments majeurs des scories de la région du Mans sont voisins des rapports pour les minerais, scories et laitiers du Pays de Bray. Pour les éléments traces, le rapport Hf/Nb permet de bien séparer les minerais et scories archéologiques du Pays de Bray de celles de cette région. Cependant il faut noter que les scories et inclusions de la loupe issues de l'expérimentation XP03 ont la même signature (Figure 41). Si on inclut cette expérimentation dans le corpus, il est donc difficile de distinguer ces deux régions même en utilisant les éléments traces,

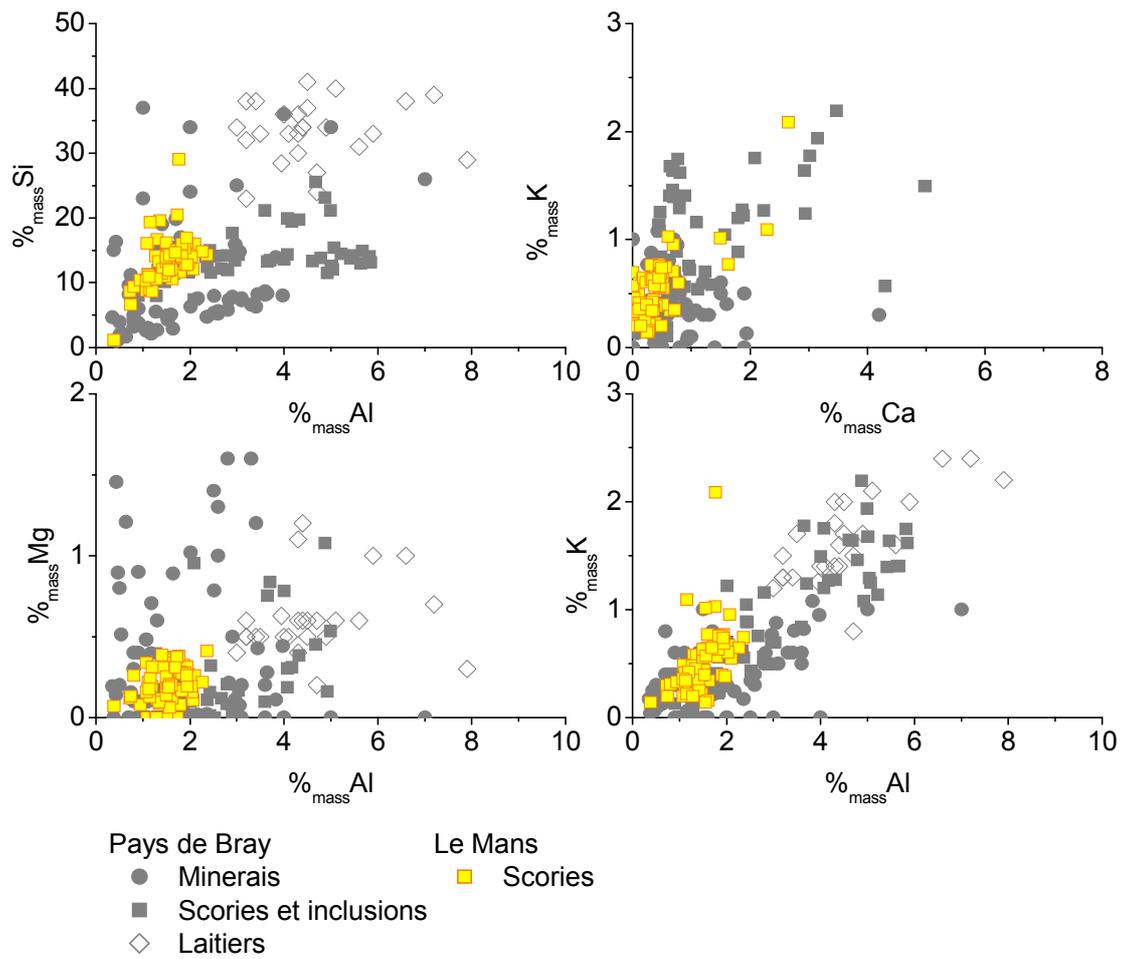


Figure 40 : Rapports d'éléments majeurs pour les scories de la région du Mans et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, EDS).

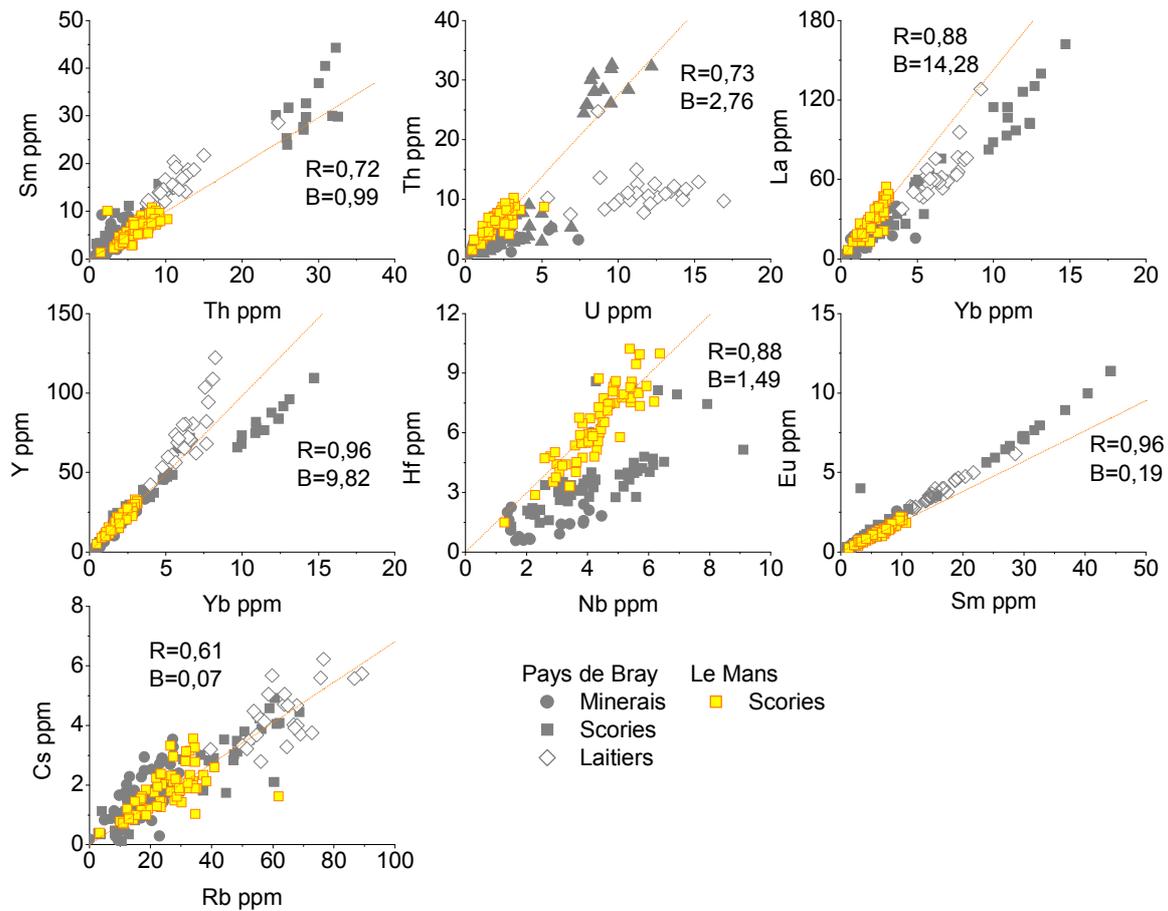


Figure 41 : Rapports d'éléments traces pour les scories de la région du Mans et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

G. Lorraine : sites sidérurgiques utilisant le minerai oolithique lorrain

Les comparaisons des teneurs montrent que les scories issues de la réduction de la « minette » de Lorraine sont riches en Ca et Mg comparées au Pays de Bray (Figure 42). Toutefois les teneurs élevées en ces éléments ne sont pas suffisamment discriminantes, en effet Ca, Mg peuvent provenir de l'ajout d'un fondant calcaïque, type calcaire magnésien lors de la réduction. Concernant les éléments traces nous constatons des teneurs élevées en Sr pour les scories de Lorraine, cohérentes avec leurs compositions en Ca¹⁸.

¹⁸ Notons également que min-sc1 et min-sc2 ont des teneurs élevées en Sb, Ni et Cs. Cependant puisque ces scories issues des réductions expérimentales ont des compositions généralement singulières par rapport aux scories archéologiques nous n'en tenons pas compte.

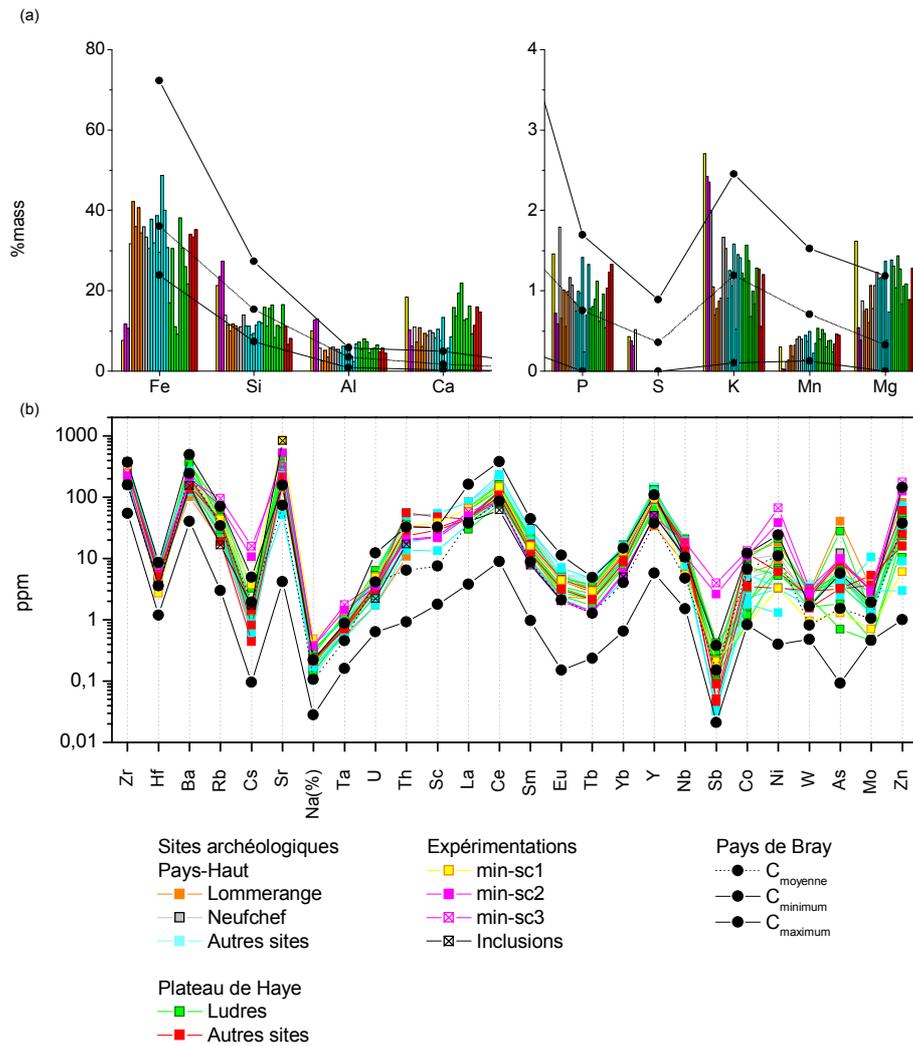


Figure 42 : Comparaison des compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des scories et inclusions du Pays de Bray avec celles de la Lorraine (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, EDS).

Les rapports Si/Al et Mg/Al sont assez caractéristiques pour les scories et minerais de la Lorraine, toutefois ces rapports ne sont pas assez spécifiques, étant donné leurs dispersions initiales dans les échantillons du Bray. En effet pour Si/Al nous constatons que des scories¹⁹ et minerais du Pays de Bray, ont un rapport identique à celui de la Lorraine. Il en est de même pour (Mg, Al), certains laitiers ont la même corrélation que les échantillons de la région (Figure 43).

Les rapports d'éléments traces sont beaucoup plus discriminants. Les couples (Sm, Th), (Th, U), (La, Yb) et (Hf, Nb) permettent de séparer la Lorraine du Pays de Bray (Figure 44).

¹⁹ Il s'agit des scories issues du site du Chemin des flots.

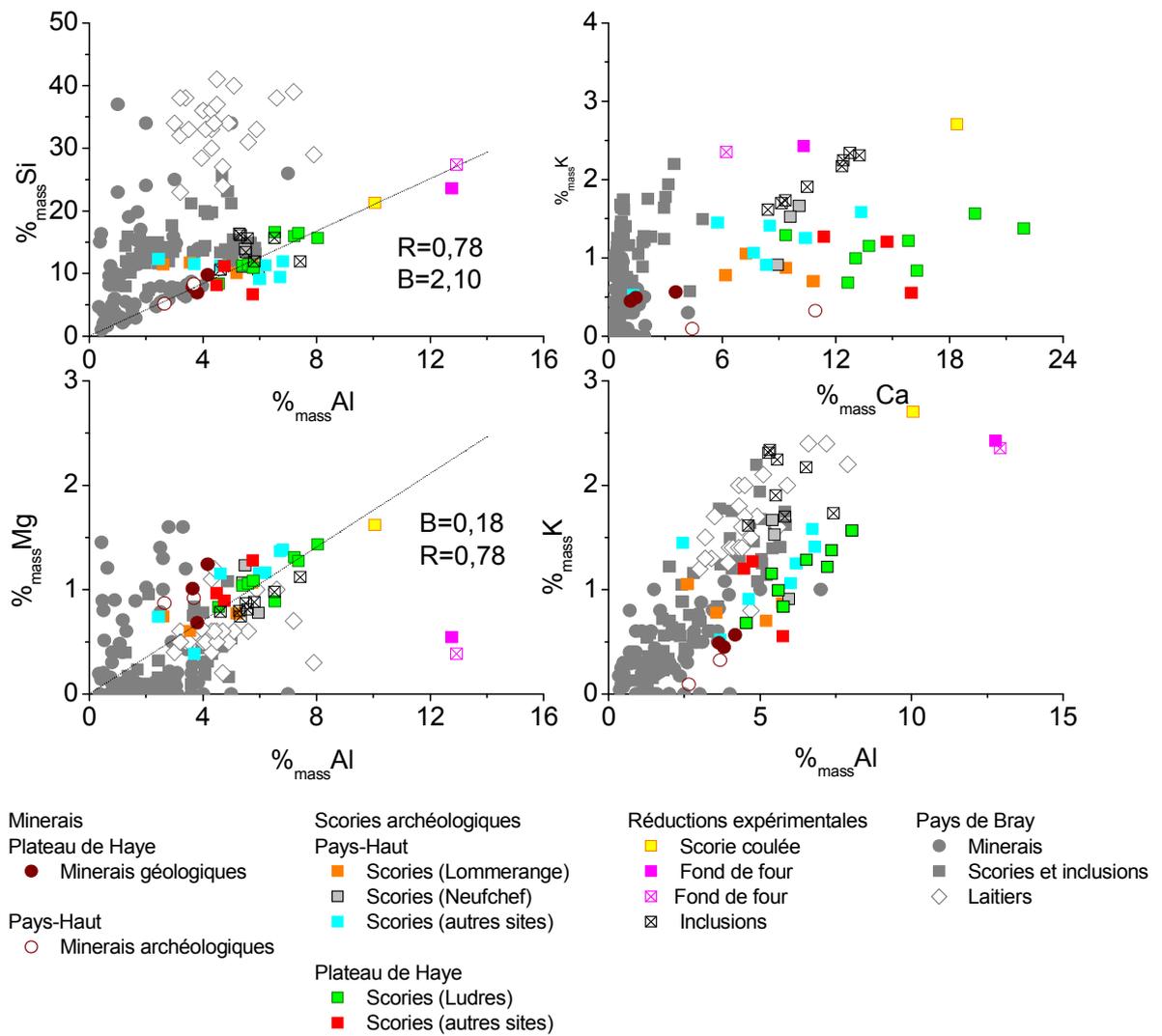


Figure 43 : Rapports d'éléments majeurs pour les minerais et scories de la Lorraine et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, EDS).

