



HAL
open science

Circulation au moyen âge des matériaux ferreux issus des Pyrénées ariégeoises et de la Lombardie. Apport du couplage des analyses en éléments traces et multivariées

Stéphanie Leroy

► **To cite this version:**

Stéphanie Leroy. Circulation au moyen âge des matériaux ferreux issus des Pyrénées ariégeoises et de la Lombardie. Apport du couplage des analyses en éléments traces et multivariées. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2010. Français. NNT : 2010BELF0132 . tel-00598796

HAL Id: tel-00598796

<https://theses.hal.science/tel-00598796>

Submitted on 7 Jun 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.

UNIVERSITE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBELIARD

Doctorat

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Stéphanie Leroy

**CIRCULATION AU MOYEN AGE DES MATERIAUX FERREUX
ISSUS DES PYRENEES ARIEGEOISES ET DE LA LOMBARDIE.
APPORT DU COUPLAGE DES ANALYSES EN ELEMENTS
TRACES ET MULTIVARIEES**

Thèse soutenue publiquement le 7 avril 2010

Membres du Jury :

M. PHILIBERT Jean
M. DILLMANN Philippe
M. BERTRAND Loïc
M. FLUZIN Philippe
M. BEZIAT Didier
M. GUILLOT Ivan
M. REHREN Thilo
Mme VERNA Catherine

Professeur émérite, Université Paris 11, Président
Chercheur CNRS, IRAMAT, Directeur de thèse
Chercheur, Synchrotron SOLEIL, Co-directeur de thèse
Directeur de Recherche CNRS, IRAMAT, Co-directeur de thèse
Professeur, Université Toulouse 3, Rapporteur
Professeur, Université Paris 12, Rapporteur
Professeur, University College London (G.-B.), Examineur
Professeur, Université de Paris 8, Examineur



LMC
Laboratoire de Métallurgie et Culture



UNIVERSITE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBELIARD

Doctorat

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Stéphanie Leroy

CIRCULATION AU MOYEN AGE DES MATERIAUX FERREUX ISSUS DES PYRENEES ARIEGEOISES ET DE LA LOMBARDIE. APPORT DU COUPLAGE DES ANALYSES EN ELEMENTS TRACES ET MULTIVARIEES

Thèse soutenue publiquement le 7 avril 2010

Membres du Jury :

M. PHILIBERT Jean
M. DILLMANN Philippe
M. BERTRAND Loïc
M. FLUZIN Philippe
M. BEZIAT Didier
M. GUILLOT Ivan
M. REHREN Thilo
Mme VERNA Catherine

Professeur émérite, Université Paris 11, Président
Chercheur CNRS, IRAMAT, Directeur de thèse
Chercheur, Synchrotron SOLEIL, Co-directeur de thèse
Directeur de Recherche CNRS, IRAMAT, Co-directeur de thèse
Professeur, Université Toulouse 3, Rapporteur
Professeur, Université Paris 12, Rapporteur
Professeur, University College London (G.-B.), Examineur
Professeur, Université de Paris 8, Examineur



*À mes parents,
à mes sœurs.*

Remerciements

Ce travail de recherche est le résultat d'une riche interdisciplinarité et de l'échange avec les chimistes, physiciens, paléométallurgistes, archéologues et historiens. C'est dans ce cadre que j'ai beaucoup appris, que la réflexion s'est élaborée, que ce travail s'est nourri, lors de discussions stimulantes et de confrontations scientifiques. Que tous ceux qui m'ont accompagnée soient ici vivement remerciés.



En tout premier lieu, j'aimerais remercier Philippe Dillmann qui a dirigé cette thèse dans la continuité de mon stage de Master 2 et a suivi avec bienveillance mon travail depuis ses débuts. Sa relecture finale méticuleuse et enrichissante de chacun des chapitres m'a sans aucun doute permis de préciser ma pensée et de donner plus de rigueur à ma plume ! En contrepartie de tout ce que j'ai pu apprendre sur la métallurgie du fer et la microanalyse grâce à lui, j'espère que les idées présentées dans ce manuscrit pourront aider à d'étonnantes découvertes à trait historique ou archéologique. Pour tout cela, sa confiance, sa disponibilité, son enthousiasme qui n'a manqué à aucun moment de la thèse, je le remercie vivement.

Un grand merci à Philippe Fluzin et Loïc Bertrand, mes co-directeurs de thèse, et par leur intermédiaire, au Laboratoire Métallurgies et Cultures (IRAMAT, Belfort) et au synchrotron SOLEIL, pour m'avoir permis de réaliser cette recherche et sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse Ivan Guillot et Didier Béziat pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ma recherche Jean Philibert, Catherine Verna, Thilo Rehren.

La qualité des résultats présentés dans ce manuscrit est ici le fruit d'un travail d'équipe. J'ai pour cela pleinement profité de l'efficacité de la collaboration avec l'équipe IPANEMA du Synchrotron SOLEIL pour le traitement des données par analyse multivariée. Mes plus vifs remerciements à Serge Cohen pour sa disponibilité dont j'espère ne pas avoir trop abusé !

J'ai également eu le plaisir de collaborer avec des archéologues qui m'ont fait découvrir la métallurgie du fer sur le terrain, au travers de la fouille ou de missions de prélèvements. Je pense tout d'abord à Florian Tereygéol, avec qui j'ai découvert l'« Ariège, Terre Courage ! », pour m'avoir confié une grande partie de son matériel archéologique à partir duquel cette recherche a pu prendre corps. Merci également à Marco Tizzoni qui m'a chaleureusement accueillie en Lombardie pour mener à bien ce travail de provenance dans les

Alpes italiennes. Merci à Christophe Colliou pour ses nombreux conseils et pour m'avoir initiée à l'archéologie expérimentale. Enfin, j'associe à ces remerciements les historiens, les archéologues et les archéomètres qui ont accepté de me confier les échantillons archéologiques étudiés ici Philippe Bernardi, Monique Bourin, Olivier Codina, Marie-Pierre Coustures, Florence Guillot, Thibaut Lasnier, Cécile Mahé Le-Carlier, Nicolas Portet, Philippe Rouch, Vincent Serneels, Alan Williams.

Je voudrais remercier chaleureusement, pour leur soutien scientifique, Eddy Foy et Solenn Réguer auprès de qui j'ai apprécié de pouvoir travailler efficacement à l'anode tournante du Laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS) et sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL. Je remercie également les équipes qui ont reçu les « précieux » échantillons d'armures sur leur ligne lors d'expériences synchrotron au SLS, à ANKA et à HASYLAB, notamment Rolf Simon et Karen Rickers.

Que soient également remerciés Clarisse Mariet, Bernard Gratuze et Jean-Louis Joron pour m'avoir accueillie dans leur équipe de recherche au LPS ou au Centre Ernest Babelon, ainsi que pour leurs conseils analytiques.

De tout mon cœur, un très grand merci à mes compagnons de route auprès de qui cette thèse a été teintée d'une couleur si particulière ! Une pensée spéciale pour Marie-Pierre, pour avoir été une complice de bureau si agréable. Je ne saurais oublier Amélie, Mandana, Judith, Maxime(s), Charlotte, Olf, Guillaume, Stéphanie, Florian, Anne, Laurianne, Yvan, toujours présents quand le besoin s'en faisait ressentir.

Je ne manquerai pas de saluer toute la troupe des permanents du très convivial –ancien-laboratoire Pierre Süe, en particulier l'ensemble des membres du groupe LAPA dont Delphine Neff, qui n'a pas encore été citée.

J'adresse aussi mes remerciements à Kees Visser et Steve Arscott qui ont relu la version du manuscrit en anglais. Merci du temps qu'ils ont consacré à corriger cet anglais que je suis loin de maîtriser !

Mes remerciements vont aussi à ma famille et mes amis, qui, bien que parfois angoissants en posant la question récurrente « alors, quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », m'ont permis d'atteindre l'objectif final. Un merci tout particulier à Sophie, Caro et Achim pour leur encouragement, leur réconfort maintes fois répétés et leur hospitalité chaleureuse dans la Capitale ou en Allemagne. Merci à Bernadette, qui a eu le courage de relire consciencieusement les différents chapitres de cette thèse (et quelle ne fut pas l'épreuve !) sur une thématique de recherche qui lui était alors complètement inconnue. Mille mercis à Cora pour son enthousiasme à l'égard de mon parcours de recherche, ses nombreux

conseils avisés, sa disponibilité et pour garder toujours sa porte ouverte à Paris ! Je n'oublie pas non plus Elise, Amélie, Maïa, Soufiane, Guillaume, Clément, qui ont su, à un moment particulier, et chacun à leur manière, m'encourager et me redonner confiance pendant la rédaction de ce manuscrit.

Ces remerciements ne peuvent se clore sans une pensée affective pour mes parents, pour leur soutien quotidien indéfectible, leurs encouragements pendant cette longue histoire doctorale. Merci pour votre patience et pour m'avoir permis d'effectuer mes recherches dans les meilleures conditions possibles.

Enfin, je garderai également le souvenir d'un travail de recherche lié à des parties (mémorables !) de ping-pong, de pétanque, mais aussi à des courses en trottinette ou encore à la découverte gustative des piratos, de la saucisse de Foix, sur le terrain, en missions de prélèvements ou synchrotron....

Table des Matières

Introduction	15
Chapitre I	
PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE	
<hr/>	
I. LA CHAÎNE OPÉRATOIRE EN SIDÉRURGIE ANCIENNE	26
I.1. LES MINÉRAIS DE FER ET LEUR PRÉPARATION	26
I.2. RÉDUCTION DES OXYDES DE FER	27
I.3. RAPPELS SUR L'ÉVOLUTION HISTORIQUE DES PROCÉDES SIDÉRURGIQUES	28
I.4. L'ÉTAPE DE RÉDUCTION DE LA FILIÈRE DIRECTE	31
I.4.1. <i>Les déchets de la filière directe</i>	31
I.4.2. <i>Les différentes sources d'apport d'élément chimique</i>	32
I.5. ORIGINE DES INCLUSIONS	34
I.5.1. <i>Comportement des éléments chimiques et formation des inclusions</i>	34
I.5.2. <i>Les types d'inclusions pour le procédé direct</i>	38
I.6. BILAN POUR LE PROCÉDE DIRECT	39
I.7. FILIATION CHIMIQUE DU MINÉRAI AUX INCLUSIONS POUR LE PROCÉDE DIRECT	40
I.7.1. <i>Conservation des rapports des composés non réduits du minerai à l'inclusion</i>	41
I.7.2. <i>Sources de variabilité des rapports des composés non réduits</i>	44
II. ÉTUDES DE PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX	47
II.1. ÉTUDES SUR LES ÉLÉMENTS MAJEURS DANS LES INCLUSIONS	48
II.1.1. <i>Études visant à déterminer une provenance</i>	48
II.1.2. <i>Études visant à faire des groupes de provenance sans déterminer une provenance</i>	55
II.2. ÉTUDES SUR LES ÉLÉMENTS TRACES POUR LA PROVENANCE	57
II.2.1. <i>Dans le métal</i>	58
II.2.2. <i>Dans les inclusions</i>	58
II.3. ÉTUDES DES ISOTOPES	65
II.4. BILAN	66
III. DESCRIPTION DES DONNÉES PAR ANALYSE MULTIVARIÉE	67
III.1. LES APPROCHES NON SUPERVISEES	67
III.2. LES APPROCHES SUPERVISEES	79
III.3. LES TRANSFORMATIONS DE DONNEES	81
IV. LES PROBLÉMATIQUES HISTORIQUES	81
IV.1. LES MINÉRAIS AU MANGANESE	81
IV.2. L'ARIEGE : UN ESPACE DE PRODUCTION SIDÉRURGIQUE MAJEUR	82
IV.2.1. <i>Aperçu historique de la sidérurgie ancienne en Ariège</i>	83
IV.2.2. <i>Caractéristiques du minerai de fer ariégeois</i>	84
IV.2.3. <i>La circulation des produits sidérurgiques</i>	85
IV.3. LES AUTRES BASSINS SIDÉRURGIQUES AU MINÉRAI MANGANESIFÈRE	89
IV.4. L'ESPACE DE PRODUCTION LOMBARDE	91
IV.5. LES EXPORTATIONS DES ARMURES DE LOMBARDIE	92
IV.6. LE PALAIS DES PAPES D'AVIGNON	93
V. BILAN ET CONFRONTATIONS	95

Chapitre II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, PROTOCOLES ANALYTIQUES

I.	MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE	102
II.	ÉTUDE MACROSCOPIQUE DES MINÉRAIS ET DES SCORIES	104
II.1.	PRELEVEMENTS ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	104
II.2.	COMPOSITION EN ÉLÉMENTS MAJEURS	104
II.3.	COMPOSITION EN ÉLÉMENTS TRACES	105
II.4.	APPROCHE STRUCTURALE	109
III.	ÉTUDE MICROSCOPIQUE DES OBJETS	109
III.1.	PRELEVEMENTS ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	109
III.2.	ATTAQUE METALLOGRAPHIQUE	109
III.3.	L'ANALYSE INCLUSIONNAIRE	110
III.3.1.	<i>Repérage préalable : microstructure du matériau</i>	110
III.3.2.	<i>Composition en éléments majeurs</i>	110
III.3.3.	<i>Analyse de la composition en éléments traces des inclusions par LA-ICP-MS</i>	113
III.3.4.	<i>Analyse de la composition en éléments traces des inclusions de petite taille par SR-μXRF en géométrie confocale</i>	117
III.3.5.	<i>Bilan</i>	141

Chapitre III

DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

I.	LES PYRÉNÉES ARIÉGEOISES	146
I.1.	CARACTÉRISATION DES MINÉRAIS GÉOLOGIQUES	146
I.1.1.	<i>Les exploitations médiévales en Ariège</i>	146
I.1.2.	<i>Composition des minerais</i>	149
I.1.3.	<i>Nature des phases</i>	151
I.2.	LES SITES DE RÉDUCTION DIRECTE	152
I.2.1.	<i>Le site de Castel-Minier</i>	152
I.2.2.	<i>Le site de Lercoul</i>	163
I.2.3.	<i>Le site de Riverenert</i>	164
I.2.4.	<i>Le site de Savignac-les-Ormeaux</i>	166
I.3.	LES CHATEAUX EN ARIÈGE	168
I.3.1.	<i>Situation géographique des sites</i>	168
I.3.2.	<i>Montréal-de-Sos</i>	168
I.3.3.	<i>Mirabat</i>	169
I.4.	RÉDUCTION EXPÉRIMENTALE	170
II.	LES ALPES ITALIENNES	172
II.1.	SITUATION GÉOGRAPHIQUE DES SITES	172
II.2.	CARACTÉRISATION DES MINÉRAIS GÉOLOGIQUES	173
II.2.1.	<i>Composition des minerais</i>	173
II.2.2.	<i>Nature des phases</i>	177
II.3.	LES SITES DE RÉDUCTION DIRECTE	178
III.	AUTRES ZONES DE PRODUCTION SIDÉRURGIQUE	181
III.1.	L'ANDORRE	181
III.2.	LA MONTAGNE NOIRE	185
III.3.	LE DAUPHINE	185
IV.	COMPARAISON DES COMPOSITIONS DES ÉCHANTILLONS ISSUS DES DIFFÉRENTS ESPACES SIDÉRURGIQUES	187

Chapitre IV
COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE AVEC LES ESPACES
SIDÉRURGIQUES LOMBARD ET ARIÉGEAIS.
MISE EN PLACE D'UNE MÉTHODOLOGIE BASÉE
SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE

I.	SÉLECTION DES ÉLÉMENTS DISCRIMINANTS	192
I.1.	CHOIX DES ELEMENTS A RAPPORTS CONSTANTS	192
I.1.1.	<i>Réduction expérimentale</i>	192
I.1.2.	<i>Bilan et comparaison</i>	198
I.2.	TENEURS ABSOLUES : SPECIFICITE DES MINERAIS	203
I.2.1.	<i>Principe : les rapports relatifs au minerai, au charbon et à la paroi</i>	203
I.2.2.	<i>L'élément manganèse</i>	206
I.2.3.	<i>Le baryum pour la Lombardie</i>	206
II.	TRAITEMENT DES DONNÉES BRUTES	207
II.1.	LOGARITHMES DES RAPPORTS	207
II.2.	QUALITE DES DONNEES ANALYTIQUES	209
II.2.1.	<i>Éléments dosés et limites de détection</i>	209
II.2.2.	<i>Constance des rapports logarithmiques</i>	209
II.2.3.	<i>Variance</i>	214
II.3.	BILAN	215
III.	DÉFINITION DE LA SIGNATURE CHIMIQUE DES ESPACES SIDÉRURGIQUES	216
III.1.	DEFINITION DE L'ECHANTILLONNAGE : LA CHAINE OPERATOIRE ET LES SITES ARCHEOLOGIQUES	217
III.2.	INFLUENCE DU TYPE D'ECHANTILLON (PLACE DANS LA CHAINE OPERATOIRE)	219
III.3.	INFLUENCE DE L'ORIGINE GEOGRAPHIQUE DES SITES ARCHEOLOGIQUES	227
IV.	TESTS DE PROVENANCE	232
IV.1.	UTILISATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE	232
IV.2.	COMPATIBILITE AVEC L'ESPACE SIDERURGIQUE ARIEGEOIS	233
IV.2.1.	<i>Échantillons de l'Ariège</i>	233
IV.2.2.	<i>Échantillons d'autres origines</i>	239
IV.3.	COMPATIBILITE AVEC L'ESPACE SIDERURGIQUE LOMBARD	242
IV.3.1.	<i>Échantillons de Lombardie</i>	242
IV.3.2.	<i>Échantillons d'autres origines</i>	242
IV.4.	BILAN	245
IV.5.	COMPARAISON DE PLUSIEURS ESPACES SIDERURGIQUES	249
V.	MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE	255
V.1.	LE PREMIER FILTRE DES TENEURS ABSOLUES	256
V.2.	L'UTILISATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE LINEAIRE	257
V.3.	LE CAS PARTICULIER DES PETITES INCLUSIONS	259

Chapitre V
PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX.
APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES ET HISTORIQUES

I.	ÉTUDE D'UN ESPACE DE PRODUCTION ET DE LA CIRCULATION DE SES PRODUITS : L'ARIÈGE	264
I.1.	PRESENTATION DU CORPUS D'OBJETS FERREUX DE L'ESPACE LOCAL	264
I.2.	COMPATIBILITE AVEC UNE PROVENANCE ARIEGEOISE	268
I.2.1.	<i>Comparaison des signatures chimiques avec celle de l'Ariège</i>	268
I.2.2.	<i>Comparaison des signatures chimiques avec celles de chacune des vallées ariégeoises</i>	279

I.3.	PROVENANCE DES OBJETS NON ARIEGEOIS	282
I.4.	FERS DE CONSTRUCTION DE LA COLLEGIALE ST ETIENNE DE CAPESTANG	289
I.4.1.	<i>Échantillonnage</i>	289
I.4.2.	<i>Comparaison des signatures chimiques et provenance</i>	289
II.	ÉTUDE DE L'ORIGINE DU MÉTAL DANS LA CONSTRUCTION MONUMENTALE : LE PALAIS DES PAPES	292
II.1.	ECHANTILLONNAGE	293
II.2.	COMPARAISONS DES SIGNATURES CHIMIQUES ET PROVENANCE	295
III.	VÉRIFICATION D'UNE HYPOTHÈSE DE PROVENANCE : LES ARMURES DITES LOMBARDES	308
III.1.	ECHANTILLONNAGE	308
III.2.	SELECTION DES INCLUSIONS DE REDUCTION	309
III.3.	RESULTATS	311

Chapitre VI

CIRCULATION ET FOURNITURE DES MATÉRIAUX FERREUX. BILAN ET PERSPECTIVES

I.	LA CIRCULATION ET LE COMMERCE DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES DANS LE VICDESSOS ET LE COUSERANS	326
I.1.	BILAN DES PROVENANCES : UNE DIVERSITE DES ORIGINES	326
I.2.	INFLUENCE DE LA TYPOLOGIE DES OBJETS, DE LA LOCALISATION ET DE LA NATURE DES SITES	328
I.2.1.	<i>Les sites de consommation</i>	328
I.2.2.	<i>Le site de production de Castel-Minier</i>	334
I.3.	PROVENANCE ARIEGEOISE DES FERS DE CONSTRUCTION DE LA COLLEGIALE SAINT- ÉTIENNE DE CAPESTANG	335
I.4.	RESTITUTION ET SYNTHÈSE DES VOIES DE CIRCULATION	336
I.5.	NATURE DU FER ARIEGEOIS	338
II.	L'APPROVISIONNEMENT DES CHANTIERS DU PALAIS DES PAPES D'AVIGNON	344
III.	COMPATIBILITÉ DES ARMURES AVEC UNE ORIGINE LOMBARDE	349
IV.	BILAN ET PERSPECTIVES	351
IV.1.	APPORTS AUX ETUDES DE PROVENANCE	351
IV.1.1.	<i>Méthodologie basée sur l'analyse multivariée</i>	351
IV.1.2.	<i>Méthodologie analytique</i>	353
IV.2.	REPRESENTATIVITE DU CORPUS D'ETUDE	354

Conclusion	357
-------------------	------------

Bibliographie	367
----------------------	------------

Table des figures	381
--------------------------	------------

Table des tableaux	389
---------------------------	------------

Annexes	399
----------------	------------

Introduction

Introduction

LES MATERIAUX FERREUX, DEPUIS LEUR APPARITION, ont joué un rôle essentiel dans l'histoire technique et économique des sociétés anciennes. Ainsi, la recherche en paléosidérurgie permet d'appréhender certaines de leurs facettes économiques et techniques. Les opérations métallurgiques du fer sont liées à des activités telles que l'exploitation et la transformation du minerai, la production du métal en objets et l'organisation d'un site de production ou de transformation. Les vestiges de ces activités sidérurgiques (pièces métalliques, déchets) s'accumulent avec le temps et constituent un patrimoine matériel qui permet d'aborder les problématiques liées à la compréhension de l'ensemble de ces aspects.

Des études marquantes sur la sidérurgie ancienne apparaissent dès le XIX^e siècle¹. Celles-ci n'ont toutefois pris une réelle ampleur que depuis un peu plus d'une quarantaine d'années². C'est dans ce contexte qu'une méthodologie à vocation pluridisciplinaire de la paléosidérurgie du fer s'est affirmée et s'est structurée autour d'équipes de recherche. Les études archéométriques, en association avec les données des sources historiques quand elles existent, archéologiques sur les sites de production, chimiques et physiques de la métallurgie, et enfin expérimentales contribuent ainsi à la reconstitution de l'évolution des techniques anciennes et l'organisation du travail du fer si important dans les économies des sociétés.

¹ On trouve les *Annales des Mines*, un traité du chimiste Dumas qui décrit des procédés anciens d'élaboration du fer (Dumas, *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchet Jeune. 744 p), des articles de Daubrée (Daubrée, *Aperçu historique sur l'exploitation des métaux dans la Gaule*, Revue archéologique, 17, 1868 p.289-313.).

² Avec, notamment, les travaux de R. Pleiner et J. Piaskowski (Pleiner, *Schmiedetechnik der Hallstattzeit im Lichte der Untersuchung des Hortfundes von Schlöben*. Archaeologické rozhledy **20**, 1968, p.33-42; Pleiner, *Iron Working in Ancient Greece*. National Technical Museum, 1969, Prague; Piaskowski, *Metallographische Untersuchungen der Eisenerzeugnisse in der Hallstattzeit im Gebiet zwischen Oder und Weichsel*. In: Beiträge zur Lausitzer Kultur, Dresden-Berlin, 1969, p.179-210; Piaskowski, *Le problème des débuts de la métallurgie de fer sur les territoires de la Pologne*. Przegląd Archaeologiczny 20/21, 1971, p.37-49).

En aval de ces activités sidérurgiques, se situent celles liées à la distribution et l'utilisation des matériaux ferreux. Quelles que soient les périodes considérées, la question de la circulation des produits métalliques trouvés hors des sites de production est de celles qui suscitent un grand intérêt de la part des historiens et des archéologues de la sidérurgie. A ce titre, les acquis précédents de la paléosidérurgie permettent d'en appréhender et d'en éclairer certains aspects. La compréhension de la chaîne opératoire, associée aux données historiques, constitue ainsi un moyen privilégié pour une première approche à l'étude de l'usage des produits qui débouche naturellement sur celles des axes de circulation et des marchés. L'étude du commerce des produits sidérurgiques à partir des zones de production potentielles et identifiées par l'archéologie peut permettre de reconstituer des territoires techniques, politiques et économiques. Plus particulièrement, au Moyen Âge, la diffusion des objets ferreux, traceur des échanges, ainsi que l'approvisionnement de la construction monumentale constituent un vaste volet des problématiques de provenance. Toutefois, les recherches entreprises dans ce domaine sont toujours restées limitées du fait, d'une part, du nombre important de minerais potentiellement à l'origine de ces matériaux ferreux, et d'autre part, de la complexité de la chaîne opératoire.

Une succession de transformations chimiques, physiques et mécaniques est nécessaire pour obtenir un objet utilisable à partir d'un minerai de fer. Deux filières se sont succédées au cours de l'histoire de la sidérurgie. La première d'entre elles est le procédé direct qui utilise un bas fourneau. L'opération se fait alors en dessous de la température de fusion du fer. Avec ce procédé, un grand nombre de composés du minerai ne sont pas réduits, ou partiellement, et se retrouvent sous forme d'inclusions non métalliques piégées dans le métal. Le produit de la réduction est une loupe composée d'un mélange de métal et de scories ainsi que d'inclusions de scorie. Les traitements de post-réduction sont destinés à transformer cette loupe en un produit semi-fini (lingot, barre, ébauche d'objets) qui pourra être commercialisé, stocké ou transporté puis forgé sur place. Les inclusions piégées dans le métal des objets archéologiques issus du procédé direct portent l'héritage chimique du minerai initialement utilisé mais également des conditions de production. Toutefois, rares sont les études de provenance sur les matériaux ferreux qui ont cherché à corréler les caractéristiques chimiques des minerais et des scories de réduction avec celles des objets archéologiques. Celles-ci sont en effet éminemment difficiles à mener en raison surtout de la complexité des opérations, du point de vue de la thermochimie des éléments et des phénomènes de pollution, qui aboutissent dans leur finalité à un objet en métal.

Initialement, les recherches sur la provenance ont été quasi-exclusivement orientées vers l'étude des éléments majeurs du fait de la difficulté d'analyse des éléments traces. Elles se sont peu à peu intéressées à ces derniers grâce au développement de nouvelles méthodes analytiques. Aussi, ce n'est que récemment que les problématiques de provenance ont recours à une approche liant à la fois l'étude des éléments majeurs et de ceux présents à l'état de

traces³. Une thèse récente (Desautly, 2008) a montré que ces approches sont possibles pour les objets ferreux issus de la filière directe si l'on considère les éléments adéquats. Notre recherche s'inscrit dans la suite de ces travaux de recherche. Ils prennent place, de manière plus générale, dans la continuité d'un programme portant sur l'étude des produits ferreux développés au sein du laboratoire « Métallurgies et Cultures » (LMC ; IRAMAT-CNRS-UMR 5060)⁴. Les activités de recherche réalisées au sein du LMC se sont développées depuis la fondation en 1991 à Belfort-Sévenans (90), par Philippe Fluzin, du laboratoire UPR 0423 « Laboratoire de Paléométagallurgie du Fer et Culture ». En 1999, est mis en place l'« Institut de recherche sur les Archéomatériaux » auquel se rattache l'ex UPR 0423 devenant le « Laboratoire Métallurgies et Cultures ». Un laboratoire de recherche correspondant du CEA (LRC DSM 01-27) est constitué en 2002 entre l'Université Technologique Belfort-Montbéliard, le LMC UMR 5060 et le laboratoire Pierre Süe CEA-Saclay UMR 9956. C'est ainsi que ce travail a été réalisé, au sein de l'antenne de Saclay du LMC, au « Laboratoire Archéométrie et Prédiction de l'Altération » (LAPA ; CEA-CNRS-UMR 9956), dans lequel les méthodologies et les techniques d'analyses des inclusions sont développées depuis plusieurs années. Cette recherche a également été entreprise en collaboration avec l'interface patrimoine et archéologie du synchrotron SOLEIL (groupe des Matériaux Anciens IPANEMA).

Au Moyen Âge, des zones de production qui exploitaient des gisements riches au manganèse occupaient une place majeure dans l'économie médiévale de leur région. Ces minerais, à traceur fort du point de vue de la composition chimique car typés en manganèse, étaient reconnus pour leurs qualités par les hommes du fer à l'époque médiévale. Ces gisements particuliers liés à des filières spécifiques permettaient, semble-t-il, de produire de l'acier naturel. Parmi ces zones d'activité sidérurgiques, on trouve en particulier l'Ariège et la Lombardie. Ces deux zones géographiques distinctes ont eu des sphères de diffusion communes de leur production dans le sud de la France.

L'objectif de cette thèse est ainsi de réaliser une étude de provenance de matériaux réalisés à l'aide de minerais au manganèse, centrée sur le Moyen Âge et portée sur une aire géographique comprenant les Pyrénées et les Alpes, en privilégiant deux zones de production qui ont particulièrement retenu notre attention : la Lombardie et l'Ariège. Les objets issus des

³ Coustures *et al.* (2006), *La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la Mer (Bouches-du-Rhône)*. Etude archéologique et archéométrique. In *Gallia*, 63: p. 243-261 ; Desautly (2008), *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application des études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*. Université Technologique de Belfort-Montbéliard.

⁴ Thèses récemment soutenues : Bauvais (2007), *Evolution de l'organisation des activités de forge dans le nord du Bassin parisien au second âge du fer. Etudes pluridisciplinaires de la chaîne opératoire en métallurgie du fer*. Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard ; Desautly (2008), *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application des études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*. Université Technologique de Belfort-Montbéliard ; Pagès (2009), *La métallurgie du fer en France méditerranéenne de l'Antiquité au début du Moyen Âge : jalons d'une approche interdisciplinaire*, Thèse de doctorat de l'université Paul Valéry, Montpellier 3 ; Berranger (2009), *Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VII^e au I^{er} av. J.-C.. Approches interdisciplinaires*. Thèse de doctorat de l'Université Paris 1, Panthéon-Sorbonne.

zones livrant du minerai manganésifère sont reconnaissables à leurs inclusions contenant une forte concentration en manganèse. Aussi, cette teneur particulière est un premier outil à partir duquel on se propose d'étudier la circulation et la diffusion de ces produits. Pour réaliser cette étude de provenance, nous allons ainsi nous intéresser à pister des objets issus de filières spécifiques liées à l'usage de minerai manganésifère. Puis, dans le but de différencier plus finement la provenance de ces produits, nous considérerons l'apport des éléments traces.

Notre démarche s'est inscrite dans un contexte historique précis. Nous nous attacherons à répondre à trois problématiques historiques et archéologiques nécessitant chacune une approche d'étude spécifique :

- La caractérisation de la circulation des produits sidérurgiques et de l'organisation du marché du fer au sein de l'espace de production ariégeois, dans les Pyrénées centrales, organisé autour d'une mine dominante qui en constitue le pôle structurant. Plusieurs raisons participent à ce choix. Ce travail de provenance a trouvé tout d'abord dans l'espace ariégeois le cadre historique et archéologique documenté indispensable pour mener une étude de provenance. De plus, la circulation du fer dans ce bassin est particulièrement difficile à saisir du fait d'un marché complexe et dynamique pressenti par les sources historiques. Ce travail pourrait permettre d'en éclaircir certaines caractéristiques. Enfin, le sud de la France a été le témoin de la persistance du procédé direct, condition idéale pour relier le minerai initial à l'objet du point de vue chimique.
- L'approvisionnement en fer de la construction monumentale du Palais des Papes d'Avignon à l'époque médiévale, situé à la confluence des zones d'exportations des produits lombards et ariégeois. Le fer a été massivement utilisé dans l'architecture de ce bâtiment, l'une des plus grandes constructions gothiques du Moyen Âge, également édifié dans le sud de la France.
- Nous testerons également l'hypothèse de l'origine lombarde attribuée à des pièces d'armures par les études stylistiques et techniques. Cet axe a demandé une approche méthodologique spécifique, basée sur l'usage du rayonnement synchrotron, du fait des très petites inclusions (<20µm) rencontrées dans les échantillons prélevés sur les armures, eux même très précieux.

Ces problématiques seront traitées selon une démarche résolument interdisciplinaire, en collaboration entre l'archéologue, l'historien et l'archéomètre, afin de replacer au mieux les hypothèses et les interprétations dans leur contexte. Nous avons essayé de garder cet esprit pluridisciplinaire tout au long de la réalisation de ces travaux.

Si les études destinées à déterminer l'origine des objets ferreux ont pu être réalisées à partir de l'analyse des éléments traces, elles n'ont pas, à ce jour, assez tiré parti du grand nombre d'éléments retenus pour caractériser chimiquement les espaces sidérurgiques. Aussi, avant d'aborder les problématiques historiques et archéologiques, nous avons jugé nécessaire d'établir une méthodologie adaptée pour traiter le nombre conséquent de données analytiques

acquises lors de ce travail. L'analyse multivariée représente un outil de traitement des données adapté à la description d'un ensemble conséquent d'observations. C'est pourquoi, on se propose de mettre au point une méthodologie basée sur l'approche multivariée pour envisager notre problématique de provenance et de la mettre à profit pour des applications archéologiques. Cette approche méthodologique constituera un volet spécifique et important de notre recherche.

La présentation de ce travail sera organisée en six chapitres.

Le premier sera consacré à une revue bibliographique dont l'objectif est de dégager les informations fondamentales et d'orienter notre recherche. Dans un premier temps, nous présenterons de façon générale et non exhaustive, les procédés d'élaboration de la sidérurgie ancienne et l'examen des déchets de la réduction. Une grande place sera accordée au comportement des éléments chimiques lors de l'étape de réduction du minerai jusqu'aux inclusions dans les fers anciens dans le but de pister la provenance des objets archéologiques. Cette présentation sera suivie de la synthèse des études portant sur la provenance des objets ferreux issus de la filière directe et présentera des exemples d'études à partir desquelles des résultats significatifs ont été obtenus. L'utilité d'une caractérisation des données de la présente étude par analyse de statistique multivariée sera ensuite exposée. Le contexte historique de notre étude de provenance permettra, enfin, d'en dégager les lignes conductrices et de poser les problématiques historiques et archéologiques.

Le deuxième chapitre concernera la description de la méthodologie analytique employée afin de répondre aux objectifs posés. La nécessité d'appliquer une approche multi-technique (analyses des éléments majeurs et des éléments présents à l'état de traces) et multi-échelle (analyses macroscopique et microscopique) sera mise en avant. Elle sera accompagnée de la présentation des techniques d'analyse usuelles utilisées et des méthodes expérimentales plus spécifiques développées dans le cadre de ce travail. Ainsi, l'accent sera mis sur les techniques de caractérisation microscopique des inclusions dans l'objet. Nous décrirons, en particulier, l'utilisation du rayonnement synchrotron pour réaliser des expériences de micro-fluorescence des rayons X en géométrie confocale sur de très petites inclusions.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation du corpus de l'étude considéré notamment pour la caractérisation de la signature chimique des espaces sidérurgiques d'intérêt. Une brève description des sites géologiques et archéologiques étudiés sera exposée. Les résultats de l'analyse de composition et structurale des échantillons accompagneront la présentation de ce corpus.

Les deux chapitres suivants seront consacrés aux résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse sur les minerais, les scories et les inclusions des objets. Le chapitre IV s'attachera essentiellement à présenter la nouvelle méthodologie mise en place pour déterminer la

provenance d'un objet et basée sur l'approche multivariée. Les signatures chimiques des zones de production seront ainsi caractérisées. La présentation de la démarche générale finalement adoptée et adaptée à chacune des applications historiques conclura ce chapitre. Le chapitre V donnera les résultats de la méthodologie établie appliquée aux objets d'origine inconnue en différenciant les trois applications historiques précitées.

Enfin, dans le sixième chapitre, d'une teneur plus archéologique et historique, seront discutés l'ensemble des résultats afin de dégager des caractéristiques de la circulation et la fourniture des matériaux ferreux étudiés. Dans un second temps, nous tirerons le bilan de l'apport de ce travail aux études de provenance des matériaux ferreux selon les différents points de vue méthodologiques.

Chapitre I :

PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE

Chapitre I

PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE

LES PRINCIPES DE BASE QUI INTERVIENNENT dans les études de provenance des objets ferreux archéologiques vont, dans un premier temps, être exposés. Cette revue générale présentera le comportement des éléments chimiques lors de l'étape de réduction du minerai et nous permettra de définir ceux potentiellement capables de caractériser la signature chimique du minerai. Nous rendrons compte à travers les différentes opérations des processus sidérurgiques, depuis la réduction du minerai de fer jusqu'au forgeage de l'objet, de la modification de la signature chimique initiale du minerai. Puis, les études déjà réalisées, destinées à déterminer la provenance de matériaux ferreux seront présentées, ce qui permettra d'appréhender la complexité de la problématique de provenance et de situer cette recherche dans son contexte. Cet état de l'art permettra de justifier le choix d'une caractérisation des données par analyse de statistique multivariée. La troisième partie présentera différentes approches de l'analyse multivariée ainsi que des études autour de la provenance des objets ferreux qui leur sont associées. Nous pourrions, enfin, introduire le contexte historique dans lequel s'inscrit cette étude de provenance. De ces différents travaux seront dégagées les problématiques de ce travail de recherche.

I. LA CHAÎNE OPÉRATOIRE EN SIDÉRURGIE ANCIENNE

La chaîne opératoire de production des métaux ferreux rassemble les étapes d'extraction des minerais de fer, leur réduction, les phases de travail exercées sur le produit métallique brut et *in fine* le forgeage des objets. Un minerai de fer a une composition spécifique liée à son processus de formation. Les minerais issus des régions géologiques distinctes ont des histoires géologiques différentes et, par conséquent, possèdent des marqueurs chimiques caractéristiques. Jusqu'au métal, l'ensemble des opérations métallurgiques influence l'héritage chimique du minerai. La chaîne opératoire des procédés sidérurgiques anciens pour les filières directe et indirecte a été régulièrement documentée depuis plus de trente ans (Fluzin, 1983 ; Tylecote, 1987 ; Serneels, 1998 ; Fluzin *et al.*, 2000 ; 2004 ; Pleiner, 2000 ; 2006 ; Ploquin, 2004). Notre but n'est donc pas ici d'en donner un exposé exhaustif⁵, mais plutôt de bien cerner l'évolution de l'héritage chimique du minerai à travers les différentes étapes de la chaîne opératoire. A partir de quoi, nous poserons les principes qui constituent la base d'une étude de provenance d'objets ferreux.

I.1. LES MINERAIS DE FER ET LEUR PREPARATION

Les minerais de fer sont des minéraux ferrifères (oxydes, oxyhydroxydes, sulfures et carbonates de fer) associés à une gangue d'oxydes constituée d'autres éléments. Les combinaisons minéralogiques du fer dans le minerai sont très variées. Les principaux minéraux riches en fer⁶ sont (Mangin, 2004) :

- dans la famille des oxydes : wüstite (FeO) hématite (α -Fe₂O₃) (%_{mass}Fe=72,4), magnétite (Fe₃O₄) (%_{mass}Fe=69,9), goethite (FeOOH) (%_{mass}Fe=62,9),
- dans la famille des carbonates : sidérite (FeCO₃) (%_{mass}Fe=48,3),
- dans la famille des sulfures : pyrite (FeS₂) (%_{mass}Fe=46,6).

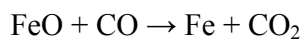
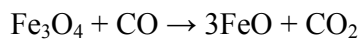
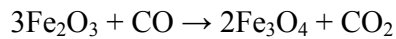
Le minerai géologique à partir de son extraction hors du gisement subit une série de traitements préliminaires afin d'en améliorer sa qualité. Les traitements peuvent être physiques : sélection, tri, lavage et concassage. Ils servent plus particulièrement à séparer le minerai du stérile. Les traitements peuvent être également thermiques. Les minerais subissent alors une chauffe (entre 300 à 600°C) ce qui élimine une partie de l'eau de constitution et le soufre (opération de « grillage ») et dissocie les carbonates en CO₂ (Serneels, 1993 ; 2000).

⁵ Le lecteur pourra se reporter à l'Annexe A pour une description des différentes étapes de la chaîne opératoire.

⁶ La limonite aurait pu intégrer la liste. Cependant, 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.

I.2. REDUCTION DES OXYDES DE FER

La réduction des oxydes de fer constitue la première étape du processus sidérurgique. Cette opération consiste d'une part, à apporter de l'énergie sous forme de chaleur afin de rompre les structures cristallines et les liaisons moléculaires qui lient le fer aux autres éléments et d'autre part, à combiner l'oxygène présent à un élément plus réducteur que le fer. Elle est réalisée grâce à la combustion du charbon de bois en présence du minerai. Les principales réactions mises en jeu au cours de la réduction des oxydes de fer par les gaz issus de la combustion du charbon de bois et par le charbon lui-même sont :



Les conditions de température et de pression partielle de CO, sous lesquelles les oxydes de fer sont réduits, sont présentées par les courbes de Chaudron (courbes bleues) dans la Figure I.1. On constate que la réduction de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) se déroule :

- soit en deux temps ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$) si la température est inférieure à 570°C ,
- soit en trois temps ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) si elle est supérieure à 570°C .

La réaction de Boudouard (courbe rouge) donne les conditions de formation du monoxyde de carbone et montre que sa teneur croît avec la température. A droite de la courbe de Boudouard, le dioxyde de carbone est réduit par le carbone libre. A gauche de la courbe (température plus faible), le monoxyde de carbone devrait s'oxyder en CO_2 . Cependant, la vitesse de la réaction est faible et un équilibre s'instaure (visualisé par la courbe bleue pointillés) entre les oxydes de fer et le gaz. Ainsi, la réduction des oxydes de fer est possible même à faibles températures mais en présence d'une teneur suffisante en CO dans le gaz (Serneels, 1993).

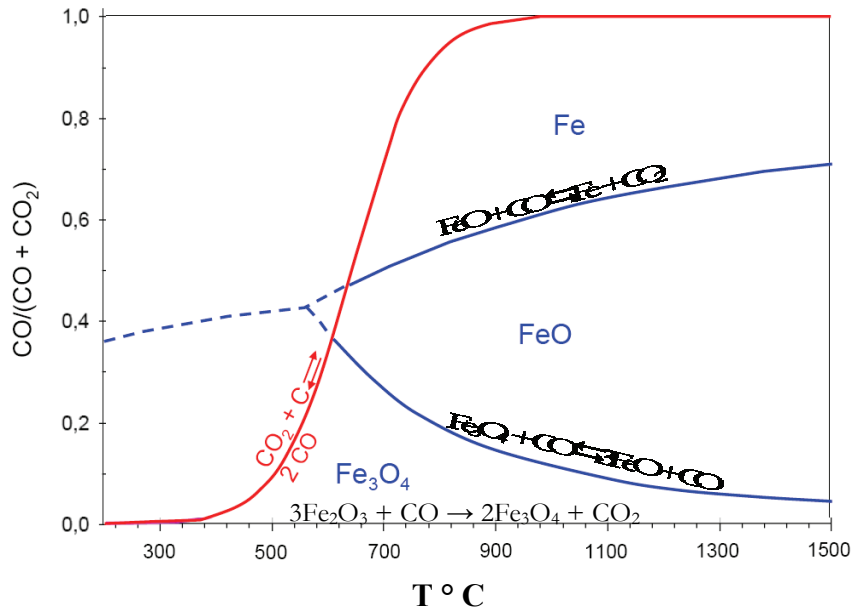
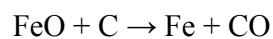
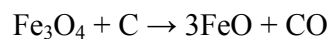
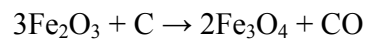


Figure 1.1 – Courbes d'équilibre de Chaudron pour la réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone

Par ailleurs, s'il y a un bon contact entre les produits réagissants, la réduction des oxydes de fer par le carbone présent dans le charbon de bois est possible (Chaussin & Hilly, 1962) et se fait selon les équations :



I.3. RAPPELS SUR L'ÉVOLUTION HISTORIQUE DES PROCÉDES SIDÉRURGIQUES

Depuis l'apparition des premiers procédés sidérurgiques et jusqu'au XIII^e siècle, la réduction du minerai de fer se fait exclusivement selon le procédé direct sur le territoire correspondant à l'actuelle France. L'opération a lieu dans un bas fourneau à relativement basse température pour le fer (dans une fourchette de 1200° à 1400°C environ). Ces températures étant inférieures à celle de la fusion du métal (fer pur : $T_{\text{fusion}}=1536^\circ\text{C}$), la réduction se fait à l'état solide. Les composés qui ne se réduisent pas forment la scorie qui ne se sépare pas totalement du fer métallique. Le produit de l'étape de réduction du procédé direct est alors une masse de fer ou d'acier (appelée loupe ou éponge) fortement chargée de scories.

Sur ce même territoire, pendant les derniers siècles du Moyen Âge, se sont juxtaposées des façons différentes de réduire le minerai de fer. L'usage de l'énergie hydraulique (la force humaine est remplacée par celle de l'eau) se développe pour la mécanisation d'une partie de la

chaîne opératoire sidérurgique. Les premières utilisations sembleraient être liées à celle du marteau hydraulique pour le compactage de la loupe et sa transformation sous forme de barres (Benoit, 1994 ; Benoit & Berthier, 1998). D'autre part, la mécanisation de la ventilation donne lieu à l'apparition du procédé indirect.