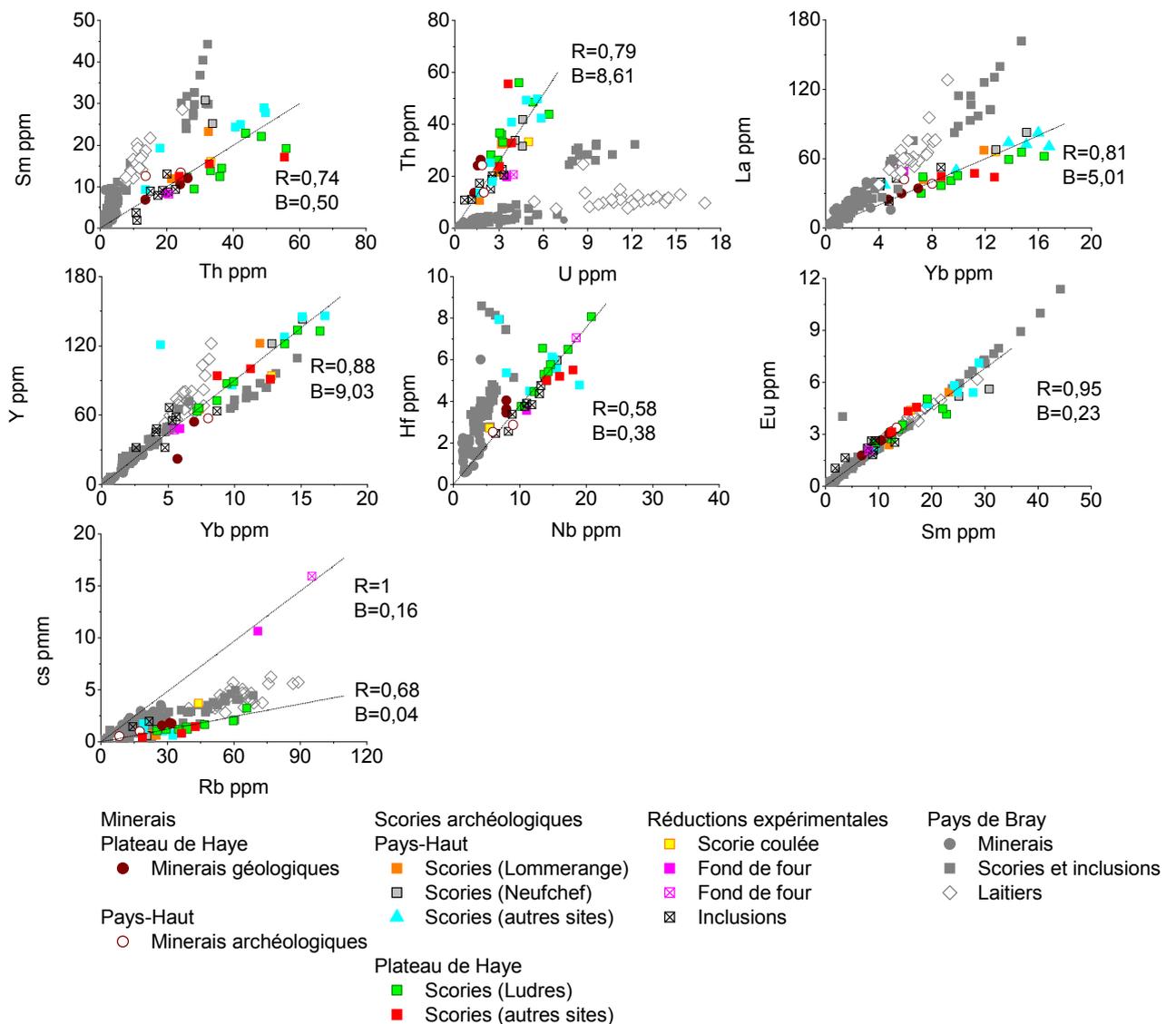


Figure 44 : Rapports d'éléments traces pour les scories et minerais de la Lorraine et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (base Palsid, INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

H. Montagne noire : site des Martyrs²⁰

Lorsque l'on compare les compositions des échantillons issus de ces deux régions, nous remarquons que si certaines scories des Martyrs ont des teneurs en Mn élevées comparées à

²⁰ Les résultats concernant les échantillons de ce site ont été fournis par l'article de Coustures et *al.* Coustures, M.-P., D. Béziat, and F. Tollon, *The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar iron links: examples from two gallo-roman iron-making sites in France (Les Martyrs, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret)*. *Archaeometry*, 2003. 45(4): p. 599-613..

celles du Pays de Bray, d'autres déchets ont des concentrations en Mn tout à fait comparables. Les autres éléments ne permettent pas de les séparer, leurs teneurs sont assez proches pour les deux régions (Figure 45).

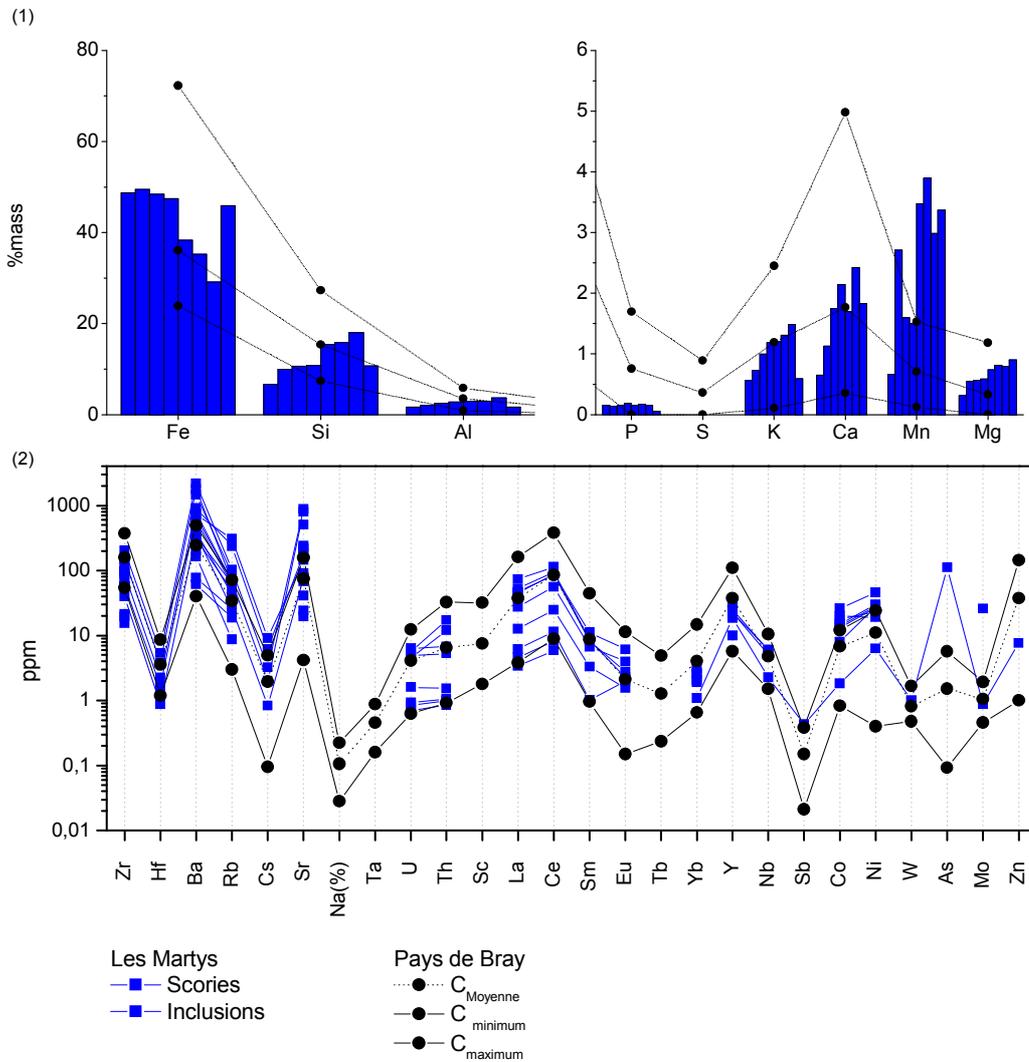


Figure 45 : Comparaison des compositions en éléments majeurs (a) et traces (b) des scories et inclusions du Pays de Bray avec celles du site des Martys (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, EDS).

Les rapports d'éléments majeurs sont voisins pour ces scories d'origines différentes (Figure 46), en revanche les couples (Eu, Sm), (Cs, Rb) et (Hf, Nb) permettent de différencier les scories et inclusions des Martys de celles du Pays de Bray.

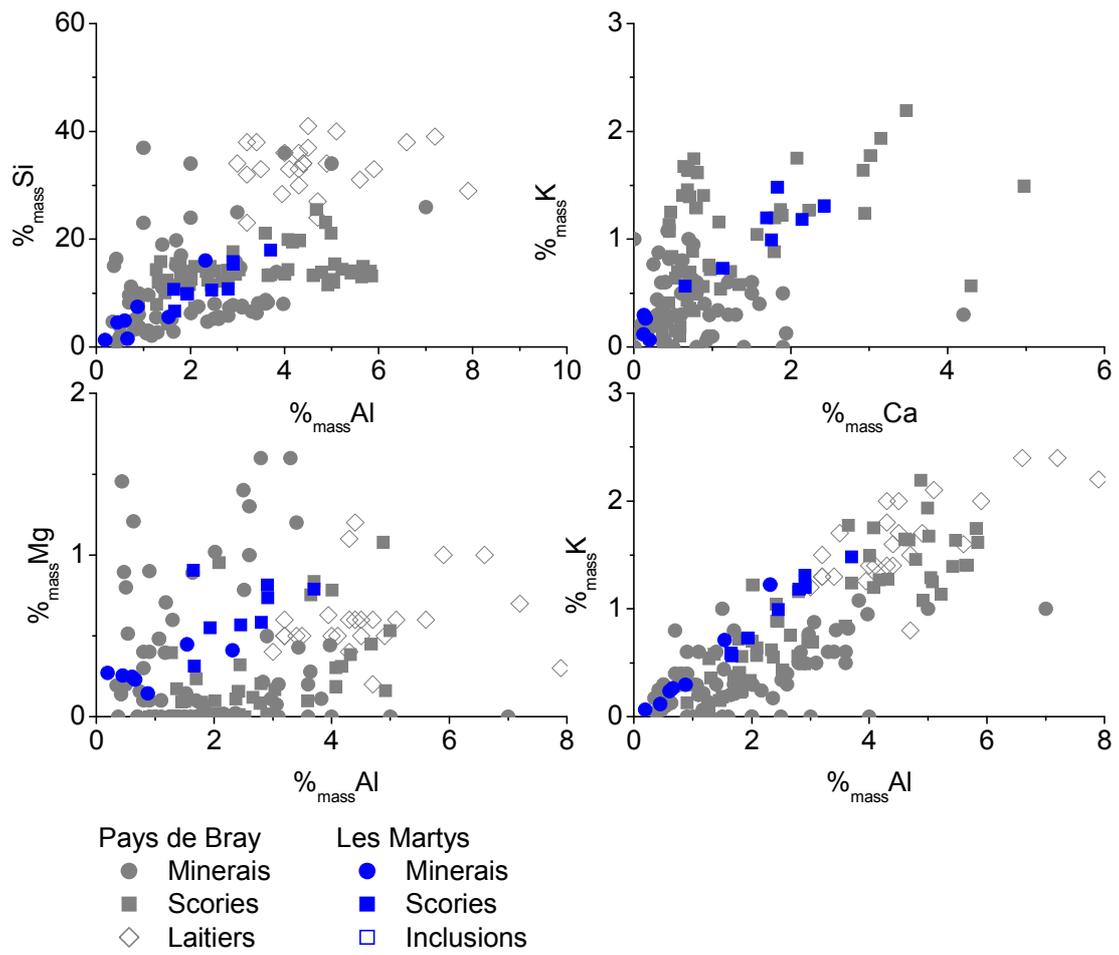


Figure 46 : Rapports d'éléments majeurs pour les inclusions et scories du site des Martys et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (EDS).

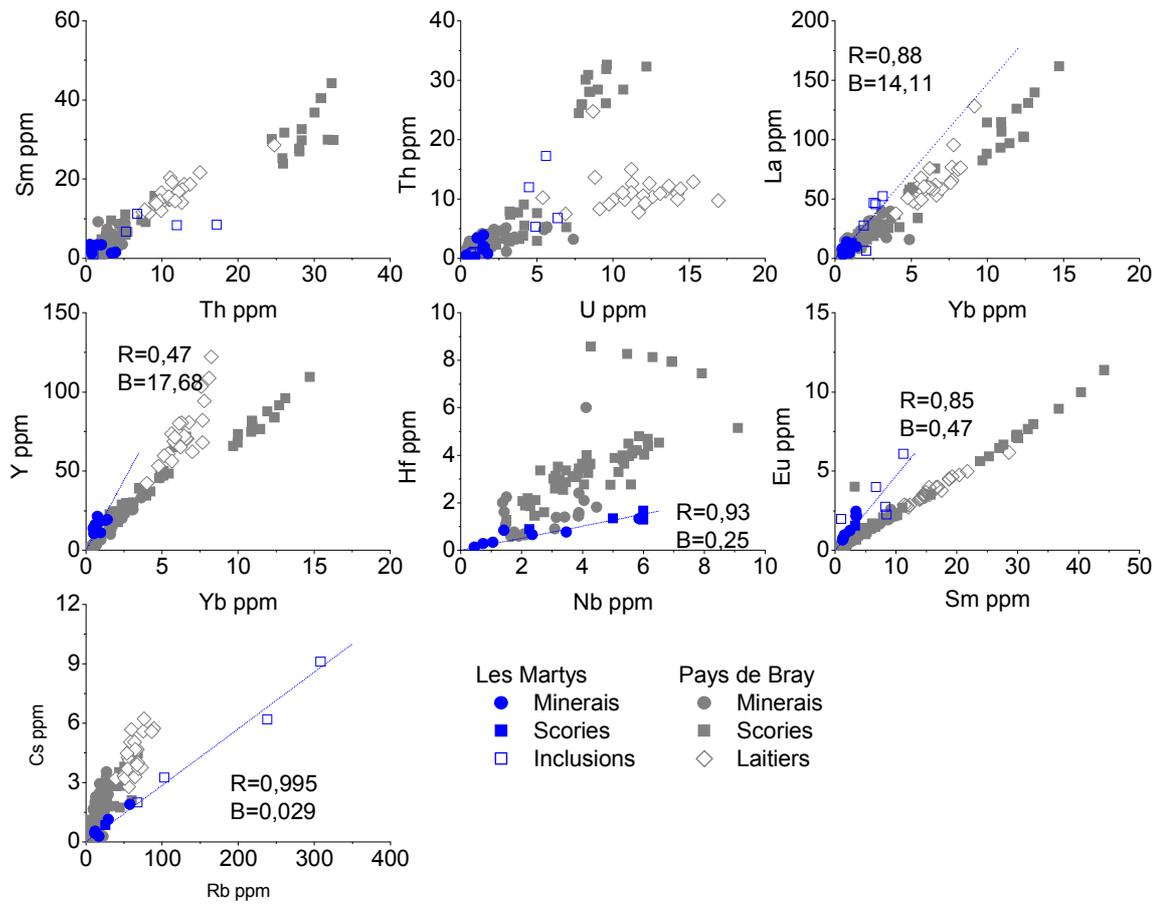


Figure 47 : Rapports d'éléments traces pour les inclusions et scories du site des Martys et les minerais, scories, inclusions et laitiers du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS).

Annexe 6 : Distinction direct/indirect

Comparaisons des teneurs en éléments traces dans les scories de réduction directe et d'affinage du Pays de Bray

La Figure 48 et la Figure 49 permettent de comparer les teneurs des éléments Ca, Rb, K, Si, Mg, Na, Hf, Cs, U, La, Yb, Sc et Sm dans les scories d'affinage de Glinet et dans les différentes scories de réduction directe collectées dans le Pays de Bray.

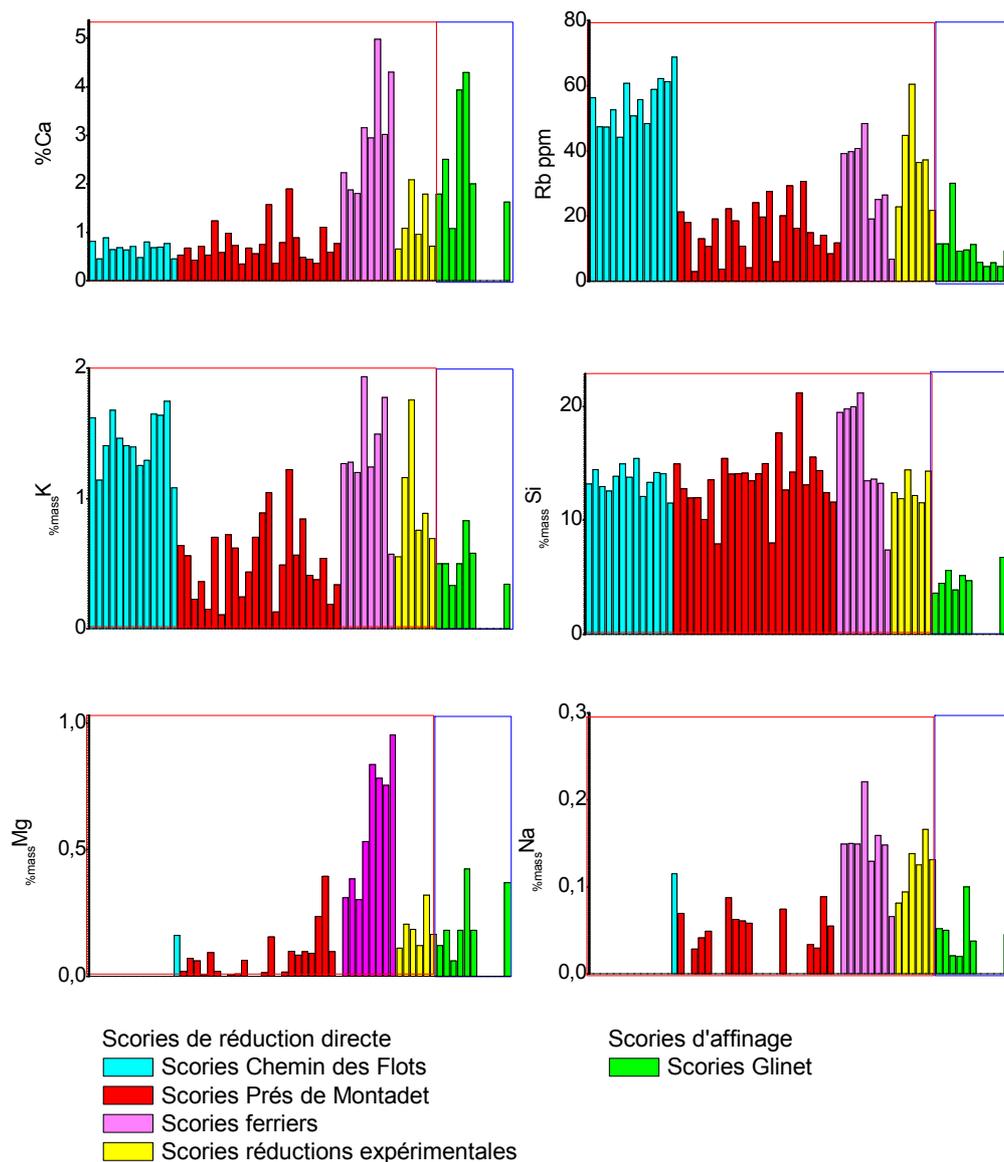


Figure 48 : Comparaisons des teneurs en Ca, Rb, K, Si, Mg et Na dans les scories de réduction directe et d'affinage du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, EDS).

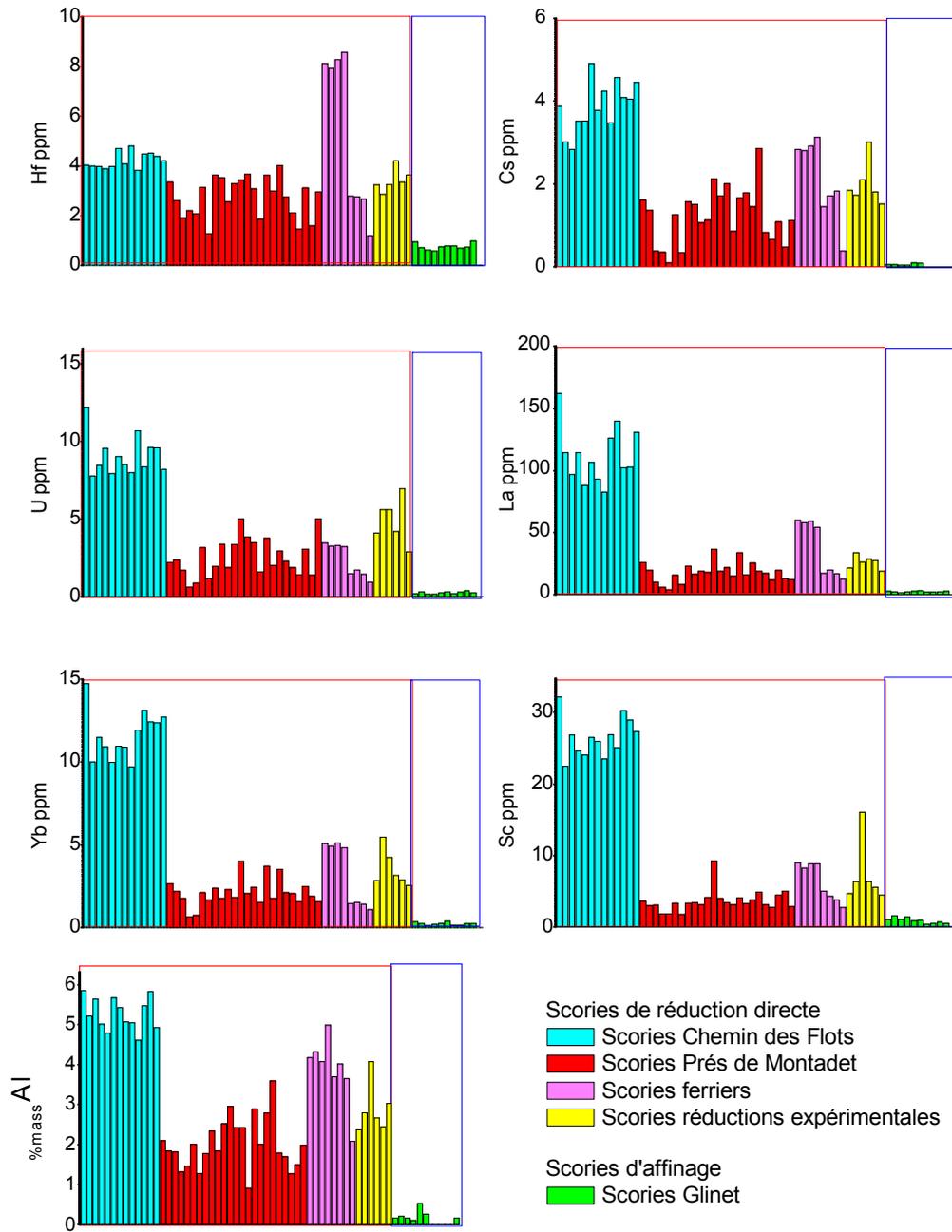
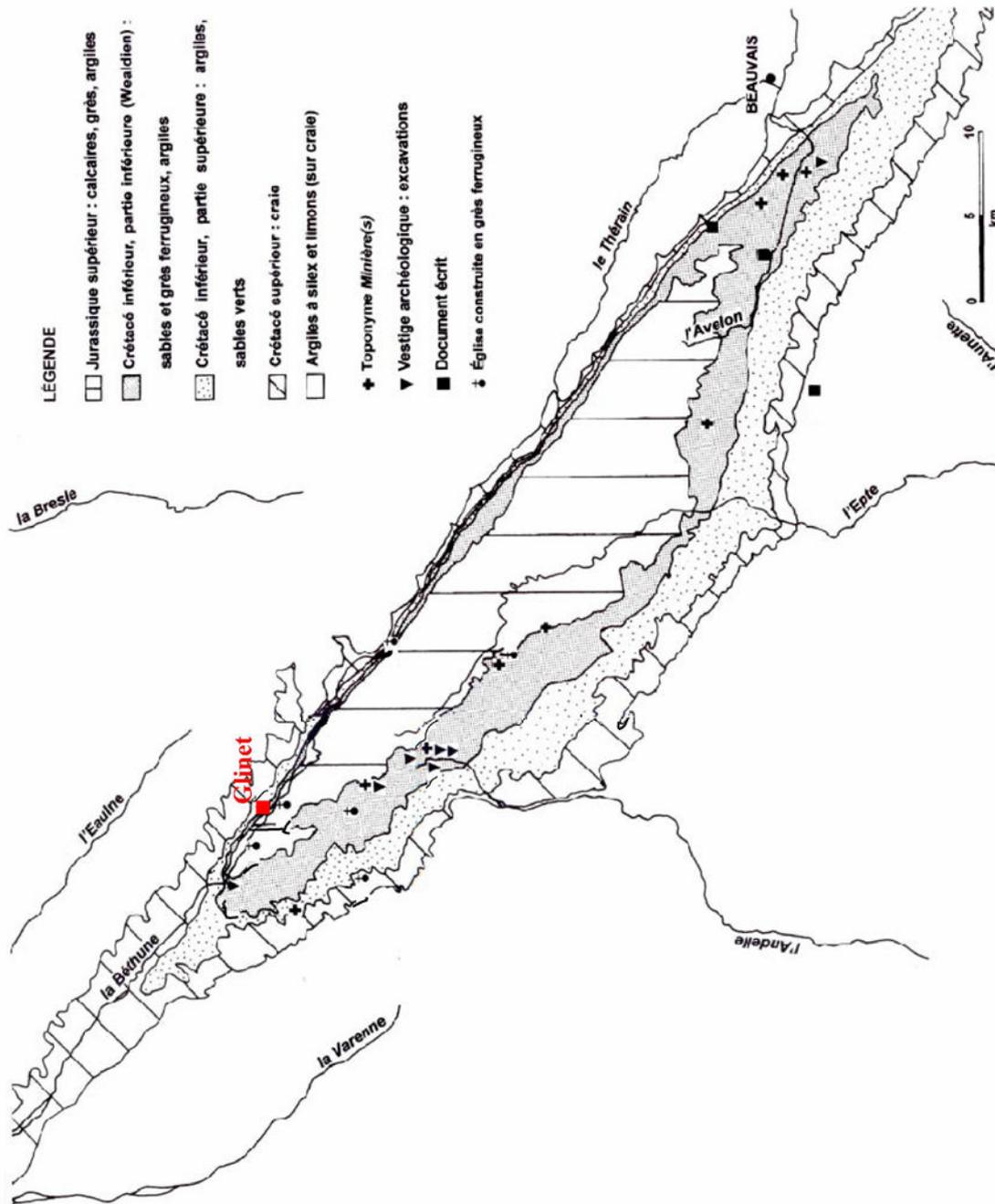


Figure 49 : Comparaisons des teneurs en Hf, Cs, U, La, Yb, Sc et Sm dans les scories de réduction directe et d'affinage du Pays de Bray (INAA, ICP-MS, EDS).

Annexe 7 : Carte du Pays de Bray

Localisation des toponymes « Minières », documents écrits et traces d'extractions sur la carte géologique (D. Arribet-Deroin)²¹.



²¹ 9. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.

Annexe 8 : Article

A provenance study of iron archaeological artefacts by ICP-MS multi-elemental analysis

Anne-Marie Desaulty ^{a,b}, Clarisse Mariet ^{a*}, Philippe Dillmann ^{a,b}, Jean Louis Joron ^{a,c}, Philippe Fluzin ^b

a Laboratoire Pierre Süe CEA – CNRS / UMR 9956 Centre de Saclay, Bât. 637 91191 Gif sur Yvette Cedex France

b Laboratoire Métallurgies et culture CNRS / UMR 5060 UTBM 90010 Belfort Cedex France

c Institut de Physique du Globe de Paris, Paris VI et Paris VII, 4, place Jussieu 75252 Paris Cedex 05

* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 08 49 60; fax: +33 1 69 08 69 23. E-mail address: clarisse.mariet@cea.fr

Abstract:

Raw materials and wastes (i.e. ore, slag and *laitier*) from ironmaking archaeological sites have been analysed in order to understand the behaviour of the trace elements in the ancient ironmaking processes and to find the significant-most elements to characterize an iron making region. The ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) appears to be an excellent technique for this type of studies. The comparison between the ICP-MS results obtained with the Standard Addition method and the INAA (Instrumental Neutron Activation Analyses) results proved that Sc, Co, (Ni), Rb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Hf, Th, U contents in the ores, slag and *laitiers*, and Co and Ni contents in the cast iron can be successfully determined by ICP-MS after wet acid digestion (low detection limits, good sensitivity and precision). By using significant trace element pairs (Yb/Ce, Ce/Th, La/Sc, U/Th, Nb/Y) present in the ores, *laitiers* and slag, it is possible to discriminate different french ironmaking regions as the Pays de Bray, Lorraine and Pays d'Ouche. These results open the way to further studies on the provenance of iron objects. The comparison between the ICP-MS results obtained with the Standard Calibration Curves method and the INAA results shows that matrices rich in elements presenting low ionization energies, and particularly iron, affect the ICP-MS analyses by suppressing the analytes signal. Further studies are necessary to improve understanding matrix effects.

Keywords: INAA; ICP-MS; trace elements; wet acid digestion; iron production process; matrix effects.

1-Introduction

Provenance studies of iron archaeological objects, based on major and minor elements systematic analyses, have been carried out in the last few years [10-13]. They show that these elements potentially give a rough indication of the used ore (for example presence or absence of P and Mn) or the eventual homogeneity of a given corpus [14]. However, they are not able to precisely characterize ironmaking regions. In fact, major and minor element contents are strongly affected by additions during the ore reduction process or the metal transformation (Si, Ca...) or by pollution by the clay lining of the hearths or furnaces (Al, Ti, V...) or charcoal ashes (Ca, K, Sr...) [15]. Several authors pointed out the high potential of studies based on trace elements [8, 16, 17]. Those studies try to link an archaeological object to the ore produced by the bloomery process by analysing the trace element composition of non metallic slag inclusion embedded in the object. Nevertheless, to our knowledge, no systematic study of the trace element behaviour from ore to the final object, discussing the influence of the thermodynamic conditions in the different stages of the ancient processes is available in literature. Thus, our goal is to enhance the use of trace elements by studying their behaviour in all steps of the two ironmaking processes that succeeded in the history: the bloomery and the indirect processes.

The bloomery process used a shaft furnace in which temperature is under the iron melting point, the waste produced during the operation and constituted by non reduced compounds of the ore and any other constituent of the system (i.e. furnace lining, charcoal ashes,...) is called slag. The product of the reduction is a heterogeneous bloom already containing an important part of slag inclusions embedded in the metal.

The indirect process consists in a two stage process: first cast iron is produced during reduction of the ore in a blast furnace at higher temperatures than for the bloomery process (over the melting point of iron). The typical waste of this operation is called *laitier* and do not contain high level of iron oxide, contrary to the bloomery process slag. In the second stage, to obtain iron or steel, the cast iron is refined in an open hearth in which temperature is mainly under metal smelting temperature. The waste of this operation is also a slag containing high levels of iron oxide. The product is a bloom containing an important part of refining slag inclusion entrapped in the metal.

This description of the ancient ironmaking processes shows that at the end of the process, important quantities of non metallic slag inclusions remain in the iron or steel artefact. They come from the reduction stage in the bloomery process and from the refining stage in the indirect one. The slag inclusions have the same composition than the macroscopic slag produced during these operations. It is thus interesting to follow the trace element chemical signature from the ore to the slag and slag inclusions for the two processes, in order to verify if this signature is conserved during the process. Nevertheless, an obligatory first step before any slag inclusion analysis for this kind of studies is, for each region of interest, to

determine its chemical signature and the trace element behaviour in macroscopic raw materials and archaeological wastes (i.e. ore, slag and *laitier*).

Consequently, this study aims understanding the behaviour of trace elements in the two processes. It is focused on materials excavated on the archaeological sites of the Pays de Bray region (France). In order to find the significant-most elements for this region, raw materials, wastes and products (ores, slag, *laitier*, cast iron) samples will be analysed. Moreover, in order to evaluate the potential to distinguish different provenances by trace element analyse, ores and slag from two other regions (i.e. Lorraine and Pays d'Ouche) were also analysed and compared to the first one.