En effet, l'utilisation de la force hydraulique pour la ventilation du fourneau sera à l'origine d'une augmentation notable de la température⁷. Cette température élevée facilite la diffusion du carbone dans le métal et on obtient alors un alliage fer-carbone : la fonte (%C>2). D'autre part, du fait de sa forte teneur en carbone, cet alliage a un point de fusion inférieur à celui du fer pur (1135°C pour une fonte à 4,3 % de C) et sort à l'état liquide de ce que l'on appelle alors « haut-fourneau ». Les composés du minerai qui ne se réduisent pas se séparent facilement par flottation et vont former des déchets caractéristiques appelés laitiers. La fonte obtenue est peu ductile et cassante en comparaison des alliages ferreux à plus faible teneur en carbone (fer et acier). Elle peut donc être difficilement mise en forme par forgeage. Afin d'obtenir du fer ou de l'acier à partir de la fonte, le matériau doit être débarrassé d'une partie de son carbone (et d'autres éléments) en l'oxydant à chaud (c'est l'étape d'« affinage »). Un des procédés le plus ancien est l'affinage wallon⁸ (Lechevallier *et al.*, 2000).

Le procédé indirect va apparaître progressivement entre le XII^e et le XVI^e siècle jusqu'à supplanter presque complètement dans le nord de l'Europe le procédé direct à partir du XVI^e siècle, à l'exception de particularités locales qui seront détaillées ultérieurement (Magnusson & Lapphyttan, 1985 ; Belhoste *et al.*, 1991 ; Knau *et al.*, 1996). L'origine précise de la métallurgie indirecte reste encore problématique⁹. Dès le tournant des XIV^e-XV^e siècles, les maîtres de forge wallons et allemands influencent l'implantation du procédé indirect dans le nord-est de la France, la métallurgie allemande étant très active à cette même période (Belhoste *et al.*, 1994). Ces mêmes métallurgistes wallons contribuent à la diffusion du procédé dans l'ouest de la France au cours de la seconde moitié du XV^e siècle. Dans les Alpes, les techniques bergamasques confirment l'avance acquise par les vallées de la Lombardie en matière de production de fer et d'acier au XIII^e siècle. La soufflerie associée au four n'apparaît dans la sidérurgie lombarde que dans le dernier tiers du XIII^e siècle. La Lombardie a bénéficié depuis le début du XIV^e siècle d'une évolution d'un équipement fondé sur la soufflerie hydraulique favorisant une production massive de fer « marchand » (Braunstein, 2003). Dans le cadre d'une spécialisation précoce en acier, cette région semble connaître une avancée sensible dans la production de la fonte¹⁰. Le savoir-faire des spécialistes issus des vallées

⁷ La température s'élève à 1500°C (et plus).

⁸ Ce procédé a été inventé en principauté de Liège avant d'être propagé au reste de l'Europe par des ouvriers wallons.

⁹ Les études tendent à montrer que dans les régions d'Europe du Nord et du Nord-Ouest, ce type de métallurgie s'est mis en place de manière précoce.

¹⁰ A ce titre, notons que des masses de fonte ont été découvertes dans des fourneaux à fer du Val Gabbia datant de la période lombarde. CUCINI TIZZONI & TIZZONI, éd., *La miniera perduta. Cinque anni di ricerche archeometallurgiche nel territorio di Bienno*, Bienno, 1999, 247 p. Ph. Fluzin a montré que, sur le site, la maîtrise

bergamasques et brescianas sera exporté en Toscane et en Dauphiné (Belhoste, 2001). A ce titre, l'usage industriel du procédé indirect en Dauphiné n'est véritablement attesté par les sources historiques qu'à partir du XVI^e siècle, le monde alpin ayant développé une sidérurgie spécifique.

L'opération d'affinage ayant lieu à une température inférieure à celle de la fusion du fer et des aciers jusque dans la seconde moitié du XIX^e siècle, le matériau final contiendra également un grand nombre d'impuretés issues principalement de l'oxydation de la fonte qui se retrouvent dans la loupe finale sous la forme d'inclusions. Pour en savoir plus sur ce procédé, le lecteur pourra se référer aux travaux de Tylecote (1987) et Pleiner (2000).

Alors que le procédé indirect se diffuse, des forges hydrauliques fidèles à la réduction directe sont encore élevées du XIV^e au XVI^e siècle, par exemple en Lorraine et dans les Alpes de manière ponctuelle (Sclafert, 1926 ; Leroy, 1998). On sait, d'autre part, que les Pyrénées font partie des rares régions européennes à avoir conservé ce procédé jusqu'au XIX^e siècle (Bonhôte *et al*, 1999). Le cas des Pyrénées ariégeoises est emblématique de cette permanence de la sidérurgie directe qui a su s'adapter aux contraintes de l'environnement pour répondre à des demandes grandissantes en métal. La réduction directe en Ariège s'est maintenue jusqu'à l'époque contemporaine grâce à la qualité et la puissance exceptionnelles du gisement local, l'abondance de l'eau, la présence de bois et la qualité du produit (Bonhôte *et al*, 1999). Ainsi, au début du XIV^e siècle, la mouline, une forge de réduction directe munie de la force hydraulique, s'installe dans le Comté de Foix et ses alentours (Verna, 2001). Elle a joué un rôle fondamental dans l'organisation économique et sociale des vallées des Pyrénées centrales à la fin du Moyen Âge. Nous reviendrons sur ce point à l'issue de ce chapitre. Selon C.Verna, la mouline, qui appartient à la seconde génération de forges hydrauliques, serait une forge de réduction directe munie d'un marteau hydraulique profitant également de soufflets hydrauliques (Verna, 2008). Puis, succède à la mouline une période d'effervescence technique au cours du XIV^e siècle où d'autres types de forges sont expérimentés telle que la forge à la catalane (Cantelaube, 1995 ; 2000).

Dans les parties suivantes, ne sera considérée que la filière directe. En effet, nous verrons dans la suite que l'héritage chimique du minerai ne se retrouve pas dans les objets issus du procédé indirect.

de la décarburation semble manifeste. Se pose ainsi le problème de savoir s'il s'agit ici des « prémices de l'opération d'affinage de la fonte » (Fluzin, 1998).

I.4. L'ETAPE DE REDUCTION DE LA FILIERE DIRECTE

I.4.1. Les déchets de la filière directe

Les opérations de réduction en bas-fourneau et de travail du métal génèrent, en plus de la loupe, des déchets caractéristiques appelés scories. Nous n'entrerons pas ici dans leur description morphologique détaillée ni dans celles des phases qui composent ces échantillons que l'on pourra trouver dans de nombreux ouvrages (Serneels, 1993 ; Jarrier, 1993 ; Fluzin, 1994 ; Mahé-Le Carlier, 1997 ; Mahé-Le Carlier & Ploquin, 1999 ; Fluzin *et al.*, 2000). Nous nous contenterons d'en donner un bref aperçu afin que le lecteur puisse les distinguer dans la suite du travail.

I.4.1.1. Scories de réduction

Une typologie de ces scories en fonction de leur compositions minéralogiques et chimiques est résumée dans le Tableau I.1 (Ploquin *et al.*, 1996 ; Mahé-Le Carlier, 1997). Notons aussi qu'il n'est pas exclu de retrouver sporadiquement des laitiers, déchets typiques des hauts fourneaux, pour la sidérurgie directe (Mahé-Le Carlier *et al.*, 1998).

Parmi ces scories, on distingue les scories qui s'écoulent à l'extérieur du fourneau et celles qui restent au fond de la cuve du fourneau et imbriquées dans la masse de charbon de bois.

Tableau I.1 – Typologie chimico-minéralogique des déchets de réduction de la filière directe

	Scories classiques du bas fourneau			
	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
Désignation	Scories « denses » : Fe₂O₃>60%	Scories « mi-lourdes »	Quasi-laitiers: Fe₂O₃>20-30%	Laitiers : Fe₂O₃~15-20%
Compositions	-si elles sont calciques : fayalite (Fe ₂ SiO ₄) + wüstite (FeO). -si elles sont calco-alumineuses : formation de cristaux de kirschsteinite (FeCaSiO ₄) et de méililite ((Ca,Na) ₂ (Mg,Fe,Al) [(Al,Si) SiO ₇]) -si elles sont alumineuses : formation d'hercynite (FeAl ₂ O ₄).	scories souvent manganésifères, composés de Fe ₂ SiO ₄ , de FeO localisée, de fer en billes.	scories « légères » à méililite, pyroxénoïde, parfois olivine. Présentent souvent une phase vitreuse.	composés principalement de matrice silicatée souvent vitreuse + pyrénoïde et fer (fonte) en billes.

Des éléments autres que ceux provenant du minerai peuvent également migrer dans les scories, comme nous le verrons ultérieurement.

1.4.1.2. Scories de forge

Les scories de forge d'épuration ou d'élaboration sont produites lors du travail du métal, par réactions entre le métal et divers produits tels que les ajouts, les cendres ainsi que les impuretés du métal. Les études de scories sur des sites archéologiques utilisant des minerais typés (Serneels, 1993 ; Leroy, 1997) ont montré que, contrairement aux scories de réduction, l'héritage chimique du minerai disparaissait dans les scories de forge.

1.4.2. *Les différentes sources d'apport d'élément chimique*

Nous avons vu, dans les paragraphes précédents, que les principaux constituants des scories de réduction sont les composés non réduits du minerai, issus majoritairement de la gangue de celui-ci. Du point de vue chimique, l'ensemble de la matière qui constitue la charge introduite dans le fourneau doit se retrouver dans les produits et déchets de réduction. Or, cette charge n'est pas seulement constituée des minerais de fer. Elle est également constituée du charbon de bois, ou encore d'ajouts volontaires comme les fondants calciques. Enfin, il ne faut pas négliger, non plus, les pollutions éventuelles entraînées par l'utilisation d'un foyer en argile.

○ **Charbon de bois**

Une grande quantité de charbon de bois, atteignant plusieurs centaines de kilogrammes par opération de réduction, est introduite dans le bas-fourneau. Des réductions expérimentales ont mis en évidence que la masse de charbon est généralement 1,5 à 2 fois plus élevée que celle du minerai (Serneels, 2002). Pendant la réduction, des cendres de charbon, qui constituent un résidu incombustible, se forment dans le fourneau. Les cendres sont en contact avec le minerai et les scories qui se forment. Elles sont majoritairement constituées de calcium et de potassium. On y trouve également du phosphore et de la silice (1,5%_{mass}-9%_{mass}) ainsi que d'autres éléments comme le manganèse et le magnésium. Les traces les plus abondantes sont celles des éléments Sr, Ba, Zr et Rb (Crew, 2000 ; Serneels, 2002 ; Kronz, 2003). Plusieurs expérimentations ont démontré que la contribution des éléments majeurs, mineurs et traces les plus abondantes était détectable sur la composition finale de la scorie (Crew, 2000 ; Serneels, 2002).

○ **Parois de four**

Les données de la littérature peuvent nous donner une idée de leur composition (Crew, 2000 ; Senn *et al.*, 2009). Les parois du fourneau sont constituées d'argile et de sable. Elles risquent d'amener essentiellement des éléments tels que Si, Al, Ti et Ba.

○ **Ajout calcaire**

L'ajout d'un matériau calcaire augmente la fluidité de la scorie et donc sa capacité à être évacuée. Ces ajouts sont parfois envisagés afin de traiter avec un rendement acceptable des charges minérales à faible teneur en fer. Plusieurs études ont mis en évidence un tel emploi en réduction directe. Ainsi, Serneels (2000) montre qu'un minerai riche en calcaire et pauvre en fer a été utilisé en mélange avec un autre minerai sur le site de Liestal-Röserthal dans le canton de Bâle-campagne. Sur le site des Oulches (Berry), la charge du bas fourneau antique était modifiée par un ajout de castine¹¹ (Mahé-Le Carlier *et al.*, 1998). Il a été établi qu'il peut y avoir jusqu'à 10% en poids d'ajouts de castine (Mahé-Le Carlier & Ploquin, 1999). Cependant, notons que ces « fondants » étaient plutôt utilisés en contexte de haut fourneau (Desaulty, 2008).

Selon la nature de l'ajout calcaire, les éléments, autres que le calcium, qui seront introduits dans le système différeront. En plus de cet élément, les principaux apports seront le strontium dans le cas d'usage de castine, ainsi que le magnésium dans celui de calcaire magnésien. Les éléments Al, Si, K, Ti, V et les traces Rb, Cr et Zr peuvent également être apportés au système (Mahé-Le Carlier, 1997 ; Serneels, 1999).

○ **Mélange de plusieurs types de minerais**

Des études ont également montré l'utilisation de mélanges de minerais sur plusieurs sites archéologiques. Nous venons de mentionner l'exemple du site de Liestal-Röserthal. Ce point n'est donc pas à négliger.

○ **Bilan**

L'étude des bilans de matière lors de réductions expérimentales ont permis de mettre en évidence et préciser les contributions des différentes sources de pollution à la formation de la scorie (Eschenlohr & Serneels, 1991 ; Serneels & Crew, 1997 ; Serneels, 2002 ; Desaulty *et al.*, 2009). Si la scorie est essentiellement composée des éléments du minerai, il apparaît que l'apport des contaminations à sa production peut être importante. Par exemple, dans certains cas, la scorie peut être composée jusqu'à plus de 20% des éléments des contaminants. Le Tableau I.2 fait état de quelques exemples de ces contributions.

¹¹ De la calcite CaCO_3 mais aussi de la dolomite $((\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3)$.

Tableau I.2 – Exemples de la contribution des différents composés de la charge à la formation de 100g de scorie pour le procédé direct (Crew, 2000)

Origine des échantillons	Type	Quantités nécessaires à la formation de 100 g de scorie		
		Quantité de minerais (g)	Quantité d'argile (g)	Quantité de cendre (g)
XP27	Expérimentation	141	20	5
XP63	Expérimentation	122	4	19
XP74	Expérimentation	100	10	18
Béocourt	Site archéologique	120	12	7
Maron	Site archéologique	140	4	

Crew (2000) a également montré que, dans certains autres cas, la composition initiale du minerai pouvait contribuer quasiment uniquement à la formation de la scorie. En ce sens, les travaux de Desaulty *et al.* (2009) ont confirmé et formalisé le fait que l'influence de certains éléments dans les polluants sur la composition de la scorie dépendait directement de leurs teneurs initiales dans le minerai d'origine. Si celle-ci est importante, les effets de pollution seront négligeables. Ils pourront au contraire être significatifs dans le cas de faibles teneurs dans le minerai.

I.5. ORIGINE DES INCLUSIONS

I.5.1. Comportement des éléments chimiques et formation des inclusions

Le produit de la réduction dite « directe » est une éponge plus ou moins carburée¹² contenant les composés non réduits initialement présents dans le système (minerai, parois du four, charbon, ajouts) piégés sous forme d'inclusions (Buchwald & Wivel, 1998). Pour la filière indirecte, le produit issu de l'étape d'affinage sera également une loupe de structure hétérogène contenant une partie de scorie sous forme d'inclusions. Ces inclusions vont être générées à partir de l'oxydation des phases et éléments constituant la fonte (Fe, C, Si, Fe₃C, Si, Fe₃P, (Fe,Mn)S, (Cr, Ti, V)(N, C),...). Ainsi, les matériaux ferreux anciens contiennent toujours, au sein de leur matrice métallique, des inclusions non métalliques liées directement aux procédés d'élaboration. Nous allons voir que les conditions de formation des inclusions des deux filières sont cependant différentes.

Lors de la transformation du minerai en métal, en fonction des conditions de température et de pression dans les fourneaux, certains composés ne se réduisent pas. Ils seront appelés dans la suite de ce travail Composés Non Réduits (CNR). Ceux qui sont réduits vont migrer dans la matrice métallique, ceux qui ne le sont pas passeront dans les déchets de l'opération de réduction appelés, comme nous l'avons vu précédemment, scorie ou laitier (et donc les

¹² Nous faisons référence aux notions de qualités d'alliages ferreux dans l'Annexe B.

inclusions). Le fait que certains éléments ne se réduisent pas lors de l'étape de réduction et se retrouvent dans le produit fini constitue la base des raisonnements qui seront développés. L'épuration par martelage de la loupe n'étant jamais parfaite, des inclusions issues de la réduction seront toujours présentes dans l'objet fini (Crew, 1991 ; Doswald, 1994 ; Dillmann, 1998 ; Fluzin & Leclère, 1998 ; Serneels, 1998 ; Dieudonné-Glad *et al.*, 2001).

Dans l'optique de comprendre quel type d'informations peut nous fournir l'analyse des inclusions, nous allons expliciter le comportement des éléments du minerai dans les deux filières sidérurgiques. A partir des données de la thermodynamique, il est possible d'appréhender leur comportement¹³. Notons que les données obtenues à partir du diagramme d'Ellingham décrivent des réactions à l'équilibre dans des milieux homogènes et pour des composés simples. Or, les mélanges et les interactions dans les fourneaux anciens sont plus complexes. Les grandes tendances sur le comportement des éléments majeurs ont donc été établies à partir de considérations thermodynamiques mais également d'observations faites lors de travaux de reconstitution expérimentale (Ploquin, 1993 ; Serneels & Crew, 1997 ; Dillmann, 1998 ; Serneels, 2002 ; Dillmann & L'Héritier, 2007). Le comportement des éléments traces¹⁴ a été beaucoup moins étudié dans le cadre de la sidérurgie ancienne¹⁵. Récemment, les travaux de thèse de Desaulty (2008) ont permis d'ajouter, aux résultats déjà existants, de nouvelles données sur le comportement des éléments majeurs, mineurs et surtout ceux à l'état de traces.

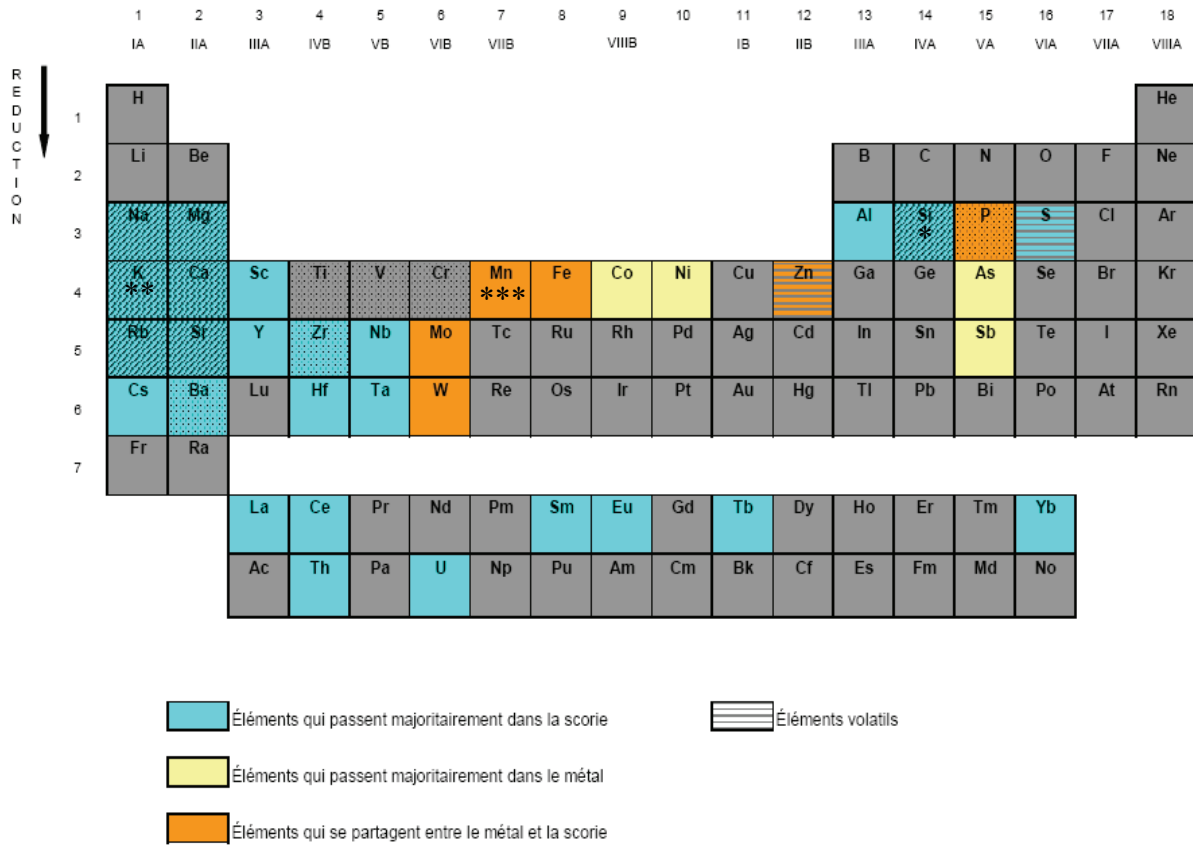
I.5.1.1. Pour le procédé direct

La Figure I.2 fait état du comportement des composés du minerai lors de l'opération de réduction du procédé direct (Desaulty, 2008).

¹³ Grâce au diagramme d'Ellingham qui présente les variations d'enthalpie libre (ΔG°).

¹⁴ Rappelons que les éléments traces sont les éléments dont les teneurs sont inférieures à 1000 ppm dans les échantillons.

¹⁵ Rappelons que par « ancienne », on entend la sidérurgie de sa naissance (~2500 BC) à la seconde partie du XIX^e siècle avant les procédés d'affinage à l'état liquide (Bessemer, Thomas, Martin).



- * : la teneur en Si dans le métal est inférieure à 0,02-0,04%_{mass} selon Buchwald & Wivel (1998)
- ** : Crew (2000) montre que K sort en partie du système car il est volatil.
- *** : très majoritairement le 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) (Truffaut, 1994). Selon Buchwald & Wivel (1998) les teneurs en Mn sont généralement inférieures à 0,02-0,04%_{mass}.

Figure I.2 – Comportement des éléments lors du procédé direct (Desaulty, 2008)

Ce tableau met en évidence les éléments qui vont rester associés au métal (Co, Ni, As, Sb), ceux qui se partagent entre le métal et la scorie (représentés en orange), et ceux qui passeront totalement dans la scorie (représentés en bleu clair). Ces derniers correspondent, par exemple, aux Terres Rares.

On remarque donc qu'une grande quantité d'éléments présents initialement dans le minerai migreront dans le déchet de l'opération et vont en conséquence se retrouver dans les inclusions de l'objet.

1.5.1.2. Pour le procédé indirect

Le comportement des composés du minerai pour les deux étapes (réduction et affinage) de la filière indirecte a également été étudié par Desaulty (2008) (Figure I.3).



Figure I.3 – Comportement des éléments lors du procédé indirect (Desaulty, 2008)

Lors de la première étape (réduction), la majorité des éléments initialement présents dans le minerai migreront dans le déchet de l’opération (laitier). D’autres se partageront entre la fonte et le laitier allant préférentiellement dans le métal (P, Si, S, Cu, Mo) ou au contraire dans le laitier (Mn, Nb, W, Zn, V, Cr), tandis que peu d’éléments passeront majoritairement¹⁶ dans le métal (Co, Ni, As, Sb). En conséquence, une grande quantité d’éléments va être éliminée dans

¹⁶ Desaulty (2008) caractérise les éléments qui passent majoritairement dans la fonte lorsque le coefficient de répartition moyen mesurant le rapport des concentrations moyennes de l’élément i dans les laitiers et les fontes et défini par la relation $D_i^{laitier/fonte} = C_i^{laitiers} / C_i^{fontes}$ est inférieur à 0,1.

le laitier. De plus, comme nous l'avons vu dans le § I.3, la réduction se déroule ici à l'état liquide. Le produit de la réduction (fonte) ne contient quasiment pas d'inclusions non métalliques. On ne retrouve donc pas les éléments non réduits du minerai sous la forme d'inclusions dans le produit à ce niveau de la chaîne opératoire.

Lors de l'affinage en phase solide, au cours duquel le matériau est réoxydé à chaud, des inclusions se formeront dans le matériau final à partir de l'oxydation de éléments de la fonte (Fe, Si, P...). Les éléments qui se sont retrouvés dans la fonte se répartiront ainsi entre le métal et les inclusions. Les inclusions ne contiennent donc pas directement les CNR du minerai.

Pour le procédé indirect, il apparaît donc que les inclusions de l'objet affiné ne sont pas constituées des CNR du minerai. Ce comportement particulier des éléments lors du procédé indirect rend difficile, voire impossible, les études de provenance pour les objets qui en sont issus. Les objets de la filière directe seule feront l'objet de ce travail¹⁷.

1.5.2. Les types d'inclusions pour le procédé direct

Pour le procédé direct, plusieurs types d'inclusions de scorie ont été mis en évidence. Ce point est largement développé dans la littérature. La présence d'inclusions entièrement vitreuses (à forte teneur en silicium et faible teneur en fer) et des inclusions à cristaux de wüstite (FeO) dans une matrice polyphasée majoritairement fayalitique (Fe_2SiO_4), dans des barres de fer, a été montrée par Hedges & Salter (1979). Ces dernières années, des études menées sur les inclusions dans des objets finis ont mis en évidence les mêmes types d'inclusions (Dillmann, 1998 ; Dillmann & Balasubramaniam, 2001 ; Renoux *et al.*, 2001 ; Serdon & Fluzin, 2002). Les inclusions composées de silicates de fer (fayalite) et d'oxydes de fer (principalement la wüstite sous forme dendritique) constituent la grande majorité des inclusions. Les inclusions vitreuses ont toujours été observées au voisinage de zones fortement carburées (Figure I.4). Dillmann (1998) a également identifié des inclusions de type particulier, dans lesquelles se trouvent de l'hercynite ($\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) et d'autres phases aluminées de type spinelle (MgAl_2O_3).

¹⁷ Il sera donc indispensable de discriminer les procédés d'élaboration dans certains cas d'étude. La méthode permettant de déterminer la filière à l'origine de l'objet sera détaillée dans le Chapitre II. Celle-ci a été établie à partir de l'analyse des inclusions par Dillmann & L'Héritier (2007).

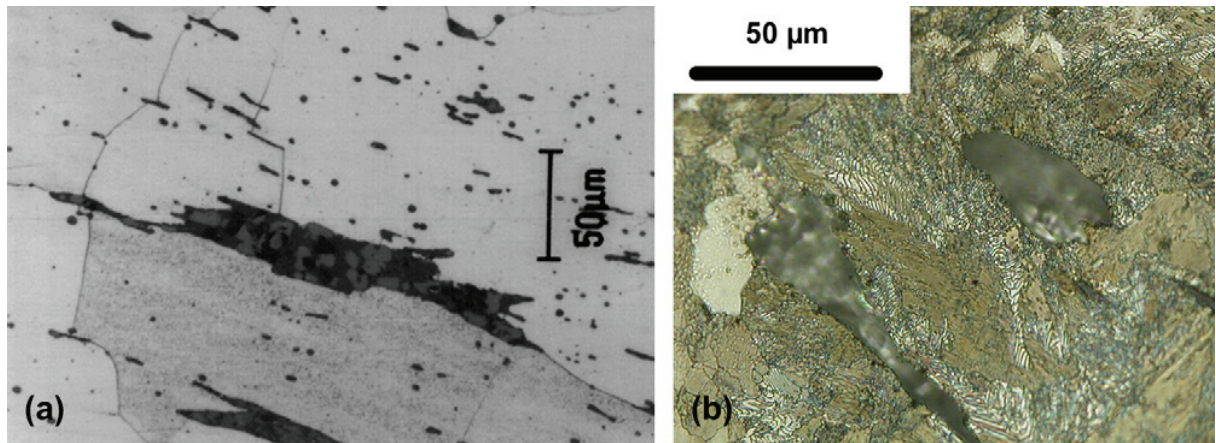


Figure I.4 – Deux types d'inclusions issues du procédé direct. (a) : inclusions contenant des dendrites de wüstite dans une matrice fayalitique. (b) : inclusions vitreuses contenant une faible teneur en FeO (Dillmann & L'Héritier, 2007)

I.6. BILAN POUR LE PROCÉDE DIRECT

La Figure I.5 donne un bilan du comportement des éléments et des risques de pollution par le charbon de bois et les parois lors de l'étape de réduction du procédé direct. Ces résultats sont déduits des données de la littérature ainsi que de l'étude d'échantillons issus de trois réductions expérimentales (Desaulty, 2008).

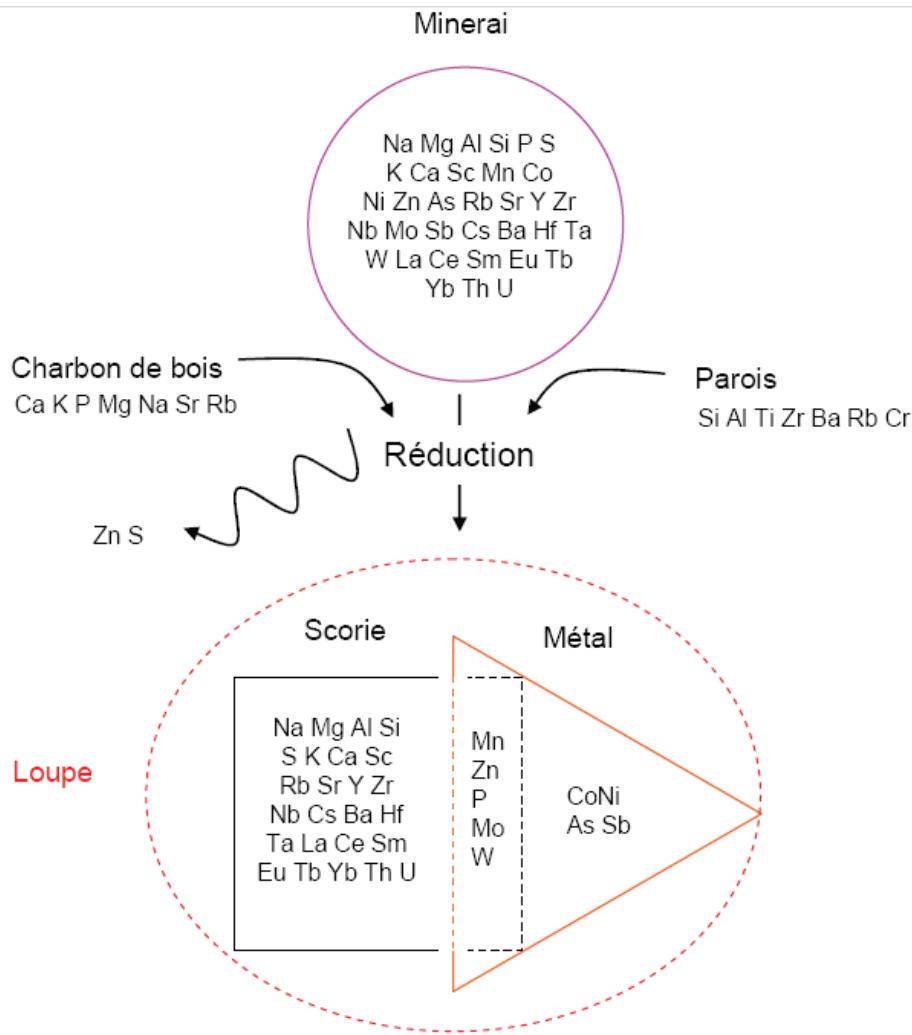


Figure I.5 – Comportement des éléments et risques de pollution par les cendres du charbon de bois et les parois lors de l'étape de réduction du procédé direct (Desaulty, 2008)

Certains éléments se logeront de préférence dans le métal (ex : Co, Ni) ou dans la scorie de la loupe (ex : Na, Mg, Y, Yb) constituant ainsi des marqueurs hérités du minerai. A partir de ces observations sur le comportement des éléments présents dans le système, il devient alors possible d'apprécier le lien de parenté entre les minerais, les scories et les inclusions dans l'objet pour le procédé direct. Dans ce qui suit, nous allons aborder les notions d'héritage chimique et de filiation du minerai aux inclusions dans les objets.

I.7. FILIATION CHIMIQUE DU MINERAI AUX INCLUSIONS POUR LE PROCÉDE DIRECT

Le fait que l'oxyde de fer se réduise induit l'appauvrissement en fer et, en conséquence, l'enrichissement des oxydes non réduits présents du minerai à la scorie (et donc aux inclusions de réduction). De plus, le fait que ces oxydes ne sont pas réduits et passent en même proportion dans la scorie explique que, du minerai aux inclusions, les rapports de concentration de ces

éléments sont conservés. Il semble donc possible de calculer le rapport des concentrations du minéral aux inclusions de l'objet. Plusieurs travaux ont utilisé la notion d'héritage chimique du minéral. Nous allons voir, ci-dessous, que l'analyse combinée des minerais, des déchets de la réduction et des inclusions des objets archéologiques permet de suivre cet héritage du minéral aux inclusions et de remonter ainsi à l'origine d'un objet.

1.7.1. Conservation des rapports des composés non réduits du minéral à l'inclusion

Afin de mettre en exergue le comportement des éléments lors du procédé direct et les éléments touchés par les différentes pollutions, Desaulty (2008) a normalisé les compositions des déchets et des produits (métal et inclusions) à celles des minerais (c'est-à-dire que les compositions sont divisées par celle du minéral) pour différentes expérimentations réalisées dans le cadre de sa thèse. Cette normalisation permet de définir deux facteurs d'enrichissement (E^m) par rapport aux minerais : E^m_{sc} , facteur d'enrichissement de la scorie par rapport au minéral et E^m_l , facteur d'enrichissement de la matrice métallique de la loupe par rapport au minéral. Les résultats obtenus pour une expérimentation (XP03) sont illustrés dans la Figure I.6, à échelle logarithmique. Lorsque la courbe illustrant la composition des scories ou du métal se situe au dessus de la courbe du minéral (courbe rose : $E^m=1$), cela signifie que le procédé entraîne un enrichissement de l'élément dans l'échantillon par rapport au minéral. Dans le cas contraire (c'est-à-dire : $E^m < 1$), cela signifie que le procédé entraîne un appauvrissement de l'élément dans l'échantillon par rapport au minéral. Ainsi, il apparaît qu'un certain nombre d'éléments sont enrichis dans la scorie ($E^m_{sc} > 1$) et appauvris dans le métal ($E^m_l < 1$). L'auteur en déduit que ces éléments vont très majoritairement passer dans la scorie au cours de la réduction. Par conséquent, mais aussi en raison de la déplétion en Fe dans la scorie, les concentrations de ces éléments sont plus élevées dans la scorie. Pour ces éléments, un enrichissement modal $E^m_{sc} modal$ peut être défini comme étant l'enrichissement dans la scorie qui a le plus fort effectif. De cette manière, les éléments qui sont caractérisés par un facteur d'enrichissement proche de $E^m_{sc} modal$ peuvent être considérés comme non affectés par les phénomènes de pollution et présentant le même coefficient de répartition entre le métal et la scorie (par exemple Al, Zr, Hf, Ba, S, Eu, Yb, Y).

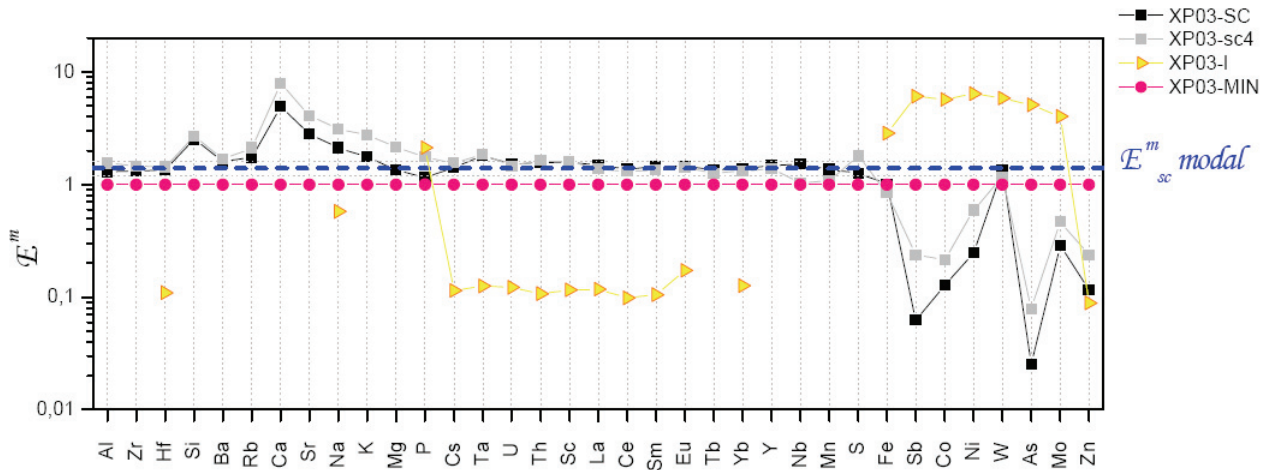


Figure I.6 – Compositions des scories et du métal de la loupe normalisées à celle du minerai utilisé pour l'expérimentation XP03. Valeur du coefficient d'enrichissement modal (E_{sc}^m modal) (WDS, EDS, ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS) (tiré de Desaulty, 2008)

A partir de ces résultats, Desaulty (2008), Desaulty *et al.* (2008 ; 2009) ont mis en évidence que les rapports des éléments qui passent quasiment exclusivement dans la scorie ($E_{sc}^m > 1$ et $E_{sc}^m \ll 1$) et dont la teneur n'est pas modifiée par des pollutions extérieures ($E_{sc}^m \sim E_{sc}^m$ modal) restent constants du minerai aux scories et ceci jusqu'aux inclusions de réduction de la loupe. Ce résultat montre que pour des minerais de composition proche mais réduits dans des systèmes différents (fourneau, charbon) les rapports d'éléments correctement choisis restent constants du minerai jusqu'à la loupe (Figure I.7).

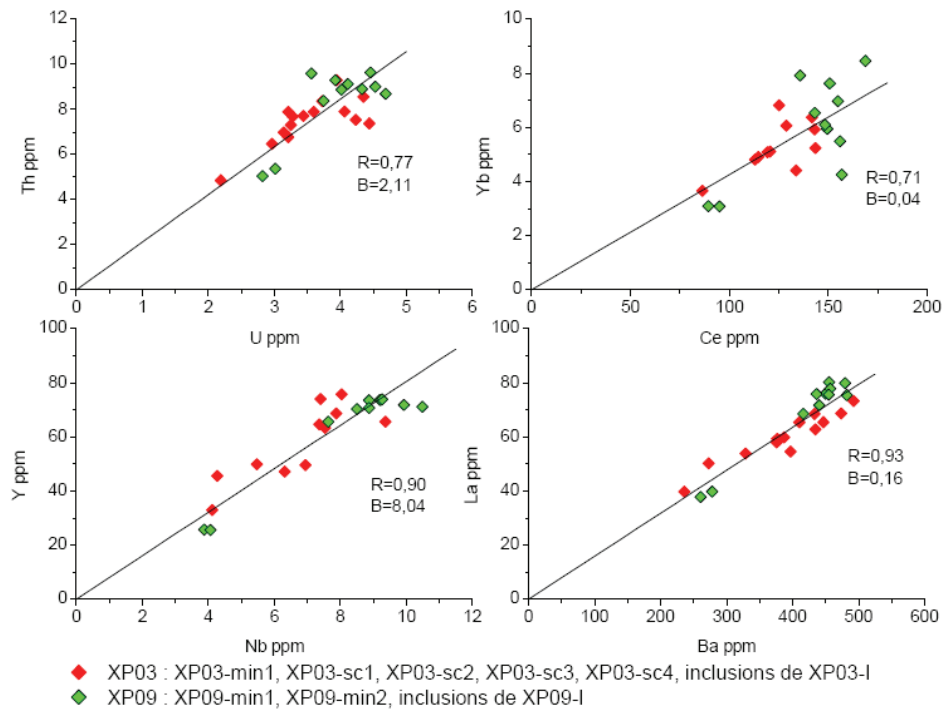


Figure I.7 – Comparaison des rapports d'éléments du minerai jusqu'aux inclusions de la loupe pour deux expérimentations (XP09 et XP03) utilisant deux minerais du Pays de Bray réduits dans des conditions différentes (Desaulty, 2008)

De la même manière, Coustures *et al.*, (2003) ont montré que pour le centre sidérurgique des Martys (Montagne Noire) certains composés du minerai utilisé pour la réduction se transmettent, avec un rapport constant de concentrations, du minerai, aux scories et ce, jusque dans les inclusions de scorie du produit.

Ces diverses études montrent l'utilité et la potentialité de l'analyse des inclusions pour les problématiques ayant trait à la provenance des objets. Néanmoins, comme nous allons le voir à présent, il existe dans certains cas des sources de variabilité des rapports des concentrations, d'une part pour les scories et les inclusions, et d'autre part, pour les inclusions uniquement. Il est donc nécessaire d'appréhender l'ensemble des facteurs qui peuvent venir fausser ces considérations (cendres de charbon de bois, parois, ajouts lors de la réduction, ajouts lors du forgeage). Ces écueils peuvent être évités en considérant à la fois les éléments non contaminés et les inclusions représentatives de la réduction du minerai.

1.7.2. Sources de variabilité des rapports des composés non réduits

1.7.2.1. Sources de variabilité communes aux scories et aux inclusions

Le rapport d'éléments non réduits, présents dans le minerai, ne sera pas constant du minerai aux scories (et donc aux inclusions) lorsque l'un des éléments a sa teneur modifiée par des phénomènes de pollution. La Figure I.8 présente deux exemples de rapports non constants du minerai jusqu'aux scories (Si/Al et Sr/La) en raison des pollutions engendrées par les cendres de charbon de bois. On voit que, tant pour les scories que les inclusions ces rapports sont significativement plus élevés que pour le minerai. Ces résultats sont issus de deux réductions expérimentales.

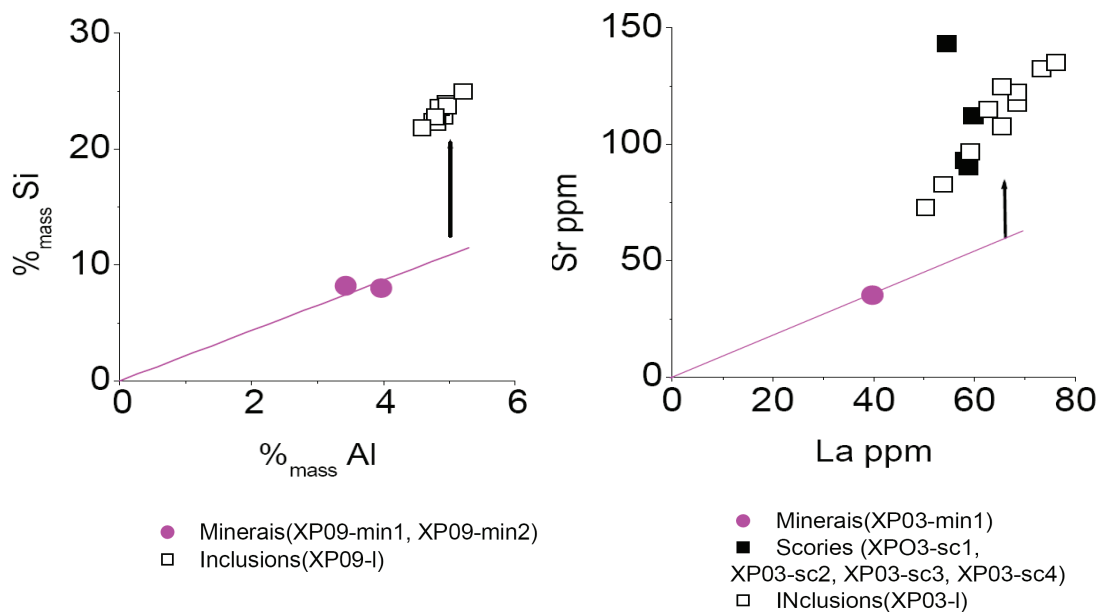


Figure I.8 – Exemples de rapports d'éléments illustrant le phénomène de pollution lors de deux réductions expérimentales XP03 et XP09 (Desaulty, 2008).

Les rapports de ces éléments ne seront donc pas caractéristiques de la signature du minerai dans l'objet. Toutefois, Dillmann & L'Héritier (2007) ont montré que ces derniers permettent de caractériser un atelier utilisant toujours le même type de minerai, fourneau, charbon et ajout éventuellement. Dans ce cas, les rapports de CNR présenteront, dans les inclusions des loupes, des rapports assez proches (Figure I.9).

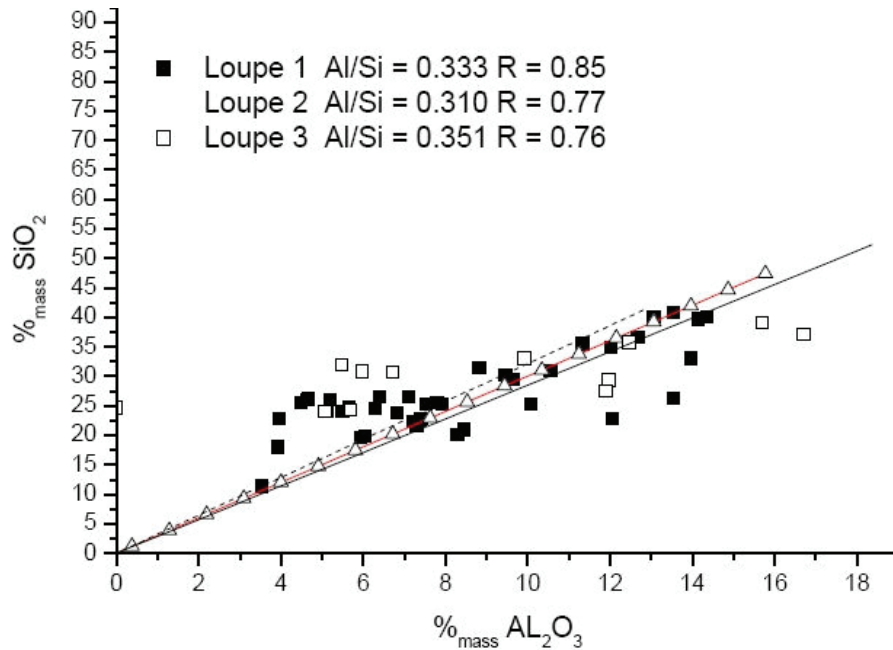


Figure I.9 – Teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 dans les inclusions d'objets ferreux issus de trois opérations de réduction expérimentales avec le même minerai (Dillmann & L'Héritier, 2007)

I.7.2.2. Sources de variabilité propres aux inclusions

En plus des sources de variabilité liées à la pollution pendant la réduction, certains facteurs peuvent augmenter la dispersion des rapports élémentaires pour les inclusions. Le premier de ces facteurs est dû au fait que les inclusions de petites tailles peuvent être fragmentées (effet de concentration de certains éléments dit « effet de pépite »). La Figure I.10 illustre cet effet pour les inclusions d'un clou mis au jour sur le site des Oulches (cas de gauche) (Dillmann, 2006). On constate que la majorité des inclusions présentent un rapport $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$ constant mais aussi qu'un certain nombre, les inclusions de plus petites tailles, a des teneurs en oxyde d'aluminium plus élevées tendant ainsi vers une composition proche du pôle « hercynite » (FeAl_2O_4). Le cas de droite, qui représente l'évolution du rapport $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$ en fonction de la taille de l'inclusion pour un autre échantillon archéologique (LUDRESF269), met en évidence le fait que ce rapport augmente en dessous d'une certaine taille de l'inclusion.