To analyse this kind of samples coming from ironmaking sites, a technique which allows bulk analyses to overcome the heterogeneous nature of the specimens is needed. Moreover establishing the provenance of an object asks for the maximum number of elements to be analysed [18]. Until now Instrumental Neutron Activation Analyses (INAA) has been the most popular technique in provenance studies because of its ability to determine simultaneously a large number of elements [19, 20]. It consists in a purely instrumental method which does not require any chemical treatment. However INAA has some major disadvantages: it is time consuming, expensive and requires a suitable reactor and long times prior to measurements due to sample cooling. Another well known technique in archaeometry is X-Ray Fluorescence (XRF) essentially used for major and minor element estimation. It is however known to achieve poor detection limits for trace elements particularly REE which are basic to this study [21]. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) appears to be the method with the highest potential with respect to detection limits, sensitivity, precision and multi elemental determinations and short analytical times. In the past few years, this technique has been used to characterize archaeological materials either coupled with a laser ablation unit (LA-ICP-MS) [22-24] or classical sample dissolution mode [18, 25]. LA-ICP-MS allows in-situ measurements, obviates the need for time-consuming sample dissolution procedures and minimises contamination. However the compositional heterogeneity of the samples studied (slag, ore, *laitier*) requires a bulk analysis, thus we performed ICP-MS in liquid mode

Critical of ICP-MS is finding the correct procedure for the complete dissolution of the samples by chemical digestion. The most commonly used methods are the acid decomposition in open vessel, the microwave digestion and the alkali fusion. Alkali fusion requires a high flux to sample ratio (4:1) necessary to completely decompose the sample. This entails a strong matrix effect and the introduction of a great amount of polluting elements also leading to a possible contamination of the torch and other parts of the analytical apparatus (e.g. boron rich flux) [18, 26, 27]. By a consequence the solution must be strongly diluted (f_d , dilution factor, $f_d=5000$) dramatically lowering the detection limits. Moreover Si-rich samples (as the *laitier* samples in this study: %SiO₂≈63) generally result in solutions enriched in total dissolved

solids (TDS) which can cause analytical drift by reducing the diameter of the cone orifice[18]. Furthermore high Si content may involve important isobaric interferences which prevent to analyse certain elements like the ^{45}Sc (interference: $^{17}\text{OH}+^{28}\text{Si}$). The microwave digestion may leave un-dissolved residues [18, 28] making necessary the addition of flux, thus generating the same problematic of the alkali fusion. Moreover when working on samples rich in C like cast iron (>4%mass), their decompositions may lead to dangerous over-pressures as we experienced during microwave-assisted sample digestion ETHOS (Thermo Optek)[29].

Open vessel acid decomposition was chosen because it allows achieving the wanted detection limits and the complete sample digestion while keeping a low pollution and limited matrix effect. It has the disadvantage of being the most time consuming and requiring a great quantity of acid [28]. A possible limitation of this procedure is represented by the incomplete sample decomposition due to the presence of refractory accessory minerals. Nevertheless such phases have not been reported in samples analysed here. Date *et al.* [30] have introduced two procedures to decompose iron ores: (1) a conventional HCl-HF-H₂O₂ dissolution procedure and (2) an alternative dissolution procedure, using a mixture of HNO₃, HF and H₂O₂. This procedure leaves residues making necessary their ignition at 450°C in silica crucibles.

Both Date and co-workers digestion protocols require significant amounts of reagent. In addition to that, the second dissolution procedure requires the ignition of the residues favouring contaminations and sample losses. In this study we aimed not only to decompose ores but also slags, *laitiers* and cast iron; these latter being particularly difficult to digest forced to the developing of a new dissolution protocol. In order to minimise cost and safety we pointed to minimize the quantity of acid used.

This study has proceeded in two steps. In a first part the definition and the validation of a digestion protocol and measurement by ICP-MS dedicated to archaeological samples coming from ironmaking sites is made. This part will only focus on samples coming from the Pays de Bray. Then, in the following, examples of the application of the protocols to the problematic of provenance studies is provided by comparing the composition of the material from the Pays de Bray with the one of other regions.

2-Experimental

2-1 Sample description

Samples were gathered in different archaeological ironmaking sites from the French Pays de Bray. Two of these sites are linked to the bloomery process (Chemin des flots, Prés de Montadet) while one is linked to the indirect process (Glinet). On the first type of sites, ore and bloomery slag were collected; on the second type, ore, *laitier* and cast iron were sampled. In addition, geological ore were collected at different places in Pays de Bray. Finally 15 archaeological and geological ores, 19 slags, 12 *laitiers* and 10 cast irons were analysed. Polished sections of the samples were observed by optical microscope in reflection mode.

Major element composition of each mineral phase as well as bulk composition have been analysed by Energy Dispersive Spectrometry (EDS) coupled to Scanning Electron Microscope (SEM), the different phases which compose the sample have been identified by X-rays diffraction.

Ores result to be mainly constituted of iron oxides (siderite, goethite). The *laitiers* are composed of a glassy silicate phases with low iron oxides contents, containing sometimes a significant number of cast iron prills. The metal coming from the indirect process is a grey phosphorus cast iron. Both bloomery and refining slags are mainly constituted of iron silicates (fayalite, Fe_2SiO_4) and oxides (wüstite, FeO) with variable glassy phases. Fig. 1 compares the average major element content of the different sample types coming from the Pays de Bray, the “error bars” represent the minimum and maximum contents for each type of sample. It appears that the sample collection presented here has complex and strongly variable major element composition from one type to another. Therefore the adopted dissolution procedures were tested for each different compositional type and calibration techniques for trace elements determination discussed in the next paragraphs.

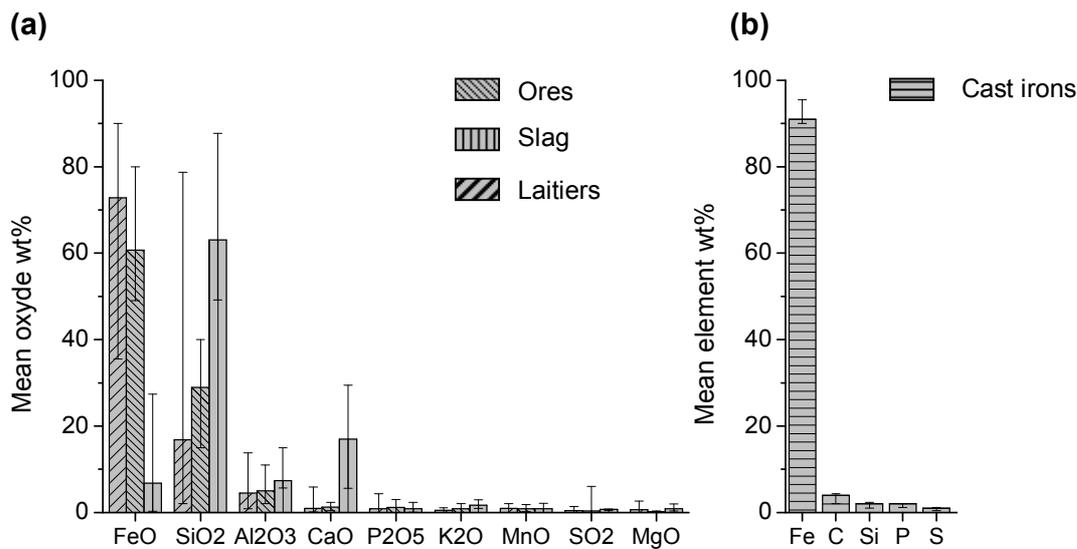


Fig. 1. Average major compositions of slag, *laitiers*, ores (a) and cast irons (b)

2-2 Sample preparation

2-2-1 Preliminary sample preparation

The slag, *laitier* and ore samples have been crushed into powder in an agate shatter box, and sieved at 125 μm . After crushing the *laitiers* and the slag, the eventual cast iron prills or iron fragments were removed using a magnet. The cast iron objects have been sampled by using a

diamonds saw. Each sample has been washed in an ultrasonic bath using successively ethanol and Milli-Q water.

2-2-2 Sample digestion

The procedure of sample digestion used for this study is the following one:

- 1) 50 mg of the sample (for ore, slag and *laitier*) and about 30 mg (for cast iron) were weighed into Teflon flasks. An acidic mixture composed of 2 ml of HNO₃ (65 % Normatom), 1 ml HClO₄ (68 % Normatom) and 1 ml HF (47 % Normatom) was added to the sample. The flasks were closed and put on a sand bath at 250 °C during 10 hours.
- 2) The Teflon flasks were cooled down during ½ hours, then 0.5 ml of H₂O₂ (30%, Merck) was added. After 1/2 hours 0.5 ml of H₂O₂ was added again. The flasks were closed and put on the sand bath at 190 °C overnight.
- 3) The flasks were cooled down. Then, after adding 1 ml HNO₃, they were opened and left on the sand bath at 250 °C for evaporation up to dryness. The operation has been repeated three times.
- 4) 1 ml H₂O purified with a Milli-Q system (Millipore) was added, the flasks were closed and put on a sand bath at 250 °C during 15 minutes. The resulting solution was transferred to a 50 ml flask and brought to volume with purified water.

A dilution factor f_d was applied to transform the concentration in solution ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) into the concentration in solid ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

The resulting dilution factor is 1000 for the slag, *laitier* and ore and about 1500 for the cast iron; the reagent blank was prepared following the same manner.

2-3 ICP-MS measurements

Measurements have been performed using a quadrupole ICP-MS spectrometer Thermo Electron X7 ICP-MS (*Thermo Fisher Scientific*) equipped with a concentric nebuliser.

Signal optimization is obtained by using a $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ solution of Be, Mg, Co, Ni, In, Ce, Ba, Pb, Bi and U. The spectrometer is optimised to provide minimal values of the ratios CeO^+/Ce^+ and $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ and optimum intensity of the analytes. The optimum measurement conditions are summarized in Table 1. Usually the most abundant isotope have been used (Table 2), except for Ni and Ba. ^{60}Ni was preferred to ^{58}Ni because of the following interferences: ^{58}Fe (0.3%) and $^{40}\text{Ar}+^{18}\text{O}$ (0.2%). ^{137}Ba is selected at the place of ^{138}Ba because we noted by analyzing reference NIST 1640 that this analyte was increasingly closer to the value of reference.

Two methods are used for calibration purpose. The first consists in drawing standards calibrations curves by measuring successively a mixed solution at different concentration levels 0, 0.1, 0.5, 2, 5, 10, 20 and $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (calibration solutions were prepared from certified stock multi-elemental solutions SPEX, suprapur, Jobin Yvon). This method, the Standard Calibration Curves (SCC) requires the use of internal standards to check for

instrumental gain and to monitor short term analytical drifting. Thus, 5 ng.g⁻¹ standard solution was added simultaneously to all samples just before the nebuliser admission. For this internal standardisation, elements not present in the measured samples and covering the mass range of measured analytes must be selected. Accordingly, we chose ¹⁰³Rh and ¹⁸⁶Re. However for the elements of lower mass like Sc, Co, Ni and Rb, since the samples contain all the elements in the mass range they can not be corrected.

The second method consists of spiking aliquots of a sample with four different quantities of a mixed standard solution: method of standard addition (SA). Although this procedure is relatively long, the SA is a method commonly used to reduce the matrix effects [31]. In order to obtain a good calibration curve for each element the sample must be diluted at different concentrations, given that in the added multi-elemental solutions all elements have the same contents (100 ng.g⁻¹). Three dilutions were performed as a good compromise between an adequate number of dilutions and the time of sample preparation and analysis (1 sample, 1 dilution = 27 minutes).

Table 1

Measurement conditions

<i>Instrument</i>	
Thermo Electron X7	
Normal continuous nebulisation (concentric)	
<i>Plasma</i>	
Plasma gas	Argon
Forward / Reflected power	1350 W / < 7 W
Aerosol carrier gas flow rate	0.74 L.min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	0.90 L.min ⁻¹
Plasma gas flow rate	13 L.min ⁻¹
Spray chamber water-cooled at 3°C	
<i>Mass spectrometer</i>	
Interface vacuum	1.9 x 10 ¹ hPa
Analyser vacuum	3.6 x 10 ⁻⁷ hPa
Ni made Xi sample (1mm ϕ) and skimmer (0.7mm ϕ)	
<i>Acquisition parameters</i>	
Full quantitative scan mode	
Dwell time	10 ms / element
Replicates	4
Ion collection mode	Pulse counting
Measuring time	90s

2-4 Reference sample

The effectiveness of the dissolution and (ICP-MS) analytical procedures should be tested on certified reference materials. However the lack of standards for slag, the limited number of available elements for the other standards and the fact that these elements are not in the same concentration range than the archaeological samples forced us to use a reference instrumental technique together with existing standards (blast furnace iron SCRM Nos.671-675, by Casting Technology International and Bureau of Analysed Samples LTD). We have chosen INAA due to its extensive use for trace element determination in geological materials that makes this technique a worldwide reference in the geochemical studies [20, 32]. Moreover INAA was often used to validate novel technique especially ICP-MS [18] [33].

The values obtained by INAA for the samples under study are considered as “known” values to be compared with ICP-MS estimation.

The procedure preparation and analysis of references samples is as follows:

Aliquots of about 120 mg (for ore, *laitier* and slag) and 50 mg (for cast iron) are wrapped in high purity aluminium foils. To monitor the neutron flux an international geochemical standard is placed together with the samples in an aluminium shuttle. The irradiation is filtered by a Cd-cover to keep out thermal neutrons.

All samples irradiations have been carried out at the nuclear reactor Osiris of the CEA Saclay Center (France) directly connected to Laboratoire Pierre Sue (LPS) by a closed circuit water pipe. They are irradiated under an epithermal neutron flux of $1.1 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for 12 hours.

After one week cooling, the samples are transferred into plastic tubes. The tubes are weighted before and after the transfer to avoid errors produced by possible losses during sample handling. Two counting sequences are carried out: (1) after one-week cooling: La, Sm, U are determined by 5000 s counting; (2) after one month cooling: Sc, Co, Ni, Rb, Cs, Ba, Hf, Ce, Eu, Yb, Th are determined by 20 000 to 60 000 s counting.

The counting system used for the acquisition and the processing of the spectra consists of four high resolution γ -spectrometers. Each γ -spectrometer includes a Canberra Ge(Li) detector and a Nuclear Data ADC analyser coupled to a PC computer. Concentrations are calculated using a comparative method with international geochemical standards (GSN, BEN, ACE, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, France; GXR4, United States Geology Survey, USA) and standard made in LPS: silica doped with trace elements. The precision values for the INAA analyses, expressed as the percent standard deviation, were below 5 % [32].

Because Sc, Rb, Cs, Ba, Hf, Ce, Eu, Yb, and Th in the cast irons and Ni in the slag, and *laitiers* are below the limit of detection for the INAA, the results for these analytes will not be presented here.

3-Results and discussion

3-1 Detection limits

The ICP-MS lower limits of detection (LLD's) by ICP-MS were determined for each element (Table 2); LLD's were calculated as the analyte concentration equivalent to three times the standard deviation of the ion counts obtained for the sample blank (measured for 15 individual determinations). LLD's were then re-calculated as concentrations in the solid, taking into account the dilution factor (1 mg of sample in 1 mL of solution). The detection limits of ICP-MS depend mainly upon the cleanliness of digestion vessels, the purity of reagents added during the mineralisation and on ICP-MS working conditions. To discriminate these different factors, about twenty solutions of: H₂O₂ with 2% HNO₃ were analysed in the same manner as the samples blank. A weak pollution can be present for Ba, Rb, Ni and Co, this pollution is probably inherited from the digestion process due to bad cleaning of the Teflon vessels or to the purity of reagents. However the LLD was generally below the lowest concentration observed in the samples.

Table 2
Lower limits detection data

Element	Analytical mass	Solution (ng.g ⁻¹) with 2% HNO ₃	Sample Blank (µg.g ⁻¹) (1000*dilution)
Sc	45	<0.01	<0.01
Co	59	0.10	0.19
Ni	60	0.19	0.52
Rb	85	0.16	0.67
Cs	133	0.22	0.22
Ba	137	0.06	0.28
La	139	0.10	0.12
Ce	140	0.11	0.14
Sm	147	<0.01	<0.01
Eu	153	0.10	0.12
Yb	172	<0.01	<0.01
Hf	178	0.12	0.12
Th	232	<0.01	<0.01
U	238	<0.01	<0.01

3-2 Precision

Each sample was analysed two to four times, average value, standard deviation ($SD=\sigma$), \bar{m} mean value, and the relative standard deviation (% RSD) were calculated (Tables 3, 4, 5, 6).

The precision of analytical results characterized by the relative standard deviation (RSD) was generally better than 5 % RSD. The %RSD depends on the analyte concentration and sensibility in the sample. That is why this parameter was higher for SA method than for SCC method.

3-3 Accuracy: comparison between ICP-MS and INAA

Given the high number of analysis performed, are reported in Tables 3, 4, 5 and 6 only three representative samples per type, i.e. one sample representative of the highest element concentration, one for the weakest element concentration and one falling in the middle part of the concentration range.

However all measured concentrations are plotted in Fig. 2, 3, 4.

Table 3
Analytical results ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) for three representative *laitier* samples

	ICP-MS results						INAA results
	Standard Addition method			Standard Calibration Curves			
	Mean	σ	%RSD	Mean	σ	%RSD	
La05-03							
Sc	12.5 ± 0.6	0.2	1.6	11.3 ± 0.6	0.2	1.6	12.1 ± 0.4
Co	1.5 ± 0.3	0.1	5.7	1.8 ± 0.05	0.1	5.7	1.24 ± 0.04
Rb	64.4 ± 7.0	2.3	3.6	58.0 ± 1.5	2.3	3.6	63.8 ± 2.6
Cs	4.7 ± 0.1	0.04	0.7	4.4 ± 0.03	0.04	0.7	4.7 ± 0.1
Ba	330 ± 27	8.8	2.7	316 ± 7	8.8	2.7	341 ± 14
La	54.9 ± 5.8	1.9	3.4	51.5 ± 1.4	1.9	3.4	53.2 $\pm 1,6$
Ce	144 ± 6	1.8	1.3	139 ± 2	1.8	1.3	145 ± 3
Sm	14.6 ± 1.5	0.5	3.4	14.2 ± 0.4	0.5	3.4	14.55 ± 0.44
Eu	3.4 ± 0.1	0.04	1.1	3.2 ± 0.1	0.04	1.1	3.51 ± 0.14
Yb	6.5 ± 0.1	0.02	0.4	6.3 ± 0.2	0.02	0.4	6.65 ± 0.27
Hf	5.8 ± 0.5	0.2	2.8	5.9 ± 0.1	0.2	2.8	5.89 ± 0.27
Th	10.5 ± 0.3	0.1	0.9	10.5 ± 0.1	0.1	0.9	10.23 ± 0.39
U	5.4 ± 0.1	0.04	0.8	5.3 ± 0.1	0.04	0.8	5.38 ± 0.22
La05-10							
Sc	9.6 ± 0.7	0.2	2.3	8.6 ± 0.4	0.1	1.4	9.10 ± 0.27
Co	2.1 ± 0.1	0.03	1.6	2.4 ± 0.1	0.04	1.7	2.16 ± 0.07
Rb	65.6 ± 2.1	0.7	1.1	55.4 ± 0.9	0.3	0.5	64.5 ± 2.6
Cs	3.3 ± 0.1	0.03	0.9	3.1 ± 0.1	0.04	1.4	3.29 ± 0.10
Ba	348 ± 12	4.0	1.1	310 ± 7	2.1	0.7	366 ± 15
La	65.1 ± 3.2	1.1	1.6	54.9 ± 1.3	0.4	0.8	59.3 ± 1.8
Ce	137 ± 6	1.9	1.4	116 ± 3	0.8	0.7	131.4 ± 3.0
Sm	14.2 ± 0.7	0.2	1.7	13.9 ± 0.2	0.1	0.5	14.62 ± 0.44
Eu	3.4 ± 0.3	0.1	2.8	3.2 ± 0.1	0.03	0.9	3.42 ± 0.14
Yb	6.3 ± 0.5	0.2	2.9	6.3 ± 0.1	0.04	0.6	6.28 ± 0.25
Hf	4.6 ± 0.2	0.1	1.4	4.6 ± 0.2	0.1	1.4	4.66 ± 0.21
Th	9.8 ± 0.1	0.04	0.4	9.5 ± 0.3	0.1	1.0	9.70 ± 0.37
U	17.1 ± 0.5	0.2	0.9	16.0 ± 0.2	0.1	0.5	16.93 ± 0.68
La05-05							
Sc	7.4 ± 0.4	0.2	2.8	7.5 ± 0.3	0.1	1.1	7.5 ± 0.2
Co	1.8 ± 0.1	0.1	3.1	2.5 ± 0.3	0.1	4.3	1.58 ± 0.05
Rb	50.9 ± 8.6	2.8	5.5	47.4 ± 1.8	0.6	1.2	51.5 ± 2.1
Cs	3.1 ± 0.1	0.1	1.7	3.0 ± 0.02	0.01	0.2	3.22 ± 0.10
Ba	330 ± 9	3.0	0.9	313 ± 9	3.0	1.0	341 ± 14
La	51.1 ± 2.4	0.8	1.5	45.6 ± 1.4	3.0	1.0	46.4 ± 1.4
Ce	117 ± 5	1.8	1.5	111 ± 3	1.0	0.9	116.7 ± 2.6
Sm	11.5 ± 0.7	0.2	2.0	11.4 ± 0.6	0.2	1.8	11.39 ± 0.34
Eu	2.7 ± 0.3	0.1	3.2	2.7 ± 0.1	0.04	1.7	2.86 ± 0.11
Yb	5.1 ± 0.4	0.1	2.4	5.2 ± 0.2	0.1	1.2	5.40 ± 0.22
Hf	5.1 ± 0.3	0.1	1.7	5.3 ± 0.2	0.1	1.3	5.22 ± 0.24
Th	8.2 ± 0.2	0.1	1.4	8.8 ± 0.4	0.1	1.4	8.30 ± 0.31
U	9.1 ± 0.3	0.1	1.2	9.0 ± 0.2	0.1	0.7	9.11 ± 0.36

$$\bar{m} \pm t_{0,95} \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}}; \bar{m}, \text{ mean value; } \sigma, \text{ standard deviation; } n, \text{ number of independent determinations, } n=2-4; t_{0,95}, 95\%$$

confidence interval

Table 4

Analytical results ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) for three representative slag samples

	ICP-MS results						INAA results
	Standard Addition method			Standard Calibration Curves			
	Mean	σ	%RSD	Mean	σ	%RSD	
C							
Sc	30.0 \pm 2.0	1.1	3.7	27.0 \pm 0.5	0.2	0.6	27.3 \pm 0.8
Co	7.0 \pm 0.4	0.2	3.1	5.9 \pm 0.1	0.02	0.3	7.3 \pm 0.2
Rb	68.4 \pm 1.8	1.0	1.4	56.6 \pm 1.0	0.3	0.6	68.7 \pm 2.7
Cs	4.8 \pm 0.4	0.2	4.4	3.9 \pm 0.1	0.03	0.8	4.45 \pm 0.13
Ba	252 \pm 19	6.3	2.5	190 \pm 2	0.5	0.3	259 \pm 10
La	139 \pm 8	2.7	1.9	128 \pm 1	0.2	0.1	130.6 \pm 3.9
Ce	306 \pm 9	3.0	1.0	296 \pm 11	3.4	1.2	302 \pm 7
Sm	38.9 \pm 4.6	1.5	3.8	37.6 \pm 0.7	0.2	0.6	36.78 \pm 1.11
Eu	8.9 \pm 0.3	0.1	0.9	7.2 \pm 0.1	0.04	0.6	8.92 \pm 0.36
Yb	12.6 \pm 0.2	0.1	0.6	11.0 \pm 0.3	0.1	0.8	12.70 \pm 0.51
Hf	4.2 \pm 0.7	0.2	5.2	4.1 \pm 0.1	0.02	0.5	4.21 \pm 0.19
Th	30.0 \pm 1.2	0.4	1.3	32.1 \pm 0.9	0.3	0.9	30.06 \pm 1.13
U	8.1 \pm 0.1	0.05	0.6	9.1 \pm 0.3	0.1	1.0	8.21 \pm 0.33
105GR05							
Sc	2.9 \pm 0.6	0.2	6.5	2.2 \pm 0.1	0.04	1.8	3.04 \pm 0.09
Co	10.0 \pm 0.1	0.01	0.1	8.3 \pm 0.7	0.2	2.7	10.4 \pm 0.3
Rb	3.2 \pm 1.2	0.4	12.2	3.5 \pm 0.03	0.01	0.3	3.0 \pm 0.1
Cs	0.6 \pm 0.2	0.02	3.4	0.5 \pm 0.02	0.01	1.4	0.37 \pm 0.01
Ba	107 \pm 12	0.9	0.8	80.2 \pm 1.7	0.6	0.7	98.0 \pm 3.9
La	10.3 \pm 1.1	0.1	0.9	8.3 \pm 0.1	0.05	0.6	10.36 \pm 0.31
Ce	27.6 \pm 2.4	0.2	0.7	21.6 \pm 0.5	0.2	0.7	25 \pm 1
Sm	3.0 \pm 0.9	0.3	9.6	2.7 \pm 0.1	0.04	1.5	3.15 \pm 0.10
Eu	0.7 \pm 0.1	0.04	5.4	0.8 \pm 0.02	0.01	1.1	0.83 \pm 0.03
Yb	1.7 \pm 0.2	0.1	4.4	1.6 \pm 0.05	0.02	0.9	1.75 \pm 0.07
Hf	2.0 \pm 0.2	0.02	0.9	1.7 \pm 0.1	0.03	1.6	1.89 \pm 0.09
Th	1.9 \pm 0.2	0.01	0.7	1.8 \pm 0.02	0.01	0.4	1.89 \pm 0.07
U	1.7 \pm 0.3	0.02	1.2	1.3 \pm 0.1	0.02	1.8	1.70 \pm 0.07
XP05sc2							
Sc	4.4 \pm 0.1	0.03	0.7	3.9 \pm 0.1	0.03	0.8	4.3 \pm 0.1
Co	4.1 \pm 0.3	0.1	2.1	4.0 \pm 0.1	0.04	1.0	4.3 \pm 0.1
Rb	25.0 \pm 0.3	0.1	0.4	22.6 \pm 0.2	0.1	0.2	25.0 \pm 1.0
Cs	1.9 \pm 0.2	0.1	3.8	1.7 \pm 0.1	0.02	1.2	1.72 \pm 0.05
Ba	256 \pm 36	11.7	4.6	234 \pm 4	1.2	0.5	251 \pm 10
La	20.5 \pm 0.3	0.1	0.4	18.5 \pm 0.3	0.1	0.6	20.01 \pm 0.60
Ce	45.3 \pm 2.6	0.9	1.9	44.2 \pm 0.9	0.3	0.6	46.10 \pm 1.04
Sm	3.4 \pm 0.2	0.1	1.7	3.3 \pm 0.1	0.03	0.9	3.44 \pm 0.10
Eu	0.7 \pm 0.1	0.04	4.9	0.7 \pm 0.02	0.01	0.9	0.80 \pm 0.03
Yb	1.5 \pm 0.1	0.04	2.9	1.3 \pm 0.1	0.03	2.5	1.52 \pm 0.06
Hf	2.8 \pm 0.03	0.01	0.4	3.0 \pm 0.1	0.04	1.2	2.76 \pm 0.12
Th	4.9 \pm 0.2	0.1	1.3	4.8 \pm 0.1	0.03	0.7	4.16 \pm 0.16
U	2.1 \pm 0.1	0.02	0.9	1.8 \pm 0.1	0.02	1.0	1.71 \pm 0.07

$\bar{m} \pm t_{0,95} \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}}$; \bar{m} , mean value; σ , standard deviation; n, number of independent determinations, n=2-4; $t_{0,95}$, 95%

confidence interval

Table 5

Analytical results ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) for three representative ore samples

	ICP-MS results						INAA results
	Standard Addition method			Standard Calibration Curves			
	Mean	σ	%RSD	Mean	σ	%RSD	
GL04136b							
Sc	1.8 ± 0.1	0.04	2.5	1.6 ± 0.1	0.04	2.5	1.8 ± 0.1
Co	2.1 ± 0.1	0.03	1.6	1.3 ± 0.1	0.04	3.0	1.8 ± 0.1
Ni	5.0 ± 0.4	0.2	4.7	3.7 ± 0.3	0.2	4.4	3.8 ± 0.2
Rb	12.7 ± 0.9	0.5	3.9	10.8 ± 0.8	0.4	4.1	13.2 ± 0.5
Cs	2.6 ± 0.1	0.1	2.1	2.4 ± 0.1	0.04	1.5	2.3 ± 0.1
Ba	72.0 ± 2.6	1.4	1.9	63.4 ± 2.9	1.6	2.5	65.7 ± 2.6
La	4.9 ± 0.1	0.1	1.3	4.6 ± 0.2	0.1	2.6	4.9 ± 0.2
Ce	9.3 ± 0.4	0.2	2.1	9.3 ± 0.5	0.3	2.9	8.6 ± 0.2
Sm	0.8 ± 0.1	0.04	4.7	0.8 ± 0.1	0.03	3.8	0.90 ± 0.03
Eu	0.2 ± 0.02	0.01	5.2	0.3 ± 0.01	0.002	0.8	0.20 ± 0.01
Yb	0.4 ± 0.04	0.02	5.2	0.4 ± 0.02	0.01	2.8	0.70 ± 0.03
Hf	0.5 ± 0.1	0.03	5.1	0.6 ± 0.02	0.01	1.8	0.60 ± 0.03
Th	1.2 ± 0.1	0.03	2.7	1.4 ± 0.03	0.02	1.2	1.10 ± 0.04
U	0.3 ± 0.02	0.01	3.0	0.3 ± 0.01	0.01	1.5	0.30 ± 0.01
Min1-3							
Sc	1.5 ± 0.1	0.03	2.1	1.2 ± 0.04	0.02	1.7	1.7 ± 0.1
Co	4.5 ± 0.1	0.1	1.5	3.2 ± 0.1	0.03	0.9	4.6 ± 0.1
Ni	5.0 ± 0.3	0.1	2.9	3.3 ± 0.1	0.1	1.9	5.5 ± 0.2
Rb	0.9 ± 0.1	0.04	4.3	1.8 ± 0.1	0.1	3.4	0.10 ± 0.01
Cs	0.4 ± 0.1	0.1	13.0	0.4 ± 0.05	0.03	6.5	0.20 ± 0.01
Ba	10.0 ± 0.5	0.3	3.0	8.0 ± 0.3	0.1	1.7	11.0 ± 0.4
La	3.2 ± 0.2	0.1	3.0	2.9 ± 0.03	0.02	0.6	3.2 ± 0.1
Ce	6.7 ± 0.4	0.2	3.0	6.2 ± 0.1	0.1	1.0	5.6 ± 0.1
Sm	0.5 ± 0.05	0.03	5.1	0.5 ± 0.04	0.02	4.3	0.50 ± 0.02
Eu	0.1 ± 0.01	0.003	3.1	0.2 ± 0.01	0.004	2.2	0.20 ± 0.01
Yb	0.2 ± 0.04	0.02	9.2	0.1 ± 0.02	0.01	5.8	0.40 ± 0.02
Hf	0.3 ± 0.03	0.01	4.6	0.3 ± 0.03	0.01	4.5	0.60 ± 0.03
Th	1.3 ± 0.1	0.04	3.3	1.3 ± 0.04	0.02	1.6	1.3 ± 0.1
U	0.3 ± 0.02	0.01	5.2	0.2 ± 0.01	0.01	2.1	0.30 ± 0.01
GL04131							
Sc	5.9 ± 0.1	0.1	0.9	4.1 ± 0.1	0.1	1.7	5.6 ± 0.2
Co	13.7 ± 0.2	0.1	0.9	8.9 ± 0.1	0.1	0.6	13.6 ± 0.4
Ni	27.6 ± 1.7	0.9	3.4	15.2 ± 0.2	0.1	0.9	20.3 ± 0.8
Rb	23.1 ± 1.0	0.5	2.4	16.5 ± 0.2	0.1	0.8	23.0 ± 0.9
Cs	3.3 ± 0.3	0.1	4.3	2.3 ± 0.04	0.02	1.0	2.7 ± 0.1
Ba	152 ± 4	2.1	1.4	117 ± 2	1.0	0.9	151.3 ± 6.1
La	14.9 ± 0.3	0.2	1.2	11.8 ± 0.1	0.1	0.7	14.8 ± 0.5
Ce	33.8 ± 0.8	0.4	1.3	27.1 ± 0.4	0.2	0.9	33.5 ± 0.8
Sm	3.7 ± 0.1	0.1	1.7	2.9 ± 0.1	0.05	1.7	3.5 ± 0.1
Eu	0.8 ± 0.02	0.01	1.5	0.8 ± 0.02	0.01	1.2	0.80 ± 0.03
Yb	1.4 ± 0.1	0.04	2.8	1.2 ± 0.02	0.01	0.8	1.6 ± 0.1
Hf	1.2 ± 0.1	0.1	5.3	1.1 ± 0.02	0.01	1.2	1.6 ± 0.1
Th	3.5 ± 0.2	0.1	3.1	3.6 ± 0.1	0.04	1.2	3.5 ± 0.1
U	1.8 ± 0.1	0.03	1.7	1.7 ± 0.03	0.02	1.1	1.8 ± 0.1

$$\bar{m} \pm t_{0,95} \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}}$$

confidence interval

Table 6

Analytical results ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) for three representative cast iron samples and one reference sample

	ICP-MS results						INAA results
	Standard Addition method			Standard Calibration Curves			
	Mean	σ	%RSD	Mean	σ	%RSD	
GL0533a							
Co	124 ±2	1.0	0.8	83.3 ±2	1.0	1.2	123.5 ±3.7
Ni	234 ±8	4.2	1.8	151 ±2	0.7	1.1	222.0 ±8.9
GL0460							
Co	105 ±1	0.5	0.5	65.2±1	0.7	1.1	103.9 ±3.1
Ni	197 ±7	2.4	1.2	115±2	1.3	1.2	182.0 ±7.3
GL0530							
Co	248 ±8	4.4	1.8	153±1	0.6	0.4	247 ±7
Ni	466 ±9	4.8	1.0	312±7	3.7	1.2	462 ±18
Ref							Certified values
Nos.671-675							
Co	953 ±28	9.4	1.0	625±8	4.2	0.7	970
Ni	591 ±7	2.3	0.4	330±2	1.3	0.4	555