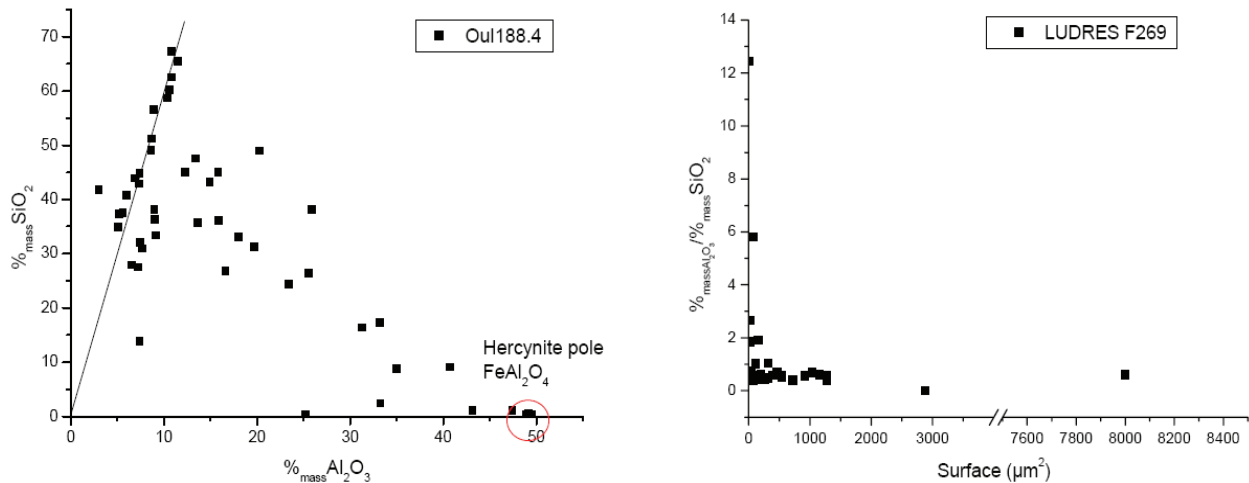


Figure I.10 – (Gauche) : Composition des inclusions dans un clou du site des Oulches (EDS). (Droite) : Variation du rapport $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$ en fonction de la taille des inclusions sur l'échantillon LUDRESF629 (tiré de Dillmann, 2006)

Une autre source de variabilité pour les inclusions est liée au fait que, dans les traitements de post-réduction, certains ajouts spécifiques peuvent être apportés (sable, etc...). Les inclusions piégées dans le métal peuvent alors avoir deux origines différentes : celles correspondantes aux scories de réduction et celles liées à des ajouts effectués par le forgeron lors de la mise en forme de l'objet¹⁸. Dillmann & L'héritier (2007) ont observé que du métal issu de mêmes opérations de réduction expérimentales mais pour lesquelles des ajouts de sable ont été utilisés lors du forgeage, présentait des inclusions polluées en SiO₂. En effet, alors que certaines inclusions ont une composition qui conserve les rapports des CNR, un grand nombre d'entre elles ont des rapports qui se distinguent (Figure I.11). Plus l'objet sera travaillé, plus l'alignement caractéristique de la réduction s'avérera difficile à détecter. Ces inclusions ne pourront évidemment pas être utilisées pour pister la signature du minerai. Dans le cadre des études de provenance, il est ainsi indispensable de vérifier que les inclusions sont issues de l'étape de réduction.

¹⁸ Notons que ces ajouts sont de nature variée, essentiellement constitués de grains de sable (donc de la silice), d'argile (silice, alumine, mais potentiellement d'autres éléments tels que potassium, magnésium, manganèse ou nickel), ou de scories pilées. Ils ont pour but non seulement de renforcer la cohésion de la masse de fer mais aussi d'éviter la réoxydation du métal lors du forgeage et la formation à sa surface d'une couche de calamine néfaste pour les soudures.

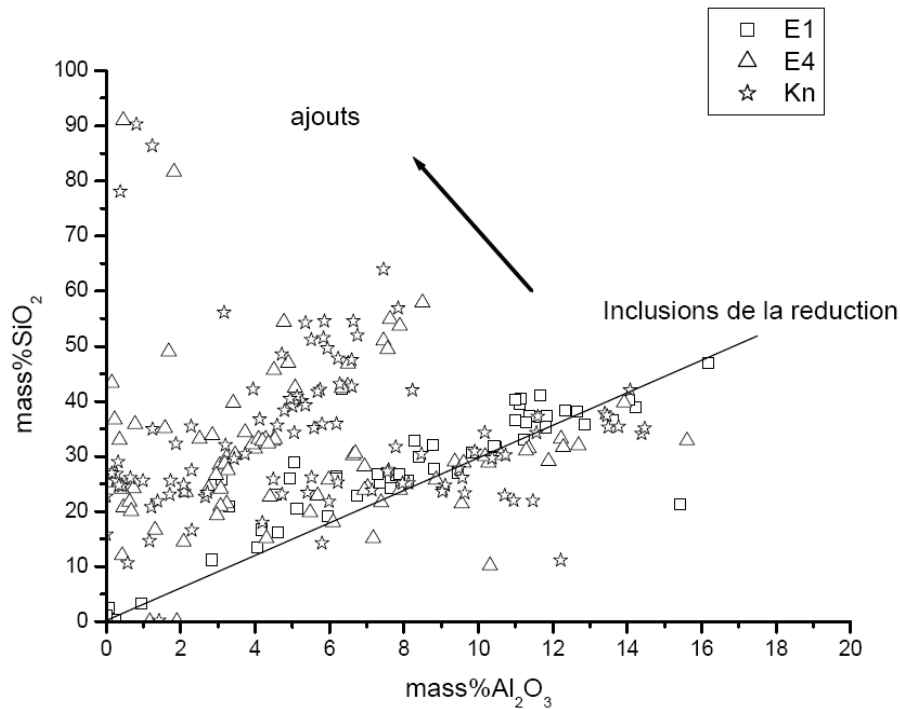


Figure I.11 – Teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 dans les inclusions d'objets ferreux (E1, E4, Kn) forgés avec ajouts et issus de trois opérations de réduction expérimentales (Dillmann & L'Héritier, 2007)

En définitive, dans le but de remonter à l'origine d'un objet, il est essentiel, d'une part et de manière générale, de ne considérer que les éléments non affectés par la pollution et ceux qui se retrouvent quasiment exclusivement dans la scorie et donc les inclusions des objets, mais aussi, d'autre part, de distinguer les inclusions de réduction des inclusions d'ajouts dans les objets. La marche à suivre pour éviter l'ensemble de ces écueils sera décrite dans le Chapitre II.

A présent, nous allons passer en revue les études de provenance d'objets ferreux effectuées à ce jour.

II. ÉTUDES DE PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX

Les minerais de fer provenant de formation géologique différente, leur composition permet de les discriminer. Au vu de ce qui a été évoqué précédemment, on peut penser qu'il est également possible de discriminer les scories et les objets issus de leur réduction. A partir de ce constat, un certain nombre d'études ont cherché à relier un objet ferreux à un minerai particulier, des scories, une région géologique ou un site archéologique en menant ainsi une

étude de provenance. Dans ce but, plusieurs types d'approches, qui seront passés en revue dans cette partie, ont été tentés à ce jour.

Pour commencer, nous verrons qu'un certain nombre d'études ont été réalisées à partir des éléments majeurs. Elles ont cherché à distinguer, soit des minerais, soit des scories, à partir de l'analyse des éléments majeurs uniquement et à tracer leur héritage chimique dans les inclusions des objets. Avec cette approche, certaines études basées sur une forte particularité chimique de certains minerais permettaient en effet d'espérer les caractériser dans les objets ou au moins les scories. Nous découvrirons, ensuite, qu'une série d'études se sont uniquement intéressées aux ensembles de scories, là encore essentiellement basées sur l'analyse des éléments majeurs, afin de distinguer leur origine.

Dans un deuxième temps, nous verrons que les études de provenance les plus récentes se sont orientées vers l'étude des éléments présents à l'état de traces permettant, ainsi, la considération d'un nombre plus important d'éléments. Certaines d'entre elles se sont intéressées à la composition de la matrice métallique. Ces études, qui restent peu courantes à ce jour, étudient ici non pas les éléments passant dans les inclusions mais ceux passant dans la matrice métallique. En revanche, d'autres études plus convaincantes se sont attachées à remonter à l'origine de l'objet en analysant les éléments traces dans les inclusions de scorie.

Enfin, nous passerons en revue une approche moins usitée et, jusqu'à présent, moins concluante qui consiste à examiner les rapports isotopiques.

II.1. ETUDES SUR LES ELEMENTS MAJEURS DANS LES INCLUSIONS

II.1.1. Etudes visant à déterminer une provenance

II.1.1.1. Au minerai

Certains minerais ont des particularités chimiques fortes permettant de les distinguer par la présence particulièrement importante d'un ou plusieurs éléments majeurs. Pour ces raisons en partie, certaines études ont cherché à distinguer ces minerais et à les tracer dans les objets uniquement à partir de l'analyse des éléments majeurs. Cette approche présente l'avantage de la simplicité relative des moyens d'analyse mais compte aussi des limites importantes.

Un de ces minerais très typés est la minette de Lorraine ou minerai oolithique Lorrain qui constitue la principale ressource ferrifère de Lorraine. Il s'agit d'un minerai fortement typé du point de vue de sa composition, du fait de son ciment très calcique d'une part et d'un taux relativement élevé en phosphore (entre 1 et 3 %_{mass} de P₂O₅¹⁹) d'autre part. La part relative

¹⁹ Nous verrons plus avant dans ce travail, que cette teneur en phosphore n'est, finalement, pas si élevée (par exemple, pour les minerais et scories du Pays de Bray qui n'est pas considéré comme une région à minerai très typé du point de vue de sa teneur en phosphore, on retrouve des teneurs proches en P à celles des échantillons de la Lorraine Cf. Desaulty (2008)). Il apparaît donc que la part des choses devra être faite, dans le futur, sur ces considérations.

d'argile présente dans la gangue du minerai constitue également une particularité de la minette avec une relativement forte teneur en aluminium. Marc Leroy, dans ses travaux de thèse, a étudié l'utilisation des ressources minières locales dans la Lorraine antique et médiévale (Leroy 1997). Ce travail a distingué l'emploi de la minette lorraine et du minerai sidérolithique en s'appuyant sur l'indice de basicité SiO_2/CaO . Celui-ci, foncièrement différent pour ces deux minerais, représentait en effet un élément d'identification essentiel. Même si cette étude ne constitue pas une étude de provenance proprement dite, elle permet, en première approche de ce paragraphe, de mettre en évidence la possibilité de distinguer différents types de minerais à l'aide de l'analyse des éléments majeurs uniquement.

Une étude de Buchwald & Wivel (1998) se propose d'identifier plusieurs régions de production de Scandinavie (la Norvège, la Suède et le Danemark) à l'aide des éléments majeurs et mineurs (SiO_2 , FeO , MnO , BaO , P_2O_5 , CaO , Al_2O_3 , K_2O , MgO , TiO_2 , V_2O_5 , SO_3 et Na_2O). Pour cela, les auteurs déterminent, par spectrométrie EDS (pour *Energy Dispersive Spectrometry*), la composition en éléments majeurs de deux à cinq inclusions d'objets ferreux anciens provenant de ces différentes régions. Notons que les objets correspondent à différents stades du travail de post-réduction, à savoir de la loupe aux objets de forme élaborée (couteaux, épées, etc.). Les auteurs comparent les rapports formés par les éléments majeurs non réduits, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$, déterminés dans les inclusions des objets. Ainsi, les fers danois, produits avec un même minerai, auraient un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ élevé (>5). Les objets du sud de la Suède et de la Norvège auraient, quant à eux, un rapport inférieur à 5,5, sans qu'il soit possible de les différencier. En revanche, la comparaison des rapports $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ et $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$, ainsi que la considération des teneurs absolues en P_2O_5 permet de différencier les trois zones géographiques (Figure I.12). Pour autant, il demeure difficile de distinguer clairement les objets norvégiens des objets suédois. Les auteurs ont alors recours aux teneurs en V_2O_5 , plus élevées dans les inclusions des objets suédois ($>0,1\%_{\text{mass}}$) que dans les objets norvégiens. Cependant, cette assertion semble trop hasardeuse. Au regard des résultats fournis dans l'article, seuls deux objets suédois sur huit contiennent de l'oxyde de vanadium ($0,18\%_{\text{mass}}$). On peut donc considérer qu'il n'est pas possible de discriminer distinctement les signatures de la Suède et de la Norvège.

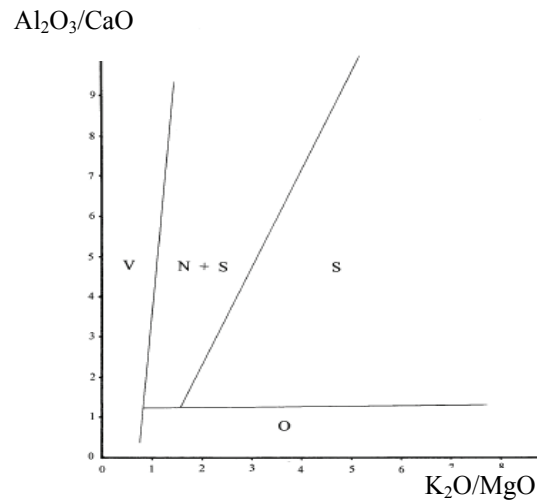


Figure I.12 – Rapports Al_2O_3/CaO et K_2O/MgO dans les inclusions d'objets provenant de l'est du Danemark (O), de l'ouest du Danemark (V), de la Norvège (N) et de la Suède (S) (Buchwald & Wivel, 1998)

A la lumière de ce qui vient d'être soulevé, plusieurs remarques s'imposent. L'analyse d'aussi peu d'inclusions (2 à 5) au sein d'un même objet ne peut être concluante. En effet, nous avons mentionné dans le § I.7.2, la possibilité d'une dispersion importante de la composition en éléments majeurs dans les inclusions, mise en évidence par Dillmann & L'Héritier (2007). La composition moyenne effectuée par les auteurs pourrait, par conséquent, ne pas être représentative de la teneur macroscopique de la scorie dans l'objet. De plus, les auteurs ne tiennent pas compte de la présence éventuelle d'inclusions de forge dans le métal. Or, ce point est essentiel d'autant plus qu'une partie des objets étudiés ont fait l'objet d'un travail poussé d'élaboration.

Par cette étude sur l'identification chimique des zones de production de Scandinavie, les auteurs montrent, avant tout, que des régions de production différenciables d'un point de vue géologique²⁰ peuvent être caractérisées en utilisant les teneurs et surtout les rapports d'éléments majeurs. A partir de ces résultats, Høst-Madsen & Buchwald (1999) vont déterminer la provenance de fines barres de fer mises au jour sur le site de production de Snorup au Danemark. Ils caractérisent la signature chimique du site de Snorup à partir d'analyses des éléments majeurs effectuées sur les minerais, les scories et les inclusions de loupes retrouvés sur le site. En comparant les teneurs absolues en certains éléments et le rapport SiO_2/Al_2O_3 , les auteurs attribuent deux origines différentes aux barres de fer. Une seule barre aurait été effectivement produite sur le site de Snorup, tandis que le reste proviendrait de

²⁰ Si la signature des échantillons du Danemark se différencie clairement des échantillons suédois et norvégiens, c'est grâce à la composition particulière du minerai due à la moraine qui recouvre le pays (Buchwald & Wivel, 1998).

Norvège²¹. Des observations métallographiques viennent appuyer ces résultats. On regrettera que seules les teneurs absolues élémentaires et les résultats du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ soient présentés alors que la comparaison d'autres rapports aurait permis de conforter les conclusions de la démonstration.

In fine, les études précédentes appellent les remarques suivantes :

1. Nous avons montré que, pour des minerais très typés (minette lorraine, minerais du Danemark), il est possible de séparer chimiquement certaines régions entre elles et de distinguer des compositions élémentaires en considérant uniquement les rapports en éléments majeurs, et ceci, même s'ils risquent d'être pollués.
2. Cependant, ce n'est malheureusement pas le cas de la plupart des minerais de fer. De tels résultats sont ainsi obtenus pour les cas les plus favorables. A l'échelle de l'étude de Buchwald & Wivel (1998), on remarque en effet la difficulté de distinguer nettement les signatures de la Norvège et de la Suède. Dans ses travaux de thèse, Desaulty (2008) a montré que, pour de nombreuses régions, la dispersion des rapports des éléments majeurs peut être telle qu'il soit impossible de baser une quelconque distinction de provenance (Figure I.13). Ces rapports deviennent alors peu sélectifs. De plus, lorsque les minerais sont moins typés, les teneurs en certains éléments majeurs seront plus faibles. Ce faisant, les teneurs élevées présentes dans les scories seront peu caractéristiques puisque celles-ci peuvent être causées par l'apport au système des cendres de charbon de bois ou d'ajouts.
3. Dans ce cas, les rapports des éléments majeurs ne permettent pas, soit en raison de la variabilité de la composition du minerai utilisé ou de pollutions extérieures très diverses, de caractériser une région. Il devient donc impossible de distinguer les minerais entre eux par les éléments majeurs. L'étude des éléments traces, comme nous le verrons ultérieurement, semble alors indispensable.

²¹ Le même type de barres de fer a été mis au jour sur le site de Oppland en Norvège. Les auteurs comparent ainsi les signatures inclusionnaires de ces barres norvégiennes à celles retrouvées sur le site de Snorup.

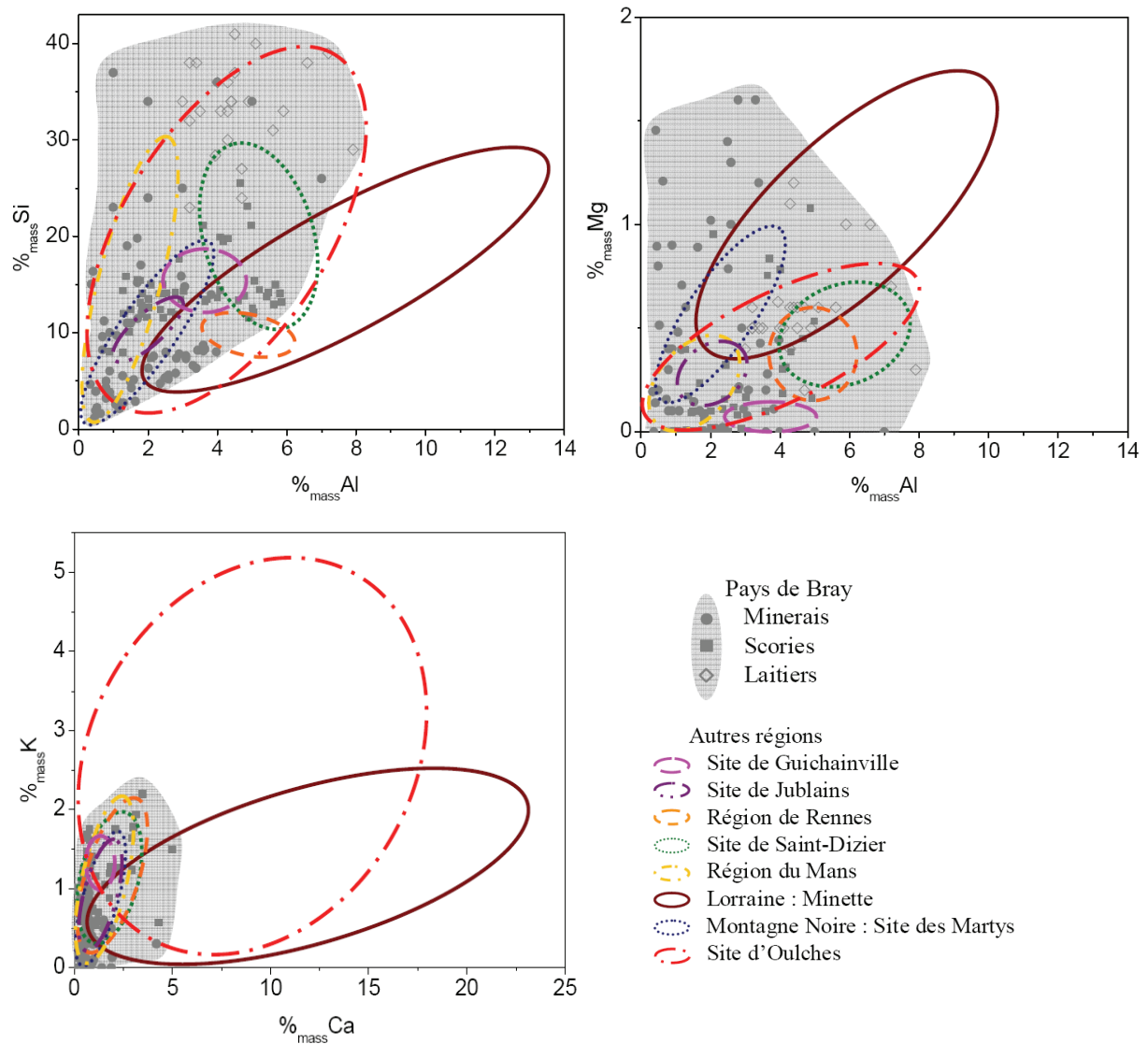


Figure I.13 – Comparaison de quelques teneurs et rapports d'éléments majeurs dans les échantillons issus de différentes régions. Mise en évidence de la dispersion de certains rapports élémentaires (Desaulty et al., 2009)

II.1.1.2. Aux scories

Paynter (2006) décide de pallier les problèmes engendrés par la pollution lors de la réduction en étudiant la composition de scories pour caractériser des régions géologiques. Celle-ci est en effet représentative de la composition du minerai ainsi que des apports extérieurs au système (charbon de bois, paroi, etc.). Ainsi, il caractérise une région géologique à partir de la composition des scories et non celle des minerais. De cette manière, il tente de déterminer la provenance de « Currency bars » en fer, datées de l'Âge du fer, et provenant de trois dépôts en Angleterre : Beckford (Hereford et Worcestershire), Gretton (Northamptonshire) et Danebury (Dorset). Leurs inclusions avaient été analysées par Hedges & Salter (1979). Il n'avait alors pas été possible d'identifier l'origine des barres. L'approche de Paynter consiste donc à

comparer les compositions de scories de réduction à celles des inclusions des « Currency bars ». Les scories considérées sont issues de sites de différentes régions géologiques de l'Angleterre.

Pour traiter ces résultats, Paynter a procédé de la manière suivante :

Dans un premier temps, il considère les teneurs élémentaires en Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO et FeO , obtenues par EDS, dans les scories. A partir de ces données élémentaires, il démontre que sept groupes de scories sont identifiables en considérant les rapports élémentaires $\text{P}_2\text{O}_5/\text{MnO}$, $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ et MgO/CaO . Il tente ensuite, à partir de ces caractéristiques de composition et tenant compte des pollutions apportées par les contaminants lors de la réduction, de mettre en lien les groupes de scories avec des sources de minerais. De cette manière, il identifie les exploitations de minerais qui semblent avoir été utilisées.

Pour déterminer la provenance des barres de fer, l'auteur remarque qu'il n'est pas possible de comparer de manière absolue les teneurs élémentaires présentes dans les inclusions à celles des scories. En effet, les concentrations en FeO dans les inclusions peuvent varier énormément au sein d'un même objet (Buchwald & Wivel, 1998). De plus, les inclusions peuvent être enrichies en phosphore en comparaison des scories de réduction (Høst-Madsen & Buchwald, 1999)²². L'étude consiste donc à effectuer deux types de comparaisons. Une première comparaison porte sur les teneurs élémentaires absolues. En ce cas, des différences de composition suffisamment significatives permettent de tirer des conclusions. Une deuxième comparaison concerne les rapports élémentaires en éléments majeurs et mineurs afin de pallier les effets de rendement et de dilution pendant l'opération de réduction (Figure I.14).

Les résultats ont permis de dégager la provenance liée aux « Currency bars » de Beckford. Les teneurs très faibles en P_2O_5 (~1000 ppm) ne sont pas incompatibles avec celles des scories des sites de la région « Forest of Dean Carboniferous and Bristol-Mendip » (<5000 ppm). Ces barres de fer n'auraient, en effet, vraisemblablement pas été produites à partir d'un minerai riche en cet élément. Cette provenance vraisemblable est confirmée par la comparaison des rapports élémentaires $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et MgO/CaO (Figure I.14). Concernant les barres de Gretton, il n'est pas possible d'apporter des résultats concluants sur leur provenance. Les rapports élémentaires sont trop dispersés pour permettre un quelconque rapprochement à l'une des régions potentiellement productrices. D'autres analyses portant sur un nombre plus conséquent de sites seraient indispensables.

²² A ce sujet, on pourra également se reporter aux travaux de Vega, *et al.* (2002). Vega, E., P. Dillmann & P. Fluzin (2002), *Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne*. La revue d'Archéométrie. 26: p. 197-208.

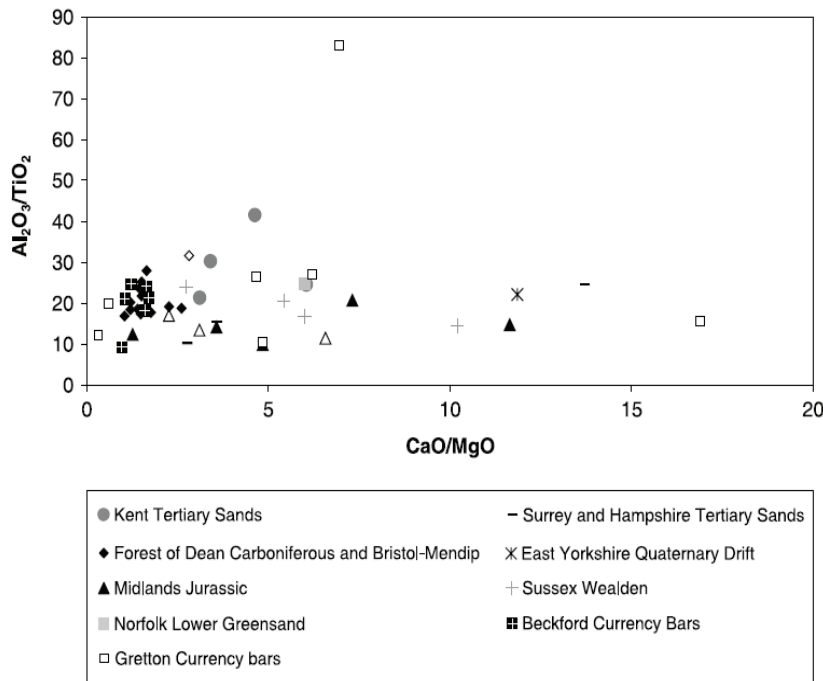


Figure I.14 – Comparaison des rapports élémentaires Al_2O_3/TiO_2 et CaO/MgO dans les scories et les inclusions des «Currency bars» de Beckford (Herefordshire) et de Gretton (Northamptonshire) (Paynter, 2006)

Outre le fait que les rapports considérés par l'auteur ne sont pas toujours justifiés (P_2O_5/MnO), nous souhaitons avant tout mettre en avant deux aspects essentiels de sa démarche :

- L'auteur ne compare pas de manière absolue les teneurs en phosphore mais tire des conclusions à partir de l'absence ou de la présence de cet élément dans les échantillons.
- L'étude a permis d'établir des groupes de provenance pour des scories d'origine différente. Ces résultats traduisent la possibilité, du point de vue inclusionnaire, d'établir des distinctions à partir des éléments majeurs pour des corpus d'objets homogènes. Cependant, la signature élémentaire de scories obtenues avec un même minerai dans deux centres de production différents variera de manière plus ou moins significative en fonction des conditions de l'opération de réduction (paroi du fourneau, conduite du four, charbon de bois,...). Il est donc possible d'isoler plusieurs groupes de scories obtenues à partir d'un même minerai ou de minerais dont la composition est proche. L'étude de Paynter (2006) n'autorise donc pas de relier les différents groupes de scories à une provenance régionale particulière. Notons que l'auteur tente néanmoins d'associer les minerais utilisés dans les régions géologiques avec les groupes de scories. Les interprétations qui ont été faites restent tout à fait hypothétiques et doivent donc être considérées avec prudence. Cette démarche ne peut apporter des conclusions satisfaisantes sur la provenance des objets.

En définitive, l'étude de Paynter (2006) confirme la difficulté d'établir une filiation entre les minerais et les scories du fait de la forte influence des différentes contaminations (parois,

charbon, ajout) sur la composition des scories (et donc des inclusions). Elle semble également montrer, au même titre que l'étude de Buchwald, que la seule analyse des éléments majeurs considérés ne peut apporter suffisamment d'informations pour conclure sur la provenance de certains objets. Ce constat confirme la nécessité de s'intéresser à la composition d'autres éléments pour permettre d'identifier les régions et les distinguer les unes des autres. A ce titre, nous passerons en revue les études faisant appel aux éléments traces.

Avant cela, nous allons confirmer que l'analyse des éléments majeurs et la comparaison de leur rapport, si elle ne permet pas de remonter à l'origine d'un objet, autorise, en revanche, d'exclure des échantillons d'une origine différente dans les cas très favorables d'une part et de regrouper des échantillons par types d'autre part.

II.1.2. Etudes visant à faire des groupes de provenance sans déterminer une provenance

Rappelons que les études de Dillmann & L'Héritier (2007) ont permis de montrer que les rapports d'éléments majeurs sont utiles pour signer un atelier ou un groupe d'ateliers utilisant toujours le même minerai dans les mêmes conditions (température, quantité de charbon...). Certains travaux se sont appuyés sur ce principe pour créer des groupes de provenance d'objets, à l'échelle d'un système de réduction. On citera, entre autres, les travaux de L'Héritier (2007) sur l'approvisionnement en fer des cathédrales de Troyes et de Rouen, ceux de Pagès *et al.* (2008) sur les réseaux de production du fer antique en méditerranée et aussi les travaux de Berranger (2009) sur l'organisation des systèmes de production sidérurgiques durant les deux âges du Fer en France.

Pagès (2009) a tenté de différencier des groupes de provenance, à l'aide de l'analyse inclusionnaire, dans les loupes employées dans la fabrication de demi-produits. L'auteur s'est intéressé aux épaves des Saintes-Maries-de-la-Mer qui illustrent la circulation maritime des demi-produits entre la Méditerranée et le Rhône au début du Haut-Empire. Des demi-produits typologiquement semblables (Bagaud 2) aux demi-produits précédemment cités ont été associés à son étude. Le raisonnement s'est appuyé sur une moyenne pondérée (indiquée par le caractère *) d'une cinquantaine de mesures inclusionnaires au minimum et ceci, pour vingt-et-une barres de fer. Des groupes de loupes peuvent être isolés à partir du rapport $\%_{\text{mass}}\text{MgO}^*/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3^*$ ainsi que des teneurs $\%_{\text{mass}}\text{P}_2\text{O}_5^*$ et $\%_{\text{mass}}\text{MnO}^*$. Quatre groupes majeurs d'échantillons sont mis en évidence : un groupe qui ne contient aucun des éléments en quantité élevée, un groupe de composition élevée en $\%_{\text{mass}}\text{P}_2\text{O}_5^*$, un avec une teneur importante en $\%_{\text{mass}}\text{MnO}^*$ et un dernier ensemble de rapport $\%_{\text{mass}}\text{MgO}^*/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3^*$ élevé. Ces groupes sont clairement distincts les uns des autres ce qui semble témoigner de l'utilisation de minerais caractéristiques.

Pour son étude, Berranger (2009) a utilisé les rapports d'éléments majeurs $\%_{\text{mass}}\text{P}_2\text{O}_5/\%_{\text{mass}}\text{MnO}$, $\%_{\text{mass}}\text{K}_2\text{O}/\%_{\text{mass}}\text{CaO}$ et $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$ afin de restituer la chaîne opératoire de production de demi-produits : des barres à douille (BAD1) réparties dans le Bassin parisien ainsi que des produits métalliques provenant de trois sites d'Aix-en-Provence. Nous ne présenterons ici que l'exemple des barres à douille. Les résultats sur la confrontation des rapports élémentaires révèlent certes, une diversité dans les compositions chimiques du corpus de barres à douille étudiées (27 exemplaires), mais aussi la formation de groupes rassemblant des échantillons aux caractéristiques chimiques suffisamment proches pour avancer l'hypothèse d'une origine commune (Figure I.15). Aussi, une provenance identique peut être envisagée pour les barres au sein des groupes 1a à 1e et 2a à 2c (voir notation sur la figure). Notons que les teneurs en P_2O_5 et MnO permettent également de soutenir cette hypothèse. Ce résultat est intéressant car les barres de ces groupes sont issues d'ateliers de forge ou de sanctuaires différents, à l'exception de deux sites (groupe 2a, 1a et 1d). Notons que deux barres issues du sanctuaire d'Estrées-Saint-Denis (ESD Fe.19 et ESD Fe.35) ont été obtenues par l'assemblage de masses de métal distinctes. Les résultats obtenus à partir des teneurs en P_2O_5 et MnO et des rapports élémentaires, qui sont comparables, semblent révéler leur obtention au sein d'un même atelier de fabrication de demi-produits.

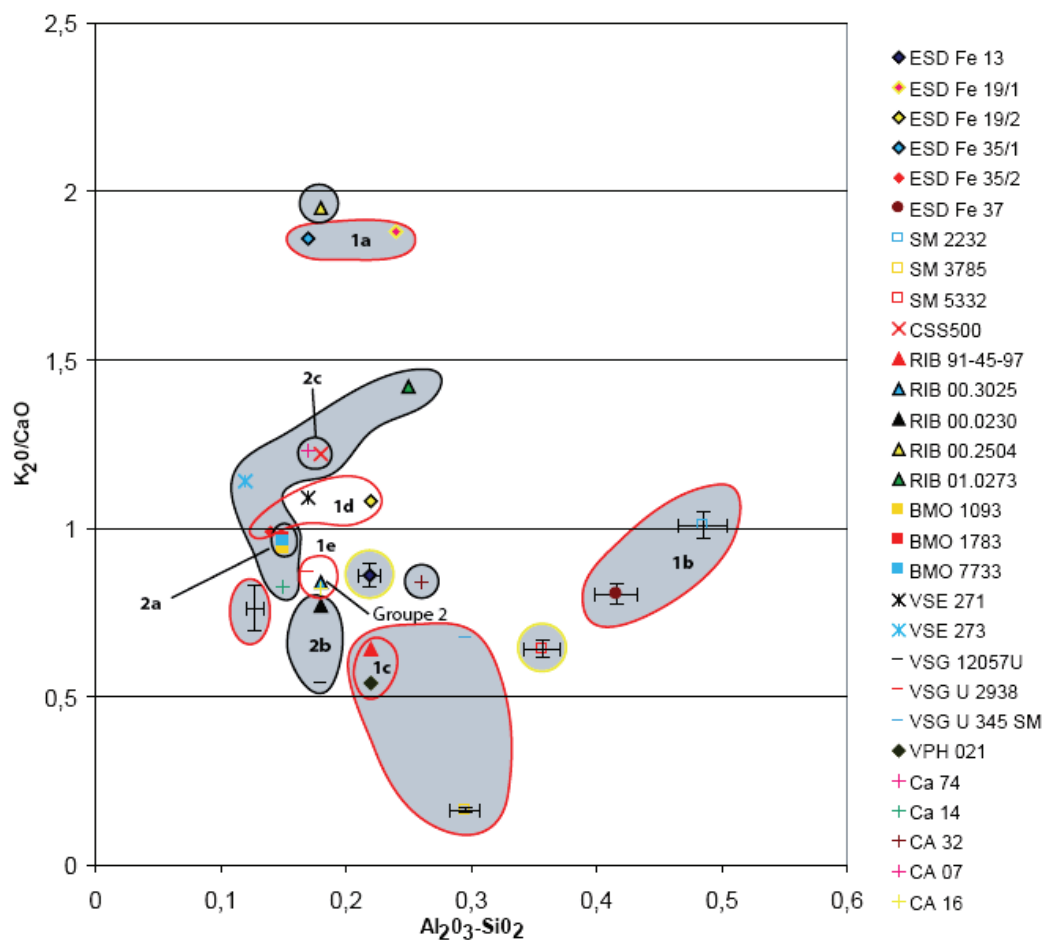


Figure I.15 – Mise en évidence par la comparaison des rapports $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, et $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ de différents groupes d'inclusions de barres à douille BAD1 (Berranger, 2009)

Enfin, L'Héritier (2007) et Dillmann & L'héritier (2007) ont étudié la variabilité des sources d'approvisionnement pour les fers employés, entre autres, dans la cathédrale de Rouen. Les rapports des composés tels que Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , MgO et CaO constituant la signature des échantillons rendent compte de l'existence de plusieurs groupes d'échantillons. De cette manière, les auteurs concluent à la mise en œuvre de fers d'origine distincte. Par exemple, trois groupes constitués d'attaches de statue se détachent de manière très nette permettant ainsi de reconnaître trois phases de construction. Ces fers correspondent à une attache datée de la fin du XIV^e siècle (ROU 301), trois du début du XV^e siècle (ROU 316, 314 et 35/1) et enfin deux attaches issues de la tour sud et qui correspondent à la fin du XV^e siècle. Les résultats, présentés dans la Figure I.16, mettent en évidence la formation de trois groupes homogènes liés probablement à une origine commune pour le fer mis en œuvre lors d'une même phase de construction mais aussi à des sources d'approvisionnement qui ont varié au cours du temps (cercles verts dans la figure). Au contraire, pour les agrafes issues du triforium de la cathédrale (ROU TS5, TS6, TN6, TN5) (XIII^e siècle) les rapports élémentaires sont nettement distincts sous-entendant des origines différentes pour ces fers (rectangles violets dans la figure).

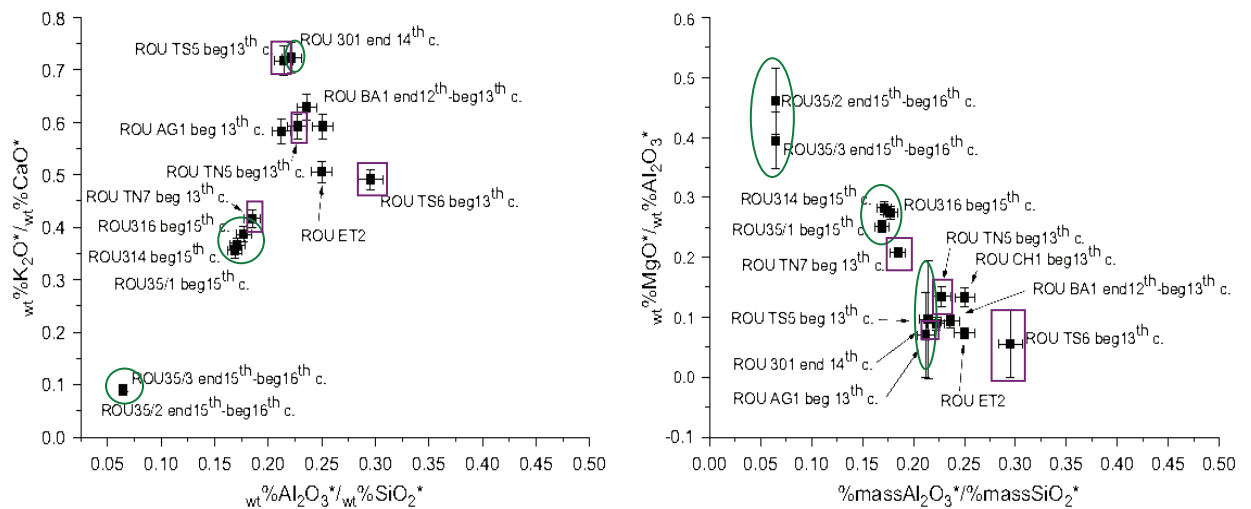


Figure I.16 – Mise en évidence par la comparaison des rapports des éléments majeurs Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , MgO et CaO de provenances différentes pour les fers de construction de la cathédrale de Rouen (Dillmann & L'Héritier, 2007)

II.2. ETUDES SUR LES ELEMENTS TRACES POUR LA PROVENANCE

Afin d'augmenter le nombre d'éléments susceptibles de donner des indications sur la signature du minerai, les études de provenance se sont également orientées vers l'étude des éléments présents à l'état de traces.

II.2.1. Dans le métal

Une équipe de recherche suisse (Devos *et al.*, 2000) s'est intéressée à la matrice métallique des objets plutôt qu'à celle des inclusions. Cependant, cette approche ne permet pas l'analyse d'un nombre suffisamment important d'éléments, car nous avons vu que peu d'entre eux passent dans le métal pour le procédé direct (voir § I.5.1.1). L'étude se limite donc à comparer deux rapports d'éléments traces (Cu/As, Co/Ni). Notons que ces derniers n'ont pas permis de distinguer efficacement les échantillons de différentes provenances. De plus, le choix de considérer les éléments As et Ni est discutable. Des études ont en effet montré leur distribution assez hétérogène au sein du métal (Grolimund *et al.*, 2004). Pour déterminer la concentration en ces éléments, il est donc indispensable d'effectuer une analyse macroscopique. Une taille d'ablation de cent micromètres environ a été utilisée dans cette étude. Se pose également la question de la migration de ces éléments au sein du métal et de leur concentration le long des lignes de soudure. Différents travaux réalisés sur le forgeage ont, en effet, mis en évidence ces phénomènes (Tylecote, 1990 ; Grolimund *et al.*, 2004). La conservation de ces rapports au sein du métal devrait être investiguée pour des objets ayant subi un travail de forgeage important.

Cette étude rend compte de la difficulté de tracer l'héritage chimique du minerai dans le métal des objets décrivant ainsi une approche peut concluante à ce jour pour examiner la provenance d'un objet. Une majorité d'études basées sur l'analyse des éléments traces lui ont préféré l'analyse inclusionnaire. Nous allons les détailler dans le paragraphe suivant.

II.2.2. Dans les inclusions

Schwab *et al.* (2006) propose de déterminer les sources de minerais utilisés à la fabrication d'objets retrouvés dans l'*oppidum* celtique de Manching, dans le sud de la Bavière (Allemagne). Ces objets correspondent à des couteaux, des pointes de flèche, des lances, etc. Les minerais, potentiellement à l'origine des objets d'après l'archéologie, sont de trois catégories : « bog ores », « bean ores » et « crusts ». Plusieurs approches ont été utilisées pour cette étude de provenance.

Les inclusions des objets (dix à vingt inclusions par objet) ont été analysées en EPMA (pour *Electron Probe Micro Analysis*). Pour les analyses des échantillons de minerais, les techniques analytiques employées ont été la spectrométrie dispersive à longueur d'onde (WDS pour *Wavelength Dispersive Spectroscopy*), la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES pour *Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) et la spectrométrie d'absorption atomique (AAS pour *Atomic-Absorption Spectroscopy*). Les auteurs décident de comparer les éléments mineurs et traces quantifiés dans les minerais et les inclusions des objets (Ce_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , BaO , Cr_2O_3 , SrO). Une première interprétation des résultats est apportée à partir des teneurs en Cr et V. Les « bean ores » et les « crusts », ainsi que les scories issues de ces minerais, sont caractérisés par des teneurs élevées en ces éléments

(Figure I.17, Gauche). Au contraire, celles-ci sont faibles dans les « bog ores » et leurs scories. Dans les inclusions des objets, ces teneurs sont également faibles, généralement en deçà de la limite de détection. Ces teneurs particulièrement peu élevées semblent donc favoriser l'utilisation des « bog ores » et rejeter les autres minerais, particulièrement les « bean ores ». En outre, les auteurs indiquent que les teneurs élevées en Ba et Sr²³ dans les « bog ores » sont cohérentes avec celles détectées dans les inclusions des objets (BaO, SrO>5000 ppm). Ce résultat est confirmé par le rapport TiO₂/Zr. En effet, la Figure I.17 (Droite) montre que les « bog ores » auraient pu être utilisés pour la majorité des objets.