$\bar{m} \pm t_{0,95} \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}}$; \bar{m} , mean value; σ , standard deviation; n, number of independent determinations, n=2-4; $t_{0,95}$, 95% confidence interval

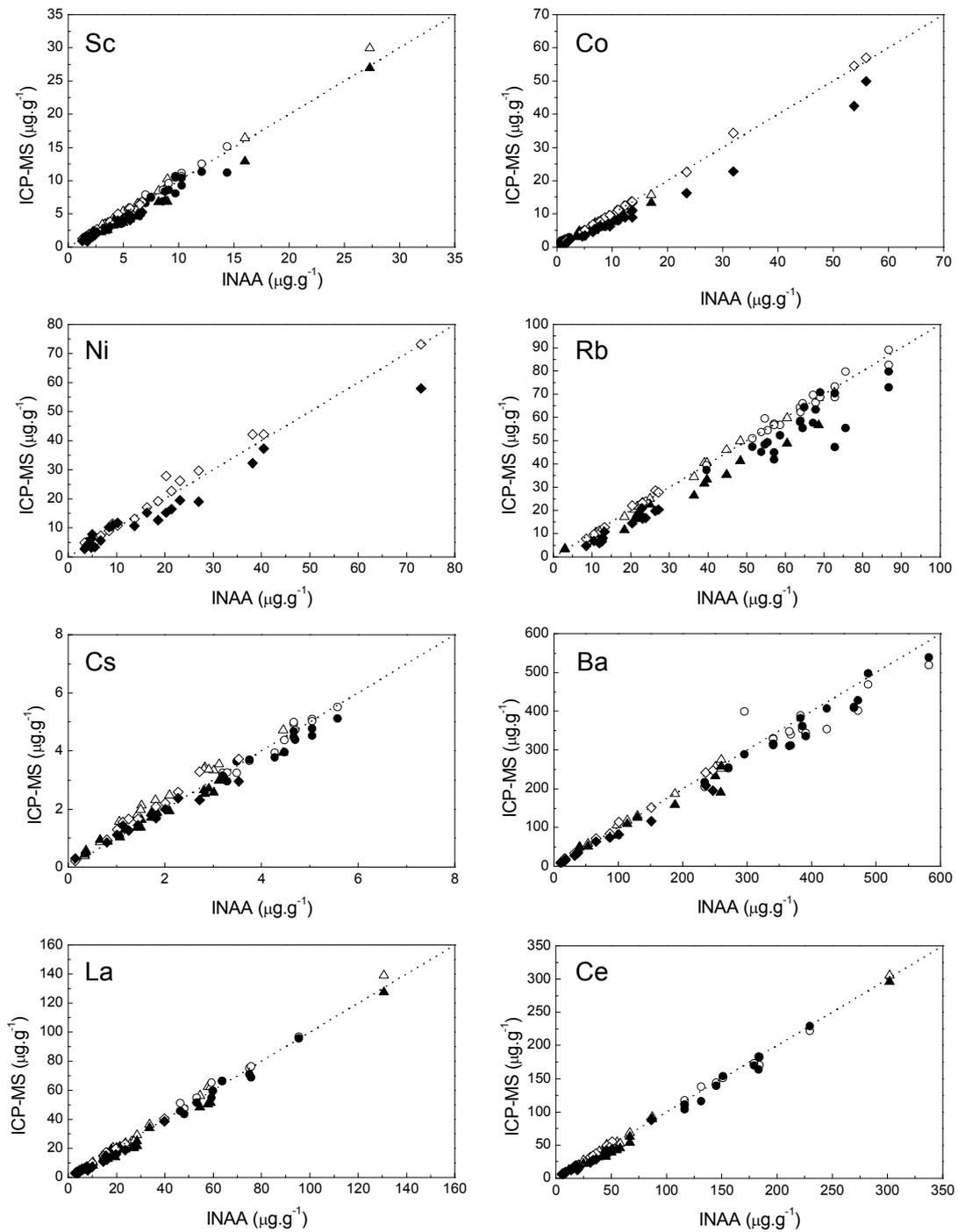


Fig. 2. Comparisons INAA values with ICP-MS results obtained by Standard Addition method (Δ slags; \circ laitiers; \diamond ores) and Standard Calibration Curves (\blacktriangle slag; \bullet laitiers ; \blacklozenge ores).

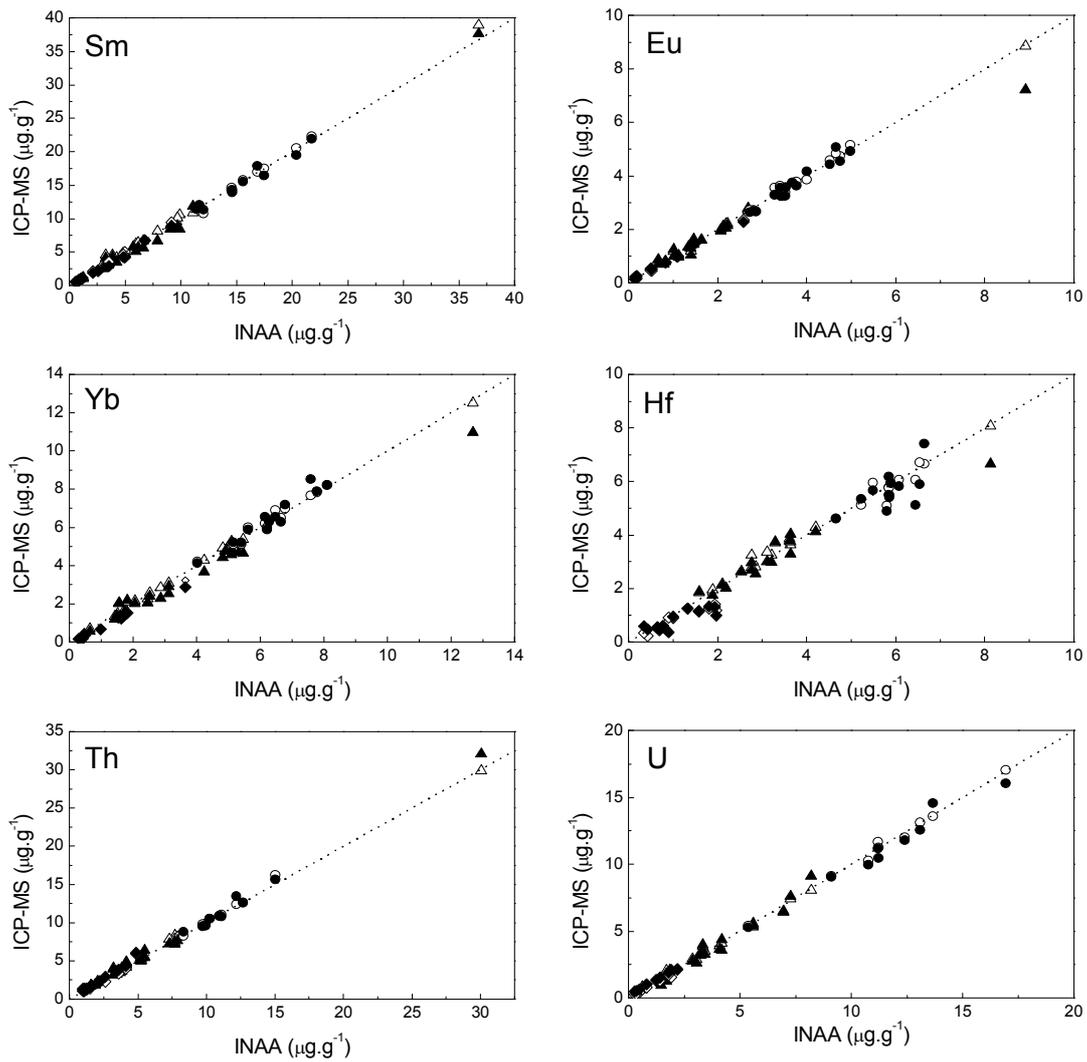


Fig. 3. Comparisons INAA values with ICP-MS results obtained by Standard Addition method (\triangle slags; \circ laitiers; \diamond ores) and Standard Calibration Curves (\blacktriangle slag; \bullet laitiers ; \blacklozenge ores).

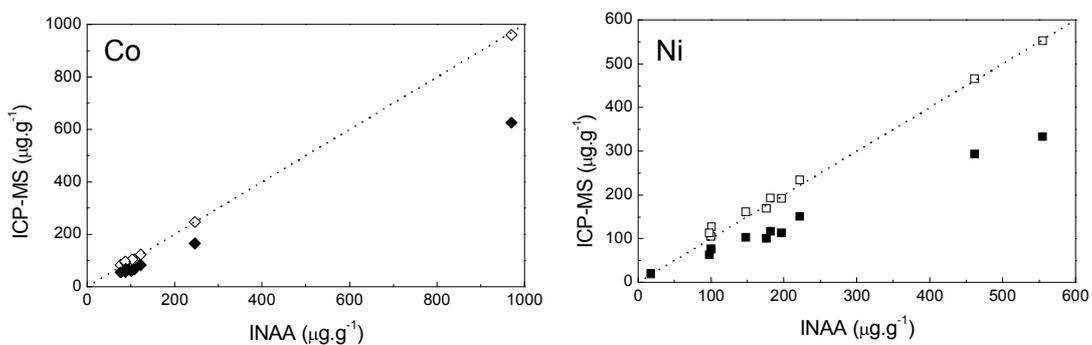


Fig. 4. Comparisons INAA and reference values with ICP-MS results obtained by Standard Addition method (\square cast irons) and Standard Calibration Curves (\blacksquare cast irons).

ICP-MS element content quantified by applying the Standard Calibration Curves (SCC) and the Standard Addition (SA) methods have been compared with INAA as reference analytical method. Differences (%) are calculated according with the following equations and plotted in Fig. 5 and 7:

$$\text{Difference SA, } D_{SA} (\%) = 100 |C_{SA} - C_{INAA}| / C_{INAA}$$

$$\text{Difference SCC, } D_{SCC} (\%) = 100 |C_{SCC} - C_{INAA}| / C_{INAA}$$

C_{SA} , ICP-MS results obtained by SA; C_{SCC} , ICP-MS results obtained by SCC; C_{INAA} , INAA results.

Results after Standard Addition (SA) method

First the SA method will be discussed as it is the common-most used to reduce the matrix effects. Overall the differences between the ICP-MS and INAA results are lower than 7% (Fig. 5). These low differences attest for a complete sample decomposition and absence of newly precipitated phases during the dissolution procedure. However, important differences appear for some analytes: Cs in slag, Ba and Co in *laitiers* and Cs, Yb, Hf and Ni in ores.

The observed discrepancy of Ba, Co, Yb, Hf and Cs probably derives from the lack of a correct dilution factor for such analytes. In fact Ba addition is not enough with respect to the Ba content of the samples while, Cs (in slag and ores), Co (in *laitiers*), Yb and Hf (in ores) have been excessively diluted giving their low content in the studied samples.

Concerning Ni, ICP-MS-derived contents in the ores are always higher than those obtained by INAA. We hypothesize the presence of Ni pollution probably related to the use of Ni sampler and skimmer cones in the ICP-MS interface. The high Ni content of cast iron makes the pollution effect negligible for such samples. A solution to limit the Ni pollution comes from the use of Pt cones. These cones are only available as High Performance Interfaces (HPI, sample (1mm ϕ) and skimmer (0.75mm ϕ)): they are used to analyze trace elements in samples highly depleted in light elements. Therefore, because of the strongly enriched nature of our matrices we have been forced to use Xi cones. In conclusion a great number of analytes can be accurately determined by ICP-MS after acid digestion with the exception of few elements due to the deficiency of the correct dilution factors, and the Ni in the ore due to pollution. The developed procedures make possible the measure of those elements not accounted by INAA but important for the study of provenance as Nb, Y, and Cu.

Once the protocol validated we have analyzed samples from other regions as Lorraine, Pays d'Ouche, results are discussed next, in the paragraph Application.

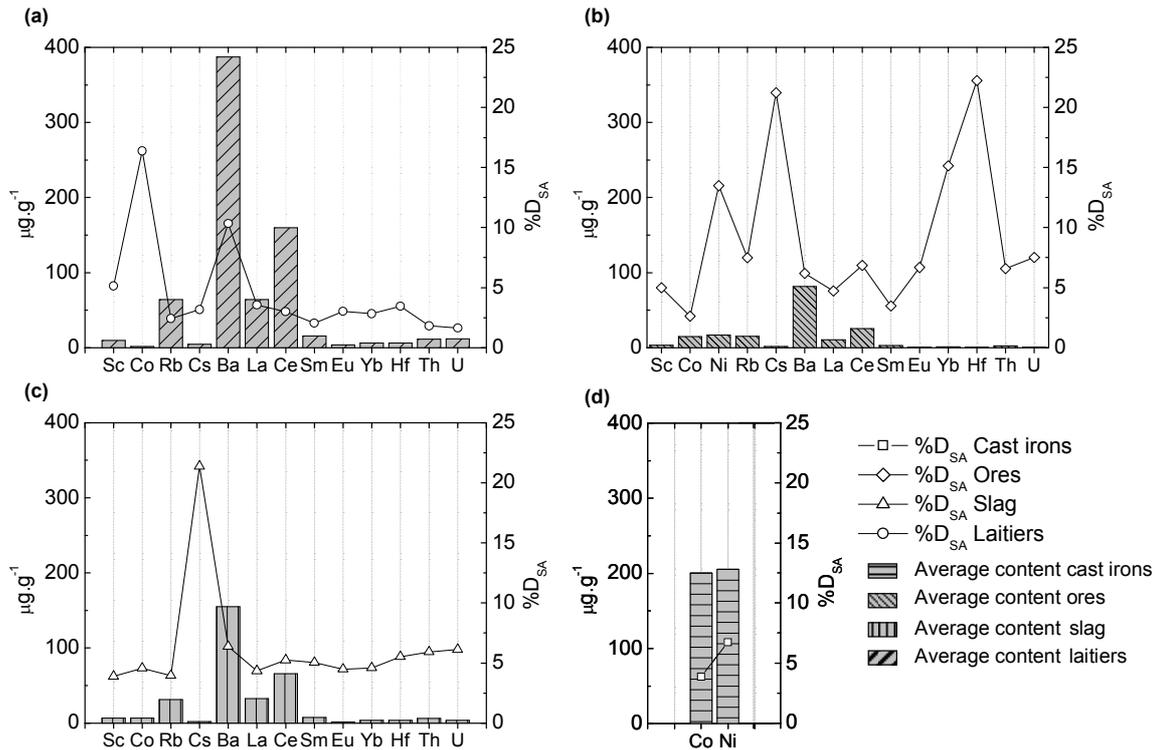


Fig. 5. Differences between SA method (ICP-MS) and INAA : *Laitiers* (a); *Ores* (b); *Slag* (c); *Cast irons* (d).

Results after Standard Calibration Curves (SCC) method

To compare the ICP-MS results by applying the SCC method and INAA results we focus on the matrix effects. In general the values obtained by the SCC method are lower than INAA measures. This observation suggests the absence of major isobaric interferences among the analysed elements [34, 35], while a suppression of the analytical signal is possibly induced by non-isobaric matrix effects.

We observe that the more the sample is iron-rich, the more the matrix effects are important (figure 6). That is particularly observable for the elements such as Sc, Co, Ni and Rb which are not corrected by the internal standard.

Samples are mainly formed of silica and iron or iron oxide. Si is partly eliminated during digestion and its ionization effectiveness in Argon plasma is only 85% [15]. On the other hand, Fe is easily ionized lowering the available energy to ionize other elements, the other elements will then be penalized.

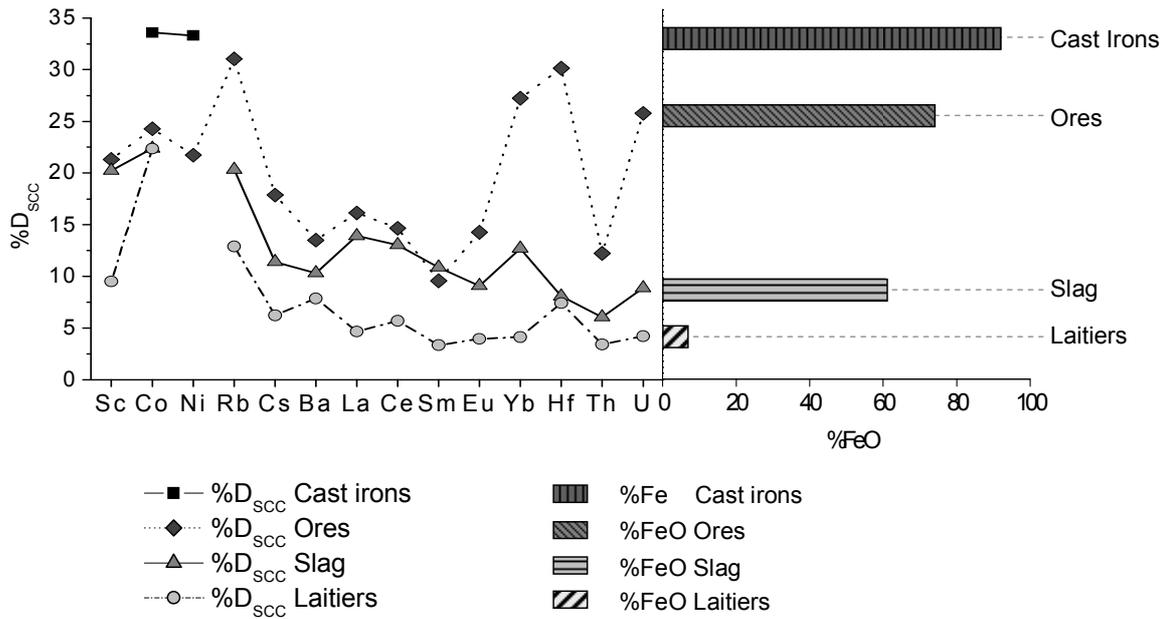


Fig. 6. Influence of the Fe content on the ICP-MS measures

The geometry of the ICP-MS interface causes heavy-mass ions to be better transmitted to the lenses, and then to the quadrupole than light ions. This phenomenon is illustrated in Fig. 7 and 8 where the sensitivities (numbers of counts per $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) for an equal-content multielemental solution show a steady increase with the mass of the ions. It appears, for instance, that U is four folds more sensitive than Cs. It was observed that the least sensitive elements, i.e. those with lower masses, are more subjected to the matrix effects and thus have high D_{SCC} . This results in an overall negative correlation between the mass of the ion and D_{SCC} in slag and *laitiers* (Fig. 7). This trend disappears in ores because of the very low contents of high-mass ions. In fact, elements with very low concentration are more subjected to the matrix effects, that explains why elements which have a great sensitivity, as for instance U (number of coup / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}=12800$), have a high difference in ores ($D_{\text{SCC}}=26\%$, content ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)=1).

Another important factor is the effectiveness of ionization. Let consider two elements with a similar mass, sensitivity and content but with different effectiveness of ionization like Eu and Yb (effectiveness of ionization Eu : 100%, Yb: 92% [15]). In slag and ores samples it appears that Yb has higher D_{SCC} than Eu even though it has a higher sensitivity and the same content of Eu. We suggest that the elements which have the lowest effectiveness of ionization in Argon plasma are more affected by matrices with high content of elements with low-potential of ionization (as Fe, Ca, Al...). Those matrices generate a high electron density in the plasma, thus favouring ion-electron recombination preferentially neutralizing the ions with high potential of ionization.

This study shows that the matrix-related effects, sensitivities, effectiveness of ionization and contents of analytes are the major factors controlling the analytical signal in the ICP-MS technique. However, the influence and interplay of these factors are not easy to evaluate in archaeological samples because of the high compositional variability; studies starting from synthesized materials of known composition are necessary to carefully evaluate the matrix effects.

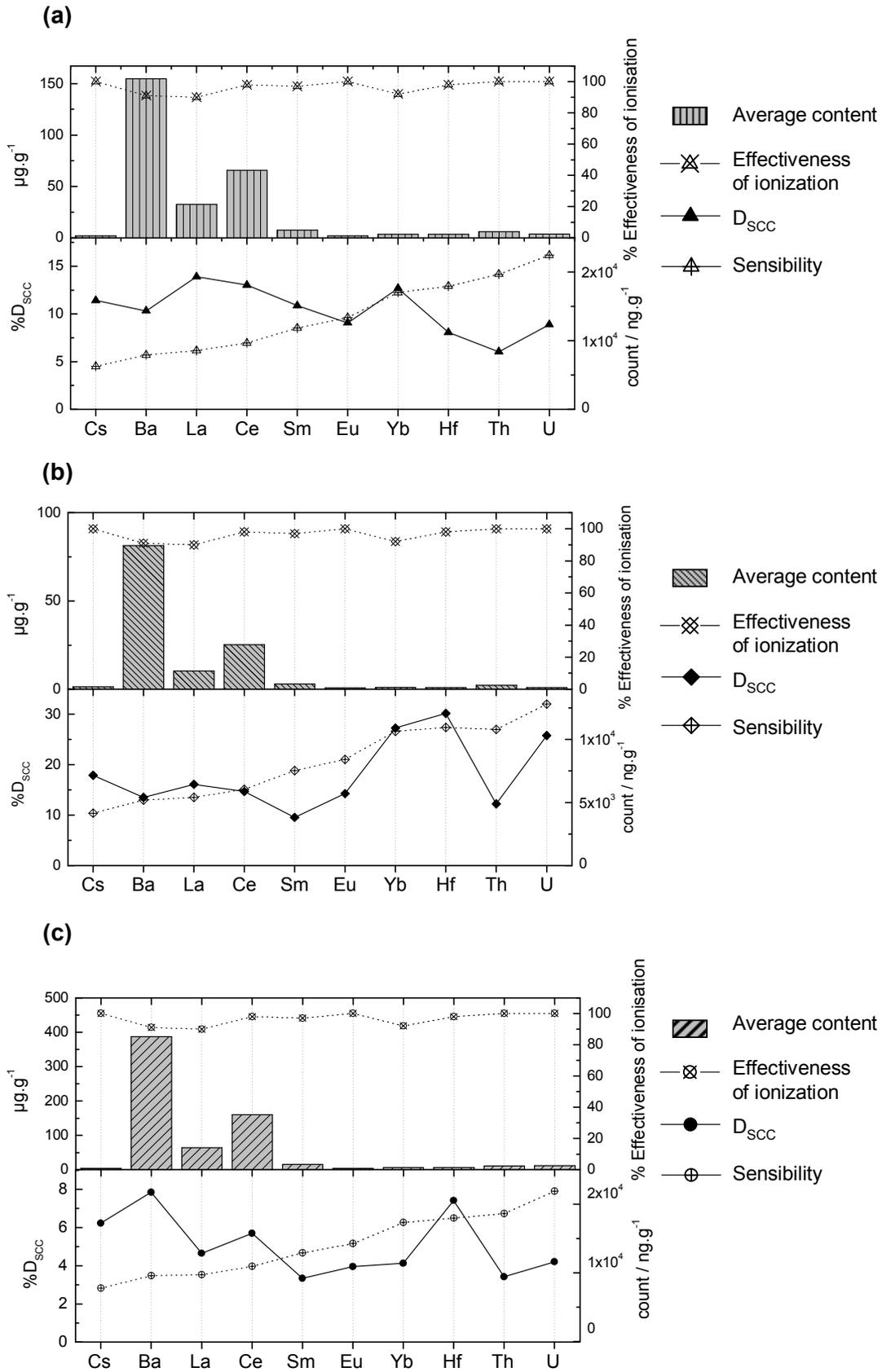


Fig. 7. Influence of effectiveness of ionization, content and sensitivity of the analyte on its ICP-MS measure: Slag (a); Ores (b); *Laitiers* (c).

4 Application

Behaviour of the trace elements

The analysis of ores, slag, cast irons and *laitiers* (see Table 1) allow to define the influence of the thermodynamical conditions on the element behaviour during the different processes.

During the indirect process the majority of the traces elements present in the ore (La, Sc, Th...) completely pass from the ore to the *laitier*. This behaviour results in the constancy of the element content ratio from the ore to the *laitiers* (Fig. 8). As a consequence, none of these trace elements will be present in cast iron. For this reason, the inclusions formed during cast iron refining are strongly depleted in trace elements, in agreement with the observations already made for major elements in other studies [14]. An important consequence is that slag inclusions issued from the indirect process forgot the ore chemical signature.

On the contrary, in the direct process, a large spectrum of trace elements almost completely passes from ore to slag. The content ratio of correctly selected elements remains constant (Fig. 8). For this process it is thus possible to trace the chemical signature from the ore to the final object that will contain slag inclusions coming from the reduction stage of the ironmaking process.

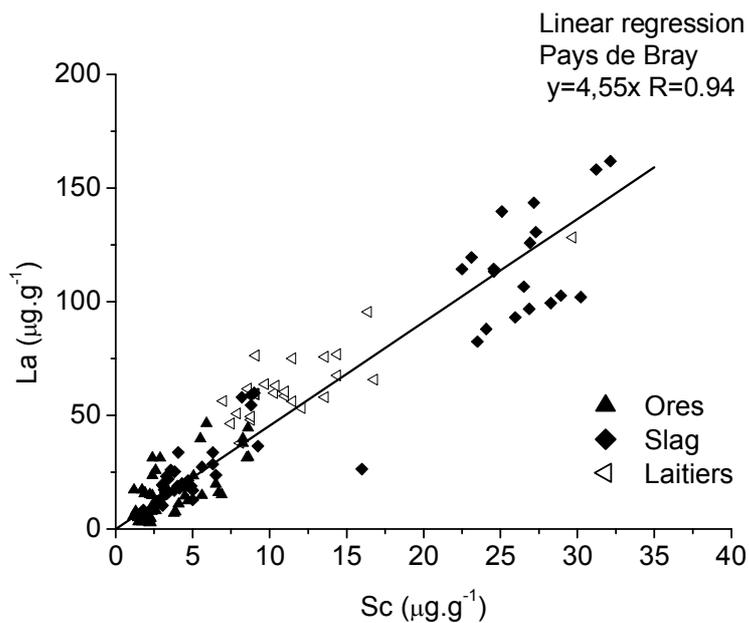


Fig. 8 La versus Sc contents for ores, slag and *laitiers* from Pays de Bray

The chemical signature of the pays de Bray and comparison with other areas

Based on the combination of five trace element pairs (Yb/Ce, Ce/Th, La/Sc, U/Th, Nb/Y) selected according to their geochemical behaviour and the thermodynamical conditions of the working process [15], it is possible to discriminate the chemical signature of Pays de Bray from other geological and archaeological regions as Lorraine and Pays d'Ouche (Fig. 9). It appears that some element ratios (Yb/Ce, U/Th) efficiently distinguish the Pays the Bray ores

from those of the Minette de Lorraine. Some elements pair ratios allow to well distinguish ores coming from the three areas; this is the case for Ce/Th, La/Sc and, despite of its relative variability in the pays de Bray, the Nb/Y ratio. The ratio U/Th allows to differentiate the inter-sites chemical signatures within Pays de Bray region (Chemin des flots, Prés de Montadet).

These results open the way to further studies on the complete process (i.e. from the ore to the slag inclusion of the artefact) once the chemical signature of other important regions will have been characterised. A possible application concerning the provenance of the iron reinforcements used during the Middle Age in several historical buildings close to the Pays de Bray region (Cathedral of Rouen, church of Saint-Ouen and Cathedral of Beauvais).

We will compare the signature of these iron reinforcements with that of the Pays de Bray to check if they were produced in the area. These results are important in evaluating the commercial exchanges between Rouen and the Pays de Bray.

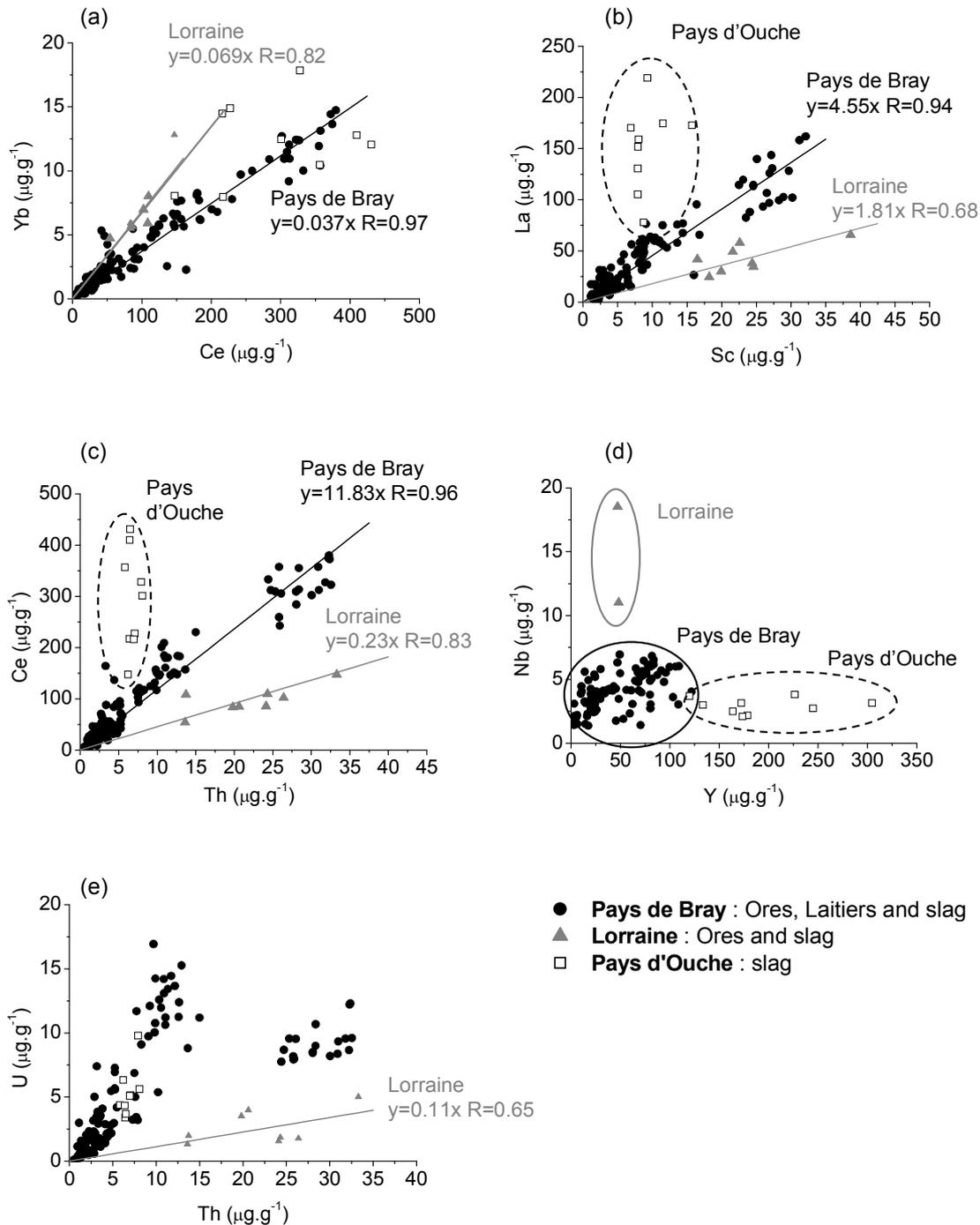


Fig. 9 Comparisons of trace elements variation diagrams for different regions
 (a) Yb versus Ce contents; (b) La versus Sc contents; (c) Ce versus Th contents; (d) Nb versus Y contents; (e) U versus Th contents

5 Conclusions

The comparison between the ICP-MS results obtained with the Standard Addition method and the INAA results allowed to prove that Sc, Co, (Ni), Rb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Hf, Th, U in the ores, slag, *laitiers* and Co, Ni in the cast iron can be successfully

determined by ICP-MS after wet acid digestion. The ICP-MS appears to be an ideal method to study archaeological samples because of its good detection limits, precisions, accuracies and multi-elemental determination.

The analysis of ores, slag, cast irons and *laitiers* allow to unravel the behaviour of the trace elements in the two ironmaking processes and to find the significant-most elements to characterize the iron making region of different regions. The possibility to discriminate the provenance regions opens new perspectives in the studies of archaeological ferrous materials, to understand the trade routes at different periods and will be able to completely renew the vision of ironmaking production during ancient times. Nevertheless, it will necessitate in the future an important work to characterise the typical signature of each region of interest.

This study shows that complex matrices and in particular iron affect the ICP-MS analyses by suppressing the analytes signal. Studies starting from synthesized solutions of known composition are necessary to better understand the matrix effects and to extend to natural iron-rich material the procedures defined here as for instance ferro-basalts or chondrites.

Acknowledgements

The authors are extremely grateful to the following people for their help with this paper by providing samples: Marc Leroy, Paul Merluzzo, Cécile Mahé-Le Carlier, Christophe Colliou, Danielle Arribet-Deroin, Nolwen Zaour and Florian Téreygeol. We thank Prof. M. Treuil and Prof. D. Brunelli for their helpful discussions. Thanks also to Mrs F. Carrot for her kind co-operation.