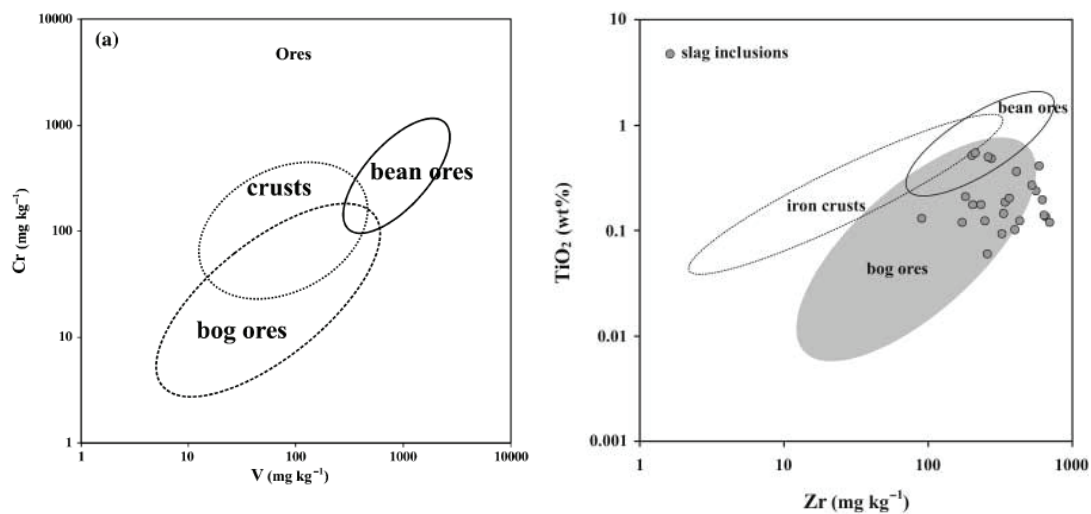


Figure I.17 – (Gauche) : Diagramme des teneurs Cr vs. V pour les différents types de minerais allemands. (Droite) : Diagramme des teneurs TiO₂ vs. Zr pour les différents types de minerais allemands

Il ne semble pas évident, avec les données de cet article, de distinguer clairement les différentes sources de minerais. Notons que les auteurs ne considèrent que très peu d'éléments traces (Ce₂O₃, ZrO₂, TiO₂, BaO, Cr₂O₃, SrO). Ceci est dû au choix, critiquable, de la technique analytique employée : l'EPMA. Ses limites de détection sont élevées (entre 0,005 % et 0,05%) et permettent uniquement l'analyse des teneurs élémentaires les plus importantes. La considération d'un nombre plus important d'éléments traces aurait pu permettre une meilleure distinction entre les signatures de minerais. L'emploi de techniques plus adaptées à l'analyse des éléments traces est indispensable à ce genre d'étude. De plus, les auteurs prennent en compte des éléments susceptibles d'être pollués tels que Ti, Zr, V. Les éventuelles pollutions en ces éléments ont de nombreuses fois été mises en avant dans ce travail (voir § 1.4.2).

Si Schwab *et al.* (2006) montrent que les compositions en éléments traces des inclusions contenues dans les échantillons de l'*oppidum* de Manching ne sont pas incompatibles avec l'utilisation du « bog ores », ils ne prouvent pas cette hypothétique provenance.

²³ Teneurs non précisées dans l'article.

Dans une autre étude, Coustures *et al.* (2003) proposent, pour les éléments traces, d'analyser les inclusions par la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS), les minerais et les scories par ICP-MS. Ils confrontent les signatures chimiques de deux sites archéologiques de période Gallo-romaine : les Martys (Montagne Noire) et les Ferrys (Loiret). Leurs signatures chimiques sont caractérisées à l'aide d'échantillons de minerais, de scories et des inclusions d'objets mis au jour sur les sites. Les auteurs ne comparent pas les rapports d'éléments majeurs. Cependant, au vu des teneurs élémentaires consignées dans l'article, les échantillons de minerais et de scories semblent être proches du point de vue de la composition en éléments majeurs²⁴. Il semble donc qu'il ne soit pas possible de les distinguer avec ces éléments. En revanche, les auteurs constituent des couples d'éléments traces pour caractériser les sites archéologiques (Ba/Sr, Rb/Cs, Hf/Zr, Th/Zr, Th/Hf, et La/Ce). C'est la forte corrélation de ces rapports de concentration à la fois dans les minerais, les scories et les inclusions des objets qui traduit et constitue les signatures de ces centres. Coustures *et al.* (2003) montrent que les signatures diffèrent alors entre les deux centres. Les auteurs soulignent l'importance d'analyser plusieurs échantillons issus de l'ensemble de la chaîne opératoire (minerai, scorie, inclusions) afin de caractériser les signatures chimiques et d'en évaluer la variabilité (Coustures *et al.*, 2006). En ce sens, on peut regretter que le nombre d'échantillons pour caractériser la signature du site des Ferrys soit trop insuffisant pour prétendre mettre en évidence cette variabilité (1 échantillon de minerai, 4 échantillons de scories).

Les provenances sont validées lorsque les rapports des éléments présents dans les inclusions des objets se placent sur les droites de corrélation représentant la signature chimique du centre sidérurgique considéré. En revanche, celles-ci sont rejetées lorsque qu'au moins un rapport n'est pas compatible. Coustures *et al.* (2006) attribuent de cette manière une provenance des Martys pour trois barres de fer romaines des épaves des Saintes-Marie-de-la-Mer (SM2-61, SM10-98-8 et SM9-98-50-82). Quatre des six rapports d'éléments traces caractérisant le site des Martys sont présentés dans la Figure I.18. L'étude de Coustures *et al.* (2006) valide, dans un premier temps, l'hypothèse de provenance du site des Martys pour ces trois barres de fer. Néanmoins, le minerai des Martys ayant été utilisé par d'autres centres sidérurgiques en Montagne Noire, les auteurs attribuent plus justement une provenance de la Montagne Noire de manière générale.

²⁴ Les teneurs en phosphore sont relativement faibles ($P_2O_5 \sim 0,5\%$) et celles en manganèse élevées ($MnO \sim 5\%$).

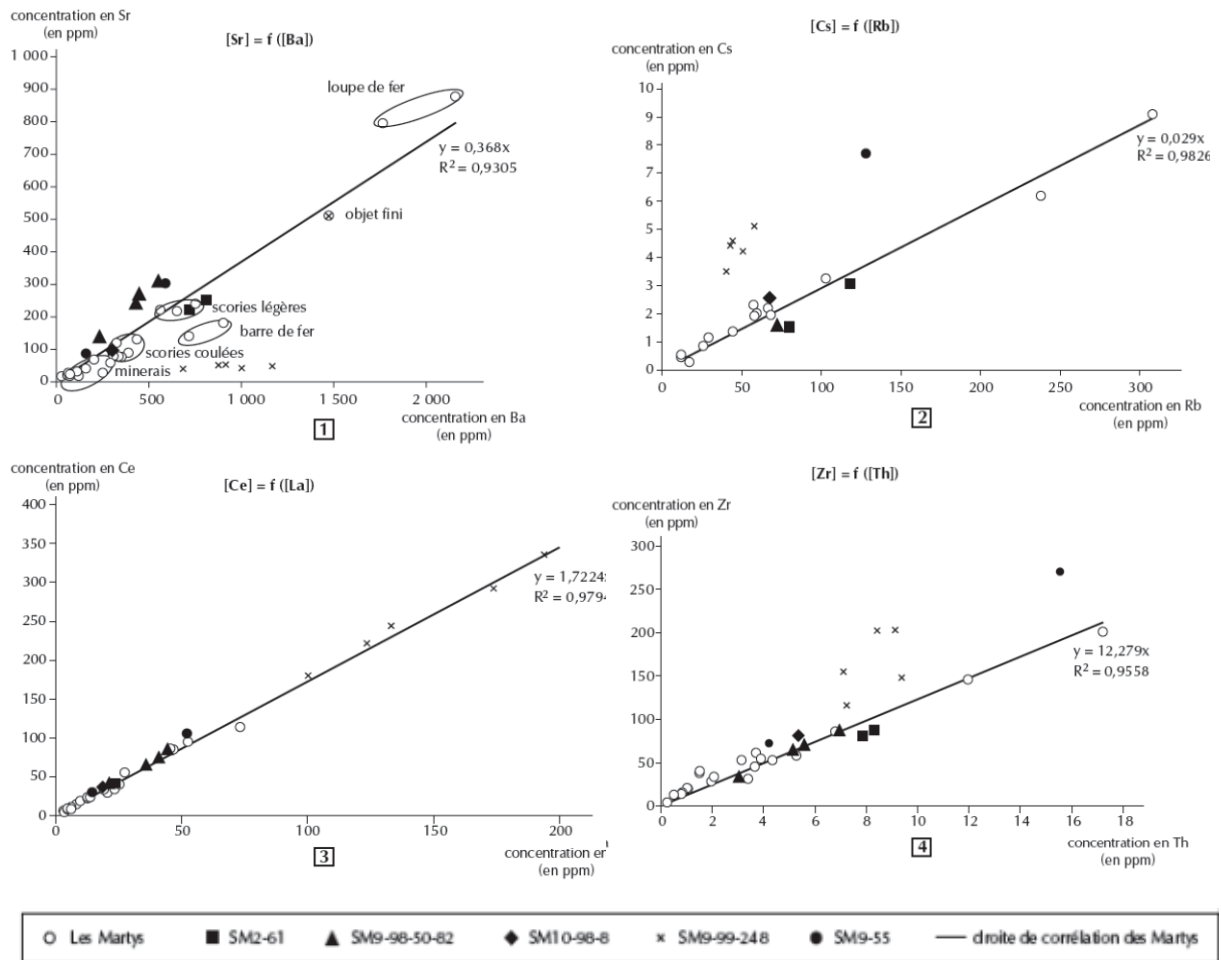


Figure 1.18 – Diagrammes de variation de concentration en éléments trace (Coustures et al., 2006)

Grâce à cette étude, on constate l'apport de l'utilisation des éléments traces contenus dans les inclusions de l'objet afin de remonter à l'origine du minerai utilisé pour sa fabrication. Cependant, cette étude amène à quelques remarques :

- Coustures *et al.* (2003) considèrent le couple d'éléments Hf/Zr. Cependant, ces éléments se comportent comme des quasi-isotopes²⁵ (Hagemann & Treuil, 1998). Ce couple ne peut donc prétendre caractériser un centre sidérurgique car le rapport de ces éléments est très proche sur toute la croûte terrestre et ne permet pas de distinguer différentes provenances d'objets.
- Les quatre rapports retenus pour déterminer l'origine de barres des Saintes-Maries-de-la-Mer prennent en compte des éléments potentiellement apportés par des sources de pollution (Zr, Ba, Sr et Rb) (Desaulty, 2008). Les couples qu'ils forment pourraient donc être modifiés dans les scories. Pour le rapport Sr/Ba, les auteurs soulignent ce risque de pollution. De plus, les éléments Cs, Rb, Sr et Ba, des éléments hygrophiles, sont sensibles à

²⁵ Ces éléments ont des charges et rayons ioniques pratiquement identiques (Hf⁴⁺ (0,78Å), Zr⁴⁺ (0,79Å)).

l'altération. Leurs teneurs dans les minerais pourraient être modifiées par des phénomènes d'altération locaux. Toutefois, Coustures *et al.* (2003) montrent aussi que ces rapports sont utiles à la caractérisation d'une signature chimique. En effet, il est possible de mettre en évidence une corrélation entre les teneurs contenues dans les minerais et scories des deux sites et de les distinguer.

- Peu d'inclusions par objet sont parfois analysées pour prétendre mettre en évidence la variabilité éventuelle des rapports élémentaires (deux inclusions pour SM9-55 et SM2-61).

Quatre rapports d'éléments traces uniquement sont pris en compte dans l'étude, ce qui est peu pour pouvoir inclure un objet dans une région donnée. Les différentes origines éventuelles soulevées par Coustures pour les barres de fer sont la Montagne Noire, mais aussi d'autres zones en activité à la période considérée : le Canigou, les Corbières, la Sierra Nevada (Grenade) et la Sierra Menera (Teruel). Les auteurs n'ont pu tester ces diverses hypothèses de provenance. Les conclusions de cette étude sont donc à considérer avec prudence et méritent d'être confirmées. En effet, même si le potentiel d'exportation de la Montagne Noire semble être plus fort que les autres régions citées, il n'est pas exclu que ces dernières soient à l'origine des barres.

Rappelons qu'un seul rapport d'éléments est suffisant pour pouvoir exclure une origine donnée. Cependant, si la signature chimique des Martys se distingue de celle des Ferrys, situé dans le Loiret, rien ne prouve que les autres éventuelles origines précitées aient une signature identique avec ces rapports. En effet, comme nous allons le détailler ci-dessous, de récentes études (Desaulty *et al.*, 2009) montrent que, pour distinguer des régions de production, il est souvent nécessaire de considérer un grand nombre de rapports élémentaires, de nombreux rapports pouvant être identiques.

Desaulty (2008) et Desaulty *et al.* (2009) ont cherché à établir une méthodologie basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces, afin de caractériser la signature chimique du Pays de Bray pour une étude de provenance réalisée dans la région. Le minerai du Pays de Bray, situé entre la Normandie et la Picardie, et la plupart des minerais collectés en France sont difficilement différenciables par les éléments majeurs.

Une approche multi-échelle (analyse microscopique et macroscopique) et multi-technique a été utilisée. Les éléments majeurs ont été analysés par MEB-EDS. L'analyse en éléments traces pour les minerais et les scories a été effectuée par ICP-MS et activation neutronique (INAA pour *Instrumental Neutron Activation Analyses*). Pour l'analyse inclusionnaire, il a été fait appel à l'ICP-MS par ablation laser.

Desaulty a procédé de la manière suivante :

- Dans un premier temps, des échantillons issus de plusieurs réductions expérimentales du minerai du Pays de Bray ont été analysés dans l'optique de cerner le comportement des

éléments traces du minerai aux inclusions dans l'objet fini. L'auteur souligne la nécessité de la démarche pour choisir les couples d'éléments déterminants. Ainsi, les éléments qui se partagent entre le métal et la scorie, les éléments affectés par des pollutions et les éléments volatils, ne peuvent servir à la caractérisation d'une signature chimique. Notons que l'auteur utilise le rapport Rb/Cs car ce rapport permet de distinguer différentes origines et ceci, malgré le fait qu'il y ait un risque de pollution pour l'élément Rb.

- A cette sélection liée au comportement des éléments, l'auteur ajoute un filtre lié aux comportements géochimiques. Les couples de quasi-isotopes et les éléments sensibles à l'altération sont ainsi écartés de l'étude. Les couples finalement conservés sont Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc (Figure I.19).

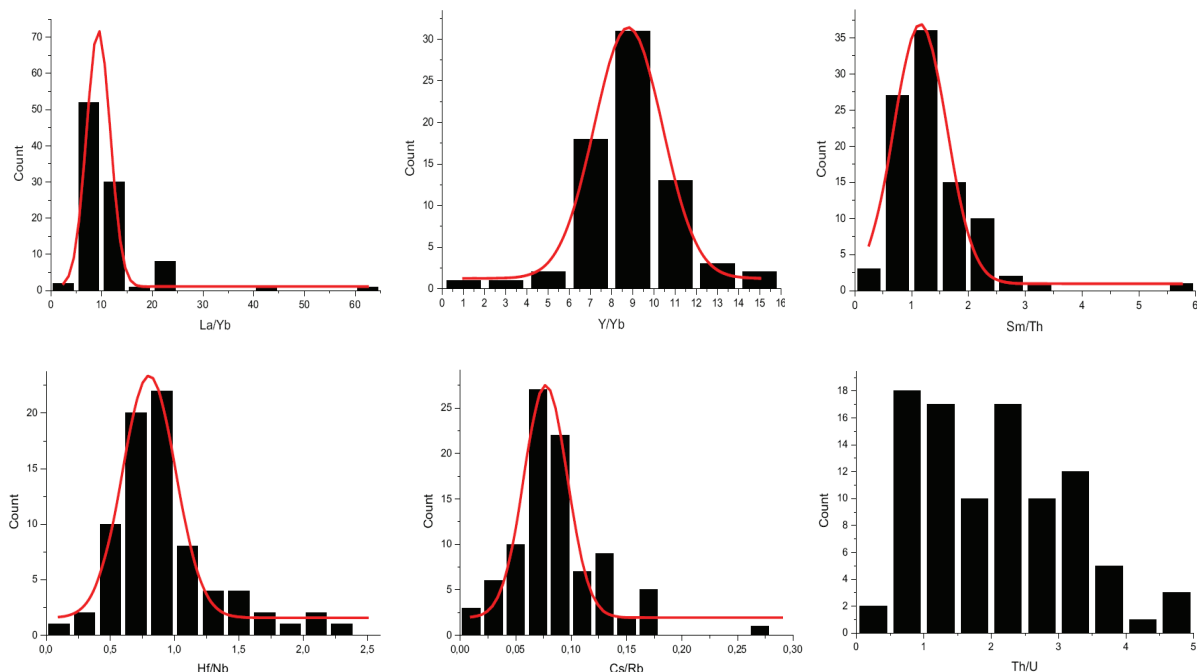


Figure I.19 – Distributions en fréquence des rapports d'éléments traces définissant la signature chimique du Pays-de-Bray (Desaulty et al., 2009)

Le propos de l'étude de Desaulty (2008) est d'établir, avant tout, une méthodologie générale pour définir la signature chimique d'une région géologique. La signature mise en place doit être basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces :

Etape 1 Considération des teneurs absolues des éléments majeurs (Si, Al, K, Ca, Mg, Mn et P). Celles-ci permettent d'identifier immédiatement les régions où le minerai a une signature forte (cas des minerais phosphoreux ou manganésifères par exemple).

Etape 2 Analyse des rapports des éléments majeurs.

Etape 3 Considération des teneurs absolues en éléments traces. Il est possible que des régions soient caractérisées par une teneur anormalement élevée en certains éléments.

Etape 4 Analyse des rapports des éléments traces définis précédemment. Ceux-ci ont été choisis afin d'être constants du minerai aux inclusions pour une même région géologique.

En comparant la signature de plusieurs régions (Lorraine, Région de Rennes, du Mans) et sites archéologiques (Guichainville, Jublains, les Oulches, Les Martyrs)²⁶, Desaulty *et al.* (2009) indiquent la nécessité des quatre étapes afin de distinguer la signature du Pays de Bray de celles d'autres zones géographiques. Il apparaît que seuls quelques rapports (parfois un) permettent, dans certains cas, de différencier les signatures chimiques. Seule la combinaison des rapports permet de définir la signature. L'auteur souligne que la correspondance de quelques rapports ne peut être une démonstration de provenance.

Desaulty *et al.* (2009) ont appliqué la méthodologie précédente pour évaluer l'hypothèse de provenance du Pays de Bray pour des fers de construction de la filière directe des cathédrales de Beauvais et de Rouen. Il apparaît qu'aucun de ces fers ne provient du Pays de Bray car les rapports d'éléments traces détectés dans leurs inclusions sont différents de ceux des échantillons du Pays de Bray. Les résultats illustrent ainsi l'efficacité de la méthode pour exclure une hypothèse de provenance.

Il semble en revanche plus difficile de valider une hypothèse de provenance avec cette démarche. Desaulty (2008) sélectionne des couples à l'aide des données de la géochimie (exclusion des quasi-isotopes, sélection des couples d'éléments qui ont des paramètres charges et rayons ioniques assez proches). Si la démarche est intéressante, cela n'exclut pas la possibilité des autres rapports. Par conséquent, le nombre de rapports sélectionnés (8 rapports) demeure très faible au regard du nombre d'éléments non réductibles et non pollués retenus (12 éléments) pour pouvoir inclure un objet dans une région d'origine. Le pouvoir discriminant de la signature chimique reste donc limité. Ainsi, même avec l'ensemble des comparaisons amenées par Desaulty (2008), il est difficile pour l'auteur de séparer le Pays de Bray de la région du Mans. Les éléments chimiques retenus pour caractériser les espaces sidérurgiques peuvent être nombreux et permettent d'envisager un grand nombre de rapports élémentaires. Il devient alors fastidieux de tester chacun des rapports afin de trouver ceux nous permettant de caractériser un espace sidérurgique. Ces constatations nous permettent de déduire l'importance de l'utilisation d'une autre méthode adaptée à la description d'un ensemble conséquent de données²⁷.

²⁶ Les analyses qui ont été utilisées sont issues de la base de données ARTEMISE-PALEOSIDERURGIE (CRPG-CNRS), que nous nommerons base PalSid dans la suite de ce travail (Ploquin, 1994).

²⁷ Par exemple, 200 échantillons ont été analysés par Desaulty (2008) et 1926 analyses sont considérées.

II.3. ETUDES DES ISOTOPES

Comme nous l'avons vu en début de partie, une autre approche possible peut être basée sur les isotopes. Des travaux ont approché les rapports isotopiques du plomb afin de déterminer la provenance de minerais de fer (Gale *et al.*, 1990 ; Schwab *et al.*, 2006).

Pour déterminer l'origine d'objets de l'*oppidum* celtique de Manching, Schwab *et al.* (2006) ont ainsi testé les rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Les isotopes ont été 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 minerais car la limite de détection de cette méthode analytique est faible. Les rapports sont très dispersés pour des minerais de même type mais aussi pour un seul objet (Figure I.20). La très grande variabilité des rapports isotopiques du Pb est un problème pour les études de provenance d'objets ferreux. Dans de nombreux cas, les signatures isotopiques résultantes ne sont pas suffisamment discriminées pour permettre d'identifier des groupes de minerais spécifiques.

Degryse *et al.* (2007) ont également effectué une étude des rapports isotopiques du Pb par spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS pour *Thermal Ionization Mass Spectrometry*). L'étude montre également les difficultés de l'utilisation des isotopes du Pb pour les problématiques de provenance. Selon l'auteur, ces difficultés sont liées, certes, à la très grande variabilité des rapports isotopiques (Figure I.20) mais également aux erreurs analytiques engendrées par la mesure par TIMS.

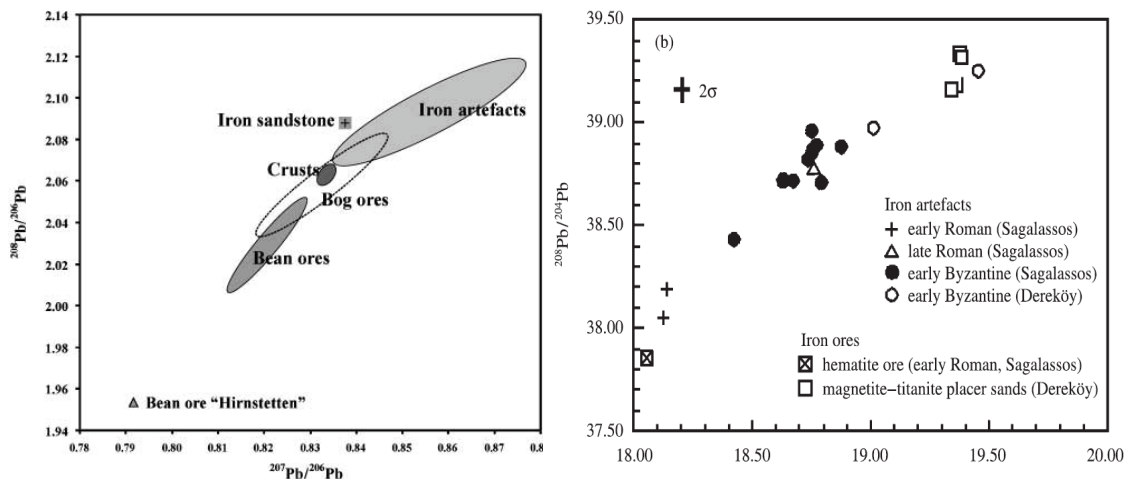


Figure I.20 – Rapports isotopiques du Pb dans (Gauche) : les minerais et les objets collectés à Manching (Schwab *et al.*, 2006) ; (Droite) : les minerais et les objets analysés par Degryse *et al.* (2007)

En tenant compte de ce qui vient d'être soulevé, Degryse *et al.* (2007) montrent, en revanche, l'efficacité de l'utilisation des isotopes du Sr. L'auteur utilise ainsi le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans l'optique de déterminer la provenance des minerais utilisés pour la production locale à

Sagalassos (sud-ouest de la Turquie) pendant la période antique. A la lumière des résultats, cette approche permet de distinguer les différentes sources d'exploitation. Cet outil semble donc être plus performant que les isotopes du Pb. Toutefois, rappelons que cet élément peut être apporté au système en quantité importante par les sources de pollution (cendre de charbons de bois, ajouts calciques). Pour cette étude, les teneurs en Sr sont élevées et comprises entre 0,05 %_{mass} et 2,5 %_{mass}. Les pollutions n'ont donc pas modifié le rapport isotopique initial. Cet outil ne peut cependant être utilisé que pour des cas particuliers, lorsque le minerai est riche en Sr. L'utilisation des isotopes du Sr constitue ainsi une limite pour distinguer des sources d'exploitations.

II.4. BILAN

Après avoir passé en revue les différentes études de provenance consacrées à des échantillons de la sidérurgie directe, nous venons de voir que l'approche des isotopes du Pb ou du Sr ne semble pas, à ce jour, pouvoir apporter des résultats satisfaisants sur l'origine d'un objet. Lorsque le comportement des éléments et les risques de pollution sont appréhendés, l'étude des éléments traces dans la matrice métallique (Devos *et al.*, 2000) aurait pu s'avérer être intéressante. Cependant, le nombre d'éléments demeure très faible (Co, Ni, As, Cu) au regard du nombre de régions ou d'objets à discriminer dans certains cas. Cette approche semble difficilement pouvoir contribuer à l'identification d'une provenance pour la filière directe. De plus, le risque d'une distribution hétérogène des éléments sidérophiles au sein de la matrice métallique est présent. En conclusion, la démarche qui semble s'imposer est celle qui consiste à caractériser des signatures chimiques d'un site ou d'une région par des rapports d'éléments passant majoritairement dans les inclusions des objets et pour lesquels les risques de pollution sont évités. Dans ce cas, nous avons mis en avant la nécessité de l'utilisation des éléments traces. Le nombre d'éléments (majeurs et traces) ainsi retenus pour caractériser les espaces sidérurgiques peut être élevé. Nous avons montré que de nombreux rapports élémentaires peuvent être testés, exigeant, par conséquent, l'utilisation d'une méthode capable de décrire un ensemble conséquent de données. En ce sens, l'utilisation d'une méthode d'analyse statistique multivariée peut être efficace dans le traitement des résultats. Cet aspect fera l'objet de la partie suivante.

III. DESCRIPTION DES DONNÉES PAR ANALYSE MULTIVARIÉE

Les méthodes d'analyse statistique multivariée sont souvent utilisées dans le domaine de l'archéométrie en général car elles permettent de décrire un nombre important de données et sont utiles pour extraire des informations significatives à partir de cet ensemble de données. L'utilisation de l'analyse multivariée est courante dans le domaine des études de verres (Baxter & Freestone, 2006) et de céramiques (Neff, 1995). Elle est, en revanche, peu répandue dans le domaine de l'archéométrie. On trouve néanmoins quelques études qui l'ont appliquée (Hedges & Salter, 1979 ; Fells, 1983 ; Charlton, 2007 ; Giussani *et al.*, 2007) mais ces dernières concernent principalement des recherches sur les scories. A notre connaissance, aucune étude de provenance d'objets ferreux de sidérurgie directe liant l'utilisation des rapports élémentaires à l'approche multivariée n'a été effectuée à ce jour. Ces études ont, jusqu'ici, fait appel à l'analyse bivariate.

Dans cette partie, nous donnerons un aperçu des études qui ont fait appel aux méthodes les plus couramment utilisées. Nous n'entrerons pas en détail dans les aspects mathématiques. Le lecteur trouvera ces renseignements dans les ouvrages de référence de Shennan (1997) et Baxter (2003).

III.1. LES APPROCHES NON SUPERVISEES

○ *La classification hiérarchisée (cluster analysis)*

Deux types de hiérarchisation sont possibles : la classification ascendante hiérarchique (par agrégation) ou descendante (par division)²⁸.

Le principe de la classification ascendante est la description des proximités entre les échantillons dans l'espace multivarié. Une suite finie de classes emboîtées est obtenue en fusionnant les classes les plus proches. Ainsi, la première étape consiste à regrouper les deux échantillons les plus proches. Si l'on considère n échantillons, une partition en $(n-1)$ classes est ainsi effectuée. A la deuxième étape, une partition en $(n-2)$ classes est construite, en regroupant 2 des $(n-1)$ classes. Par itérations successives, les échantillons sont regroupés jusqu'à la dernière étape où il ne reste qu'une seule classe.

La représentation de cette classification, synthétique, est un arbre hiérarchique (ou dendrogramme). La construction de cet arbre consiste à relier les échantillons entre eux à l'aide de branches dont la hauteur décrit la distance entre les échantillons (Figure I.21). La distance

²⁸ Les deux types de classification sont détaillés dans Baxter (2003) p.90-97.

qui sépare les branches n'est pas représentative de cette distance. Lorsque la partition entre les échantillons s'effectue, le dendrogramme est coupé à un seuil donné de sorte qu'à chaque niveau de coupure correspond une partition.

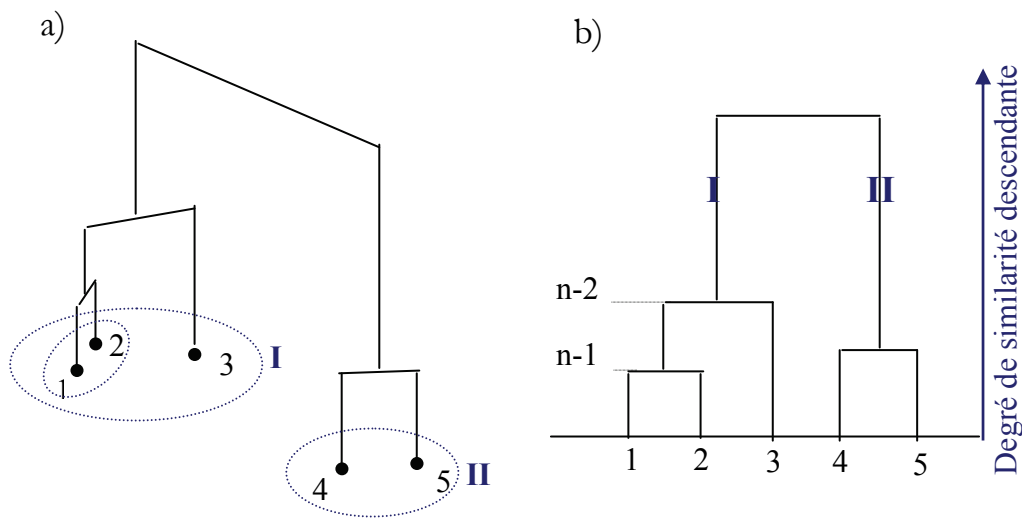


Figure I.21 – Exemple de construction d'un dendrogramme dans le cas de la classification hiérarchique ascendante (noir) et descendante (bleu) : (a) : construction de l' « arbre hiérarchique » appliquée à un nuage de point ; (b) : représentation plane et synthétique de cet arbre appelée dendrogramme

La classification hiérarchique descendante procède de façon inverse. Les données des échantillons sont considérées comme un ensemble unique puis, sont scindées en deux groupes « descendants » (groupes I et II dans la Figure I.21). Cette scission s'effectue de manière à ce que la distance entre les deux groupes soit la plus grande possible. Chaque groupe formé est ensuite divisé en deux groupes et ainsi de suite jusqu'aux groupes à un échantillon. Le dendrogramme construit sur un ensemble de données avec la classification descendante peut être sensiblement différent de celui de la classification ascendante. La classification ascendante est, de loin, la méthode la plus répandue dans le domaine de l'archéométrie²⁹.

La classification s'appuie sur une notion de distances entre les échantillons et entre les groupes, ce qui permet de mettre en évidence différents sous groupes existant au sein d'un ensemble de données. Cette analyse est purement descriptive et peut être réalisée sans aucune restriction. Notons que la classification obtenue n'est qu'une classification parmi beaucoup d'autres. Différents algorithmes de classification sont en effet disponibles. La distance entre deux classes peut ainsi être mesurée de plusieurs façons : le plus proche voisin, le diamètre maximum, la distance moyenne, la distance des centres de gravité, la distance de Ward, parmi d'autres. Un point majeur à souligner est donc qu'il n'y a pas unicité de la classification d'un ensemble.

²⁹ Cf. Baxter (2003) p.95.

Dans une étude consacrée à des échantillons issus de la filière indirecte, Fiset *et al.* (2001) utilisent la classification hiérarchisée³⁰ dans le but d'effectuer des regroupements selon la composition chimique d'objets ferreux. Ces objets ont été collectés sur le site de Forges du Saint-Maurice (1729-1883) au Canada. L'objectif est, dans un premier temps, de caractériser chimiquement la production sur le site à cette époque. La matière première produite aux Forges est représentée par des barres et des pièces métalliques. Dans un deuxième temps, il s'agit de savoir si des objets de forme finie retrouvés sur le site et en dehors ont été fabriqués à partir de la matière première du site. Cette étude de provenance ne concerne qu'indirectement notre problématique puisque celle-ci s'applique à la filière indirecte. Aussi, nous nous attacherons à discuter uniquement des informations apportées par la classification hiérarchisée.

Fiset *et al.* (2001) ont analysé, par INAA, les teneurs des éléments contenus dans la matrice métallique des échantillons (V, Co, Cu, Ga, As, Mo, Sb). La classification hiérarchisée des pièces retrouvées aux Forges du Saint-Maurice est effectuée sur la base de ces éléments. Le dendrogramme obtenu permet de former deux groupes distincts (Figure I.22). Un groupe A, constitué de 17 échantillons, contient les barres de matière première produites sur le site (11 barres sur les 12 pièces de matière première). D'autres objets de forme plus élaborée intègrent également ce groupe. Un groupe B, formé de 6 échantillons, est constitué d'objets finis et d'une barre de matière première.

Les auteurs indiquent que les échantillons du groupe A ont des compositions homogènes surtout pour les éléments V, Co, Cu, Ga, As, Mo et Sb (Figure I.23). Par conséquent, ils considèrent le graphique comme étant la signature chimique typique de la matière première produite aux Forges du Saint-Maurice. Les échantillons du groupe B n'auraient donc pas été forgés à partir de la matière première du site.

³⁰ Le type de classification, ascendante ou descendante, n'est pas précisé dans l'article. On suppose qu'il s'agit, par défaut, d'une classification ascendante.

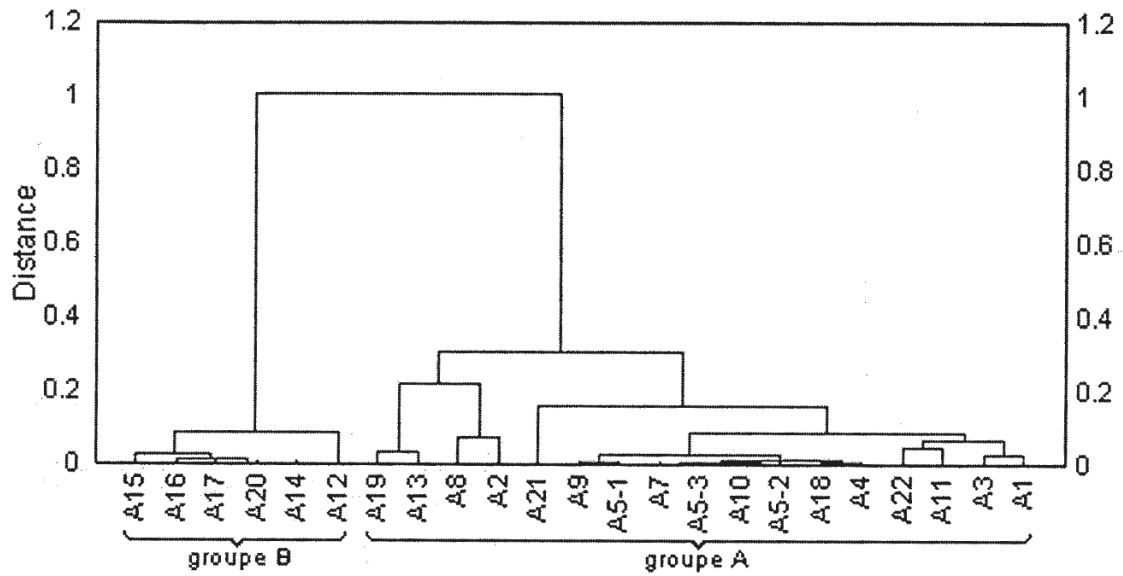


Figure I.22 – Classification hiérarchisée des pièces retrouvées aux Forges du Saint-Maurice selon les éléments contenus dans la matrice métallique (Fiset et al., 2001)

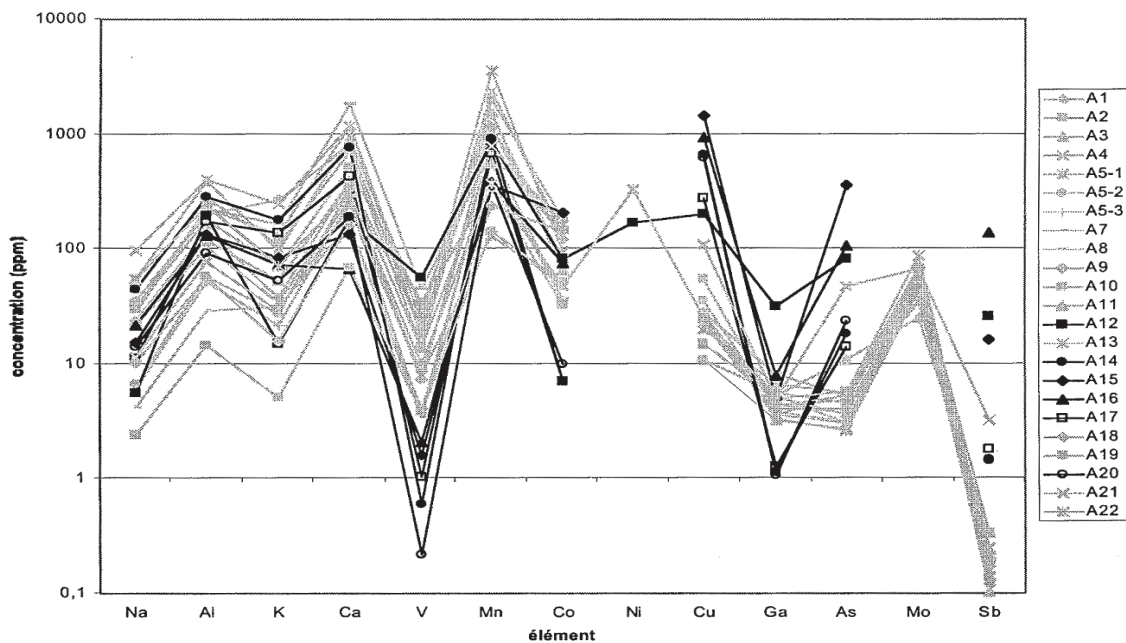


Figure I.23 – Comparaison de la composition chimique des éléments contenus dans la matrice métallique des pièces formant le groupe B (noir) avec celles formant le groupe principal A (gris) des Forges du Saint-Maurice (Fiset et al., 2001)

La classification hiérarchique sépare assez bien deux groupes de composition différente : celui constitué principalement des pièces produites aux Forges et celui formé des objets finis. Sur la Figure I.23, des différences de composition entre les deux groupes apparaissent, en effet, assez distinctement. Ainsi, les échantillons du groupe A ont des teneurs en V (4-60 ppm)

et Mo (20-80 ppm) supérieures à celles des échantillons du groupe B ($0,3 \text{ ppm} < V < 3 \text{ ppm}$ et $\text{Mo} < 3 \text{ ppm}$). Les teneurs en Sb (0,1-0,4 ppm) et As (~5 ppm) sont, quant à elles, inférieures à celles du groupe B ($\text{Sb} > 2 \text{ ppm}$ et $\text{As} > 10 \text{ ppm}$). Le fait que la classification hiérarchisée puisse former deux groupes distincts semble montrer que la méthode est adaptée pour regrouper des échantillons qui présentent des similarités de composition. Cependant, on remarquera l'inclusion d'une barre de matière première, notée A12, dans le groupe composé de produits finis qui ne proviendraient pas des Forges. On peut alors se poser la question d'une discrimination, non ambiguë, entre deux groupes d'origine différente en utilisant la classification hiérarchisée.

Avec cette étude, il nous est difficile de discuter de la pertinence de l'utilisation de la classification hiérarchisée pour déterminer une provenance. D'une part parce qu'elle concerne des objets du procédé indirect et que nous avons précédemment souligné la difficulté d'appliquer la méthode des éléments traces sur les objets issus de la filière indirecte, d'autre part parce que la démarche des auteurs pour mettre en évidence une provenance paraît initialement peu vraisemblable. En effet, les comportements des éléments considérés pour effectuer les distinctions ne sont pas discutés. Certains d'entre eux ont des teneurs dans les objets fortement liées aux conditions thermodynamiques qui règnent dans le haut fourneau, le foyer d'affinage et le foyer de forge également (Dillmann, 1998 ; Dillmann & L'Héritier, 2007 ; Desaulty, 2008). Les concentrations en ces éléments dans des objets issus d'un même minerai peuvent donc être différentes d'une opération à l'autre, engendrant ainsi des variations non liées à la provenance.

L'étude montre cependant que ce type de hiérarchisation peut permettre d'obtenir des résultats satisfaisants pour l'identification de différents groupes au sein d'un seul ensemble de données. Différentes contraintes sont cependant imposées pour obtenir une classification explicite, chaque groupe devant être le plus homogène possible, et les groupes devant être les plus différents possibles entre eux. Or, à plusieurs reprises, nous avons soulevé le fait que les signatures chimiques de certaines régions sidérurgiques sont difficilement discriminables, la signature chimique d'une région pouvant être dispersée. Si les données sont faiblement structurées, la classification hiérarchisée peut suggérer des « clusters » qui sont sans rapport avec la réalité (Baxter, 1994). Par exemple, dans l'étude de Fiset *et al.* (2001), le dendrogramme obtenu suggère que la barre de matière première A12, produite sur le site des Forges, n'a pas été réalisée sur le site.

Si l'approche est efficace pour rendre compte de dissimilarités entre les échantillons, du point de vue de la composition chimique, elle ne semble pas adaptée pour identifier la provenance d'un objet ferreux d'origine inconnue.

D'autres méthodes de classification non supervisée, comme l'algorithme des K-means (classification par partitionnement), sont disponibles pour identifier des groupes au sein d'un

ensemble de données. Cependant, de part son principe³¹, l'utilisation des K-means ne semble pas non plus pertinente à une étude de provenance. En effet, l'utilisateur doit choisir *a priori* le nombre de classes à identifier dans ce cas. Si les données d'une origine distincte sont suffisamment séparées, alors la méthode peut s'avérer utile. Cependant, dans les études de provenance d'objets ferreux, les données d'une origine différente peuvent se chevaucher. Le risque est donc de former des classes qui ne sont pas identifiables à une origine spécifique. Cette méthode de classification ne semble donc pas favorable aux problématiques de provenance.

○ *L'Analyse en Composantes Principales*

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode statistique souvent mise en oeuvre pour décrire un ensemble de données. L'ACP est, tout comme la classification hiérarchisée, une méthode d'analyse descriptive non supervisée, chaque échantillon étant considéré de manière individuelle.

Soient, $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$, les variables élémentaires (teneurs absolues, rapports élémentaires, ...) représentant la composition d'un échantillon dans l'espace à n dimensions. Le nuage de points dans cet espace est donc constitué de N_p points, représentés par l'ensemble des N_p échantillons de n variables. Les variables forment ce que l'on appelle la matrice de variance-covariance (Shennan, 1997 ; Baxter, 2003). Pour l'ACP, on fait l'approximation que les N_p points représentent un ellipsoïde à n dimensions ce qui permet de calculer :

- les axes de cet ellipsoïde qui forment la base ACP,
- la longueur de chacun d'eux.

Ces deux valeurs permettent d'identifier la direction principale de l'ellipsoïde, soit la plus grande dispersion de composition des variables élémentaires, et de décrire un maximum de cette dispersion de données. Cette approche vise donc à analyser la structure de la matrice variance-covariance, c'est-à-dire la variabilité des données du nuage de points (Philippeau, 1986 ; Morineau & Aluja-Banet, 1998).

Ce nuage est observé dans une nouvelle base de dimensions réduites, formée de n nouvelles variables appelées composantes principales (PC1, PC2, PC3, etc.). Les nouvelles variables sont deux à deux non corrélées et de variance maximale (variance maximale pour PC1, puis PC2, etc.). Lors de l'interprétation des résultats, nous ne sommes plus en présence du nuage de points initial mais d'une projection de ce nuage sur un axe ou sur un plan. Les projections sur le plan principal, celui de la plus grande variance (formé par PC1 et PC2), font apparaître les relations qui peuvent exister entre les échantillons, des groupes d'échantillons présentant des similitudes pouvant ainsi se former.

³¹ K-means partitionne les données en K (fixé par l'utilisateur) groupes ne se chevauchant pas. Pour ce faire, K « centroïdes » sont positionnés dans les régions de l'espace les plus peuplées. Chacune des données est alors affectée au centroïde le plus proche. Chaque groupe contient donc les données qui sont plus proches d'un certain centroïde que de tout autre centroïde. Les centroïdes sont positionnés par une procédure itérative qui les amène progressivement dans leur position finale. Voir à ce sujet Baxter (2003) p.158-165.

Un cercle de corrélation (de rayon 1) permet de représenter graphiquement les corrélations des variables (celles qui sont associées, opposées ou varient dans le même sens) avec les axes principaux. Les variables se représentent par des flèches (vecteurs propres). La norme des vecteurs indique globalement la variance des variables. Plus les variables sont proches d'un axe, plus elles y contribuent. Plus elles sont proches de la circonférence, mieux elles sont expliquées par le plan formé par les deux axes.

Afin d'illustrer ces propos, un exemple tiré de la littérature est exposé dans la Figure I.24 (Baxter, 2003). Le Tableau I.3 présente les données initiales utilisées pour cette analyse. Pour cet exemple, les variables de l'ACP correspondent donc à des concentrations en oxydes.

Tableau I.3 – Ensemble de données associées à l'analyse en composantes principales de la figure I.24. Analyses chimiques réalisées sur des poteries romaines (Tubb et al., 1980)

Id.	Kiln	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	BaO
GA1	1	18.8	9.52	2.00	0.79	0.40	3.20	1.01	0.077	0.015
GA2	1	16.9	7.33	1.65	0.84	0.40	3.05	0.99	0.067	0.018
GA3	1	18.2	7.64	1.82	0.77	0.40	3.07	0.98	0.087	0.014
GA4	1	17.4	7.48	1.71	1.01	0.40	3.16	0.03	0.084	0.017
GA5	1	16.9	7.29	1.56	0.76	0.40	3.05	1.00	0.063	0.019
GB1	1	17.8	7.24	1.83	0.92	0.43	3.12	0.93	0.061	0.019
GB2	1	18.8	7.45	2.06	0.87	0.25	3.26	0.98	0.072	0.017
GB3	1	16.5	7.05	1.81	1.73	0.33	3.20	0.95	0.066	0.019
GB4	1	18.0	7.42	2.06	1.00	0.28	3.37	0.96	0.072	0.017
GB5	1	15.8	7.15	1.62	0.71	0.38	3.25	0.93	0.062	0.017
GC1	1	14.6	6.87	1.67	0.76	0.33	3.06	0.91	0.055	0.012
GC2	1	13.7	5.83	1.50	0.66	0.13	2.25	0.75	0.034	0.012
GC3	1	14.6	6.76	1.63	1.48	0.20	3.02	0.87	0.055	0.016
GC4	1	14.8	7.07	1.62	1.44	0.24	3.03	0.86	0.080	0.016
GD1	1	17.1	7.79	1.99	0.83	0.46	3.13	0.93	0.090	0.020
GD2	1	16.8	7.86	1.86	0.84	0.46	2.93	0.94	0.094	0.020
GD3	1	15.8	7.65	1.94	0.81	0.83	3.33	0.96	0.112	0.019
GD4	1	18.6	7.85	2.33	0.87	0.38	3.17	0.98	0.081	0.018
GD5	1	16.9	7.87	1.83	1.31	0.53	3.09	0.95	0.092	0.023
GE1	1	18.9	7.58	2.05	0.83	0.13	3.29	0.98	0.072	0.015
GE2	1	18.0	7.50	1.94	0.69	0.12	3.14	0.93	0.035	0.017
GE3	1	17.8	7.28	1.92	0.81	0.18	3.15	0.90	0.067	0.017
C01	2	14.4	7.00	4.30	0.15	0.51	4.25	0.79	0.160	0.019
C02	2	13.8	7.08	3.43	0.12	0.17	4.14	0.77	0.144	0.020
C03	2	14.6	7.09	3.88	0.13	0.20	4.36	0.81	0.124	0.019
C04	2	11.5	6.37	5.64	0.16	0.14	3.89	0.69	0.087	0.009
C05	2	13.8	7.06	5.34	0.20	0.20	4.31	0.71	0.101	0.021
C06	2	10.9	6.26	3.47	0.17	0.22	3.40	0.66	0.109	0.010
C07	2	10.1	4.26	4.26	0.20	0.18	3.32	0.59	0.149	0.017
C08	2	11.6	5.78	5.91	0.18	0.16	3.70	0.65	0.082	0.015
C09	2	11.1	5.49	4.52	0.29	0.30	4.03	0.63	0.080	0.016
C10	2	13.4	6.92	7.23	0.28	0.20	4.54	0.69	0.163	0.017
C11	2	12.4	6.13	5.69	0.22	0.54	4.65	0.70	0.159	0.015
C12	2	13.1	6.64	5.51	0.31	0.24	4.89	0.72	0.094	0.017
C13	2	12.7	6.69	4.45	0.20	0.22	4.70	0.73	0.394	0.024
C14	2	12.5	6.44	3.94	0.22	0.23	0.81	0.75	0.177	0.019
G01	3	11.6	5.39	3.77	0.29	0.06	4.51	0.56	0.110	0.015
G02	3	11.8	5.44	3.94	0.30	0.04	4.64	0.59	0.085	0.013
T11	4	18.3	1.28	0.67	0.03	0.03	1.96	0.65	0.001	0.014
T12	4	15.8	2.39	0.63	0.01	0.04	1.94	1.29	0.001	0.014
T13	4	18.0	1.50	0.67	0.01	0.06	2.11	0.92	0.001	0.016
T14	4	18.0	1.88	0.68	0.01	0.04	2.00	1.11	0.006	0.022
T16	4	20.8	1.51	0.72	0.07	0.10	2.37	1.26	0.002	0.016
A11	5	17.7	1.12	0.56	0.06	0.06	2.06	0.79	0.001	0.013
A12	5	18.3	1.14	0.67	0.06	0.05	2.11	0.89	0.006	0.019
A16	5	16.7	0.92	0.53	0.01	0.05	1.76	0.91	0.004	0.013
A18	5	14.8	2.74	0.67	0.03	0.05	2.15	1.34	0.003	0.015
A26	5	19.1	1.64	0.60	0.10	0.03	1.75	1.04	0.007	0.018

Sur la Figure I.24 (Droite), on constate que les variables ont une variance relativement proche³² à l'exception des teneurs en oxydes de barium. En effet, les normes des vecteurs sont équivalentes sauf celle du barium. On remarque également, grâce aux directions des vecteurs, que les trois ensembles de variables (Al, Ti), (Ca, Ba, Na, Fe) et (Mn, K, Mg) ont des corrélations positives au sein de chaque groupe³³. Les variables (Al, Ti) et (Mn, K, Mg) sont fortement corrélées négativement. En revanche, ces variables ne montrent aucune corrélation avec l'ensemble (Ca, Ba, Na, Fe). Sur la figure de gauche, sont représentées les projections des données des échantillons sur le même plan. Les deux figures peuvent être superposées. Les échantillons des groupes 2 et 3 se situent dans la même zone que celle des vecteurs associés aux variables (Mn, K, Mg). Ce fait montre que ces échantillons sont riches en ces éléments par rapport aux autres échantillons. En revanche, ils sont pauvres en Al et Ti car les projections se trouvent à l'opposé de ces variables. Au contraire, les échantillons 4 et 5, en comparaison du reste des échantillons, contiendraient très peu des éléments considérés dans l'analyse, à l'exception de Al et Ti.

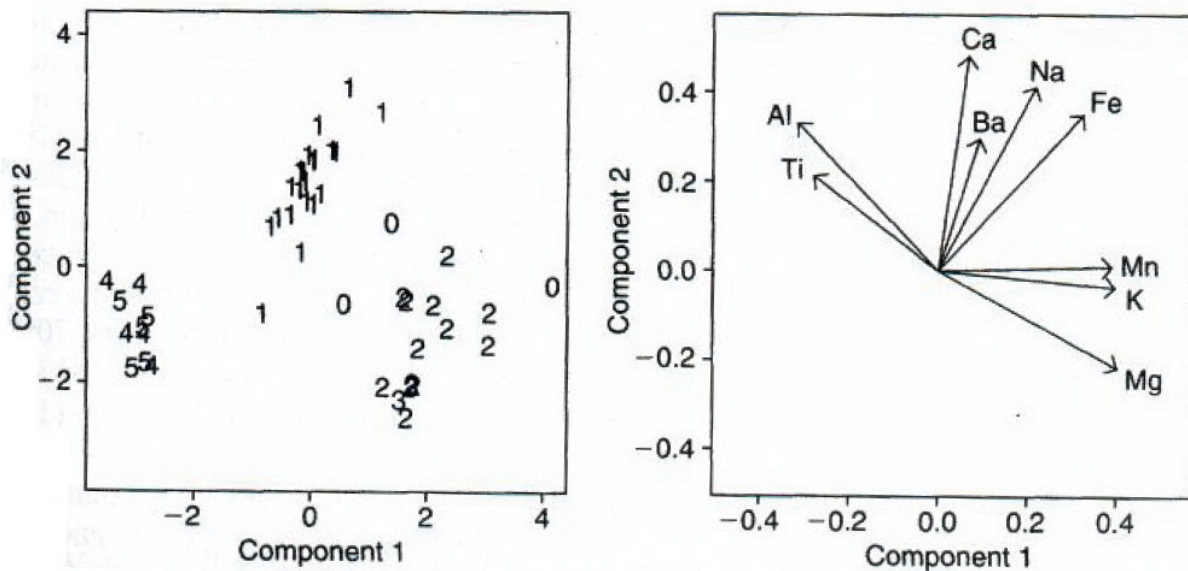


Figure I.24 – Analyse en composantes principales d'un ensemble de données normalisées. (Gauche) : projections sur le plan de plus grande variabilité (PC₁, PC₂). (Droite) : représentation graphique des corrélations de variables avec les axes principaux PC₁ et PC₂ (Baxter, 2003)

Les études en archéoméallurgie du fer se sont surtout attachées à tester ou utiliser cette méthode pour rendre compte des différences de composition entre les scories de fer (Fells, 1983 ; Charlton, 2007). Ainsi, Charlton (2007) s'est intéressé à des scories produites à partir de

³² En raison de la normalisation des variables dans cette étude. Cf. Baxter (2003) p.78. Nous reviendrons sur ce point à la fin de cette partie.

³³ Le cosinus de l'angle formé par les vecteurs de deux variables équivaut au coefficient de corrélation linéaire entre les deux variables.

minerais d'origine différente. Les variables de l'ACP de ses études concernent les concentrations absolues d'une série d'oxydes : MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, FeO, SrO et BaO.

L'ACP a été employée sur des scories produites à partir de trois réductions expérimentales (XP93, XP94 et XP95). L'ensemble des conditions opératoires (configuration du fourneau, parois, combustible, etc.) ont été identiques. Seuls les minerais sont d'origine différente. Ils correspondent à un minerai riche en barium (Beckermet) pour XP93, un minerai de la région « Forest of Dean » pour XP94 et du « bog ore » pour XP95 (Crew & Charlton, 2007). Les résultats de l'ACP sur les scories expérimentales sont illustrés dans la Figure I.25. On peut considérer que les différences significatives mises en évidence sur le plan de projection (PC1, PC2) sont principalement la conséquence des différences de composition entre les minerais de fer et non des risques de pollution, les conditions opératoires étant inchangées. Trois ensembles distincts de scories se forment dans le plan. Les scories sont regroupées suivant une corrélation positive des variables (BaO, TiO₂, SrO) pour XP93, des variables (MgO, CaO, Al₂O₃) pour XP94, et (P₂O₅, MnO) pour XP95. Il semblerait que les projections associées aux scories soient donc séparées, de façon explicite, selon leur provenance. Notons que la composition de chacun des trois minerais utilisés est « typée » (voir § II.1 & II.2). En ce sens, le résultat de l'ACP est intéressant car il montre la possibilité de distinguer aisément des échantillons de provenance différente lorsque les minerais d'origine sont fortement caractéristiques.

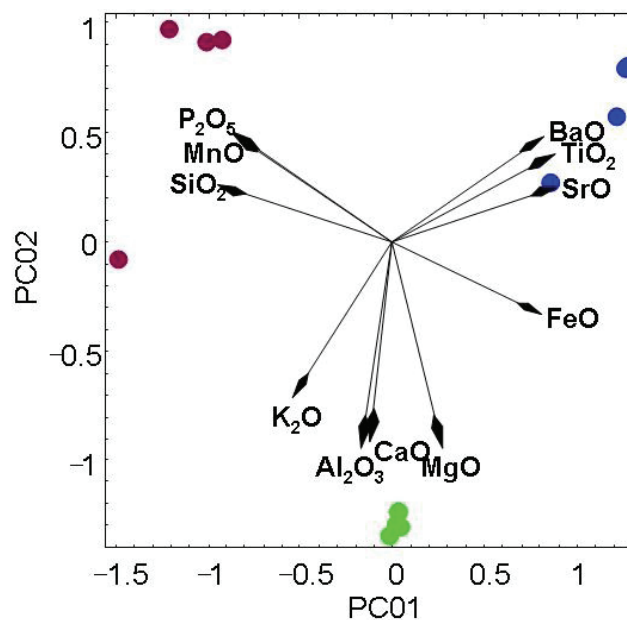


Figure I.25 – Analyse en composantes principales des teneurs élémentaires dans les scories issues de trois réductions expérimentales : XP93, XP94 et XP95. Bleu = XP93 ; Vert = XP94 ; Violet = XP95 (Charlton, 2007)

L'auteur a également utilisé l'ACP sur des analyses de composition, réalisées par Serneels (1993), de scories de réduction et de minerais issus de trois régions en Suisse : Salève, Mormont, Montcherand. L'ACP est effectuée, séparément, sur les compositions de scories puis sur celles des minerais (Figure I.26). Notons que les objectifs de l'étude sont d'examiner la variabilité de composition entre les échantillons des différentes régions, mais aussi de mettre en évidence l'évolution de la composition de la scorie à partir de la composition initiale du minerai (contribution des sources de contamination, évolution technique de la réduction, etc.). De nombreux éléments potentiellement pollués sont donc pris en compte dans l'analyse. Nous avons vu que ces derniers peuvent modifier les rapports élémentaires. C'est pourquoi, la figure (b), représentant les projections de composition des minerais, intéresse plus particulièrement notre travail puisque les échantillons ne sont pas touchés par la pollution. Les projections obtenues reflètent, dans ce cas, l'héritage chimique du minerai uniquement.

A la lumière des résultats, on constate que les compositions sont dispersées. Les distributions des projections de minerais d'origine différente se recouvrent sur le plan (PC1, PC2). Par conséquent, les signatures chimiques ne se distinguent pas clairement les unes des autres. Alors que, comme nous venons de le voir, les sources de minerais « typés » se discriminent facilement dans le plan de plus grande dispersion, il semble plus difficile d'identifier les signatures chimiques avec l'ACP pour des minerais moins caractéristiques.

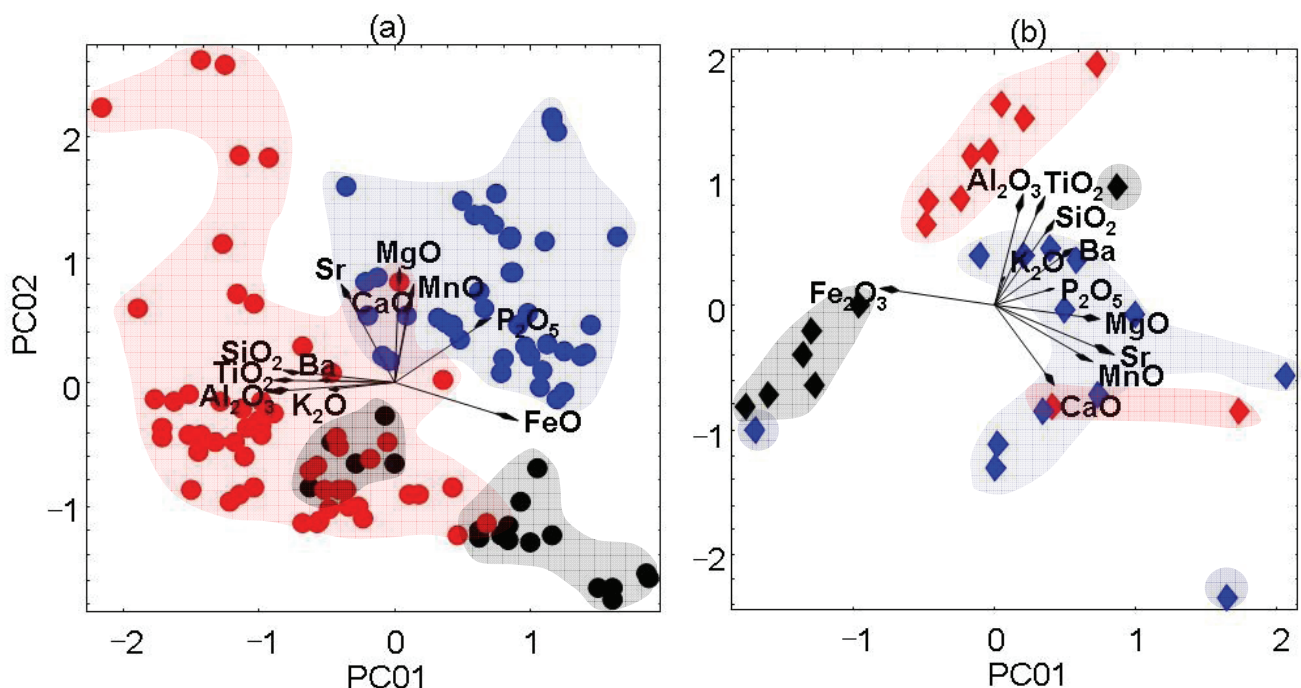


Figure I.26 – Analyses en composantes principales des teneurs élémentaires dans les échantillons de (a) scories de réduction et (b) minerais, de trois régions de Suisse. Rouge = Mormont ; Bleu = Montcherand ; Noir = Salève (Charlton, 2007)

Les variables de l'ACP correspondent ici à des concentrations élémentaires absolues. Cette approche est donc limitée pour les études de provenance d'objets ferreux car elle tient compte de l'enrichissement des éléments dans la scorie. Or, nous avons vu que les études de provenance pouvaient être réalisées, surtout, grâce aux rapports élémentaires. Pour que les projections de l'ACP soient représentatives de ces rapports uniquement, il est nécessaire de s'affranchir de la difficulté de l'enrichissement et donc, de ne considérer comme variables de l'analyse que les rapports élémentaires.

Desaulty (2008) a considéré l'intérêt de l'ACP afin de décrire l'ensemble des données de son étude de provenance. Pour tester la méthode, la signature du Pays de Bray est comparée, entre autres, à celle des sites de la région de Rennes. Contrairement à Charlton, Desaulty a utilisé, comme variables, des rapports élémentaires (Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb) choisis pour définir la signature chimique d'une région (voir § II.2.2). Notons que la signature de la région du Pays de Bray se distingue clairement de celle de la région de Rennes par analyse bivariée (Figure I.27).

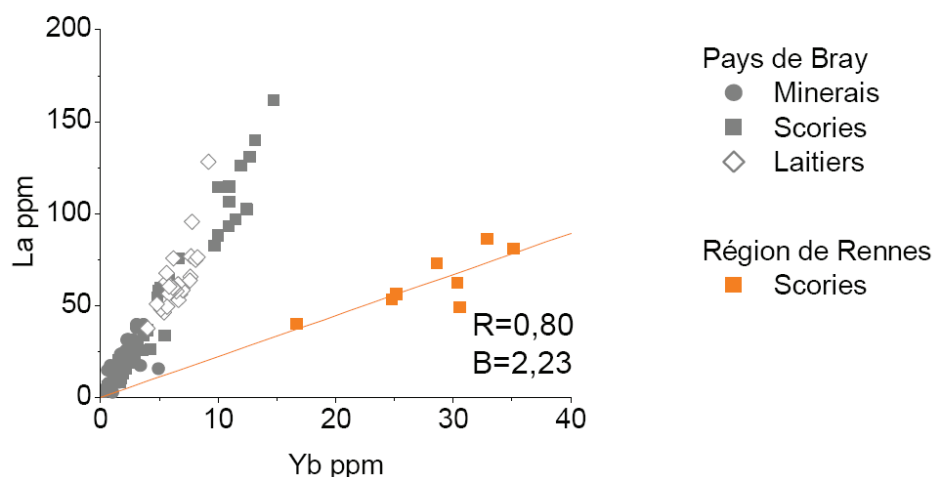


Figure I.27 – Rapport d'éléments traces permettant de séparer les scories de la région de Rennes et les minerais, scories et laitiers du Pays de Bray (Desaulty, 2008)

La projection des variables sur le plan factoriel (PC1, PC2) est illustrée dans la Figure I.28. Il apparaît que les deux régions ne sont pas distinctement séparées. On remarque également que la dispersion des données au sein même du Pays de Bray est supérieure aux différences entre les deux régions³⁴.

³⁴ Cf. Desaulty (2008) p. 286-287. Cependant, il est utile de noter que l'ACP a été testée sur des données non transformées dans ce travail. Les résultats obtenus peuvent être sensiblement différents avec des données normalisées.

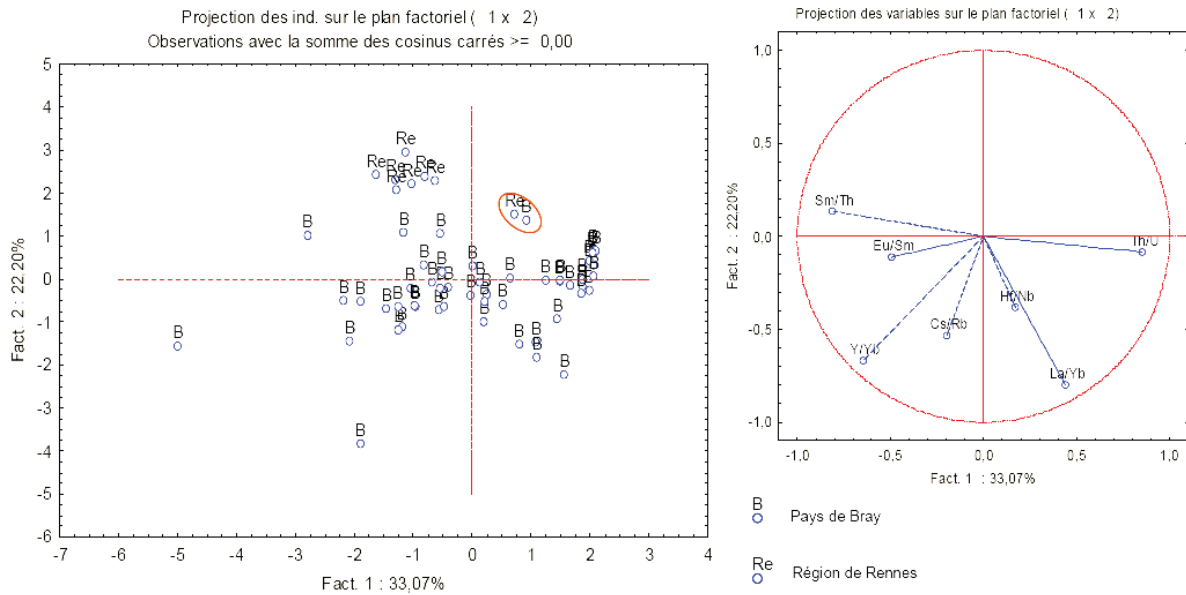


Figure I.28 – Analyse en composantes principales des scories provenant du Pays de Bray et de la région de Rennes pour les variables Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb (Desaulty, 2008)

En extrapolant ces résultats à d'autres régions, on peut raisonnablement penser que celles qui auront des rapports élémentaires plus variables au sein de chacune d'elles ne pourront pas, ou difficilement, être discriminées d'autres régions. De même, l'ACP pourrait refléter davantage les dispersions au sein d'un espace sidérurgique que les différences entre les échantillons de provenances diverses. *In fine*, l'ACP semble être efficace pour séparer des origines différentes uniquement dans les cas favorables.

Pour les études de provenance d'objets ferreux, le nombre d'échantillons caractérisant une zone de production est généralement beaucoup plus élevé que le nombre d'inclusions considérées pour un objet (200 échantillons pour 10 inclusions en moyenne). Ainsi, la raison pour laquelle l'ACP peut être inopérante pour ces études de provenance est que le nombre d'observations (et donc d'inclusions) associées à l'objet d'origine inconnue est disproportionné par rapport à celles définissant les espaces sidérurgiques. Par conséquent, la variance maximale, mathématiquement privilégiée par l'ACP, est souvent celle interne aux observations des espaces sidérurgiques plutôt que celle entre les variables des objets et des espaces sidérurgiques, ce qui entraîne une dispersion des données de la zone de production bien plus étendue que la distance entre les variables de l'espace sidérurgique et celles de l'objet. C'est pourquoi, le risque inhérent à l'ACP est de mettre davantage en avant la dispersion des variables au sein d'un espace sidérurgique plutôt que la différence entre sa signature et celle d'un objet d'une origine différente. Il semblerait donc que l'ACP ne soit pas l'approche la plus adaptée aux études de provenance des objets ferreux.

En revanche, nous allons voir que les méthodes de classification supervisée peuvent s'avérer utiles pour répondre à ce type de problématique.

III.2. LES APPROCHES SUPERVISEES

Les méthodes de classification supervisée ont pour objectif de mettre en évidence des différences entre les variables de groupes d'échantillons (ou « classes ») connus *a priori*. L'une d'entre elles est l'Analyse Discriminante Linéaire (ADL), largement utilisée en archéologie (Baxter, 2003). L'approche descriptive³⁵ de l'ADL est appelée Analyse Factorielle Discriminante ou Analyse Discriminante linéaire de Fisher. Nous ferons uniquement référence à ce type d'approche dans ce travail.

Ainsi, l'ADL, identifie des directions particulières de l'espace (axes factoriels discriminants pour l'ADL) obtenues à partir d'une fonction affine des variables (combinaison linéaire des variables originales multipliée et/ou additionnée d'une constante). L'interprétation des facteurs discriminants se fait également à l'aide d'un cercle de corrélation.

Nous ne souhaitons pas faire ici une description détaillée de la formulation mathématique de l'analyse³⁶, mais plutôt donner un aperçu du principe de la méthode :

Soit T : la matrice de variance totale des variables.

E : la matrice de variance entre les centres des groupes (variance des moyennes des groupes) (E pour "Entre").

D : la matrice de variance dans les groupes (D pour "Dans").

Le nuage de points, dans l'espace multivarié, est caractérisé par la matrice de variance T. Ce nuage est partagé en k sous-nuages par la variable "classe" (fixée par l'utilisateur). Chaque sous-nuage est caractérisé par sa matrice de variance D. La variance totale des données (matrice T) peut se décomposer tel que :

$$T = E + D \text{ (variance totale = moyenne des variances + variance des moyennes).}$$

La méthode ADL consiste à déterminer les facteurs (discriminants), combinaisons linéaires des variables descriptives (teneurs élémentaires, rapports élémentaires, ...), qui prennent des valeurs les plus proches possible pour des éléments de la même classe, et les plus éloignées possible entre éléments de classes différentes. Les groupes seront d'autant plus faciles à discriminer que E est grand et D petit. Le premier facteur discriminant est donc une nouvelle variable telle que E est maximale et D minimale. Ce premier facteur détermine un axe (LD1) dans le nuage de points (passant par l'origine) tel que les projections des points sur cet axe

³⁵ L'autre type d'approche est l'approche prédictive appelée encore analyse discriminante décisionnelle.

³⁶ Le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de Baxter (2003) p. 106-114.

aient une variance inter-classe maximale (Figure I.29). L'axe LD2 est le deuxième axe orthogonal à LD1 et de variance inter-classe maximale, et ainsi de suite, pour les autres axes. A l'aide de ces facteurs discriminants, il s'agit de faire ressortir au maximum les différences, en termes de composition chimique dans cette étude, entre les groupes d'échantillons.

Un point majeur à noter est que le résultat de la fonction affine des variables initiales peut être multiplié par une constante (et/ou une autre constante peut lui être ajoutée) sans pour autant modifier la qualité de discrimination entre les groupes³⁷. Par conséquent, la fonction affine permettant de séparer les données est déterminée à une multiplication et une addition près. Son expression peut donc varier d'une application à l'autre.

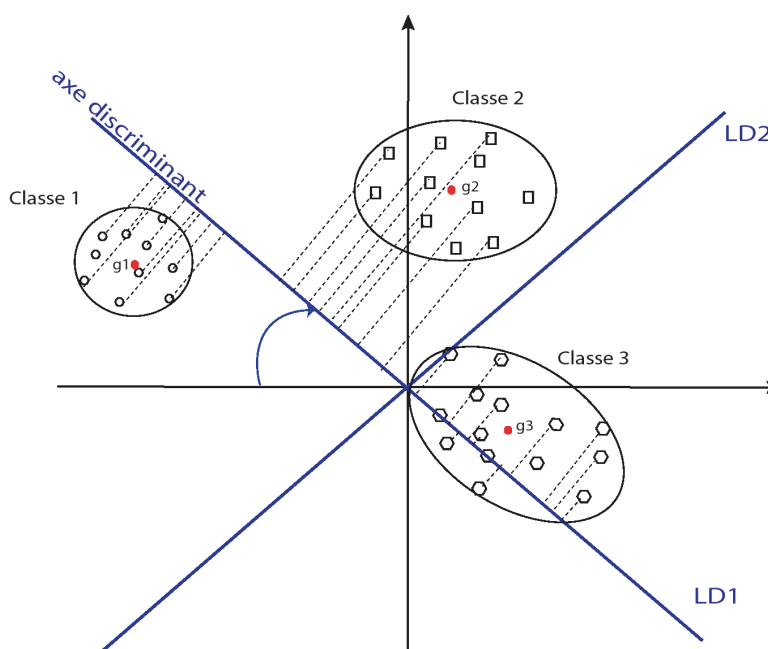


Figure I.29 – Recherche des deux premiers axes discriminants, LD₁ et LD₂, combinaisons linéaires des variables descriptives (centrées), pour trois groupes d'échantillons. LD₁, dont la variance inter-classe est maximale, passe par l'origine. LD₂ est perpendiculaire à LD₁ et de variance inter-classe maximale

Pour les études de provenance, nous connaissons les corpus étudiés et donc la classe associée à chacun des échantillons archéologiques étudiés. L'axe LD1 est donc particulièrement intéressant car il permettrait de différencier facilement, à partir des variables élémentaires descriptives, les signatures chimiques de deux groupes d'échantillons d'origine différente. Le principe de distinction de l'ADL permettrait vraisemblablement de traiter plus efficacement les résultats des études de provenance pour ce qui est d'exclure. En revanche, le fait qu'il faille associer, de part son principe, une classe à l'objet dont on ne connaît pas l'origine peut rendre

³⁷ En effet, si l'on multiplie le résultat de la fonction affine par un nombre supérieur à 1 par exemple, alors les classes sont à la fois plus séparées mais les données au sein d'une classe sont aussi plus dispersées. La qualité de séparation des classes est ainsi en tout point identique.

délicat la validation d'une hypothèse de provenance. Cet aspect constitue le point faible de l'ADL pour ce type d'études. Néanmoins, nous verrons ultérieurement que cette analyse peut également, à l'aide d'un raisonnement sur la base d'un postulat, être utilisée pour ce cas.

III.3. LES TRANSFORMATIONS DE DONNEES

Baxter (2003) conseille de ne pas exploiter les données sous leur format brut avec les méthodes telles que l'ACP ou la classification hiérarchisée. En effet, la variance des différentes variables diffère. Celles qui auront une variance plus importante s'imposeront dans les résultats issus de ces méthodes d'analyse statistique multivariée³⁸. Dans de cas, des transformations de données peuvent s'avérer utiles (Baxter, 2001 ; 2008 ; Baxter *et al.*, 2005). Plusieurs transformations sont possibles mais la plus fréquente reste celle qui consiste à normaliser des variables³⁹.

En archéométrie, il n'est pas rare de trouver une transformation logarithmique des rapports de données (LRA pour *Log-Ratio Analysis*). De nombreux chercheurs ont utilisé cette forme d'approche à l'analyse multivariée (Pollard, 1986 ; Aitchison *et al.*, 2002 ; Baxter *et al.*, 2005 ; Baxter & Freestone, 2006). Dans notre travail, nous verrons qu'une transformation logarithmique des variables aura plutôt pour effet de s'affranchir du phénomène d'enrichissement des éléments dans la scorie lors des processus de réduction du minerai.

Pour l'ADL, si l'objectif est de discriminer des groupes de données, il n'est pas nécessaire d'invoquer la normalisation des données car elle n'aura pas d'effet sur la séparation des classes, l'analyse discriminante attribuant systématiquement un poids différent à chaque variable⁴⁰.

IV. LES PROBLÉMATIQUES HISTORIQUES

IV.1. LES MINERAIS AU MANGANESE

Pour le Moyen Âge, de nombreuses zones de production où est attestée la pratique de la réduction directe exploitaient des gisements riches au manganèse. Ces régions occupaient une place majeure dans l'économie médiévale de leur région. On trouve notamment les Pyrénées, la Catalogne, la Lombardie, la Bourgogne, le Dauphiné, l'Allemagne du sud, la Styrie et la

³⁸ Cf. Baxter (2003) p.75-77.

³⁹ Normaliser les données élémentaires E_{ij} consiste à soustraire la moyenne de l'élément (\bar{E}_j) et diviser par l'écart-type (s_j) : $Y_{ij} = (E_{ij} - \bar{E}_j) / s_j$.

⁴⁰ Cf. Baxter (2003) p.107.

Carinthie (Sclafert, 1926 ; Verna & Benoit, 1991 ; Belhoste, 2001 ; Verna, 2001). Ces minerais manganésifères sont reconnus pour leurs qualités par les hommes du fer à l'époque médiévale. Ces gisements particuliers permettraient de donner de l'acier naturel en réduction directe. Aussi, on trouve dans les textes différentes désignations qui distinguent la « mine d'acier » de celle du fer⁴¹ pour certaines régions (Verna, 2001).

Certains auteurs émettent l'hypothèse que l'obtention d'un acier est à rapprocher de la présence de manganèse dans le minerai initial. En ce sens, ils avancent l'idée du rôle carburigène⁴² que jouerait cet élément (Truffaut, 1994). Cependant, aucune étude n'a jusqu'ici clairement démontré le lien entre la présence de manganèse dans le minerai et une carburation systématique du matériau ferreux lors de la réduction directe. A ce titre, des travaux ont déjà montré que certains produits ferreux contenaient des inclusions riches en manganèse mais étaient majoritairement faits de fer et non d'acier (Dillmann & Bernardi, 2003). On peut également citer l'étude de Dillmann *et al.* (2006) qui montrent que sur un site où du minerai au manganèse était utilisé, cet élément ne se retrouve pas en quantités notables dans le métal. Le comportement de l'élément manganèse lors de la réduction est donc encore mal connu. Néanmoins, force est de constater qu'il existe une similarité entre ces zones de production utilisant un minerai riche en manganèse : elles sont toutes réputées pour la production d'un acier de qualité. A ces époques, comme nous l'avons vu, les matériaux produits sont complexes et souvent hétérogènes. Il apparaît donc dans bien des cas difficile de définir précisément cette qualité et la nature des aciers produits dans ces régions. La notion d'acier est ainsi complexe à déterminer tant du point de vue historique qu'archéologique. On pourra trouver plus de considérations sur ces notions en annexe (Annexe B).

Comme nous l'avons évoqué dans notre introduction, nos espaces d'études vont se limiter à des espaces imbriqués dans les Pyrénées ariégeoises et les Alpes lombardes. Nous allons donc passer en revue les données historiques liées à la production sidérurgique dans ces deux zones.

IV.2. L'ARIEGE : UN ESPACE DE PRODUCTION SIDERURGIQUE MAJEUR

Une carte géographique de l'Ariège est proposée dans la Figure I.30 où sont localisées les villes et les différentes zones qui seront citées dans cette partie.

⁴¹ En Ariège, le terme *calybe* fait référence aux gisements de minerais qui produisent de l'acier ; à Allevard, les forgerons distinguaient la *mena ferri* de la *mena calibis* qui correspondrait à un minerai riche en fer et manganèse. Cf. Verna (2001) p.65.

⁴² A ce titre, on assiste ici à un glissement de sens entre le terme employé en métallurgie contemporaine (qui permet la formation de carbures dans un acier où il est déjà présent) et le terme employé dans le cas présent (qui va favoriser la pénétration du carbone dans le métal).

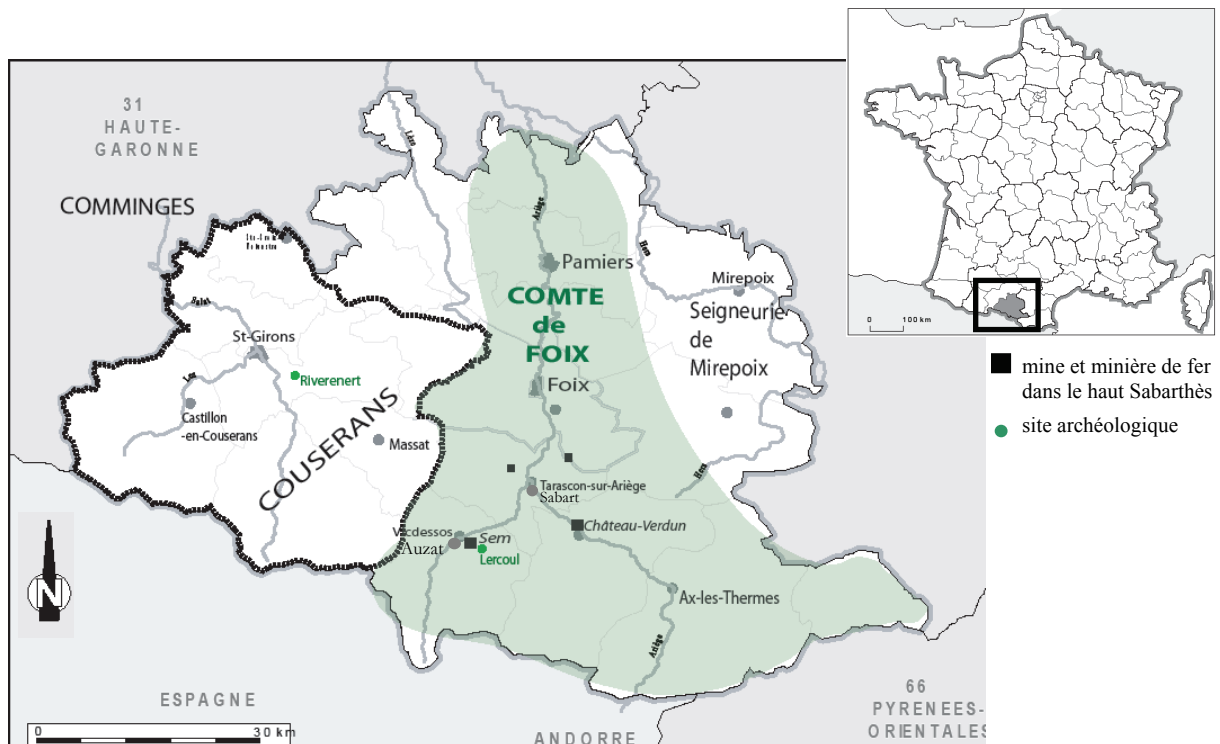


Figure I.30 – Le bassin sidérurgique formé par le Comté de Foix (haut Sabarthès), le Couserans et la Seigneurie de Mirepoix et organisé autour de la mine de Sem. Localisation des sites et zones géographiques en Ariège.

IV.2.1. Aperçu historique de la sidérurgie ancienne en Ariège

Nous savons, grâce aux vestiges d'activités minières et métallurgiques, que l'extraction et la réduction du fer en Ariège remontent au moins à l'Antiquité. Des traces d'activités sidérurgiques ont été retrouvées sur le site de réduction directe de Lercoul, daté du III^e siècle. Un autre site antique à Rivierenert, dans le Couserans⁴³, est également connu (Dubois, 1996 ; Dubois, 2000). L'activité sidérurgique de cette région restera importante jusqu'au XIX^e siècle.

Une étude de C. Verna, fondée sur des sources documentaires, a permis d'apporter un éclairage sur les activités sidérurgiques dans les Pyrénées centrales pour la période des XIII^e-XVI^e siècles, principalement en Ariège et en changeant encore d'échelle, dans des espaces plus exigus à l'intérieur de cette zone, le haut Sabarthès puis au sein de ce dernier la vallée de Vicedessos (Verna, 2001). Comme cela a été soulevé dans le § I.3, les Pyrénées font partie des rares régions européennes à avoir conservé le procédé direct jusqu'au XIX^e siècle. Un type de forge utilisant la force hydraulique, la mouline, s'implante des Pyrénées aux Languedoc dès la fin du XIII^e siècle (Verna, 2001). Le bassin sidérurgique ariégeois, constitué de plusieurs territoires (le Couserans, le Comté de Foix et la terre de la seigneurie de Mirepoix), représente

⁴³ Partie sud-ouest du département de l'Ariège.

un véritable district minier dont la vallée de Vicdessos en constitue le cœur. Au Moyen Âge, ce bassin comprend un certain nombre de concessions de fer et était principalement alimenté par le minerai exploité par la Communauté de Vicdessos, à Sem (mine de Rancié) dans le haut Sabarthès. La mine de Château-Verdun, située au confluent de l'Ariège et de l'Aston était l'autre grande mine de fer ariégeoise médiévale (Verna, 2001). Cependant, ce gisement est beaucoup plus réduit que celui du Rancié à Sem, et de plus, s'enfonce sous les niveaux des torrents. D'autres petits gisements ont également été exploités dans le Comté de Foix et dans le Couserans⁴⁴. Autour du gisement du haut Sabarthès, et particulièrement de la mine de Rancié, s'organise une activité sidérurgique importante et fait de l'Ariège un vaste bassin sidérurgique à l'échelle des Pyrénées et du Languedoc.

IV.2.2. Caractéristiques du minerai de fer ariégeois

Depuis l'époque moderne, les sources historiques et géologiques décrivent les minerais de la mine de Rancié. Les gisements ferrugineux de la zone pyrénéenne sont d'origine hydrothermale. Les gîtes se présentent essentiellement sous la forme de veines ou filons à hématite (Ploquin, 2000). Ils ont pris leur caractère apparent par l'effet de substitution à des calcaires encaissants⁴⁵. Le minerai primaire, qui était de la sidérite, est manganésifère. Par conséquent, l'ensemble des minerais de substitution contient l'élément manganèse. Il reste des quantités de sidérite mélangées à de la limonite (Mussy, 1868). Il en résulte différents types de minerai pour le Rancié qui seront classés ultérieurement dans le § IV.3 (Tableau I.5). Les mineurs et les forgeurs réduisaient ces variétés à trois types : les mines *fortes* (ou *ferrues*), c'est-à-dire les différentes hématites⁴⁶, les mines *douces* ou *noires* (les fers spathiques⁴⁷ plus ou moins décomposés) et les mines *pauvres*, montrant par ailleurs que différentes qualités minéralogiques étaient identifiées par les hommes⁴⁸ (Tableau I.5). Les autres gisements exploités dans le Comté de Foix, d'envergure plus modeste, renferment des minerais qualifiés de *pauvres* et quartzeux. Nous reviendrons sur la présentation de ces gisements dans le Chapitre III.

Quelques analyses de minerais issus du Vicdessos (minerai géologique de la mine de Rancié, minerai archéologique mis au jour sur le site d'Auzat) et du Couserans (mine de Riverenert) sont consignées dans le Tableau I.4. Celles-ci sont tirées de la base de données PalSid. Les minerais sont riches en oxydes de manganèse ($>2\%_{\text{mass}}$) et pauvres en oxydes de phosphore. Ces teneurs sont une caractéristique des minerais ariégeois, et pyrénéens de manière générale,

⁴⁴ Comme celui de Riverenert. Ce point sera vu dans le Chapitre III.

⁴⁵ L'action superficielle des eaux ayant pu s'exercer sur la métallisation primaire, il s'est produit par réaction secondaire, par substitution, par métasomatose, des amas ferrugineux importants. La première forme de ces amas est le carbonate de fer associé à du calcaire. La forme définitive est devenue, par l'action des eaux de surface, de l'hématite épurée en soufre et originellement pure en phosphore par suite de son mode même de dépôt.

⁴⁶ Hématites noires schisteuses, hématites cellulaires, etc.

⁴⁷ Qui a la nature du spath, variété la plus pure de calcite.

⁴⁸ Catherine Verna, dans ses travaux de thèse, décrit que les hommes avaient reconnu dans ses gisements un minerai qui donnait de l'acier naturel. Celui-ci est désigné sous la forme de « mine d'acier ». Voir § IV.1.

ce qui les rend différenciables par ces critères d'autres minerais collectés en France (cas du Pays de Bray, de la Lorraine, etc.).

Tableau I.4 – Exemples de compositions de minerais ariégeois retrouvés à Rancié, Auzat et Riverenert (base PalSid)

		Rancié	Auzat	Riverenert
SiO ₂	%	3,64	4,8	9,8
Al ₂ O ₃	%	0,17	0,5	2,77
Fe ₂ O ₃	%	90,95	72,12	36,67
MnO	%	2,29	7	2,5
MgO	%	0,4	0,58	1,82
CaO	%	0	0,2	22,66
Na ₂ O	%	0	0,03	0
K ₂ O	%	0,05	0,08	0,08
TiO ₂	%	0	0	0,15
P ₂ O ₅	%	0,1	0,29	0,14
Ba	ppm	84,70	1741	566
Rb	ppm	1,24	18	20
Sr	ppm	32,95	121	83
V	ppm	2,79	51	51
Zr	ppm	2,79	51	49

IV.2.3. La circulation des produits sidérurgiques

Au XIII^e siècle, l'implantation des moulins en Ariège va favoriser l'augmentation de la production et développer le commerce. Les cols étaient autrefois très fréquentés et pouvaient jouer un rôle important dans les échanges entre les différentes vallées, voire entre les différents secteurs limitrophes⁴⁹. A l'époque médiévale, les massifs ne sont donc pas considérés comme des barrières aux échanges commerciaux dans cette région. Dans le grand espace métallurgique que constitue le Comté de Foix, puis l'Ariège, s'organisent des échanges de minerais et de matériaux ferreux (Figure I.31). Les travaux de C. Verna⁵⁰ nous livrent de précieux renseignements sur les produits transportés : le minerai et le fer.

Le minerai de Vicdessos alimente presque exclusivement les moulins du haut Sabarthès et de la vallée de Saurat. Son exportation en dehors de cet espace devait être exceptionnelle mais, néanmoins, sa sortie pouvait être autorisée. Ainsi, il pouvait approvisionner certaines forges hydrauliques au-delà des frontières du Comté de Foix : celles de la seigneurie de Mirepoix, le Couserans et beaucoup plus rarement les moulins du Minervois et du sud de la Montagne Noire. Ces exportations étaient surtout le résultat d'une politique de rétention. L'acheminement du minerai du Vicdessos dans le Couserans est en effet le fruit d'un traité d'échange conclu en

⁴⁹ Le haut Comminges à l'ouest et le Sabarthès à l'est.

⁵⁰ Verna (2001) : *Le temps des Moulins. Fer, technique et société dans les Pyrénées centrales (XIIIe - XVIe siècles)*. Paris : Publications de la Sorbonne.

1347-1348, traité qui se perpétue jusqu'au XIX^e siècle (Chevalier, 1956), entre les hommes du Vicdessos et du Couserans, deux espaces qui avaient chacun un besoin respectif en charbon de bois et en minerai. Par conséquent, le Vicdessos approvisionne en minerai certaines forges hydrauliques des vallées d'Ercé et de Massat, dans le Couserans, et reçoit en échange les besoins en charbon de bois pour alimenter les forges de la vallée de Vicdessos⁵¹. A ce titre, notons qu'un texte de 1343, c'est-à-dire avant la signature du traité, atteste déjà de l'exportation du minerai de Vicdessos vers le Couserans (Verna, 2001). Ce fait montre que le Couserans recevait sans doute le minerai avant le traité d'échange. La production des moulins de ces deux vallées semble ainsi totalement dépendante du minerai de Vicdessos (Verna, 2000). Néanmoins, aucune preuve archéologique ou archéométrique n'a jusqu'ici pu prouver cet état de fait.