1. Lechevallier, G., *et al.* *L'affinage wallon des fontes phosphoreuses, approche expérimentale et historique.* in *Arts du feu et production artisanale-XXe Rencontres d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes.* 2000. Antibes: APDCA.
2. Claerr-Roussel, C., *Le procédé comtois d'affinage du fer : naissance et mise en place de nouvelles structures de travail au 18e siècle.* *Minera Helvetica* 2000. **20b**: p. 105-115.
3. Dumas, j.-b., *Traité de Chimie Appliquée aux Arts.* Vol. 4. 1833: Béchet Jeune. 744.
4. Hellot, J., *Cahier G,* in *Bibliothèque Municipale de Caen In-4° 171, 121p.*
5. Gruner, *Traité de métallurgie* Vol. t.2. 1878.
6. Lechevallier, G., *L'affinage des fontes du XVIe au XIXe siècle : approche historique et expérimentale,* in *Mémoire de Maîtrise.* 1999, Paris I: Paris. p. 143.
7. Desaulty, A.-M., *Etude métallographique de culots d'affinage du site de Glinet (XVIe siècle).* 2004, Université Bordeaux 3. p. 85.
8. Coustures, M.-P., D. Béziat, and F. Tollon, *The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar iron links: examples from two gallo-roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret).* *Archaeometry,* 2003. **45**(4): p. 599-613.
9. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVIe siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie).* in *Archéologie.* 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.

10. Paynter, S., *Regional variations in bloomery smelting slag of the iron age and romano-british periods*. *Archaeometry*, 2006. **48**(2): p. 271–292.
11. Hedges, R.E.M. and C.J. Salter, *Source determination of iron currency bars through the analysis of slag inclusions*. *Archaeometry*, 1979. **21**: p. 161-175.
12. Horst-Madsen, L. and V.F. Buchwald, *The characterisation and provenancing of ore, slag and iron from the Iron Age settlement in Snorup*. *The Journal of the Historical Metallurgy Society*, 1999. **33**(2): p. 57-67.
13. Buchwald, V.F. and H. Wivel, *Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects*. *Materials Characterization*, 1998. **40**: p. 73-96.
14. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. *Journal of Archaeological Science*, 2007: p. 1-14.
15. Desaulty, A.-M., *et al.* *Trace elements behaviour in direct- and indirect iron metallurgy : the case of Pays de Bray (France)* in *Archaeometallurgy 2007*. Grado.
16. Schwab, R., *et al.*, *The provenance of iron artefacts from manching: a multi-technique approach*. *Archaeometry*, 2006. **48**(3).
17. Devos, W., *et al.*, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace analysis of early-medieval archaeological iron finds*. *Fresenius J Anal Chem*, 2000. **366**: p. 873–880.
18. Tsolakidou, A., J.B.i. Garrigós, and V. Kilikoglou, *Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry* *Analytica Chimica Acta*, 2002. **474** p. 177–188.
19. Vaughn, K.J., *et al.*, *Ceramic production in ancient Nasca: provenance analysis of pottery from the Early Nasca and Tiza cultures through INAA*. *Journal of Archaeological Science* 2006. **33**: p. 681-689.
20. Hancock, R.G.V., *Low Flux Multielement Instrumental Neutron Activation Analysis in Archaeometry*. *Analytical Chemistry*, 1976 **48**(11): p. 1143-1145.
21. Smirnova, E.V., *et al.*, *Determination of rare earth elements in black shales by inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B* 2003. **58**: p. 329–340.
22. Gratuze, B., *Obsidian Characterization by Laser Ablation ICP-MS and its Application to Prehistoric Trade in the Mediterranean and the Near East : Sources and Distribution of Obsidian within the Aegean and Anatolia*. *Journal of Archaeological Science*, 1999. **26**: p. 869-881.
23. Gratuze, B., M. Blet-Lemarquand, and J.N. Barrandon, *Mass spectrometry with laser sampling: A new tool to characterize archaeological materials*. *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*, 2001. **247**(3): p. 645-656.
24. Gondonneau, A., M.F. Guerra, and J.-N. Barrandon, *Sur les traces de l'or monnayé : Recherche de provenances par LA-ICP-MS* *Revue d'archéométrie* 1996. **20**: p. 23-32.
25. Bellot-Gurlet, L., *et al.*, *Obsidian provenance studies in archaeology: A comparison between PIXE, ICP-AES and ICP-MS*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2005. **240**: p. 583–588.
26. Xu, Y., *et al.*, *Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. *Talanta* 2005. **66**: p. 58–64.
27. Jarvis, I., M.M. Totland, and K.E. Jarvis, *Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography*. *Chemical Geology* 1997. **143**: p. 27-42.

28. Ivanova, J., *et al.*, *On the microwave digestion of soils and sediments for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry*. *Talanta* 2001. **54**: p. 567–574.
29. Knapp, G., *et al.*, *Microwave-Enhanced Chemistry* American Chemical Society, ed. H.M.K.a.S.J. Haswel, Washington.
30. Date, A.R., Y.Y. Cheung, and M.E. Stuart, *Application of inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Analysis of iron Ores* *Journal of analytical atomic spectrometry*, 1988. **3**.
31. Kalivas, J.H. and B.R. Kowalski, *Generalized Standard Addition Method for Multicomponent Instrument Characterization and Elimination of Interferences in Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. *Analytical Chemistry*, 1981. **53**(14): p. 2207-2216.
32. Joron, J.L., M. Treuil, and L. Raimbault, *Activation analysis as a geochemical tool: Statement of its capabilities for geochemical trace element studies*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997. **216**(2): p. 229-235.
33. Speakman, R.J. and M.D. Glascock, *Acknowledging fifty years of Neutron Activation Analysis in Archaeology*. *Archaeometry* 2007. **49**(2): p. 179-183.
34. Gregoire, C., *The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry*. *Spectrochimica Acta* 1986. **42B**(7): p. 895-907.
35. Fraser, M.M. and D. Beauchemin, *Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. Part 1. Elemental ions*. *spectrochimica Acta part B*, 2000. **55**: p. 1705-1731.
36. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285
37. Foucault, A. and J.-F. Raoult, *Dictionnaire de Géologie*. 2001: DUNOD. 374.
38. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.
39. Arvieu, C. and I. Guillot, *Atlas métallographique*, ed. U.d.T.d. Compiègne. 1997.
40. Hagemann, R. and M. Treuil, *Introduction à la géochimie et ses applications*. CEA ed. Vol. 1. 1998. 445.

Annexe 9 : Glossaire

Actinides : groupe d'éléments, de propriétés chimiques très voisines : Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lw.

Affinage : étape du procédé indirect, où la fonte est décarburée pour obtenir de l'acier ou du fer. Cette étape se déroule à l'état solide jusque dans la seconde moitié du XIX^e siècle.

Agrafe : pièce de fer recourbée à angle droit à ses deux extrémités et servant à relier ensemble deux pierres contiguës²².

Ajout : substance que l'on ajoute lors des opérations sidérurgiques (réduction, forgeage, affinage) (ex : castine).

Anticlinal : pli, déformation résultant de la flexion ou de la torsion de roches, les éléments situés à l'intérieur de la courbure étaient, avant la déformation les plus bas²³.

Battiture : particules détachées de la surface du métal lors du martelage. Il s'agit en général d'oxydes de fer qui se sont formés à la surface du fer chaud au contact de l'air. Ce sont de petites écailles de taille millimétrique à centimétrique, d'épaisseur généralement inférieure à 1 mm²⁴.

Boccard : machine employée pour briser et réduire en fragments de calibre adéquat les blocs grossiers de minerai²⁵. Dispositif utilisé afin de broyer les laitiers pour récupérer les billes de fonte qu'ils contiennent

Castine : matériel calcaire utilisé comme ajout lors des opérations sidérurgiques. La castine peut être additionnée au minerai lors de la réduction afin d'abaisser la viscosité du mélange fondu et de favoriser la formation d'un déchet pauvre en fer²⁶.

Cémentite : Carbure de fer Fe₃C contenant 6,67 % de carbone.

Cheville : petite pièce de bois ou de fer, enfoncée à la force pour réaliser un assemblage entre deux autres pièces. Elles ont généralement une tête en forme de pointe²⁷.

²² 36. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285

²³ 37. Foucault, A. and J.-F. Raoult, *Dictionnaire de Géologie*. 2001: DUNOD. 374.

²⁴ 38. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

²⁵ 38. Ibid.

²⁶ 38. Ibid.

Currenty bar : terme qui désigne une catégorie de barres de fer allongées (30 à 120 cm) de section rectangulaire aplatie et possédant souvent une extrémité travaillée²⁸.

Déchet : désigne l'ensemble des résidus de production d'un atelier métallurgique.

Eponge : masse brute de réduction directe généralement très hétérogène, comportant du métal associé à de la scorie, des fragments de charbon de bois et de très nombreuses porosités. Elle nécessite une opération d'épuration plus ou moins poussée avant de pouvoir être forgée²⁹.

Epuration/raffinage : opération au cours de laquelle on traite dans un foyer, la masse brute issue du bas fourneau pour obtenir un bloc de métal suffisamment compact et homogène pour être forgé. Elle consiste essentiellement à chasser les déchets (charbon, scories) encore contenus dans la masse brute par martelage (à chaud ou à froid)³⁰.

Ferrier : amas de scories, renfermant aussi des déchets de travail, des débris de fourneau...

Ferrite: la ferrite (ou fer α) est une phase contenant très peu de carbone ($< 0,02 \text{ \%}_{\text{mass}}$).

Fondant : matière qui, ajoutée à une autre, abaisse la viscosité du mélange. En sidérurgie celle-ci est le plus souvent employée au cours de l'opération de réduction du minerai de fer³¹.

Fonte : alliage fer-carbone contenant plus de $2 \text{ \%}_{\text{mass}}$ de carbone. Elle n'est pas forgeable.

Le carbone contenu dans ces fontes peut se présenter sous différentes formes³² :

- *forme libre* : graphite, la fonte sera alors qualifiée de grise, les changements de phase de ce type d'alliage sont décrits par le diagramme d'équilibre stable fer-graphite. Il existe plusieurs types de graphite liés à sa morphologie à l'intérieur de la fonte (en lamelles, en rosettes...)
- *forme combinée* : cémentite (Fe_3C), l'alliage est alors appelé fonte blanche et le diagramme utilisé pour décrire les changements de phase est le diagramme métastable fer-cémentite.
- *cas intermédiaire* : La fonte truitée est un mélange de fonte blanche et grise, caractérisée par la présence simultanée de graphite et de cémentite primaire ou eutectique. Ce type de fonte s'obtient en passant du diagramme à fer-graphite au diagramme à fer-cémentite au cours de la solidification.

²⁷ 36. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285

²⁸ 38. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

²⁹ 38. Ibid.

³⁰ 38. Ibid.

³¹ 38. Ibid.

³² 39. Arvieu, C. and I. Guillot, *Atlas métallographique*, ed. U.d.T.d. Compiègne. 1997.

Forge : terme ancien désignant un établissement où l'on produit et/ou travaille le fer ou la fonte. Foyer dans lequel on chauffe le fer pour le forger et atelier dans lequel s'effectue ce travail³³.

Forgeage : traitements mécaniques et thermiques exécutés à la forge afin de mettre en forme des objets en fer.

Goujon : petite pièce de fer, en général de forme cylindrique, servant à assembler intérieurement deux pierres contiguës³⁴.

Grillage : opération métallurgique qui consiste à chauffer un minerai sulfuré pour se débarrasser du soufre qu'il contient. Par exemption, ce terme désigne abusivement n'importe quel traitement thermique préliminaire d'un minerai³⁵.

Gromps : terme polonais, fragment métallique détaché de la masse brute de fer lors de son martelage. Les gromps sont constitués d'un mélange de scorie et de métal³⁶.

Halde : mot d'origine allemande désignant des amas de déchets associés à la préparation du minerai (tri, concassage, broyage).

Hygrophile (élément) : élément fortement soluble dans l'eau³⁷.

Lanthanides : groupe d'éléments, de propriétés chimiques très voisines, également connu sous le nom de terres rares : Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Loupe : masse brute de réduction (i.e. Eponge) qui a subi une opération d'épuration.

Minière : anciennement exploitation d'où l'on tirait de la mine, actuellement exploitation de minerai à ciel ouvert³⁸.

³³ 38. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

³⁴ 36. L'Héritier, M., *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. 2007, université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Paris. p. 1285

³⁵ 38. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

³⁶ Ce terme est généralement associé au procédé direct, plus précisément il désigne des déchets liés à la première épuration d'une masse brute de réduction, nous l'utilisons toutefois dans cette étude pour le procédé indirect afin de nommer les fragments métalliques détachés de la loupe lors de l'étape de martelage qui suit l'affinage.

³⁷ 40. Hagemann, R. and M. Treuil, *Introduction à la géochimie et ses applications*. CEA ed. Vol. 1. 1998. 445.

³⁸ 38. Mangin, M., *Le Fer*. 2004, Paris: ERRANCE. 239.

Perlite : structure (composé eutectoïde) constituée d'une alternance de lamelles de ferrite (fer α) et de cémentite (Fe_3C).

Post-réduction : ensemble des travaux métallurgiques qui sont mis en œuvre après la fabrication du métal par réduction dans le bas fourneau.

Ruissellement : écoulement superficiel des eaux pluviales.

Semi-fini (produit) : produit en cours d'élaboration.

Wealdien : faciès continental ou côtier du Crétacé inférieur surtout caractérisé par des conglomérats, des grès et des argiles de teintes rouges et vertes ; il est présent dans le sud de l'Angleterre, le nord de la France et l'Allemagne³⁹.

³⁹ 37. Foucault, A. and J.-F. Raoult, *Dictionnaire de Géologie*. 2001: DUNOD. 374.

RÉSUMÉ

Afin de déterminer la provenance et le procédé d'élaboration (procédé direct, indirect) d'objet en fer archéologiques, cette étude a cherché à préciser le comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Pour caractériser ce comportement il est nécessaire d'étudier les déchets et produits issus de l'ensemble des deux filières. Rappelons qu'à l'issue de ces procédés anciens, l'objet a la particularité de contenir une partie de scorie, le déchet de la réduction (procédé direct) ou de l'affinage (procédé indirect) sous forme d'inclusion. La taille de ces inclusions et d'une manière générale l'hétérogénéité des échantillons archéologiques ont nécessité pour déterminer leur composition en éléments majeurs et traces d'employer une approche multi échelle (analyses macroscopique, microscopique) requérant l'utilisation d'un grand nombre de techniques d'analyse (EDS, ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS). Le corpus étudié est composé d'échantillons provenant de sites archéologiques du Pays de Bray et de réductions expérimentales effectuées à partir de minerai brayon. Celui-ci a également été complété par des spécimens provenant d'autres régions et des données de la base Palsid ont également été utilisées.

L'étude de ces échantillons a montré que les scories et donc les inclusions des objets issues de la réduction directe contiennent la plupart des éléments traces présents initialement dans le minerai, alors que les inclusions et scories indirectes sont issues de l'affinage d'une fonte considérablement épurée. Ce sont donc les ordres de grandeur des teneurs de ces éléments (La, Ce, Sm, U...) dans les inclusions des objets, qui permettent de distinguer les deux procédés.

Une méthodologie afin de caractériser la signature chimique d'une région géologique a également été établie. La « signature métal » permet de pister le minerai utilisé dans le métal de l'objet (Co/Ni, As/Sb). La « signature déchet » valable uniquement pour des échantillons issus du procédé direct permet de relier les scories, et les inclusions de l'objet fini aux minerais employés (teneurs absolues en éléments majeurs et traces, Si/Al, K/Ca, Mg/Al, K/Al, Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc). Les « signatures déchet et métal » du Pays de Bray ont été comparées à celles d'autres régions afin de tester leur pouvoir de discrimination. Il apparaît que l'utilisation de ces signatures permet de nettement séparer des échantillons d'origines différentes. Il est ainsi possible d'appliquer cette méthodologie à une problématique historique précise : la détermination des échanges commerciaux entre Rouen et le Pays de Bray au Moyen Âge. Dans ce but des fers de construction des églises rouennaises ont été étudiés. Les « signatures déchets » de ces objets sont très variables d'un échantillon à l'autre et différentes de celle du Pays de Bray. Ces résultats permettent de réfuter l'hypothèse d'une arrivée massive de fer brayon à Rouen au Moyen Âge et plaident pour un approvisionnement des chantiers de la ville fortement lié aux opportunités économiques et politiques, expliquant ainsi la très grande diversité des signatures.

Mots-clés : Paléoméallurgie, provenance, éléments traces, sidérurgie, procédé direct, procédé indirect.