Si la libre exportation du minerai de Vicdessos est reconnue en 1356, elle n'est que très peu appliquée. Ainsi, le minerai du Vicdessos alimentait surtout les moulins du comté et était rarement exporté au-delà du port de Sabart.

Concernant les produits sidérurgiques, les sources historiques mettent en évidence un marché dynamique dans le Comté de Foix qui rend ainsi sa restitution complexe. Le fer des moulins ariégeoises alimentait également un marché plus éloigné des lieux de production au XIII^e siècle. L'axe majeur du commerce qui se dessine, et qui s'imposera à partir du XIV^e siècle, est celui qui relie le Comté de Foix à Toulouse (Figure I.31). Par conséquent, les échanges se sont concentrés sur cette ville, « véritable plaque tournante du commerce régional » (Verna, 2001). A Toulouse, une partie de cet approvisionnement était consommée par les artisans urbains, l'autre partie était ensuite redistribuée dans les régions environnantes. Un deuxième grand axe de circulation, à la même période, est celui qui traverse le Laroque d'Olmes et le Mirepoix. De plus, plusieurs voies vers le sud permettent également d'accéder au Val Ferrère, au comté de Pallars, à l'Andorre, grâce aux ports de Bouet, de Siguer et de Puymorens entre autres. Par ces routes pouvait circuler du fer. Ainsi, le fer du comté serait exporté vers l'Andorre (Codina *et al.*, 2003). Sur l'ensemble de ces axes, s'opérait un commerce de produits métallurgiques. En ce sens, le haut Sabarthès pouvait également être approvisionné en fers de qualité différente⁵². Pour ce qui est du Couserans, beaucoup moins bien documenté du point de vue du commerce du fer, de nombreuses questions persistent sur la circulation des produits sidérurgiques au sein de cette zone ariégeoise.

On voit ainsi, à travers tous ces échanges possibles, la difficulté de saisir les conditions de distribution au sein de l'espace ariégeois. Même si les grands axes de circulation du fer peuvent être en partie restitués par les sources historiques, on peut se demander quelle était la part des importations dans le marché local d'un espace sidérurgique où la production est effective. A nous de confronter les indices historiques et archéologiques aux apports de l'archéométrie.

⁵¹ Le charbon, le bois et le minerai sont acheminés par le port de Saleix., col s'ouvrant à l'est vers la vallée de Vicdessos et, au-delà, celle de la haute Ariège. Cf. Verna (2001) p.125.

⁵² Le fer du Minervois était importé dans le comté jusqu'en 1450. Verna (2001) p.214.

Le matériau qui s'exporte le plus couramment sur l'ensemble de la production sidérurgique est le fer (appellation *ferrum*). Il était transporté vraisemblablement sous la forme de demi-produits : fer en barres plus ou moins épaisses, en tige et en morceaux. Le fer marchand qui sort du comté est porteur d'une marque appliquée dans la ville de Foix (Verna, 2001). C'est donc sous l'appellation « fer de Foix » que le produit ariégeois est exporté. Un autre produit semi-fini, les *merlaria*, défini comme hétérogène et dont on peut extraire de l'acier naturel et du fer était également fabriqué dans le Vicdessos. Contrairement au fer de Foix, les *merlaria* semblent être en grande partie utilisées sur place. N'était livré au commerce que ce dont les hommes du Vicdessos n'avaient pas besoin.

Les mentions concernant les transports du « fer de Foix » sont rares mais les témoignages mettent en évidence une diffusion vers le Périgord entre autres. Du « fer de Foix » aboutit également à Albi au XIV^e siècle. Son commerce se prolonge même vers l'Andorre et l'Aragon au début de ce siècle. Enfin, la destination de ce fer vers les rives de la Méditerranée et la Provence est également prouvée. Au XIV^e siècle, l'acier originaire d'Ariège transiterait également jusqu'à Narbonne. Des mentions d'un produit qualifié de « fer fort » sur le port de Narbonne sont en effet attestées et cette désignation correspond à l'une des qualités des aciers ariégeois⁵³ (voir Annexe B). Les sources historiques indiquent que cette ville recevait aussi du fer produit du Conflent, de la Montagne Noire et de Lacaune.

Il est ainsi possible de mettre en évidence des zones de diffusion des produits sidérurgiques ariégeois. Les voies exactes empruntées par le fer de Foix restent cependant inconnues. Une zone de diffusion se dessine à l'est sans que les frontières exactes soient néanmoins saisissables. Vers l'est, en Provence, les fers concurrents sont aussi fortement présents. Ainsi, dans cette région, on trouve une aire de diffusion commune avec une autre zone de production utilisant du minerai au manganèse : la Lombardie. Nous verrons ultérieurement avec l'exemple du Palais des Papes d'Avignon que les fournitures en fer de bâtiments situés justement dans cette aire de diffusion commune peuvent donc être diverses.

⁵³ Les qualités des fers et des aciers ariégeois produits par la forge à la catalane sont désignées par la trilogie « fer doux, fer fort, fer cédant ».

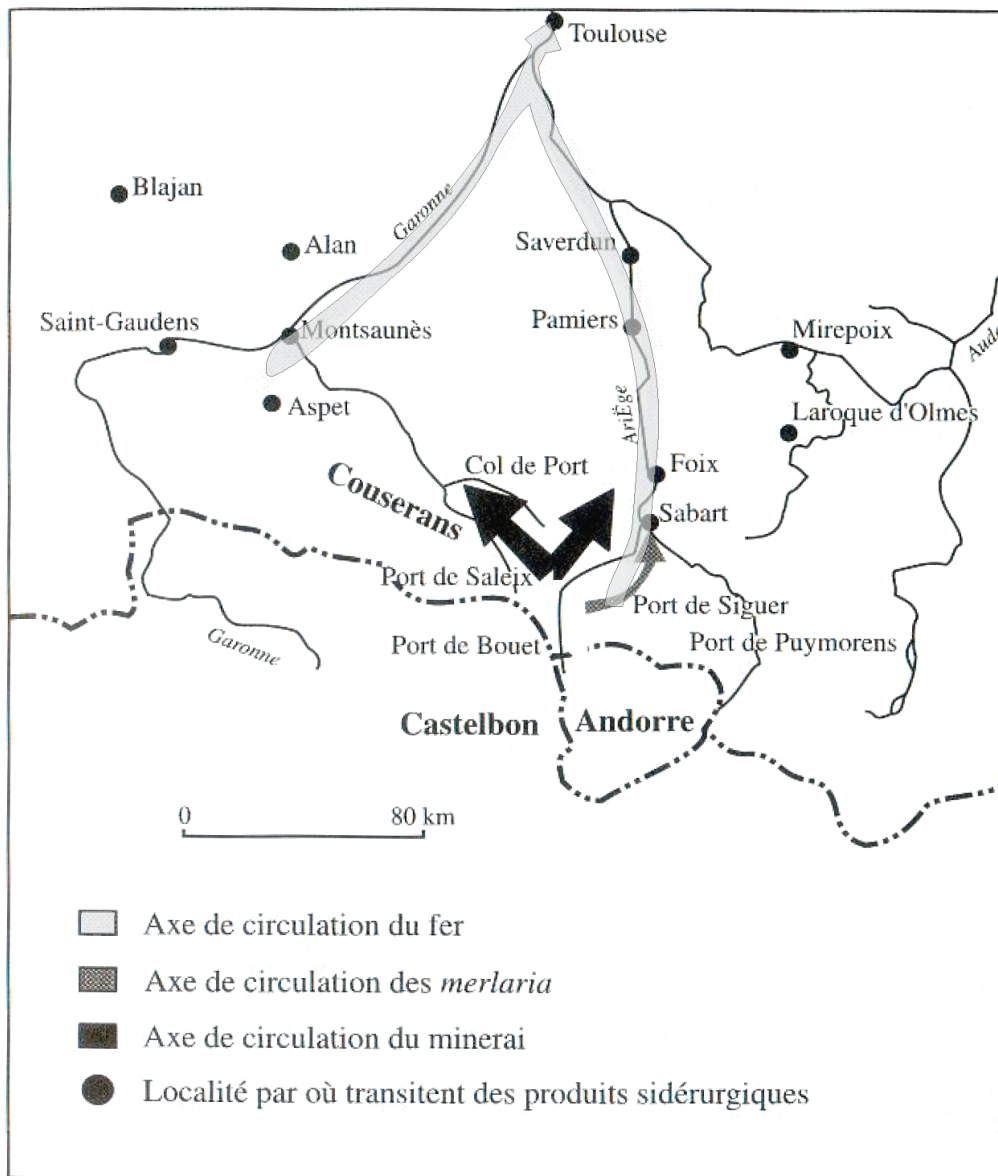


Figure I.31 – Commerce des minerais et des produits sidérurgiques du milieu du XIII^e au milieu du XIV^e siècle d'après Verna (2001)⁵⁴

En définitive, la complexité du marché du fer pressentie par les sources historiques au sein de la zone ariégeoise à l'époque médiévale, son dynamisme, le fait qu'il a alimenté un marché qui dépasse la sphère locale, font de l'Ariège un espace sidérurgique propice à une étude de provenance de matériaux ferreux. L'archéométrie peut permettre de dégager certaines caractéristiques de ce marché et contribuer à la restitution de la circulation du minerai et des produits ferreux ariégeois ainsi que de leur diffusion dans la région.

⁵⁴ La carte du commerce du minerai et des produits sidérurgiques relative à la période fin XIV^e –milieu XV^e siècles, proposée par C.Verna, a été reportée dans l'Annexe J.

IV.3. LES AUTRES BASSINS SIDERURGIQUES AU MINERAI MANGANESIFERE

D'autres bassins de production s'imposent également autour de l'Ariège (Figure I.32). Chacun d'eux résulte d'un approvisionnement en minerai riche en manganèse. Selon les sources historiques, le massif du Canigou était un bassin majeur de l'industrie sidérurgique médiévale⁵⁵. Le fer du Roussillon est donc un solide concurrent pour le fer ariégeois. Les produits obtenus étaient comparables aux fers du Comté de Foix, offrant également une répartition de fers de qualités différentes. Une part importante de ce minerai était consommée par les moulins locaux, mais aussi exportée au-delà du comté du Roussillon dès la première moitié du XIV^e siècle (Verna, 2000). Comme tous les minerais altérés de substitution de la chaîne pyrénéenne, les minerais du massif du Canigou sont pauvres en phosphore et enrichis en manganèse. Le minerai de fer du Canigou, extrait le plus couramment des mines du groupe de Batère⁵⁶, est donc également très « typé » du point de vue de sa teneur en manganèse ($4 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 5$ ⁵⁷). Les sidérites manganésifères sont abondantes dans le district de Batère.

Il ne faut oublier, non plus, les monts de Lacaune formant avec la Montagne Noire un bassin sidérurgique vaste. Ils étaient l'un des pôles de production du fer dans le royaume de France⁵⁸ (Verna, 2000 ; 2009). Leurs gisements sont d'origine hydrothermale filonienne. Ce sont les parties sommitales altérées, ou les chapeaux de fer, formées d'oxydes et hydroxydes de fer résultant de l'altération d'un filon minéralisé de sulfure qui ont été exploitées. Ces chapeaux sont relativement débarrassés des sulfures et enrichis en goethite ou limonite (Ploquin, 2000). Ils contiennent également une part importante de manganèse ($1 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 3$) (Jarrier, 1993 ; Coustures et *al.*, 2003). Aucun de ces minerais ne contient de soufre ou de phosphore.

⁵⁵ Le minerai du massif du Canigou était exporté vers le royaume de France dès le XIV^e siècle et même vers l'Italie à la fin du XV^e siècle. A ce sujet, consulter : Hesse (1964) p. 251-266 ; Romestan (1974) p.361-375 ; Verna (2001) p.213.

⁵⁶ Au Sud du massif du Canigou, dans la vallée du Tech.

⁵⁷ Résultats fournis par la base de données PalSid.

⁵⁸ « Le fer, que l'on voyait sortir des moulins de Lacaune, était vendu sous forme de *prim* fer (petit fer). Il s'achetait couramment sur les marchés de l'Albigeois et du Rouergue ». Verna (2000), p. 72.

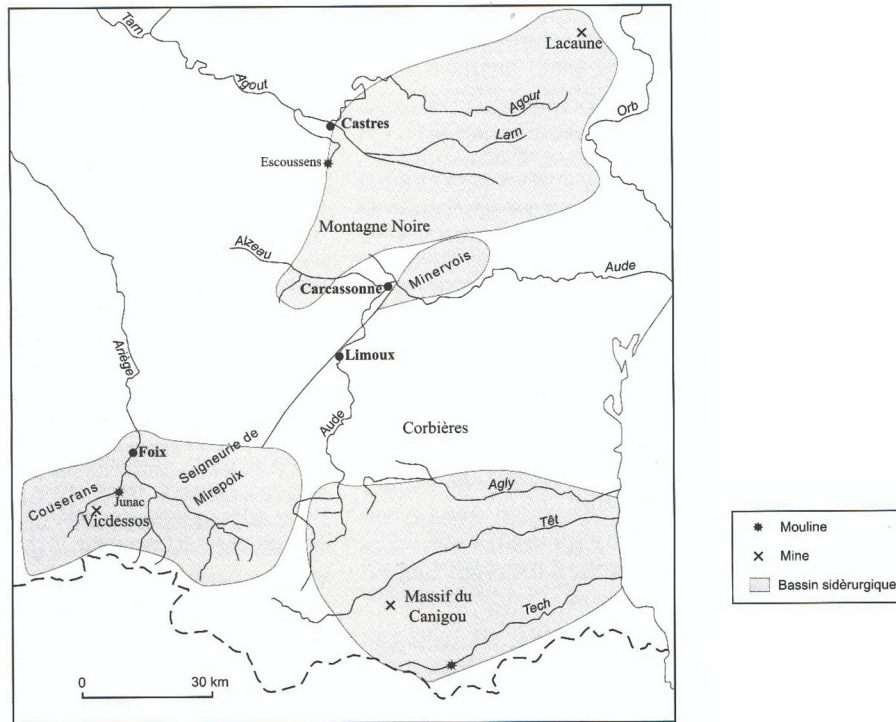


Figure I.32 – Les trois grands bassins sidérurgiques : le bassin alimenté par la mine de Rancié, celui formé par la Montagne Noire et les monts de Lacaune et celui construit autour des mines du Canigou (fin XIII^e- XV^e siècle) (d’après Verna (2000))

Une classification des différents types de minerais de fer des mines du Mont Rancié (Ariège), du massif du Canigou et de la Montagne Noire est proposée dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 – Classification des principaux minerais de fer des mines de Rancié, du Massif du Canigou et de la Montagne Noire (Mussy, 1868 ; Tollon, 1964 ; Mangin, 2004)

Type de minerai	Variétés	Gangue	Remarques
RANCIE			
Mélange d’hématite brune et rouge qui compose la majeure partie du gisement	mine <i>ferrue</i> ou <i>forte</i>	Siliceuse	Comprend de l’hématite et de la goethite.
Carbonaté dit <i>noir</i> transformé en fer oxydé rouge très peu hydraté.	mine <i>douce</i> ou <i>noire</i>	Quartz	Assez riche en manganèse.
Mélange pauvre de minerai <i>ferru</i> et de quartz. La gangue de quartz est trop abondante	mine <i>pauvre</i>	Quartz	Commun au toit du gîte
Minerai mélangé de gangue schisteuse		Schisteuse	
Mélange rare de minerai <i>noir</i> , quartz et fer carbonaté décomposé pauvre	mine <i>pauvre</i>	Quartz	
Autres types de minerais non exploitables	mine <i>pauvre</i>		

MASSIF DU CANIGOU (Batère)			
Sidérite originelle qui a produit la limonite par altération.	mine blanche		Pauvre en soufre et phosphore. Riche en manganèse.
MONTAGNE NOIRE			
Chapeaux de fer sur filon sulfuré.			Pauvre en soufre et phosphore. Riche en manganèse.

IV.4. L'ESPACE DE PRODUCTION LOMBARDE

Dans les Alpes italiennes, les provinces de Brescia et Bergame (Lombardie) constituent une des plus importantes zones d'activités sidérurgiques qui a occupé une place essentielle dans l'économie du fer à l'époque médiévale. Dans les vallées lombardes, comme pour les Pyrénées ariégeoises, les métiers du fer sont bien intégrés à la culture montagnarde et à l'économie d'échange (Braunstein, 2003). Les vallées où est exploité le minerai communiquent en particulier avec les grandes villes que sont Bergame et Brescia.

Le district minier de Lombardie possède de nombreux gîtes ferrifères : spathique et sidéritique. Les gisements de la Lombardie correspondent à des minerais de substitution pour lesquels la sidérite comprend un taux important de manganèse. De la barytine (BaSO_4), minéralisée dans les encaissements calcaires, est retrouvée en abondance dans les filons des Alpes italiennes. Les dépôts stratiformes incluent de la sidérite ainsi que de l'hématite dans une gangue carbonatée. Les minerais lombards sont ainsi typés du point de vue de leur composition chimique : riche en manganèse, mais aussi en baryum (Tableau I.6).

Tableau I.6 – Exemples de compositions de minerais lombards (Piazza-lunga) (Tizzoni, C.C., 2000)

		TIZ 021	TIZ 031	TIZ 033
SiO₂	%	10,51	9,65	38,63
Al₂O₃	%	0,59	0,53	6,71
Fe₂O₃	%	68,12	87,60	35,56
MnO	%	8	1,39	8,15
MgO	%	0,09	-	0,29
CaO	%	0,05	0,02	0,07
Na₂O	%	-	-	-
K₂O	%	0,06	0,04	1,95
TiO₂	%	0,02	0,02	0,19
P₂O₅	%	0,15	0,02	0,30
Ba	ppm	3533	491	4554
Rb	ppm	2	<1	32
Sr	ppm	186	48	290
V	ppm	11	31	69
Zr	ppm	16	14	53

Dans les Alpes, l'extraction et le traitement du minerai de fer semblent être peu développés avant le XIII^e siècle contrairement au cas de l'argent. La métallurgie du fer se substitue à celle de l'argent entre la fin du XIII^e siècle et le milieu du XIV^e siècle (Belhoste, 2001). L'utilisation de l'énergie hydraulique se généralise dans le traitement du minerai de fer après s'être imposée pour l'affinage de l'argent. Appliquée au marteau de forge dans un premier temps, l'hydraulique semble être mise au service de la ventilation des foyers au XIII^e siècle. Au milieu de ce siècle apparut la *fusina* à fer, associée au *furnus* (atelier qui réduisait le minerai de fer), qui transformait le produit de réduction brut (*ferrum crudum*) en *ferrum coctum* (Belhoste, 2001). Le produit final s'opérait ainsi en deux étapes. L'usage de la soufflerie hydraulique pour le *furnus* augmentait la taille de la masse dans le fourneau, ce qui permettait d'accroître son hétérogénéité et d'obtenir des parties plus ou moins carburées. M. Arnoux émet l'hypothèse que l'opération aurait ensuite pour objectif de former un produit homogène à partir d'une masse hétérogène par un traitement thermique⁵⁹ mis en œuvre dans la *fusina* (Arnoux, 2001). La *fusina* et certainement aussi l'emploi de minerais manganésifères permettaient d'obtenir toutes sortes de produits, notamment de l'acier. Cet équipement assurait une qualité de produits marchands qui sont mis sur le marché. Ces procédés de fabrication de l'acier ont fait la réputation des métallurgistes bergamasques. La *fusina* s'est ensuite transformée entre la fin du XIII^e siècle et le milieu du XIV^e siècle.

La métallurgie du fer en Lombardie s'oriente ainsi vers les fabrications principalement aciéreuses. Entre le XIII^e siècle et le milieu du XV^e siècle, les vallées bergamasques et brescienes produisaient l'acier le plus abondant et le plus réputé en Europe. Les vallées exportent, entre autres, fil de fer, couteaux, armes et armures (Menant & Cucini Tizzoni, 2001). Nous reviendrons dans le paragraphe suivant sur la production spécifique des armures et son exportation. Les études s'accordent à montrer que l'industrie du fer dans les Alpes italiennes est performante et largement exportatrice (Belhoste, 2001). L'acier lombard est livré au marché et circule sur les axes commerciaux d'extension lointaine. Il était par exemple expédié à Gênes qui le distribuait dans toute la Méditerranée, à Narbonne et Barcelone entre autres (Braunstein, 2001). Par conséquent, la diffusion des aciers lombards va se heurter à celle des produits d'autres espaces sidérurgiques mettant ainsi en avant une aire de diffusion commune dans le sud de la France.

IV.5. LES EXPORTATIONS DES ARMURES DE LOMBARDIE

Une grande partie de l'industrie sidérurgique, au Moyen Âge et à l'époque moderne, a été consacrée à la production d'armes et d'armures. Au début du XVI^e siècle, les principaux centres de production d'armures sont l'Allemagne du Sud (Nürnberg, Augsbourg notamment), et l'Italie du Nord (Milan et Brescia) (Williams, 1991).

⁵⁹ En plus d'un traitement mécanique en rompant la masse et en triant les morceaux.

Au Moyen Âge, l'un des débouchés principaux des fers carburés et des aciers lombards était l'industrie d'armement. De nombreuses *fucine*⁶⁰ fonctionnaient dans les vallées. En 1549, à peu près 650 tonnes d'acier sont exportées par le Bresciano et le pays bergamasque. Une grande partie de ces exportations fournissait les ateliers urbains installés à Bergame, Brescia et Milan (Braunstein, 2001). L'Italie du Nord offrait aussi un essaimage de centres armuriers capables de satisfaire les besoins du pays. Elle exportait aussi, à une très grande échelle internationale, principalement par le Milanais, une part importante des armes et des armures à la fin du XIV^e siècle.

De nombreux échantillons d'armures italiennes, datant des XIV^e-XVI^e siècles, ont été étudiés par A. Williams⁶¹. Ces recherches ont porté sur la caractérisation de la matrice métallique par métallographie et sur l'analyse en éléments majeurs de quelques inclusions par EDS (Williams, 1991 ; 2003). L'auteur a mis en évidence deux types d'armures, celles de bonne qualité et les armures de mauvaise qualité réservées à la troupe. Quatre types d'inclusions ont également été caractérisés. A partir de ces résultats, l'auteur a cherché à identifier le procédé à l'origine des armures étudiées. Aucune étude de provenance n'a été effectuée à ce jour sur de tels échantillons. Cependant, les armures ne sont pas toujours signées d'une marque de fabrication par les artisans. Aussi, l'attribution d'une origine milanaise ou bresciane par les historiens, et pour de nombreuses armures, repose sur des études stylistiques et techniques

IV.6. LE PALAIS DES PAPES D'AVIGNON

Dans le secteur de la construction monumentale, de grands édifices du Moyen Âge ont été élevés à partir de l'utilisation massive de fers d'œuvre (tirants, agrafes, crampons, ...) (Bernardi & Dillmann, 2005 ; L'Héritier *et al.*, 2007). Les matériaux ferreux ont été massivement employés dans la construction monumentale aussi bien militaire avec l'exemple du Donjon du château de Vincennes (XIV^e siècle) que civile et religieuse, comme nous allons le voir avec l'exemple du Palais des Papes d'Avignon. Les cathédrales gothiques telles que celle de Beauvais sont désignées comme de véritables dentelles de fer (Dillmann, 2007).

Le Palais des Papes d'Avignon est un grand bâtiment de la fin du Moyen Âge localisé dans l'aire de diffusion commune de plusieurs grandes zones de production sidérurgique telles que l'Ariège et la Lombardie. De nombreux éléments métalliques utilisés dans la construction sont encore visibles dans différentes parties du chantier. Les études réalisées par Dillmann & Bernardi (2003) et Dillmann *et al.* (2004) sur les tirants de fer du palais ont permis d'apporter quelques éléments de réflexion sur l'usage qui a été fait des matériaux ferreux dans la

⁶⁰ Philippe Braunstein chiffre le nombre de *fucine* à 200 environ vers 1570.

⁶¹ Notons que ces échantillons ont, généralement, une taille inférieure à 10 mm² tandis que celle des inclusions non métalliques est comprise entre 10 et 100 micromètres. L'auteur souligne la difficulté d'analyser d'aussi petites inclusions.

construction et sur leur provenance. Différents minerais semblent avoir été utilisés pour la réalisation des tirants. Ainsi, certains de ces fers auraient pour origine un minerai riche en manganèse. Ces différents indices laissent penser que le forgeron qualifié de « maître des ferrures » et fournisseur exclusif du palais s'approvisionnait en plusieurs sources. Cependant, l'origine exacte de ces fers de construction demeure à ce jour inconnue. Aussi, les courants commerciaux entre la ville d'Avignon et les espaces sidérurgiques n'ont pas encore été validés. Les lieux de production fournissant les chantiers du palais restent ainsi un point à éclaircir. On voit donc que l'utilisation du métal dans la construction du Palais des Papes d'Avignon renvoie à la problématique ayant trait à la provenance des fers de cet édifice monumental et en particulier à la confrontation avec les hypothèses de provenance ariégeoise et lombarde.

Aucune mention sur l'aboutissement du fer du Vicdessos à Avignon n'est attestée. Cependant, il a déjà été évoqué la diffusion du fer de Foix, de part sa qualité, jusqu'en Provence. Si le fer ariégeois atteint cette région, et si du fer de Foix est utilisé à Arles⁶², on ne peut exclure son acheminement jusqu'à Avignon. Il ne nous paraît donc pas inutile de citer l'espace ariégeois comme source possible d'approvisionnement pour ce cas d'étude. Mais la ville d'Avignon est située dans une région où se disputent les marchés de différentes grandes zones de production. On pouvait apparemment se procurer un fer originaire du pays de Gier et du Furans, le fer dit « de Lyon » (Verna, 2001). Or, cette appellation marchande est aussi celle des produits dauphinois que l'on retrouve sur les marchés (Braunstein, 2003). Ainsi, la région du Dauphiné, à Alleverd, où est attestée la pratique de la réduction directe et qui a occupé une place majeure dans l'économie du fer médiéval ne peut être oubliée. Les Alpes dauphinoises sidérurgiques travaillent également un minerai à forte teneur en manganèse ($4 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 7$) et sont reconnues pour la qualité de leur acier et de leur fer. Cette région bénéficie depuis le début du XIV^e siècle d'un équipement⁶³ favorisant une production massive de fer marchand. Enfin, du fer italien, fer toscan, lombard et génois, était également présent à Avignon (Verna, 2001). Ce fer était importé par le facteur Francesco di Marco Datini qui a mis en place, entre autres⁶⁴, un axe majeur du commerce de l'acier liant Milan à Gênes et à Avignon au XIV^e siècle (Braunstein, 2001). Le maître d'oeuvre en charge d'acheter les fers du palais passait-il commande de produits métallurgiques auprès du siège avignonnais d'une des compagnies lombardes ? On ne peut rejeter cette hypothèse d'autant plus que nous avons pu voir que le minerai lombard était également manganésifère. Pour ce qui est de la Montagne Noire, aucune source ne mentionne l'arrivée de la production de ses moulins dans la ville d'Avignon. Cependant, dans la mesure où cet espace a abrité une importante activité sidérurgique dès l'époque gallo-romaine, et qu'il est suffisamment proche d'Avignon, on ne peut exclure cette

⁶² Employé lors des travaux de réfection de la Tour du Lion.

⁶³ Dans le Dauphiné, l'utilisation de l'énergie hydraulique se généralise dans le traitement du minerai de fer à partir des années 1260. D'abord appliquée au marteau de forge, elle l'est ensuite à la ventilation des foyers au XIII^e siècle. Au début du XIV^e siècle, tous les « martinets » connus du Dauphiné sont sur l'eau.

⁶⁴ Datini a également construit une antenne permanente à Brescia.

possibilité. Néanmoins, cette piste d'approvisionnement est moins probable que les sources précédemment avancées.

En définitive, Avignon est une ville où les hommes du travail du fer avaient vraiment le choix en ce qui concerne le marché du fer (fers alpins, fers italiens, fers bourguignons, ...). De plus, les preuves existent quant à la présence du fer de Foix à Arles, en Provence, près d'Avignon. Ces nombreuses sources d'approvisionnement éventuelles font du Palais des Papes un bâtiment idéal pour une étude de provenance.

V. BILAN ET CONFRONTATIONS

◆ D'un point de vue méthodologique, ce bilan bibliographique a permis de dégager plusieurs points clefs sur la problématique ayant trait aux études de provenance des objets ferreux :

- Le recours aux éléments qui se fractionnent complètement vers le déchet (Al, Si, Mg, Sr, Rb, La, U, ...) est un outil intéressant (Leroy, 1997 ; Coustures *et al.*, 2003 ; Schwab *et al.*, 2006). Cet outil n'est efficace que si on utilise des rapports de concentration. Alors l'analyse des minerais, des scories, et des inclusions des objets permet d'établir une signature chimique non altérée par les différentes opérations d'élaboration. Pour les éléments majeurs, mineurs et traces abondantes, il y a toujours des risques de sources de contamination qui modifient les rapports. Dans les études citées, la mise en œuvre de la signature chimique se heurtait à ce risque de pollution. Si dans certaines études aucune pollution n'est attestée (Coustures *et al.*, 2003), d'autres cas en rendent clairement compte (Desaulty, 2008). Les sources de pollution sont donc variables d'un site à l'autre. Par conséquent, l'étude de provenance doit être couplée à une bonne connaissance de la chaîne opératoire (pollution, comportement des éléments).
- Une étude de provenance doit utiliser, de manière complémentaire, les informations apportées par les éléments majeurs et traces. Les éléments majeurs peuvent, dans une première approche, traduire l'utilisation d'un minerai de signature forte (minerai phosphoreux, minerai manganésifère, etc.) (Leroy, 1997 ; Buchwald & Wivel, 1998). Si les rapports de ces éléments ne peuvent être utilisés en raison d'un risque de pollution ou de leur caractère sidérophile, la présence ou l'absence de certains éléments peut, en revanche, être un premier indicateur de provenance (présence de phosphore dans les « bog ores », de manganèse pour le site des Martyrs, de calcium pour la minette lorraine) ou, *a minima*, un moyen d'exclure l'usage de minerais fortement typés en cas d'absence de ces éléments dans les inclusions d'un objet d'origine inconnue.
- Nous avons vu que l'analyse bivariée était efficace pour exclure une hypothèse de provenance (Desaulty, 2008 ; Desaulty *et al.*, 2009). En revanche, cette approche ne semble

pas adaptée pour valider une origine. En effet, la correspondance de quelques rapports peut être un élément de présomption mais ne peut en aucun cas être une démonstration absolue pour prouver une origine. Chaque rapport d'éléments est une source d'informations pour la région étudiée et doit être considéré. Les comparaisons seront statistiquement plus valables si elles sont basées sur un plus grand nombre de rapports. L'analyse de statistique multivariée devient, dans ce cas, indispensable. Dans notre travail, nous utiliserons donc un traitement multivarié des analyses de composition. Les remarques faites sur les diverses approches de ce type de traitement ont mis en évidence les informations spécifiques apportées par les différentes méthodes et notamment par la classification hiérarchisée et l'analyse discriminante.

Bénéficiant des travaux déjà menés sur les aspects de provenance, une première étape à ce travail sera de mettre au point une méthodologie basée sur l'approche multivariée en tenant compte uniquement des éléments, majeurs et traces qui ne sont pas pollués au cours des différentes étapes de la chaîne opératoire directe. Cette méthode s'affranchit donc volontairement des risques de contamination. Il sera, par conséquent, nécessaire d'accompagner cette recherche d'une étude du comportement des éléments majeurs et traces.

◆ Ce travail de recherche s'intéresse à des espaces sidérurgiques, l'Ariège principalement mais aussi la Lombardie, pour lesquels les minerais sont fortement caractérisés du point de vue de la composition chimique : ils sont riches en manganèse. Les observations apportées par les sources historiques ou de précédentes études menées sur ces espaces permettent d'orienter cette recherche selon trois cas d'applications particuliers :

▪ **L'étude du marché d'un espace sidérurgique : l'Ariège**

Du XIII^e au XV^e siècle, la production des moulins de cet espace sidérurgique a alimenté un marché à l'échelle de la sphère locale mais aussi à une échelle plus lointaine. Les échanges de minerais et de produits sidérurgiques, ainsi que leur diffusion, ont été pressentis par les sources historiques. Afin de préciser ces échanges, il est intéressant d'étudier l'origine de fers retrouvés en Ariège mais aussi en dehors de l'espace sidérurgique. Nous testerons ainsi l'hypothèse de la présence de fer ariégeois à Capestang. Pour ce faire, il apparaît légitime de « pister » la signature ariégeoise dans les éléments ferreux utilisés pour la construction d'édifices rattachés à la ville.

▪ **L'étude de l'approvisionnement en fer dans la construction monumentale : le Palais des Papes (aux confins de plusieurs espaces sidérurgiques dont la Lombardie et l'Ariège)**

Les sources historiques apportent un éclairage sur le marché des produits sidérurgiques à Avignon et sur les différentes fournitures envisageables des fers d'œuvre du Palais des Papes. Ce bâtiment se situe dans la zone de diffusion commune de plusieurs espaces sidérurgiques dont l'Ariège et la Lombardie. Cette étude permettra d'apporter des indices

sur l'approvisionnement des chantiers du palais par l'analyse de certains fers de construction.

▪ **L'étude de la compatibilité d'une origine donnée : les armures dites lombardes**

Nous vérifierons l'origine d'échantillons d'armures pour lesquelles une provenance lombarde a été attribuée à partir d'une étude stylistique.

◆ Pour répondre aux objectifs fixés, cette étude s'appuiera sur les points suivants :

- La mise en place d'un corpus de référence pour définir la signature chimique des espaces étudiés (Ariège et Lombardie) : les minerais, les déchets et les produits issus de sites archéologiques des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard seront analysés. Les échantillons d'une réduction expérimentale seront également étudiés afin de préciser le comportement des éléments lors de la réduction du minerai. Ce corpus permettra *in fine* de caractériser les bassins sidérurgiques et de pister la signature dans les inclusions des objets. Pour l'étude du marché ariégeois, des objets ferreux d'origine inconnue de différents sites archéologiques en Ariège seront sélectionnés.
- L'utilisation de méthodes expérimentales adaptées à l'analyse d'échantillons macroscopiques (minerais et scories) et microscopiques (inclusions dans les objets) : en plus des méthodes conventionnelles, des techniques adéquates devront être employées pour l'analyse des éléments traces. Une méthode spécifique à l'analyse des plus petites inclusions devra être développée (cas des armures par exemple). Le détail des méthodologies et des techniques expérimentales utilisées sera présenté dans le chapitre suivant.
- Enfin, comme cela a déjà été vu, la mise en place d'une méthodologie basée sur l'approche multivariée et son emploi pour résoudre les questions à caractère historique que nous venons de poser.

Chapitre II :

**TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES,
PROTOCOLES ANALYTIQUES**

Chapitre II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, PROTOCOLES ANALYTIQUES

POUR RÉPONDRE AUX OBJECTIFS VUS dans le Chapitre I, il nous faut entreprendre deux types d'analyses : d'une part, la caractérisation macroscopique des minerais et des scories, et d'autre part, la détermination de la composition élémentaire des inclusions contenues dans le métal des objets archéologiques.

Ce deuxième chapitre est divisé en trois parties, qui détaillent la méthodologie expérimentale que nous avons mise en place pour l'étude des échantillons archéologiques, géologiques mais également ceux issus de réductions expérimentales. La présentation de la démarche analytique constitue la première partie. Seront ensuite exposées les méthodes d'analyse propres à l'étude des minerais et des scories. La dernière partie sera consacrée à l'étude des objets archéologiques et plus spécifiquement à l'analyse des inclusions. Après l'exposé des techniques classiques d'observation et d'analyse, nous développerons les deux techniques mises en œuvre dans ce travail pour l'analyse élémentaire en traces des (micro)-inclusions : la spectrométrie de masse avec prélèvement par ablation laser et la micro-fluorescence des rayons X en géométrie confocale sous rayonnement synchrotron.

I. MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE

Extraire l'ensemble des informations nécessaires à notre étude a nécessité la mise en œuvre d'une méthodologie adaptée aux différents types d'échantillons. Cette combinaison de méthodes a permis d'appréhender les hétérogénéités, aux échelles microscopique et macroscopique, des minerais, des scories et des objets. Le schéma descriptif des analyses menées, de façon systématique, sur chaque type d'échantillon est présenté dans la Figure II.1.

Avant analyse, les échantillons subissent une préparation particulière, spécifique à chaque type d'analyse. Les minerais et les scories sont broyés. Une partie représentative de ces échantillons est sélectionnée et transformée en poudre homogène. Les objets archéologiques sont, quant à eux, étudiés en coupe transverse. Cette préparation permet une approche multi-échelle de l'objet.

Pour la composition des éléments majeurs et la caractérisation structurale des minerais et des scories, nous nous sommes référés aux techniques classiques d'analyse, la Spectrométrie Dispersive en Energie (EDS pour *Energy Dispersive Spectrometry*) et la Diffraction des Rayons X (DRX). Une quantité de poudre de 30 à 150 mg permet ensuite l'étude des éléments présents à l'état de traces par analyse par activation neutronique instrumentale (INAA pour *Instrumental Neutron Activation Analysis*) et par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS pour *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*). L'étude par ICP-MS implique une préparation supplémentaire de mise en solution. Ce travail a nécessité que nous développions un nouveau protocole de minéralisation publié dans Mariet *et al.* (2008).

La caractérisation des objets archéologiques débute par l'observation microscopique de la coupe transversale, polie, permettant de cerner les différentes zones de l'objet. Une analyse métallographique a été réalisée sur les coupes transversales polies des objets pour déterminer la nature de leur matrice métallique. Cette observation permet également de mettre en évidence les éventuelles lignes de soudure. Pour établir la composition globale en éléments majeurs des inclusions non métalliques, une analyse microscopique est réalisée par EDS. Cette étape est suivie par l'analyse des éléments traces. Des études récentes (Coustures *et al.*, 2003 ; Desaulty, 2008) ont montré que la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS) est une méthode performante pour une telle analyse dans une matrice inclusionnaire. Une grande majorité des inclusions ont donc été étudiées avec cette technique. Cependant, celle-ci limite l'étude aux plus grosses inclusions (>80 μm environ). Aussi, une technique mettant en œuvre un microfaisceau est indispensable pour sonder les plus petites d'entre elles. C'est la raison pour laquelle nous avons été amenés à utiliser la micro-Fluorescence des rayons X sous Rayonnement Synchrotron (μXRF sous RS). Il est aussi nécessaire de considérer le pouvoir pénétrant du faisceau dans l'inclusion. Une géométrie confocale a été associée au montage afin de maîtriser la profondeur d'analyse.

Nous allons à présent décrire les différentes étapes de cette démarche analytique dans l'ordre de leur mise en œuvre.

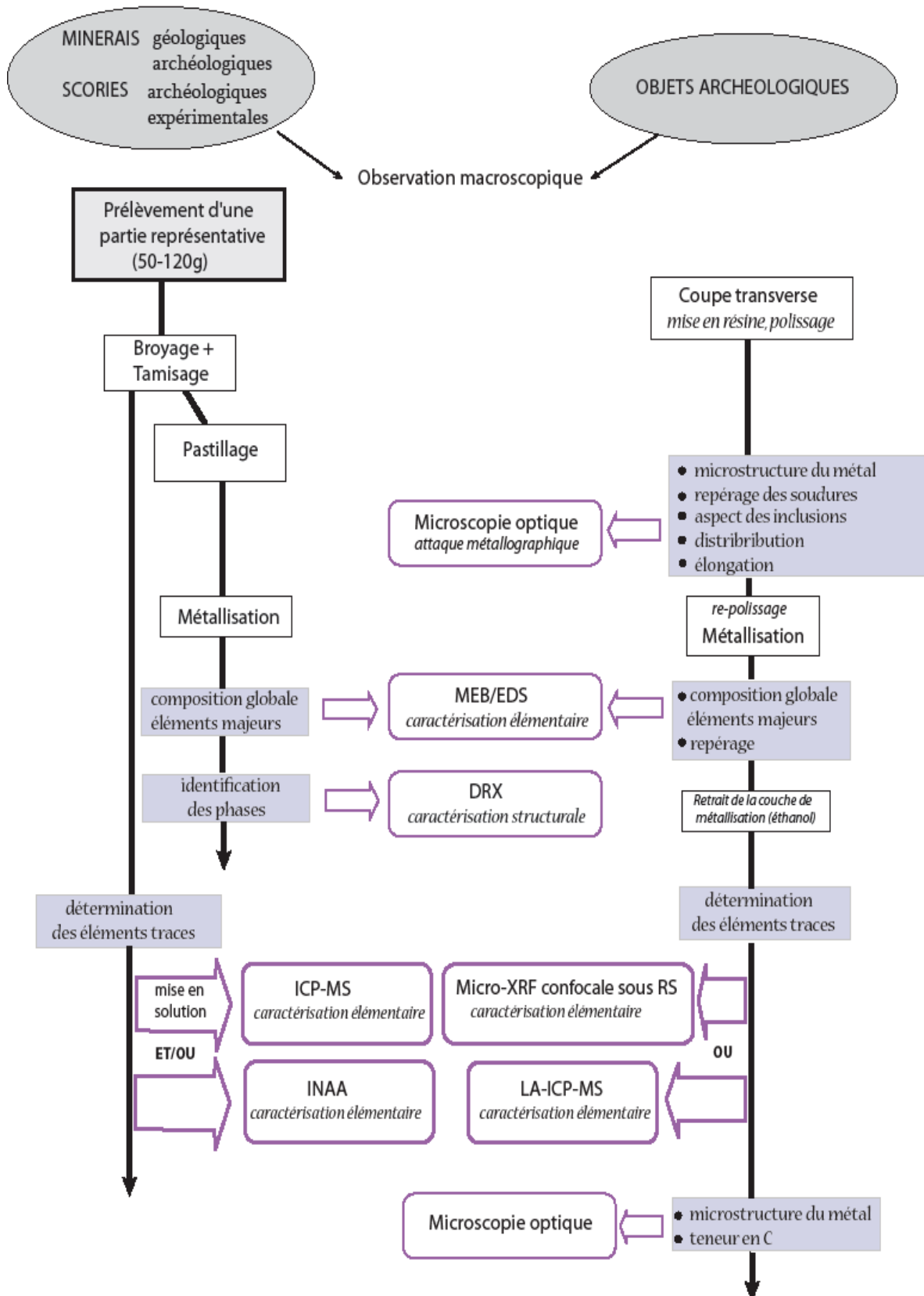


Figure II.1 – Démarche analytique appliquée à chaque type échantillon

II. ÉTUDE MACROSCOPIQUE DES MINÉRAIS ET DES SCORIES

II.1. PRELEVEMENTS ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons de minerais et de scories doivent être broyés de manière à pouvoir les rendre homogènes et à obtenir entre 50 et 120 g de poudre. Pour ce faire, ils sont concassés dans un broyeur à mâchoires en acier, réduits en poudre dans un broyeur en agate, avant d'être tamisés à 125 μm . A partir de cette poudre homogénéisée, des prises de 120 mg ou de 50 mg destinées respectivement aux analyses par INAA et ICP-MS sont prélevées.

Pour les scories, les éventuels fragments métalliques sont retirés après broyage en utilisant un aimant. Toutefois, des scories coulées sont choisies préférentiellement, échantillons homogènes ne contenant pas de fragments métalliques.

Des pastilles sont ensuite préparées à partir de ces poudres pour les analyses EDS et structurale.

II.2. COMPOSITION EN ÉLÉMENTS MAJEURS

La quantification de la composition des éléments majeurs est obtenue par EDS couplée au MEB (Microscope Electronique à Balayage). Le microscope utilisé est un Stéréoscan 120 de Cambridge Instruments. Il est pourvu d'un détecteur de Si(Li) à fenêtre mince de béryllium et d'un système d'acquisition rendant possible une estimation de la composition élémentaire jusqu'à l'oxygène avec une limite de détection de l'ordre du pourcent, une résolution spatiale microscopique – jusqu'au μm^2 en surface de l'échantillon– et une profondeur d'analyse de l'ordre de 10 μm . La limite de détection est de l'ordre de 0,5% pour la détection EDS des éléments de numéro atomique supérieur au magnésium. On considère ici que l'erreur relative commise sur le dosage des éléments majeurs est de 2%. Pour les éléments dont la teneur est comprise entre 0,5% et 1%, l'erreur relative sera de 10% tandis que pour des teneurs inférieures à 0,5%, elle sera de 100%. Pour chaque analyse, les résultats sont exprimés en teneur massique pour tous les éléments, y compris l'oxygène. Puis, les résultats sont convertis en pourcentage massique d'oxydes, c'est-à-dire : FeO, Al₂O₃, SiO₂, MnO, MgO, Na₂O, K₂O, CaO, TiO₂, P₂O₅, V₂O₅, Cr₂O₃. Avec cette notation, la valence est respectée pour chaque élément. Pour le fer, on suppose dans un premier temps que la valence est +2. En déduisant de la teneur en fer, celle de l'oxygène associé dans le cas de FeO et en comparant avec celle effectivement mesurée sur l'échantillon, on peut vérifier le respect de la valence.

La totalité de la surface de la pastille est donc analysée et une teneur moyenne globale est calculée. Pour la plupart des échantillons de cette étude, les analyses en EDS peuvent être considérées comme quantitatives. En effet, ils ne contiennent pas d'éléments majeurs non

détectés et/ou non dosés, c'est-à-dire plus légers que l'oxygène. Ce n'est, cependant, pas le cas pour les échantillons de minerais constitués de sidérite (FeCO_3) ou de goethite (FeOOH). Dans ce cas, les teneurs ne sont pas déterminées de manière absolue. En revanche, il est toujours possible de considérer les rapports élémentaires.

II.3. COMPOSITION EN ELEMENTS TRACES

Deux techniques ont été employées afin de déterminer les compositions en éléments traces des minerais et de scories : l'INAA et l'ICP-MS. Ces deux techniques nous ont semblé être les plus adaptées car elles sont dotées d'une excellente sensibilité et permettent une analyse globale des échantillons ainsi qu'un dosage précis d'un nombre important d'éléments traces.

▪ *Analyses ICP-MS*

Une partie des analyses en ICP-MS a été réalisée au laboratoire Pierre Süe (LPS)⁶⁵. Une autre a été effectuée en faisant appel aux services du groupe ALS Chemex Laboratory (Vancouver)⁶⁶.

L'appareillage du LPS est un spectromètre de masse quadripolaire (ICP-MS Thermo Electron X7 ICP-MS⁶⁷). L'échantillon est mis en solution. Un passeur d'échantillons (type AS 90), couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : méthode des courbes de calibration et méthode des ajouts dosés. Le protocole de mesures est en tout point identique à celui utilisé par Desaulty *et al.* (2008). Cependant, dans son approche, la procédure de minéralisation mise en place par Desaulty *et al.* (2008) est basée sur l'attaque acide d'une solution HF-HClO₄. Cette procédure est coûteuse et, utilisant de l'acide fluorhydrique, relativement dangereuse. Nous avons donc choisi de la modifier en remplaçant le mélange HF-ClO₄ par une solution de NH₄F. Il a donc fallu mettre en place un nouveau protocole de minéralisation qui s'est avéré, par la suite, plus efficace du point de vue des incertitudes relatives. Nous avons choisi d'effectuer une minéralisation acide sur bain de sable (220°C) dans des bombes en Téflon. Cette méthode permet une complète dissolution de l'échantillon tout en apportant une faible contamination et d'avoir une bonne limite de détection. Nous avons publié le détail de la procédure qui est consignée dans l'Annexe S (Mariet *et al.*, 2008).

Concernant les analyses effectuées par le groupe ALS Chemex⁶⁸, l'efficacité de la procédure de dissolution ainsi que du protocole de mesures a été régulièrement vérifiée en comparant les

⁶⁵ Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du GAEL (Groupe d'Analyse Élémentaire) du laboratoire Pierre Süe.

⁶⁶ ALS Laboratory Group, Analytical chemistry and testing services, Vancouver.

⁶⁷ Thermo Fisher Scientific.

⁶⁸ Protocoles ME-MS61 et ME-MS81.

résultats avec ceux obtenus par ICP-MS et INAA au LPS. Les résultats de cette intercomparaison pour quelques éléments traces sont illustrés dans la Figure II.2. Il s'avère que, pour tous les éléments, les résultats sont extrêmement satisfaisants.

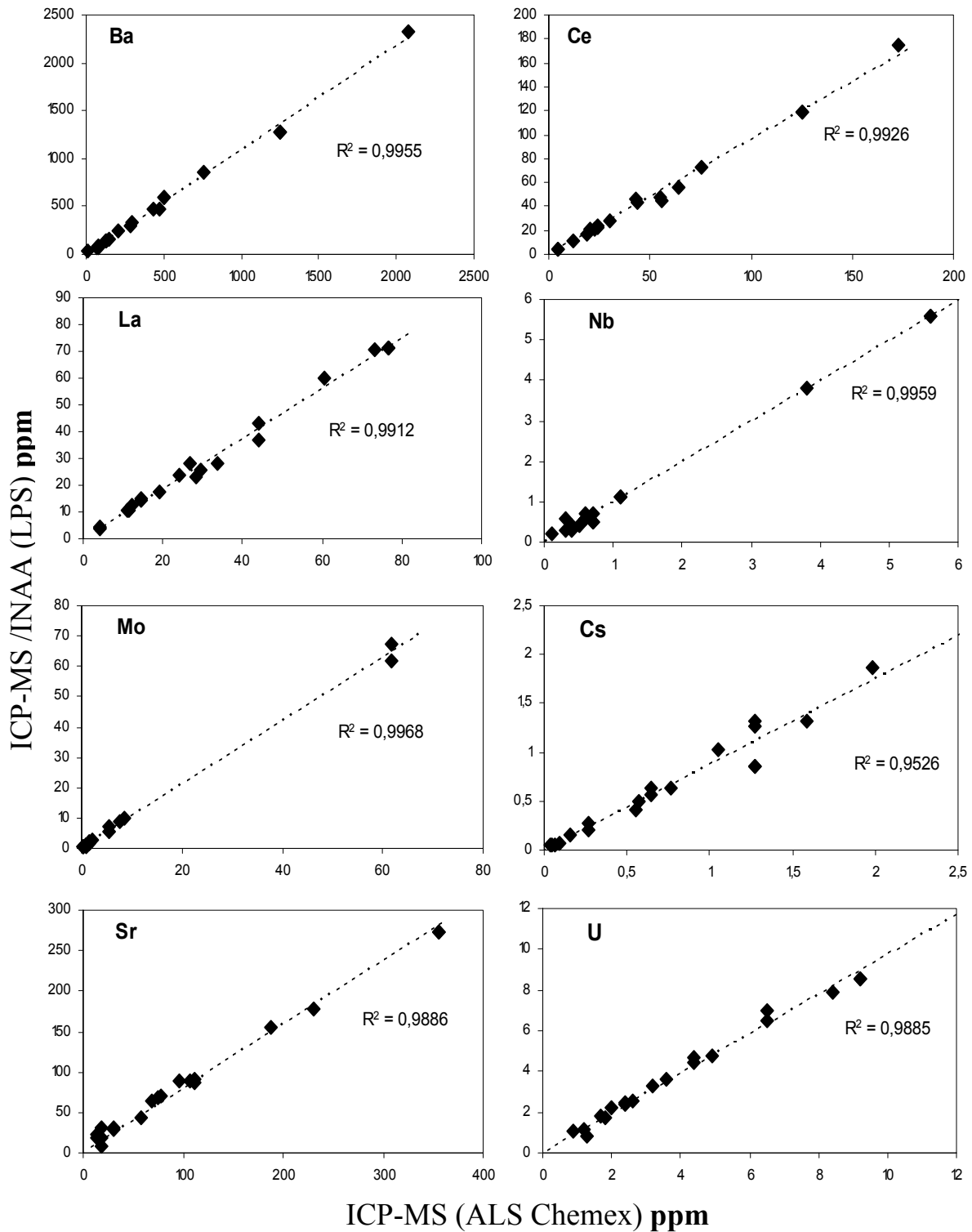


Figure II.2 – Courbes d'intercomparaison entre les teneurs des éléments traces déterminées par ICP-MS à l'ALS Chemex et ICP-MS/INAA au LPS. Pour une comparaison détaillée entre les teneurs ICP-MS et INAA obtenues au LPS, se référer à notre publication Mariet et al. (2008)

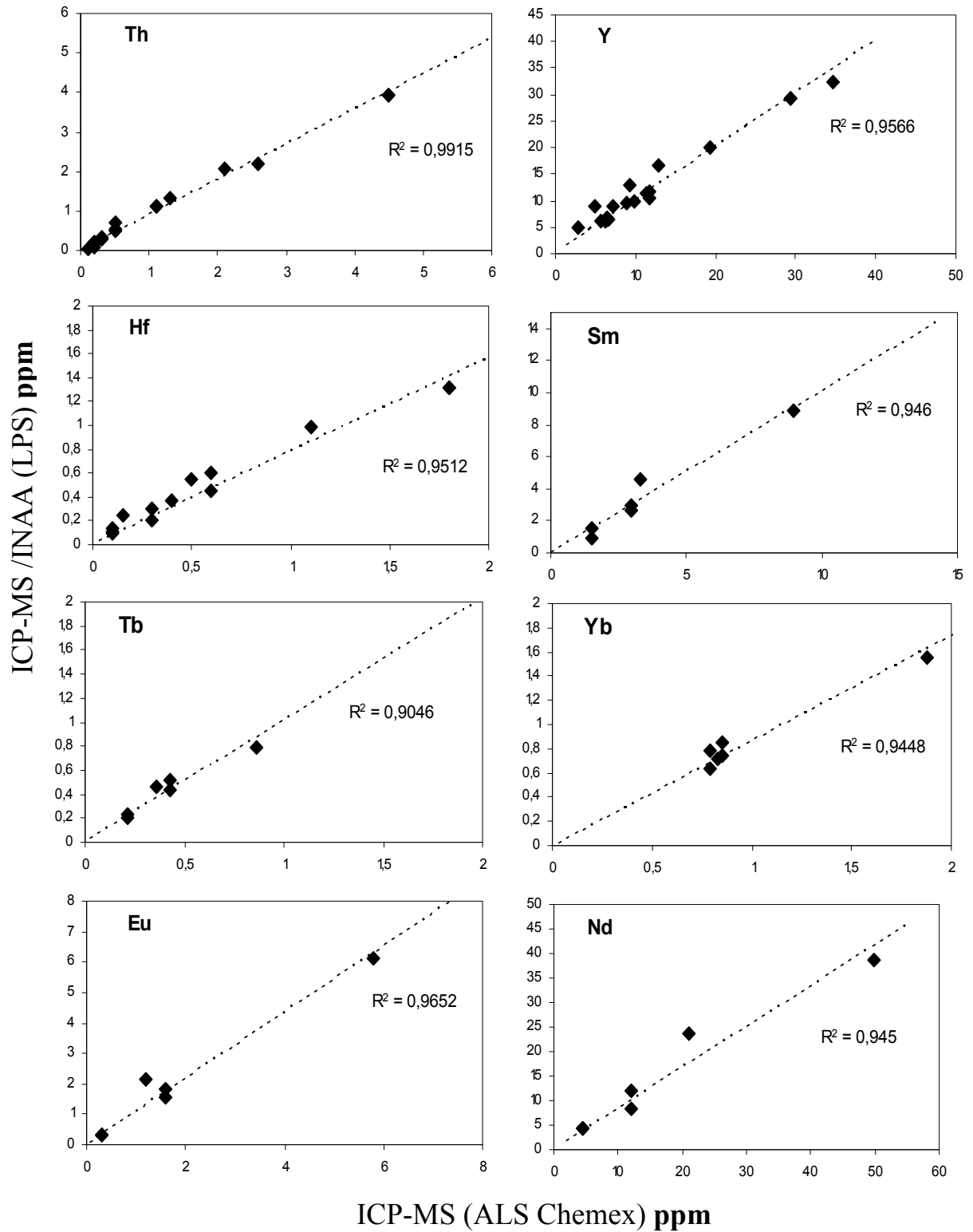


Figure II.3 – (Suite)

▪ Analyses INAA

Les analyses par activation neutronique ont été réalisées au laboratoire Pierre Süe⁶⁹ (Joron *et al.*, 1997). L'INAA a servi de technique de référence afin de valider les mesures effectuées par ICP-MS à la suite du nouveau protocole de minéralisation.

Le Tableau II.1 dresse le bilan des éléments, avec leur limite de détection, qui ont été dosés sur les échantillons de minerais et de scories.

Tableau II.1 – Bilan des éléments analysés avec les limites de détection (ppm) pour les minerais et les scories

Eléments	ICP-MS	ICP-MS	INAA	Eléments	ICP-MS	ICP-MS	INAA
	LPS	ALS Chemex			LPS	LPS	
Sc	<0,01	0,1	2,4 ppb	Ce	0,1	0,01	0,11
Cr	<0,01	1	0,4	Nd	0,1	0,1	0,9
Co	0,1	0,1	4 ppb	Sm	0,1	0,1	1,8 ppb
Ni	0,2	0,2	-	Eu	0,1	0,1	5,9 ppb
Zn	0,69	2	0,27	Gd	1	0,1	n.a.
As	0,73	0,2	0,02	Tb	0,2	0,1	0,7 ppb
Rb	0,16	0,1	0,07	Yb	0,1	0,1	6,8 ppb
Sr	0,18	0,2	0,8	Hf	0,1	0,1	7,2 ppb
Mo	0,78	0,05	-	Ta	2,21	0,05	0,5 ppb
Sb	0,38	0,05	0,9 ppb	Pb	0,4	0,5	n.a.
Cs	0,05	0,05	0,05	Th	0,2	0,2	0,2
Ba	0,06	10	0,6	U	0,2	0,2	0,2
Nb	0,1	0,1	n.a.	Ti	n.a.	50	n.a.
Cu	n.a.	0,2	n.a.	V	n.a.	1	n.a.
Zr	n.a.	0,5	0,5	W	0,1	0,1	0,05
La	0,1	0,5	0,02	Y	0,1	0,1	n.a.

n.a. : non analysés

⁶⁹ Analyses effectuées par J.L. Joron (chercheur du Groupe GAEL du laboratoire Pierre Süe).

II.4. APPROCHE STRUCTURALE

La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans les poudres de minerais. Les analyses ont été effectuées sur le générateur de rayons X à anode tournante en molybdène ($E_{K\alpha} = 17,43$ keV, flux $\sim 10^6$ photons/sec.) du LPS. Dans le montage utilisé, l'analyse est réalisée en configuration θ - 2θ et le faisceau de rayons X est filtré par une feuille de Nb de 50 μ m provoquant l'extinction de la raie K_{β} du Mo. Les phases présentes sont identifiées à l'aide du programme Diffrac+. Les diffractogrammes sont comparés aux références disponibles dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)⁷⁰.

III. ÉTUDE MICROSCOPIQUE DES OBJETS

III.1. PRELEVEMENTS ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Sélection d'une zone représentative : il s'agit, dans un premier temps, de procéder à la sélection puis au découpage d'une zone représentative dans l'objet archéologique à l'aide d'une scie diamantée. Les coupes effectuées sur les objets ont, si possible, toujours été faites dans le sens de la longueur de l'objet, perpendiculaire au plan de martelage, afin de pouvoir appréhender au mieux les inclusions emprisonnées dans la matrice métallique.

Polissage : après découpage de la zone sélectionnée, l'échantillon est enrobé à froid dans une résine synthétique. L'étape suivante consiste à dégrossir la surface à examiner sous eau avec des papiers abrasifs de carbure de silicium, grade 80 à 4000. Vient ensuite le polissage final à la pâte diamantée, de granulométrie 3 puis 1 μ m sous l'alcool. L'objet, une fois poli, subit un examen macrographique.

III.2. ATTAQUE METALLOGRAPHIQUE

Les observations microscopiques ont été réalisées en réflexion sous lumière blanche en utilisant un microscope optique OLYMPUS BX51 équipé d'un grossissement allant de x50 à x1000 et d'un système d'acquisition numérique⁷¹.

⁷⁰ Editée par l'International Center for Diffraction Data.

⁷¹ Video Q-Imaging MicroPublisher 3.3 RTV piloté par le logiciel Scentsis, version 5.5 de Struers.

Il s'agit, par l'intermédiaire de l'attaque métallographique, de déterminer la nature du matériau (fer, acier, mélange fer-acier) des objets archéologiques.

Les attaques métallographiques sont réalisées avec le réactif Nital 4% (4 volumes d'acide nitrique concentré pour 100 volumes d'éthanol) et sont suivies d'un rinçage à l'eau, à l'éthanol, et d'un séchage. Elles permettent de révéler, en observation microscopique, la taille des grains et la répartition des carbures dans le métal par dissolution préférentielle des zones carburées et aux joints de grains. La teneur en carbone de la matrice métallique est estimée par comparaison à un atlas de métallographie (Barralis & Maeder, 1993).

Les zones aux différents degrés de carburation sont repérées et notées, ainsi que les structures particulières traduisant l'utilisation d'un procédé thermochimique spécifique (trempe). Un dessin de la structure métallographique globale de chaque échantillon étudié est réalisé (voir Annexes P). Les attaques métallographiques risquant d'altérer les inclusions, si elles ont lieu avant l'analyse chimique des inclusions, les sections doivent donc être repolies.

III.3. L'ANALYSE INCLUSIONNAIRE

III.3.1. Repérage préalable : microstructure du matériau

Dans un premier temps, chaque section polie fait l'objet d'un premier repérage au microscope optique, afin d'identifier les zones intéressantes de l'échantillon à analyser, d'évaluer la propreté inclusionnaire (proportion d'inclusions présentes dans la matrice métallique)⁷², et de détecter d'éventuelles lignes de soudure. On peut également évaluer la composition des inclusions, observer leur taille, leur allongement et leur distribution dans le métal.

III.3.2. Composition en éléments majeurs

III.3.2.1. Spectrométrie Dispersive en Energie (EDS)

L'analyse des éléments majeurs pour les inclusions a été réalisée avec le même appareillage que celui utilisé pour les minerais et scories. Les conditions expérimentales sont en tout point identiques à celles déterminées dans le § II.2.

Cependant, afin d'obtenir l'analyse de la composition globale de l'inclusion, la taille de la fenêtre d'analyse a été adaptée à celle de l'inclusion. Les tailles d'analyse diffèrent donc en fonction de celles des inclusions.

⁷² L'évaluation de la propreté inclusionnaire à l'aide du protocole mis en place par L'Héritier (2007) (p.109), s'appuyant sur la norme AFNOR NF A04-106 corrigée d'un facteur 10, n'a pas été ici utilisée. Dans ce travail, nous nous contenterons de notions relatives (mauvaise, moyenne, bonne, excellente).

III.3.2.2. Le protocole analytique

A partir de l'analyse des éléments majeurs, un protocole spécifique a été suivi.

- Tout d'abord, pour la problématique de la provenance, les analyses inclusionnaires doivent se concentrer sur les inclusions formées à partir de l'étape de réduction uniquement. Cependant, nous avons vu dans le Chapitre I (§ I.7.2), que certaines inclusions sont susceptibles d'avoir pour origine des ajouts ultérieurs pratiqués par le forgeron. Il est donc nécessaire de discriminer les différents types d'inclusions. Généralement les rapports des composés non réduits des inclusions issues de la réduction sont constants. Aussi, sur les diagrammes binaires de ces composés, ils forment un alignement caractéristique. Ce n'est en revanche pas le cas des inclusions issues d'ajouts ultérieurs. Ainsi, il est possible de sélectionner les inclusions qui reflètent la signature chimique du minerai, c'est-à-dire celles dont les teneurs sont alignées (Figure II.4). Cette étape est essentielle car la provenance d'objets manufacturés (clous, armures,...), susceptibles de contenir de nombreuses inclusions d'ajouts, sera également examinée dans ce travail.

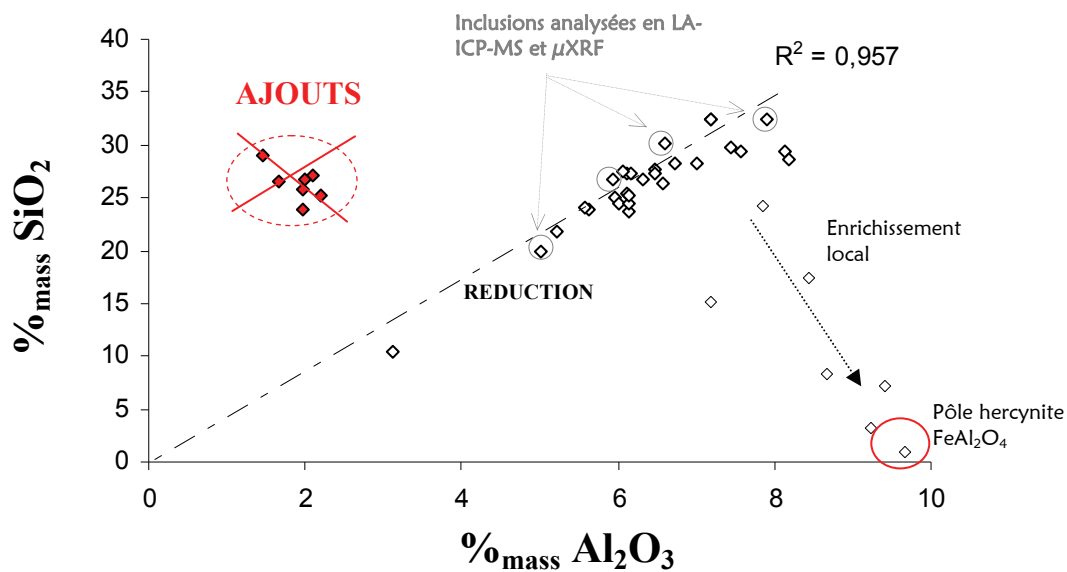


Figure II.4 – Rapport silice/alumine pour les inclusions d'un objet lombard (SCHO1). Discrimination entre les inclusions issues de l'étape de réduction et les ajouts. Mise en évidence d'un enrichissement local

- Il est également nécessaire de s'affranchir des variations entre la composition des inclusions liées aux effets de fragmentation et de concentration locale. Comme nous l'avons soulevé, un phénomène de fragmentation des inclusions peut être observé surtout pour les plus petites d'entre elles. Cette fragmentation peut conduire à un « effet de pépite » qui aura tendance à provoquer un enrichissement en certains éléments (Figure II.4). Pour obtenir des teneurs « globales » par objet et pallier cet effet de fragmentation, un protocole particulier a

donc été mis en place par Dillmann & L'Héritier (2007). Une teneur globale que l'on peut assimiler à une composition de scorie macroscopique est calculée en pondérant la teneur de chaque inclusion par sa surface :

Équation II.1

$$\%_{\text{mass}}E^* = \sum_{j=1}^n \left(\%_{\text{mass}} E_i \times \frac{S_i}{S_T} \right)$$

avec $\%_{\text{mass}}E^*$: teneur massique pondérée de l'élément ou de l'oxyde E

$\%_{\text{mass}}E_i$: 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 surface polie

n : nombre total d'inclusions

Lors du dosage EDS, les dimensions de chaque inclusion doivent donc être mesurées.

Au total, c'est donc l'analyse d'un nombre représentatif d'inclusions, entre trente au minimum et cinquante, qui doit être systématiquement réalisée par échantillon. En suivant ce protocole, d'une part les inclusions représentatives de l'héritage chimique du minerai d'origine peuvent être repérées pour mener cette étude de provenance (voir sur la Figure II.4), d'autre part des teneurs moyennes pondérées en éléments majeurs pour chaque objet sont calculées.

- A partir des teneurs moyennes pondérées, il est possible de distinguer les filières d'obtention du métal : directe ou indirecte. Ceci est effectué en utilisant l'abaque de Dillmann & L'Héritier (2007) qui met en évidence des domaines exclusifs des deux filières. Celui-ci prend en compte le comportement des différents éléments pour les deux procédés (de très fortes concentrations en P_2O_5 notamment⁷³). Le diagramme a été obtenu à partir des teneurs moyennes pondérées d'inclusions d'objets pour lesquels le procédé d'élaboration est connu (Figure II.5). Il existe une zone commune d'indétermination où les deux procédés ne peuvent pas être distingués, mais la plupart des échantillons peuvent néanmoins être très clairement discriminés.

⁷³ Lors de la réduction directe, le phosphore se partage 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 (Fe_3C-Fe_3P-Fe). Le phosphore sera ensuite en partie oxydé lors de l'affinage formant ainsi des inclusions particulièrement riches en cet élément. Cependant, lorsque le minerai utilisé est un minerai phosphoreux (exemple de la minette de Lorraine), des teneurs élevées en phosphore se retrouvent aussi dans les inclusions du procédé direct. Seules de très fortes concentrations en P_2O_5 constituent ainsi un facteur discriminant du procédé indirect.

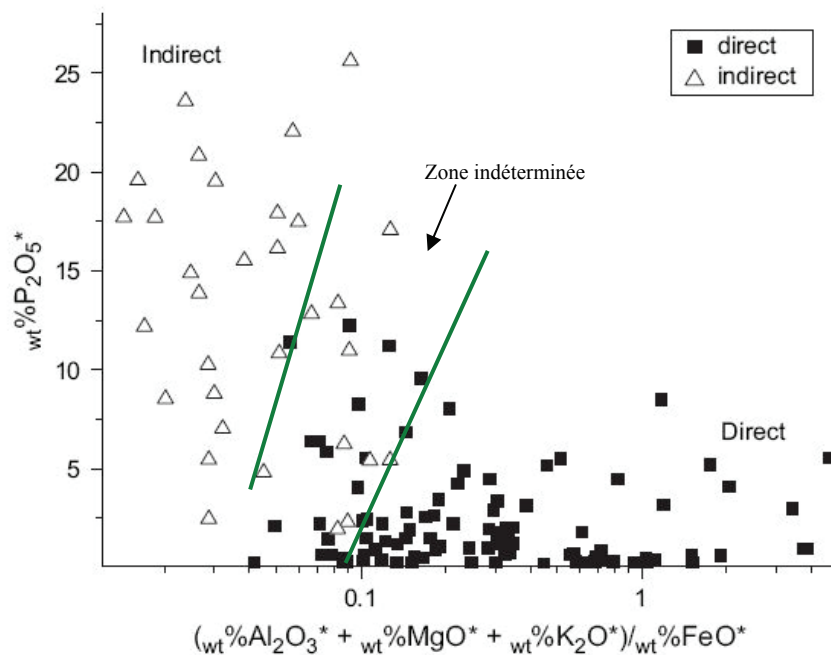


Figure II.5 – Abaque pour la discrimination des procédés de réduction (Dillmann & L'Héritier, 2007)

III.3.3. Analyse de la composition en éléments traces des inclusions par LA-ICP-MS

La spectrométrie de masse à plasma inductif couplé à l'ablation laser (LA-ICP-MS) est une méthode d'analyse multi-élémentaire qui permet de déterminer la composition d'une large gamme de matériaux solides, dont les inclusions contenues dans le métal des objets archéologiques (Devos *et al.*, 2000 ; Coustures *et al.*, 2003 ; Desaulty, 2008). Dans le cadre des études de provenance des objets ferreux, cette méthode s'est imposée comme l'un des outils les plus adaptés pour l'analyse des éléments traces, du fait de la possibilité de caractériser un grand nombre d'éléments avec des limites de détection très faibles (jusqu'à moins de 1 ppm dans les matrices silicatées). Dans les paragraphes qui suivent, nous décrivons le protocole d'analyse que nous avons adopté.

III.3.3.1. Principe

La majorité des analyses par LA-ICP-MS ont été réalisées au Centre Ernest-Babelon⁷⁴ (Gratuze, 1999 ; Gratuze *et al.*, 2001). Certaines analyses ont également été réalisées au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (L.M.T.G à Toulouse)⁷⁵.

⁷⁴ IRAMAT, UMR5060, Orléans.

⁷⁵ Ces analyses ont été menées en collaboration avec D.Béziat, chercheur au L.M.T.G (UMR 5563 UR 154 CNRS Université Paul-Sabatier IRD Observatoire Midi-Pyrénées), et M.P.Coustures (TRACES, Unité Toulousaine d'Archéologie et d'Histoire). Le protocole analytique est détaillé en Annexe K.

Le principe général de l'ICP-MS du Centre Ernest-Babelon est présenté dans la Figure II.6. L'appareillage utilisé est un VG Plasma Quad PQXS couplé avec un laser du type Nd :YAG à fréquence quadruplée de longueur d'onde de 266 nm. Le laser dont le diamètre peut être ajusté à l'aide d'un ensemble de collimateur et d'objectif (20-200 μ m) est dévié vers l'échantillon à l'aide d'un miroir incliné de 45°.

La quantité de matière prélevée et, par conséquent, le nombre d'ions détectés instantanément sont dépendants de la fréquence du laser. Lors de nos analyses inclusionnaires, la fréquence du laser est réglée de manière générale à 6 hertz et le temps d'ablation est fixé à 50 secondes. Ces paramètres ont été déterminés de façon à obtenir un signal suffisant durant l'acquisition.

Le nombre d'échantillons qu'il est possible d'analyser dans une même cellule est conditionné par le diamètre de la cellule d'ablation elle-même. Ainsi, afin de permettre l'analyse de plusieurs échantillons, une dimension de cellule de 12 cm de diamètre et 4 cm de hauteur a été utilisée. Les échantillons sont placés à une hauteur légèrement inférieure à celle des arrivées et sortie de gaz porteur afin d'optimiser le transport de la matière prélevée et donc le signal acquis. Au cours de l'ablation, un flux d'argon balaie l'intérieur de la cellule, ce qui permet d'entraîner les particules prélevées jusqu'à la torche à plasma où elles sont atomisées et ionisées. La détection des ions s'effectue, ensuite, à l'aide d'un multiplicateur d'électrons secondaires de type Channeltron à dynode continue. Le lecteur pourra se reporter aux ouvrages spécifiques pour obtenir le détail du fonctionnement de l'ICP-MS quadripolaire (Montaser, 1998 ; Beauchemin *et al.*, 2000).

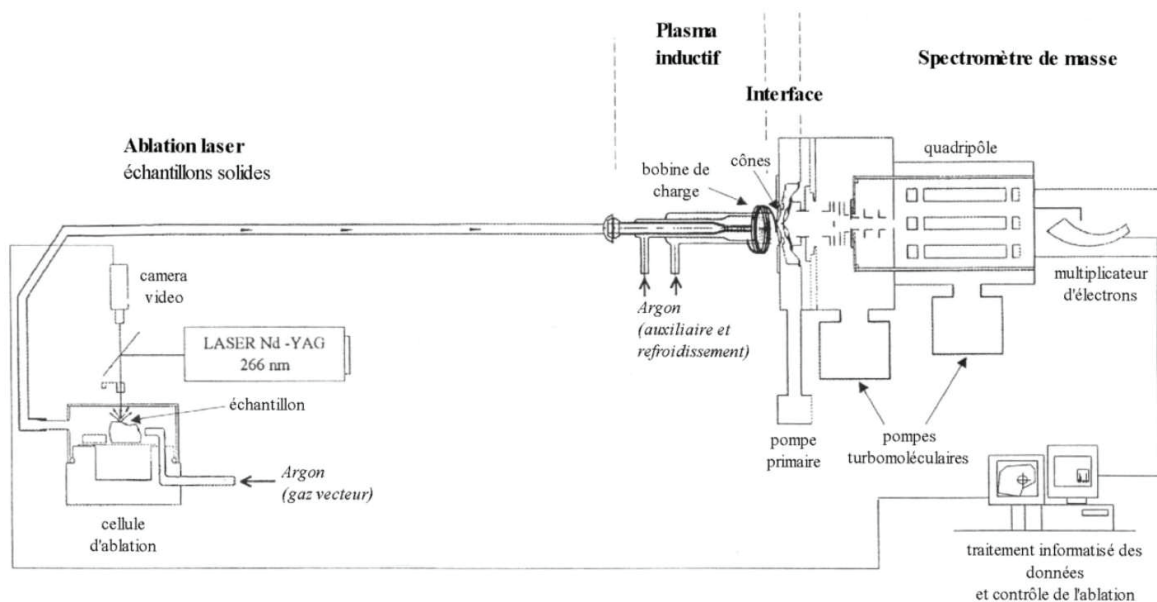


Figure II.6 – Schéma de principe d'un ICP-MS couplé à un dispositif d'ablation laser (B.Gratuze)

III.3.3.2. Le calcul des concentrations

Protocole

Comme il n'existe aucune garantie de reproductibilité de l'ablation et du transfert de la matière prélevée d'une ablation à l'autre, il est nécessaire d'utiliser un étalon interne, à l'aide duquel chaque mesure peut être corrigée. Ainsi, la procédure de calcul des concentrations ne tient compte que du rapport de l'élément considéré sur celui d'un étalon interne (l'isotope ^{29}Si , cet élément ayant l'avantage d'avoir toujours des teneurs dans les inclusions largement supérieures aux limites de détection) qui aura subi les mêmes phénomènes au cours de l'analyse (Gratuze, 1999 ; Gratuze, 2001 ; Speakman & Neff, 2005 ; Sarah, 2008). La procédure de calcul des concentrations fait également intervenir les compositions connues et certifiées des échantillons de référence: les verres de référence NIST 610 et NIST 612. Ces références doivent être analysées au cours de la manipulation à intervalles de temps réguliers, c'est-à-dire toutes les demi-heures environ.

Dans ces conditions, l'erreur relative de la mesure pour les éléments traces est généralement de l'ordre de 12% mais peut atteindre 20% pour les teneurs inférieures à 1 ppm.

III.3.3.3. Le protocole analytique

Chaque étape du protocole analytique suivi de manière systématique est détaillée ci-dessous :

(1) Repérage des inclusions de composition connue

La composition en éléments majeurs de chacune des inclusions analysée par LA-ICP-MS a été préalablement déterminée par EDS.

(2) Caractérisation des menus d'analyse

La détection des ions de l'ensemble des éléments traces n'est pas effectuée de manière simultanée. Deux menus d'analyse distincts sont utilisés, correspondant à l'analyse séparée des éléments traces les plus abondants et des moins concentrés.

- *Menu analytique 1* : Ce menu d'analyse correspond aux éléments mineurs et traces pour lesquels les teneurs sont, d'une façon générale, supérieures à la cinquantaine de ppm (Ti, V, Ba, Sr, Zr, Rb,...). Les éléments les plus légers ont été également ajoutés aux éléments de ce menu (Li, Be, Sc,...) ainsi que l'élément silicium utilisé comme standard interne.

- *Menu analytique 2* : Les concentrations des éléments de ce menu sont généralement moins abondantes que pour les éléments du premier (<50 ppm) et correspondent surtout à la série des terres rares. Pour ces éléments, le vide est plus poussé permettant ainsi d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit (« Option S »). Le standard interne considéré pour ce menu est le cérium, présent en quantité relativement importante dans les inclusions (>20 ppm) (cet élément est également dosé dans le menu 1).

Au total, ce sont quarante-deux éléments mineurs et traces qui ont été systématiquement analysés (Tableau II.2). Les isotopes de ces éléments ont été choisis en fonction de leur abondance isotopique et de manière à éviter les interférences possibles.

Tableau II.2 – Tableau récapitulatif des isotopes des éléments dosés par LA-ICP-MS

Menu d'analyse 1	${}^7\text{Li}$. ${}^9\text{Be}$. ${}^{29}\text{Si}$. (${}^{45}\text{Sc}$). ${}^{47}\text{Ti}$. ${}^{51}\text{V}$. ${}^{52}\text{Cr}$. ${}^{59}\text{Co}$. ${}^{61}\text{Ni}$. ${}^{63}\text{Cu}$. ${}^{66}\text{Zn}$. ${}^{75}\text{As}$. ${}^{85}\text{Rb}$. ${}^{88}\text{Sr}$. ${}^{89}\text{Y}$. ${}^{90}\text{Zr}$. ${}^{137}\text{Ba}$. ${}^{140}\text{Ce}$
Menu d'analyse 2	${}^{29}\text{Si}$. ${}^{93}\text{Nb}$. ${}^{95}\text{Mo}$. ${}^{121}\text{Sb}$. ${}^{133}\text{Cs}$. ${}^{139}\text{La}$. ${}^{140}\text{Ce}$. ${}^{141}\text{Pr}$. ${}^{146}\text{Nd}$. ${}^{147}\text{Sm}$. ${}^{153}\text{Eu}$. ${}^{157}\text{Gd}$. ${}^{159}\text{Tb}$. ${}^{163}\text{Dy}$. ${}^{165}\text{Ho}$. ${}^{166}\text{Er}$. ${}^{169}\text{Tm}$. ${}^{172}\text{Yb}$. ${}^{175}\text{Lu}$. ${}^{178}\text{Hf}$. ${}^{181}\text{Ta}$. ${}^{182}\text{W}$. ${}^{232}\text{Th}$. ${}^{238}\text{U}$.

(Sc) : dosage relatif mais non absolu

Ces éléments ne seront pas tous utiles à tracer la signature chimique, comme par exemple, les éléments sidérophiles (Mo, Co, Ni, W, ...). Cependant leur dosage est susceptible de se révéler utile pour juger de la pertinence des résultats obtenus. Ainsi, des teneurs élevées des éléments sidérophiles permettront de mettre en évidence qu'une part trop importante du métal a été ablatée.

(3) La taille d'ablation

La taille des cratères d'ablation adoptée sur l'appareil du Centre Ernest Babelon est de 80µm (celle sur le spectromètre du Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, de 20 µm). Nous avons donc veillé à n'examiner que des inclusions de taille supérieure à ces diamètres afin de ne pas analyser la matrice métallique. Il a pu être vérifié que le métal sous-jacent n'avait pas été ablaté en contrôlant que la teneur en éléments sidérophiles n'était pas anormalement élevée.

(4) Représentativité de l'analyse

Le fait qu'il puisse exister plusieurs phases dans les inclusions pourrait justifier d'une approche spécifique d'analyse par LA-ICP-MS car les compositions varient d'une phase à l'autre. Cependant, la taille de l'ablation est souvent du même ordre de grandeur que celle de l'inclusion ou alors, celle-ci est suffisamment représentative par rapport à l'échelle des phases constituant l'inclusion (Figure II.7). L'analyse est ainsi « globale » et le volume du prélèvement permet d'obtenir des données représentatives de l'inclusion dans son ensemble. L'analyse obtenue est donc moyennée.

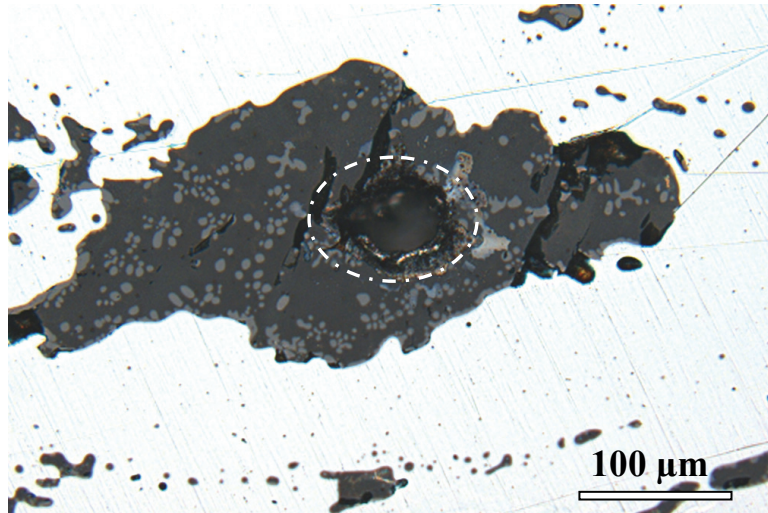


Figure II.7 – Image en microscopie optique d'une inclusion biphasée (wüstite, fayalite) ablatée. Le cratère d'ablation est de 80µm. Mise en évidence de la représentativité du prélèvement à l'échelle des phases pour cette taille d'ablation

III.3.4. Analyse de la composition en éléments traces des inclusions de petite taille par SR-µXRF en géométrie confocale

Pour les échantillons d'armures, de très petits prélèvements (surface typique : $1 < \text{mm}^2 < 3$) ont été effectués afin de respecter l'intégrité de ces objets historiques précieux. Les inclusions présentes au sein du métal sont de taille inférieure à la trentaine de micromètres en surface (Figure II.8). L'analyse inclusionnaire de ces échantillons doit alors répondre à deux impératifs :

- *la micro-analyse* : l'analyse des prélèvements d'armures exige un faisceau de diamètre inférieur à 20 micromètres, de sorte que les inclusions de très petite taille ($< 30 \mu\text{m}$) observées dans le métal de ces échantillons puissent être analysées,
- *la non destructivité* : les plus petits prélèvements contiennent peu d'inclusions et, de plus, ne peuvent être repolis après analyse. Il faut donc éviter de les détruire, ce qui rend l'utilisation de l'ICP-MS par ablation laser non pertinente.

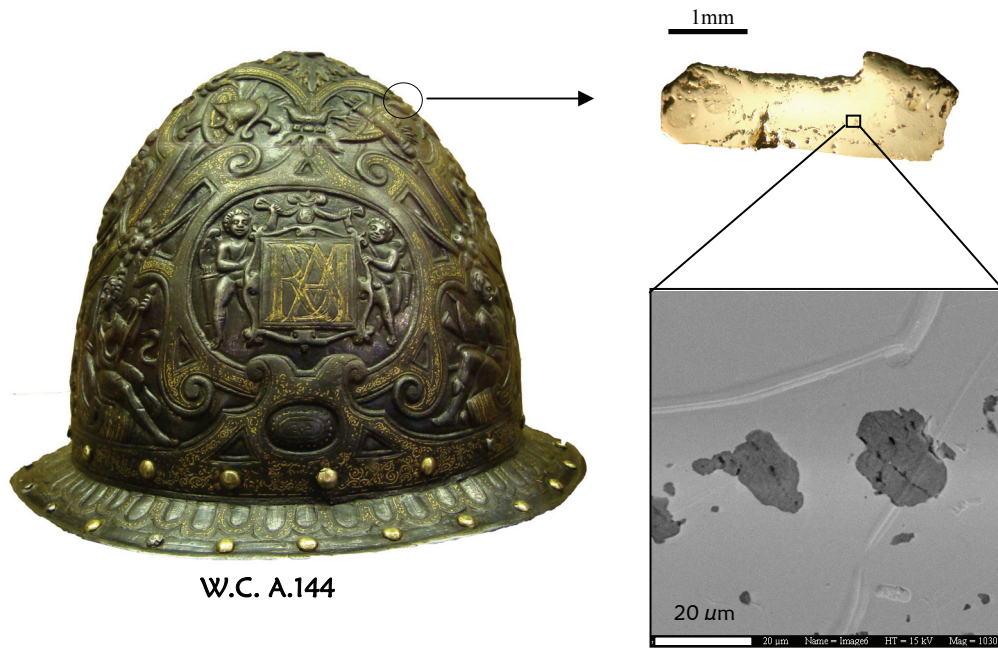


Figure II.8 – Photographie d'un prélèvement effectué sur un morion (W.C A.144) et inclusions de type fayalitique présentes dans le métal de l'échantillon

La spectrométrie de micro-fluorescence X, sous rayonnement synchrotron, est une méthode d'analyse non destructive largement employée sur des objets précieux qui permet d'utiliser des tailles de faisceau nettement inférieures à la vingtaine de micromètres. Nous avons donc voulu tester cette méthode sur les inclusions des armures, permettant de répondre aux caractéristiques requises qui viennent d'être relevées. Afin de maîtriser la profondeur d'investigation dans l'inclusion, une géométrie confocale a été associée au montage de fluorescence X. Jusqu'à présent, ce type de montage n'a jamais été utilisé pour les études d'inclusions d'objets ferreux. Nous avons choisi de tester les potentialités de cette méthode pour cette application précise.

III.3.4.1. Principe de la micro-fluorescence X en géométrie confocale

Le principe de la méthode est illustré par la Figure II.9. L'arrangement confocal est formé par deux optiques focalisantes, la première placée à l'incidence pour la focalisation du faisceau sur l'échantillon, la seconde positionnée entre l'échantillon et le détecteur. De cette manière, l'intersection des deux faisceaux au point focal définit un volume d'investigation (contour rouge) nommé micro-volume d'analyse dans la suite de ce travail. Celui-ci est caractéristique du montage utilisé (Kanngießer *et al.*, 2008 ; Mantouvalou *et al.*, 2008). Seuls les photons émis dans ce volume atteignent le détecteur de fluorescence X. Par conséquent, il est possible de déplacer l'échantillon de sorte à positionner le micro-volume d'analyse à différents endroits dans l'inclusion étudiée : en surface de l'inclusion mais aussi en profondeur (selon la scan direction).

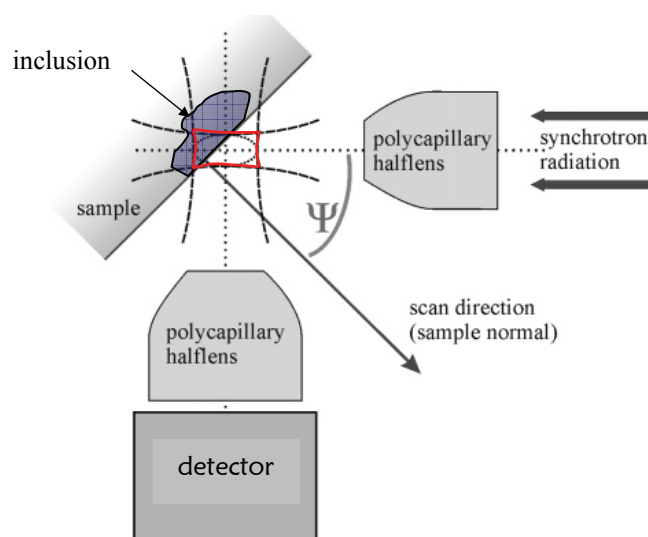


Figure II.9 – Schéma du principe du montage confocal (d'après Mantouvalou *et al.*, 2008)

III.3.4.2. La ligne de micro-fluorescence X FLUO

Dans ce travail, les principales mesures de microfluorescence X en géométrie confocale ont été réalisées sur la ligne FLUO à ANKA (Simon *et al.*, 2003). Des tests ont également été effectués à HASYLAB sur la ligne L (Hambourg).

Le schéma expérimental du montage de la ligne FLUO est présenté dans la Figure II.10. Le faisceau blanc délivré par l'anneau est focalisé et monochromatisé par un miroir toroïdal sur lequel a été déposée une multicouche (W/Si). Après son passage dans la chambre d'ionisation, le faisceau arrive dans la chambre d'expérience, restée sous air. La Figure II.11 présente une photo de l'environnement de l'échantillon pour des mesures de fluorescence X en géométrie confocale. Un système de positionnement trois axes permet de placer l'échantillon au point focal. Le détecteur de fluorescence X utilisé est un détecteur SiMCD (pour *Vortex Silicon Multicathode Detector*) de résolution en énergie 142 eV, et de 50 mm² de surface utile de détection. Une fenêtre de béryllium de 25 μm d'épaisseur assure l'étanchéité du cristal analyseur à l'atmosphère. Le fond diffusé est minimal pour une collection à 90° du faisceau incident dans le plan horizontal. Ainsi, afin d'augmenter le rapport signal/bruit, le détecteur est placé à un angle de 90° avec la direction du faisceau de rayons X incident. Le dispositif focalisant à l'incidence est basé sur des lentilles réfractives CRL (pour *Compound Refractive Lens*). Contrairement aux systèmes optiques capillaires, cette conception fournit une longue distance de travail et un faisceau moins divergent au point focal, condition fondamentale à cette étude. Cette optique est utilisée aux dépens du flux. Nous avons travaillé avec un faisceau de taille de 7,5 μm à l'horizontale et de 2,8 μm à la verticale. Un polycapillaire XOS (X-ray Optical Systems) a été monté devant le détecteur afin de créer la géométrie confocale du montage.

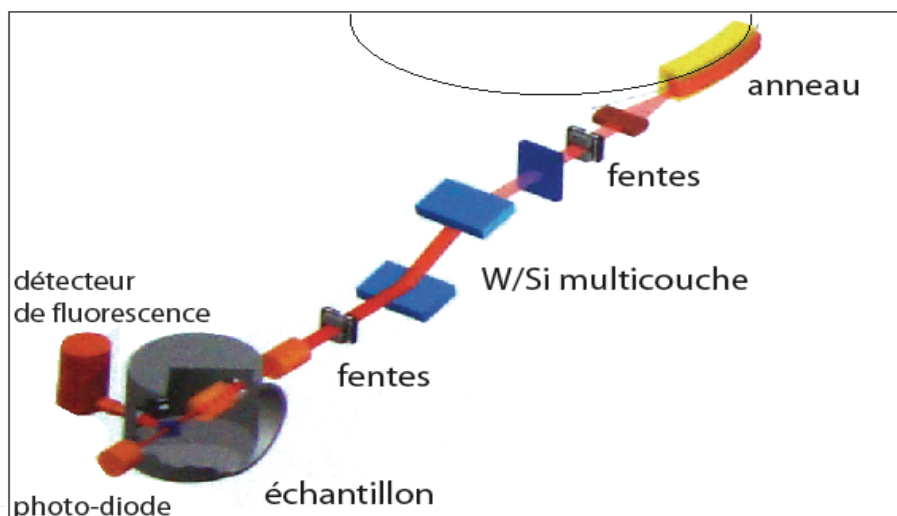


Figure II.10 – Schéma du montage expérimental de microfluorescence X de la ligne FLUO (ANKA)

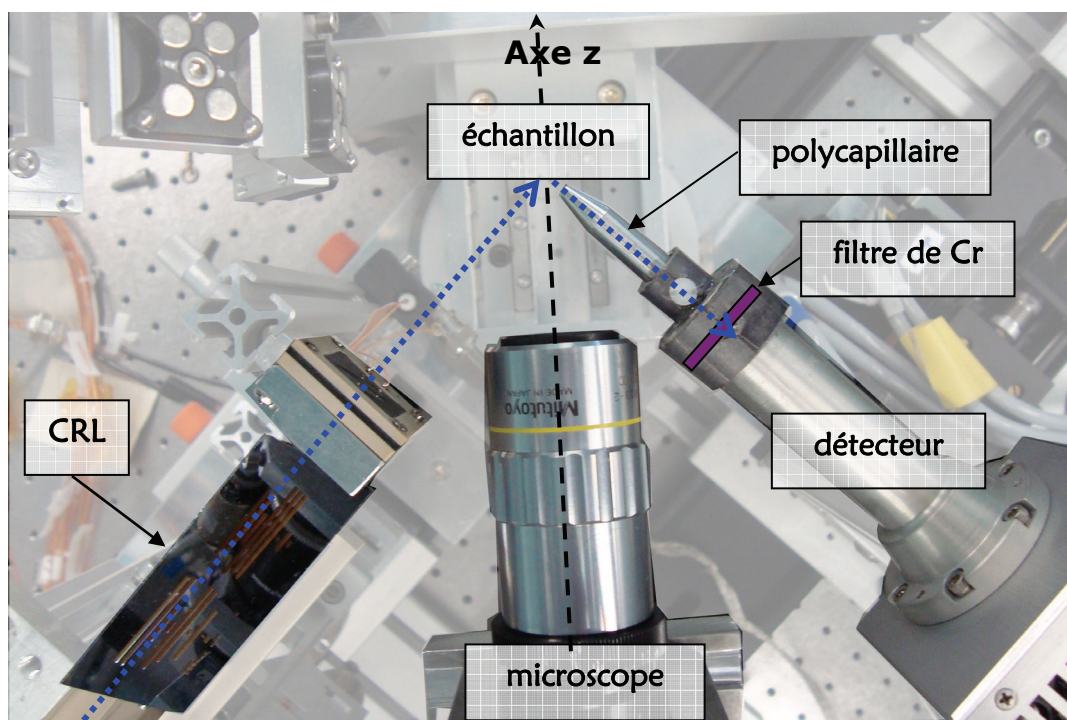


Figure II.11 – Environnement de l'échantillon pour un montage en géométrie confocale sur la ligne FLUO

III.3.4.3. Les spectres de fluorescence X

Pour ce type d'expérience, nous avons choisi d'exciter le matériau à une énergie de 22 keV. Cette énergie correspond à la valeur maximale pouvant être atteinte sur la ligne tout en conservant une taille de faisceau raisonnable. Une des limites intrinsèques à la méthode, appliquée à une matrice riche en fer, est due au fait que l'émission de fluorescence de cet élément génère un bruit de fond qui peut masquer certaines raies d'une part, et favorise, d'autre part, l'apparition des pics sommes des raies K_{α} et K_{β} du Fe ($E_{K_{\alpha}}+E_{K_{\beta}} = 13,46$ keV). Or, ces pics peuvent empêcher le dosage de l'élément Rb dont d'énergie est de 13,4 keV pour la raie K_{α} . Un filtre de chrome, de la plus fine épaisseur disponible (20 micromètres), a donc été positionné devant le détecteur quand les pics sommes étaient trop intenses afin d'absorber une partie des photons de fluorescence du fer (0,18% de photons transmis dans ce cas). La courbe de transmission d'une feuille de Cr de 20 μ m d'épaisseur pour la gamme d'énergies 10-22000 eV est illustrée dans la Figure II.12.

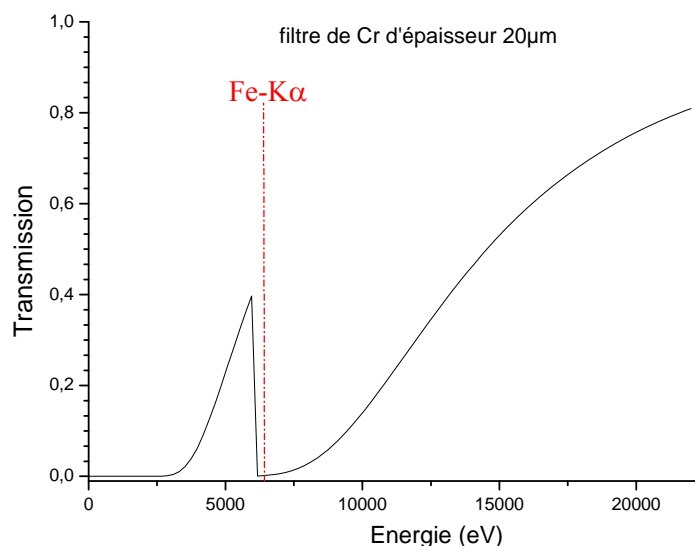


Figure II.12 – Courbe de transmission d'une feuille de Cr de 20 μ m d'épaisseur

La Figure II.13 montre un spectre caractéristique de la composition d'une scorie, obtenu ici sur une pastille de référence (TIZ033). Les deux figures correspondent au même spectre, celle du bas étant un simple changement d'échelle pour mieux visualiser les éléments à plus faible énergie. Les principales raies de fluorescence des éléments issus de l'échantillon correspondent aux éléments Ti, V, Mn, Fe, Cu⁷⁶ pour les éléments majeurs et mineurs, et aux éléments Rb, Sr, Y, Zr pour les éléments traces. On détecte également d'autres éléments traces, comme As et Zn, dans l'échantillon. On constate aussi qu'il est possible de détecter l'élément barium (présent en quantité élevée dans cet échantillon : de l'ordre de 4000 ppm).

⁷⁶ La teneur en Cu est exceptionnellement élevée pour cet échantillon (>1500 ppm).

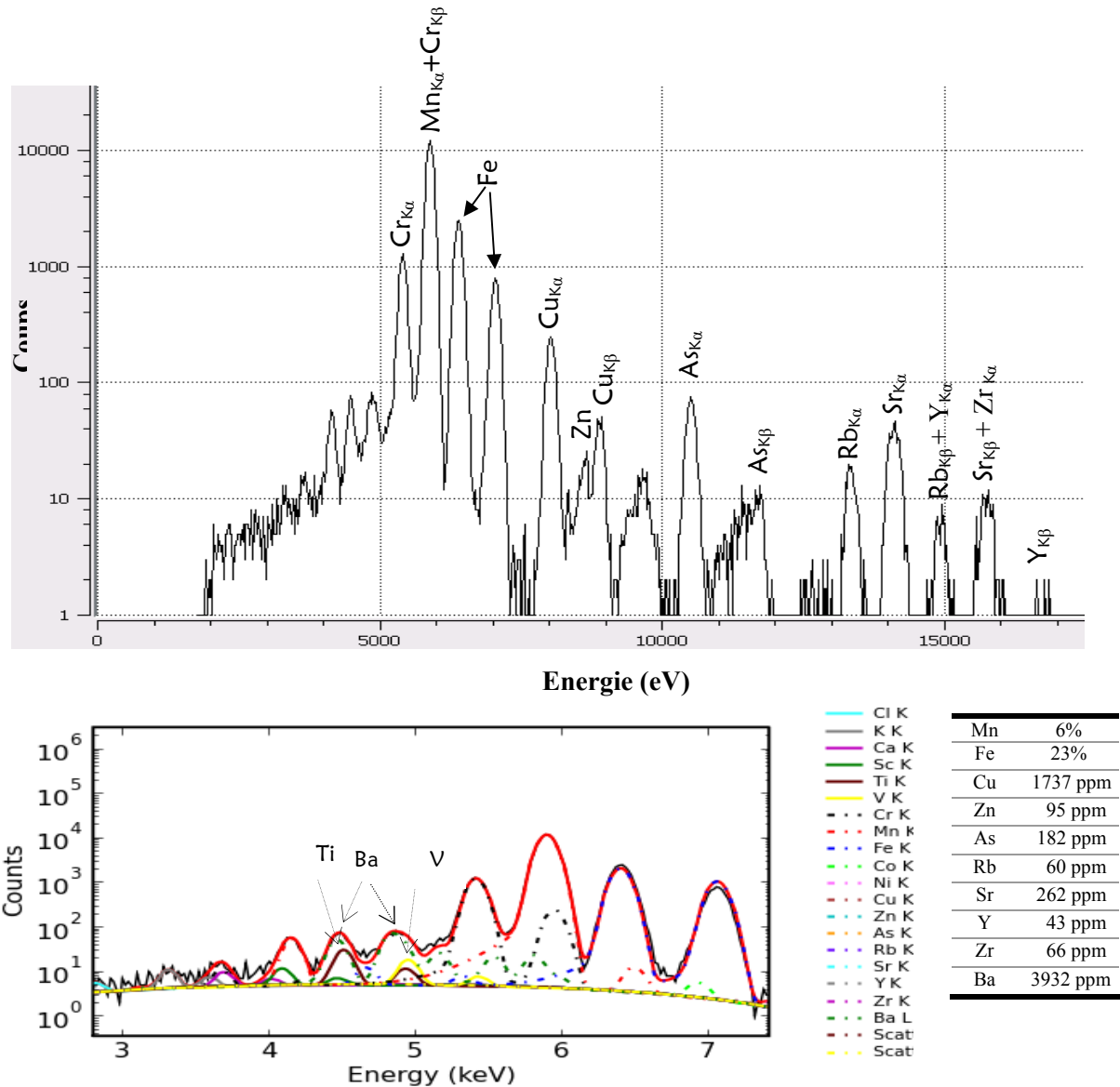


Figure II.13 – Spectre de microfluorescence X obtenu en géométrie confocale sur une référence de scorie lombarde (TIZo33) excitée à 22 keV (temps de pose : 3600 s). La partie du spectre du bas a été déconvoluée avec le logiciel PyMCA

Les éléments d'intérêt pour ce travail sont donc les éléments Rb, Sr, Y et Zr essentiellement car ils correspondent aux seuls éléments traces lithophiles détectés. Pour le barium, il a été possible de détecter une teneur de l'ordre de 4000 ppm en pratique⁷⁷. Néanmoins, les teneurs contenues dans les inclusions pourraient être moins élevées sans qu'il soit possible de les détecter. En effet, dans la mesure où les expériences ont été menées non sous vide mais à l'air, de fort pouvoir absorbant pour les photons de faible énergie, la possibilité de détecter les raies

⁷⁷ Notons qu'il ne s'agit pas, ici, de la valeur de la limite de détection. On sait seulement que si les teneurs en barium dans l'inclusion sont au moins de 4000ppm, alors celles-ci seront détectables sur le spectre de fluorescence X.

L de cet élément est conditionnée à une forte teneur dans l'échantillon. Les inter-comparaisons réalisées avec d'autres méthodes (LA-ICP-MS, ICP-MS) ont montré que les teneurs les plus basses détectées lors des analyses de microfluorescence X en géométrie confocale sont de l'ordre de la dizaine de ppm pour les éléments Rb, Sr, Y et Zr, pour une énergie d'excitation de 22 keV.

Aux problèmes des limites de détection, s'ajoute également celui de la superposition des raies dont est directement tributaire la détection des éléments traces. Par exemple, les énergies de la raie K_{β} du Rb et de la K_{α} de Y sont très proches (14,961 keV et 14,958 keV respectivement). Il peut donc arriver que les teneurs en Y ne puissent pas être quantifiées lorsque la teneur en Rb est particulièrement élevée. Nous verrons dans le Chapitre III que ce cas se produit pour les scories issues de l'espace lombard. De la même manière, les énergies des raies K_{β} du Sr (15,836 keV) et K_{α} du Zr (15,775 keV) sont voisines. Par conséquent, ces raies ne peuvent être discrétisées au regard de la résolution de ce type de détecteur qui est légèrement supérieure à 100 eV.

III.3.4.4. Le protocole analytique

Détermination des dimensions du micro-volume

Comme expliqué plus en détail dans la littérature (Beckhoff *et al.*, 2006), la taille du micro-volume d'analyse dépend non seulement de l'énergie d'excitation, mais aussi de l'énergie de fluorescence émise (Figure II.14).

Cette dépendance en regard de l'énergie est induite par le transport des photons dans les canaux du polycapillaire⁷⁸. L'acceptance angulaire (γ) du faisceau de rayonnement X, qui est focalisé, est inversement proportionnelle à l'énergie des photons concernés : $\gamma = C/E$ (avec C une constante indépendante de l'énergie). Il s'ensuit qu'à l'intersection des deux faisceaux au point focal, la taille du micro-volume, et donc la résolution en profondeur (d_{FWHM}), résulte de la taille du faisceau incident et de celle du faisceau atteignant le détecteur et dépend ainsi de l'énergie. La Figure II.14 donne le schéma détaillant l'intersection des deux faisceaux. Les trois grandeurs précitées sont respectivement notées $FWHM_{\text{sampling volume}}$ (d_{FWHM}), $FWHM_{PC1}$ et $FWHM_{PC2}$ dans la figure (Janssens *et al.*, 2004). Plus l'énergie est haute, plus la transmission dans le polycapillaire est faible. Le polycapillaire joue ainsi le rôle de filtre pour les plus hautes énergies (Proost *et al.*, 2003 ; Vincze *et al.*, 2004).

⁷⁸ Les rayons X incidents, à des angles de rasance plus petits que l'angle critique pour la réflexion totale, sont guidés par une succession de réflexions sur la surface intérieure du polycapillaire

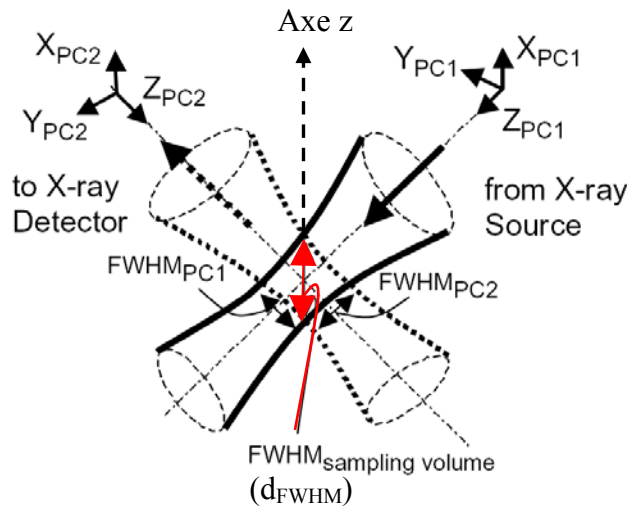


Figure II.14 – Schéma détaillant l'intersection des deux faisceaux au point focal lorsque les optiques focalisantes sont alignées à 90° l'une de l'autre dans le même plan horizontal. Mise en évidence de d_{FWHM} . PC1 : optique focalisante à l'incidence ; PC2 : optique focalisante en détection (tiré de Janssens *et al.*, 2004)

Pour ce type d'expérience, il est donc nécessaire de caractériser en premier lieu la résolution en profondeur du micro-volume d'analyse (d_{FWHM}). Dans ce but, des feuilles fines de métal ($\leq 10\mu\text{m}$) ou des standards multicouches (superposition de feuilles fines) sont utilisés dans les expériences utilisant une géométrie confocale (Janssens *et al.*, 2004 ; Vincze *et al.*, 2004). Ainsi, dans le cadre de nos expériences, nous avons utilisé des feuilles fines ($10\mu\text{m}$) de métal (V, Mn, W, Zr et Mo) ou un standard multicouche SF1 (pour *free Standing thin Foil*⁷⁹). Ces feuilles traversent le micro-volume d'analyse, avec un pas de $5\mu\text{m}$ selon la normale à la surface (« axe z » sur la Figure II.11), afin d'obtenir un profil d'intensité de fluorescence X en fonction de la profondeur. Nous avons ensuite modélisé chaque profil d'intensité par une gaussienne (Figure II.15).

⁷⁹ Composé des feuilles fines de Mo, Pb, Cu, Fe, La et Pd (Falkenberg *et al.*, 2007).

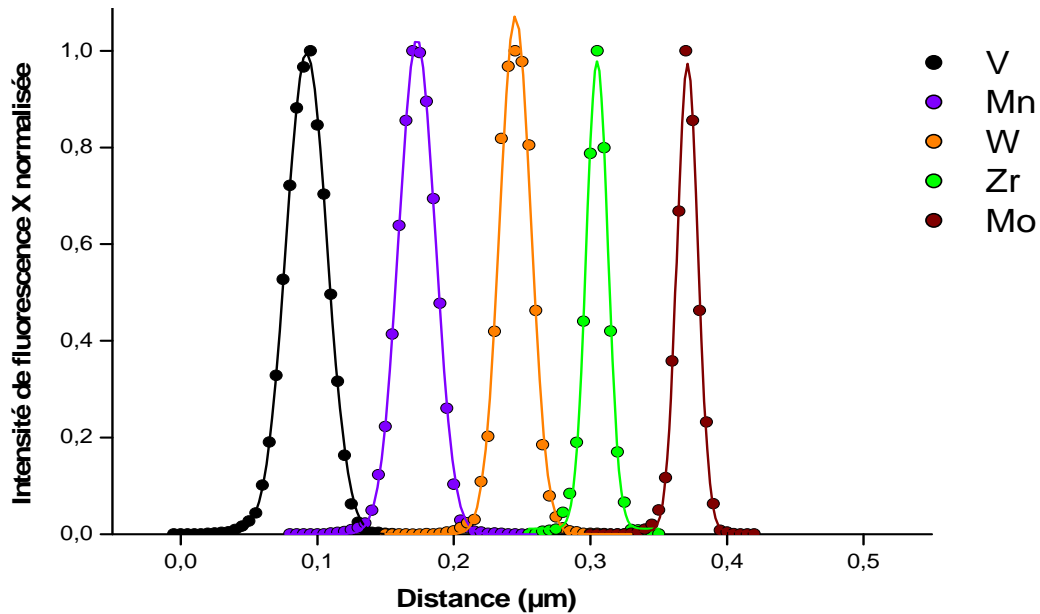
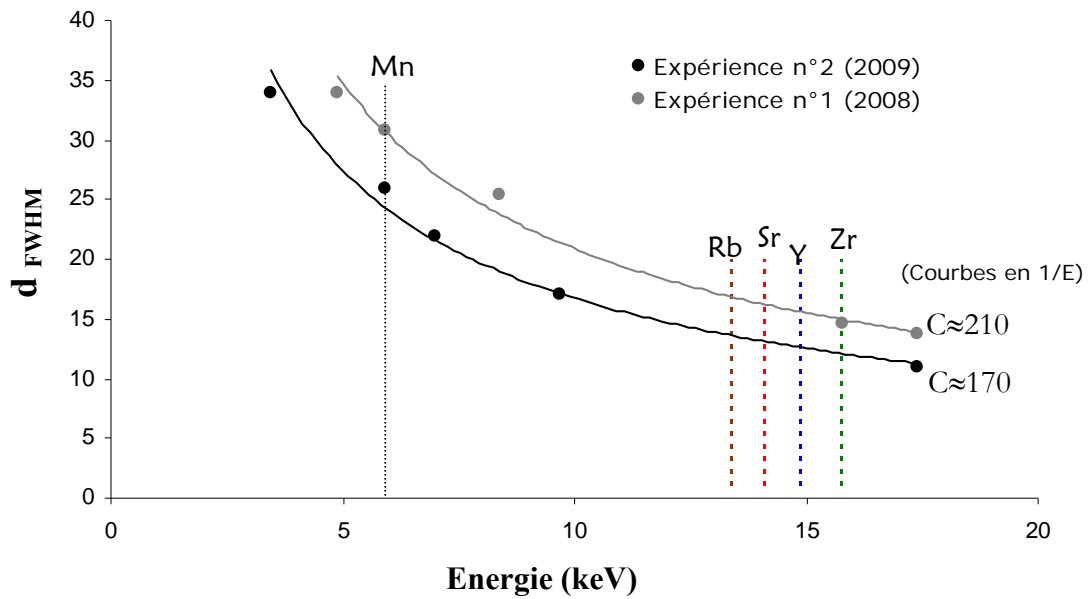


Figure II.15 – Profils d'intensité de fluorescence X des éléments V, Mn, W, Zr et Mo pour une énergie d'excitation de 22 keV. Symboles: données expérimentales ; Lignes : modélisation par la gaussienne

Pour une énergie donnée, la largeur à mi-hauteur de la gaussienne (σ_{FWHM}) est dépendante de l'épaisseur de la feuille fine (e) ainsi que de la profondeur du micro-volume d'analyse (d_{FWHM}). La formule suivante permet ainsi d'obtenir la valeur de cette profondeur pour différentes énergies :

$$\text{Équation II.2} \quad d_{FWHM}^2 = \sigma_{profil}^2 - e^2$$

On peut donc représenter graphiquement d_{FWHM} en fonction de l'énergie. Dans la Figure II.16 sont réunis les résultats obtenus pour les deux expériences que nous avons menées sur la ligne FLUO, à une énergie d'excitation de 22 keV. En fonction de l'alignement du montage, on remarque que la profondeur peut varier de quelques micromètres (par exemple, de 26 à 30 μm pour le Mn selon l'expérience). En prenant l'exemple de l'expérience n°1, une simple extrapolation de l'ajustement des données expérimentales permet de constater que, pour les éléments traces d'intérêt (Rb, Sr, Y, Zr), le volume d'analyse est étendu de 14,6 à 17 micromètres en profondeur.



Exemple de calcul pour la détermination de d_{FWHM} (cas de l'expérience n°1)

feuille	E_f (keV)	σ_{FWHM} (μm)	épaisseur e (μm)	d_{FWHM} (μm)
V	4,9	35,40	10	33,96
Mn	5,9	32,40	10	30,82
W	8,4	28,17	10	26,34
Zr	15,8	17,70	10	14,60
Mo	17,4	17,40	10	13,8

$$d_{FWHM}^2 = \sigma_{FWHM}^2 - e^2$$

Figure II.16 – Détermination expérimentale de la profondeur du micro-volume d'analyse à une énergie d'excitation de 22 keV. (Haut) : Représentation graphique de d_{FWHM} en fonction de l'énergie détectée. (Bas) : Résultats du calcul des valeurs de d_{FWHM} à une énergie de détection donnée dans le cas de l'expérience n°1

Protocole expérimental

Pour les mesures expérimentales, nous avons mis en place un protocole spécifique qui se déroule en trois étapes :

(i) En premier lieu, les inclusions doivent être précisément localisées sur la surface polie de l'échantillon. Pour ce faire, une cartographie de repérage rapide (10x10) en fluorescence X avec un pas de 5 μm (temps de pose : 0,5 s par point) est effectuée dans la zone de localisation de chaque inclusion, en mesurant l'intensité du pic contribuant à la raie K_α du Mn. En effet, les inclusions étudiées dans ce travail ayant des teneurs importantes en manganèse, la répartition de cet élément sur la surface nous permet donc de les repérer avec précision (Figure II.17 ; Haut).

L'énergie de fluorescence de la raie K_{β} du Cr correspond à l'énergie de la raie K_{α} du Mn. Lorsque le filtre de chrome est utilisé et pour les inclusions à plus faible teneur en manganèse ($<2\%_{\text{mass}}$ en MnO), il est possible que dans le pic attribué à la K_{α} du Mn, la principale contribution soit celle de la K_{β} du Cr. Dans ce cas, la répartition du manganèse sur la surface se perçoit de manière moins nette. L'inclusion est alors repérée grâce à la cartographie générée par le rapport des intensités des raies $(K_{\beta}\text{Cr} + K_{\alpha}\text{Mn})/ K_{\alpha}\text{Cr}$ (Figure II.17 ; Bas).

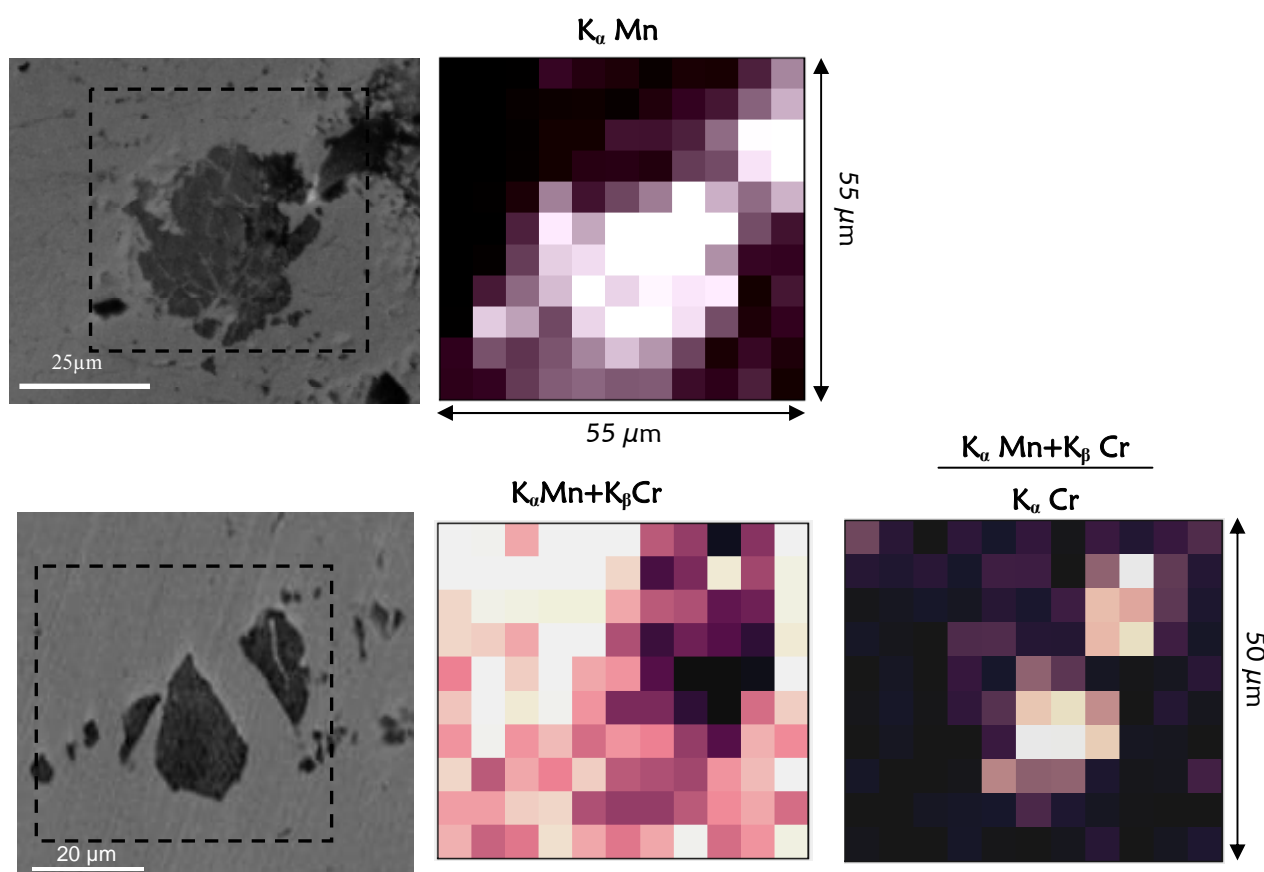


Figure II.17 – Micrographies optiques de deux inclusions et cartographies de microfluorescence X associées. (Haut) : répartition de l'élément manganèse sur la surface de l'échantillon (Bas) : répartition de la somme des intensités $(K_{\alpha}\text{Mn} + K_{\beta}\text{Cr})$ et du rapport des intensités $(K_{\alpha}\text{Mn} + K_{\beta}\text{Cr})/K_{\alpha}\text{Cr}$

(ii) Une fois l'inclusion repérée en surface, il est nécessaire de le faire également en profondeur. C'est pourquoi, à partir du point le plus intense de la cartographie de surface, on réalise une traversée de l'inclusion par le volume analytique défini par le montage confocal, avec un pas de 5 µm, suivant la normale à la surface. Un profil du signal de la raie K_{α} du Mn (ou de $(K_{\beta}\text{Cr} + K_{\alpha}\text{Mn})/ K_{\alpha}\text{Cr}$) en profondeur peut être ainsi obtenu.

Nous avons modélisé la longueur d'atténuation d'un rayonnement X pour différentes énergies dans une matrice de fayalite, phase représentative de la composition de la plupart des

inclusions à analyser dans ce travail (Figure II.18). On constate que, dans ce type de matrice, le signal de fluorescence du fer est complètement absorbé pour des épaisseurs supérieures à vingt micromètres environ. Ainsi, le rayonnement X du fer est détecté pour des épaisseurs inférieures.

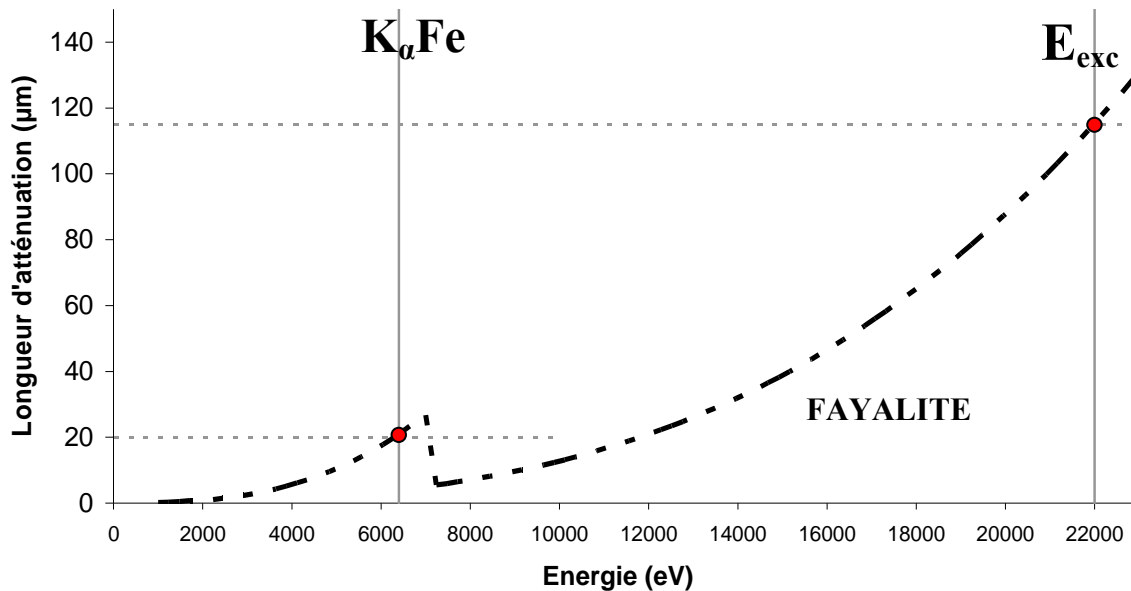


Figure II.18 – Courbe représentant la longueur d'atténuation (μm) du rayonnement X en fonction de l'énergie (eV) dans une matrice fayalitique. Mise en évidence de l'atténuation du signal du fer sur un trajet de longueur de $20\mu\text{m}$. E_{exc} : énergie d'excitation utilisée sur la ligne FLUO

Par conséquent, deux formes différentes du profil du signal de la raie K_{α} du Mn peuvent être obtenues, selon que l'inclusion est plus épaisse ou moins épaisse que vingt micromètres (Figure II.19). Lorsque l'inclusion est suffisamment profonde ($>20\mu\text{m}$), l'atténuation du signal en profondeur est alors provoquée par la réabsorption du signal de fluorescence dans l'échantillon lorsque le micro-volume est positionné en profondeur dans l'inclusion. Le profil de la raie K_{α} du Mn peut alors être modélisé par une gaussienne (cas de gauche). Au contraire, lorsque l'inclusion est peu profonde ($<20\mu\text{m}$), le métal sous-jacent à l'inclusion est alors excité à partir d'une profondeur donnée et son signal en sortie n'est pas complètement absorbé. Le profil d'intensité de l'élément manganèse met alors en évidence un point d'inflexion expliqué par l'apparition des pics intenses des raies du fer (cas de droite).

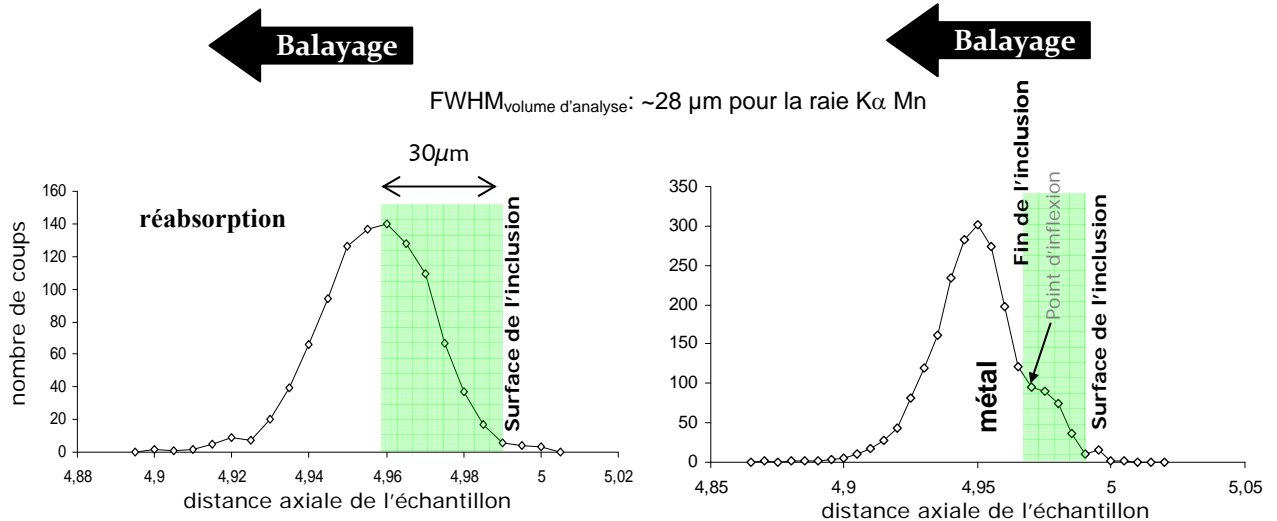


Figure II.19 – Deux types de profil d'intensité de l'élément manganèse lorsque l'échantillon est déplacé selon l'axe z^{80} . (Gauche) : le métal n'est pas excité ; modélisation du profil par une gaussienne. (Droite) : le métal est excité à une profondeur donnée ; présence d'un point d'inflexion dans la montée du profil

(iii) Différentes cartographies de fluorescence X sont ensuite effectuées à des positions de profondeurs distinctes (selon l'« axe z ») afin de se localiser en trois dimensions dans l'inclusion (Figure II.20). Une position optimale en profondeur est déterminée afin d'éviter l'analyse du métal sous l'inclusion. Pour ce faire, si l'inclusion est mince, le micro-volume d'analyse sera positionné plutôt en surface, avec la condition qu'un signal de fluorescence X suffisamment important soit détecté. Si l'inclusion est plus épaisse, le volume d'analyse sera positionné plus en profondeur de sorte à exciter un volume plus conséquent et favoriser la détection des éléments.

⁸⁰ Voir la Figure II.11.

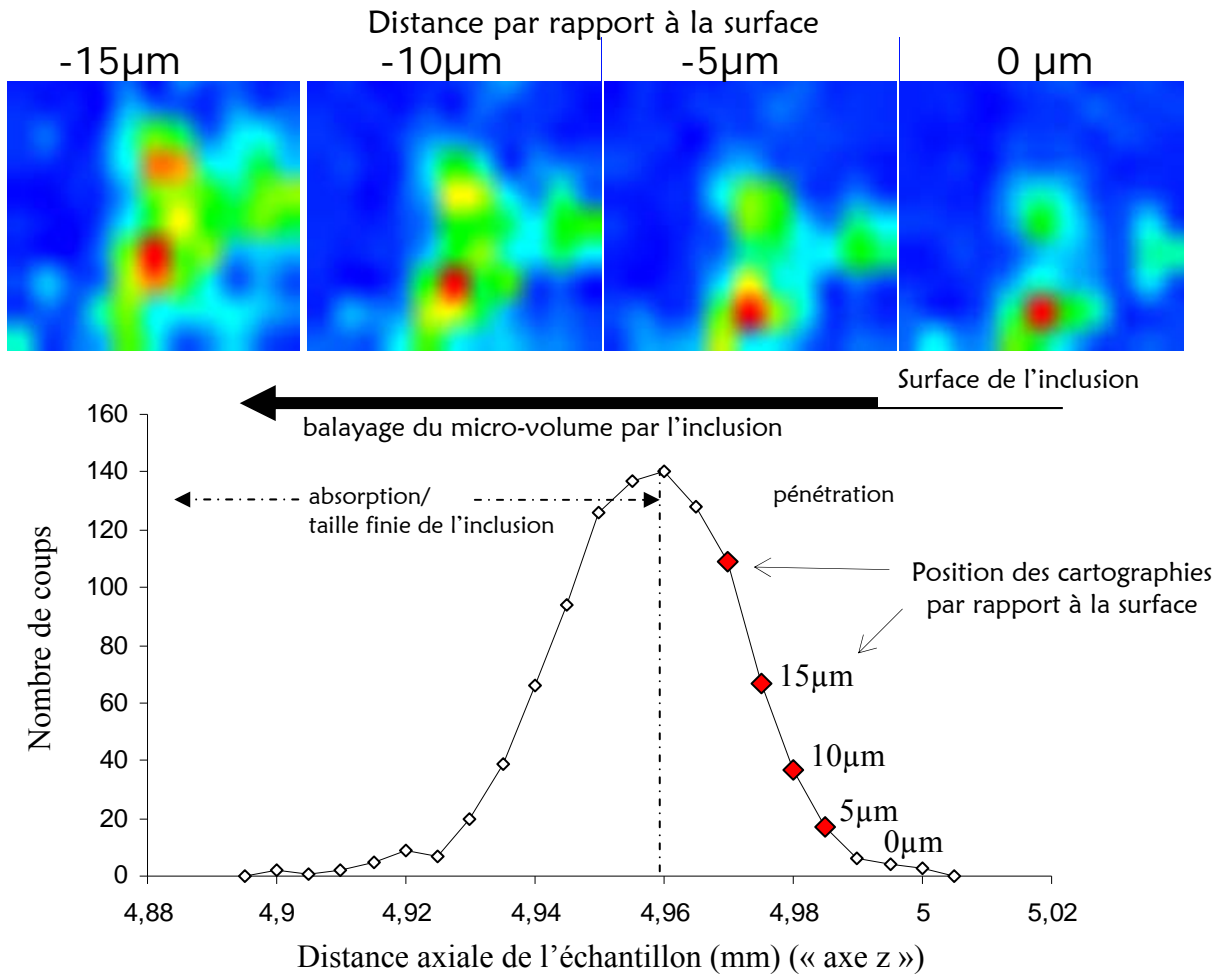


Figure II.20 – Profil d'intensité de l'élément manganèse en fonction de la position en profondeur et cartographies de fluorescence X du manganèse associées à différentes profondeurs

(iv) Enfin, sur la cartographie réalisée à la profondeur optimale, nous repérons le point le plus intense du signal de fluorescence X du manganèse. De la sorte, une position en trois dimensions est déterminée. L'acquisition des spectres de fluorescence X est ensuite effectuée sur une durée de 3600 secondes.

III.3.4.5. Quantification des éléments traces

Les stratégies de quantification de la fluorescence X conventionnelle ne peuvent être utilisées pour la fluorescence X en géométrie confocale, en raison surtout d'une forme non constante du micro-volume d'analyse qui dépend de l'énergie d'excitation ainsi que de l'énergie de fluorescence pour un montage confocal. Une équipe de chercheurs de l'université technique de Berlin (Institute for Optics and Atomic Physics) a cherché à modéliser la forme de ce volume d'analyse et a établi un algorithme pour les matériaux multicouches, afin de déterminer la composition chimique et l'épaisseur de ces différentes couches (Malzer & Kanngießer, 2005 ;

Mantouvalou *et al.*, 2008). Pour la majorité des études utilisant le montage confocal, la composition globale du matériau n'est pas connue, et l'analyse porte sur des matériaux non débouchants en surface (Vincze *et al.*, 2004). Dans le cadre de l'analyse inclusionnaire, nous pouvons considérer que le modèle d'étude est moins complexe :

1. l'inclusion affleure la surface de l'échantillon (pas de problèmes inhérents à l'absorption des couches supérieures),
2. la composition de l'inclusion peut être considérée, en première approche, comme homogène
3. la composition en éléments majeurs de l'inclusion est connue car dosée par d'autres méthodes.

Méthode du standard interne

Pour l'exploitation des spectres, la composition générale de l'inclusion est prise en compte car les éléments majeurs ont été préalablement dosés par EDS. La méthode de quantification peut donc s'appuyer sur l'utilisation d'un standard interne. L'élément qui remplit ce rôle doit répondre à plusieurs critères. Il doit être présent en quantité suffisante, c'est-à-dire largement supérieure aux limites de détection en EDS pour que sa mesure ne soit pas entachée d'une incertitude significative. La fluorescence secondaire des éléments de numéro atomique supérieur ne doit pas affecter son émission. Le standard interne ne doit pas être présent dans le métal ou qu'en quantité négligeable. Dans notre cas, l'étalon interne choisi pour la détermination des concentrations des éléments traces est le manganèse⁸¹, élément caractéristique de l'ensemble des inclusions étudiées. L'analyse de l'inclusion est globale. Les variations de composition étant inférieures au volume sondé, la teneur en manganèse correspondant à une moyenne de la composition de l'inclusion. On peut donc considérer que la distribution du manganèse est homogène au sein de l'inclusion.

Dans les cas les plus favorables, c'est-à-dire quand l'inclusion est suffisamment large en surface et épaisse en profondeur, le micro-volume d'analyse ne sondera pas la matrice métallique autour de l'inclusion. Pour les cas où l'inclusion est moins profonde, il se peut que le métal environnant soit, en partie, excité. Cependant, si son émission de fluorescence est minimale et acceptable⁸², et dans la mesure où aucun élément trace lithophile n'est présent dans le métal, la méthode du standard interne manganèse permettra d'obtenir une quantification des quatre éléments traces : Rb, Sr, Y et Zr.

⁸¹ Nous verrons dans le Chapitre IV, que le manganèse pourrait passer dans le métal mais en très faible quantité (<60 ppm).

⁸² C'est-à-dire qu'elle n'empêche pas la détection des éléments traces d'intérêt.

Le calcul des concentrations

Nous avons choisi d'utiliser le logiciel PyMCA, développé à l'ESRF (Solé *et al.*, 2007) pour une question d'accessibilité mais aussi parce que ce logiciel a souvent pu être testé dans le cadre d'analyses inclusionnaires en μ XRF conventionnelle, montrant par ailleurs sa robustesse en quantification. Ce logiciel n'est pas initialement adapté aux mesures en géométrie confocale. Par conséquent, la procédure de calcul qui a été adoptée est basée sur une simplification du système.

Avec les paramètres qu'il est possible de considérer dans le logiciel (géométrie, détermination d'une épaisseur finie du matériau sondé, filtres, ...), nous avons tenté d'approcher au mieux la situation réelle du montage confocal. La Figure II.21 illustre la situation qui est modélisée dans PyMCA et la compare à la situation réellement obtenue avec le montage confocal.

1 - Premièrement, l'épaisseur de la couche de l'échantillon (L_1 sur le schéma) sondée par le faisceau incident est fixée dans le logiciel. Celle-ci correspond à la valeur de la profondeur du micro-volume d'analyse (d_{FWHM}) et dépend donc de l'élément considéré. Dans la mesure où les éléments traces Rb, Sr, Y et Zr ont une énergie très proche, les valeurs de d_{FWHM} sont également voisines (entre 14,6 μm et 17 μm pour l'expérience n°1, voir le début du § II.3.3.4). Dans le cadre de ce travail, nous considérerons qu'elles sont équivalentes et de l'ordre de 15 μm ⁸³. Une seule couche d'épaisseur fixe a ainsi été modélisée.

2- Ensuite, lorsque le micro-volume d'analyse se situe en profondeur par rapport à la surface, une couche supérieure de l'inclusion, d'épaisseur L_2 , peut jouer le rôle d'absorbant sur le trajet du faisceau réfléchi. Dans ce cas un filtre de même épaisseur, dont la composition correspond à celle de l'échantillon, a été modélisé dans PyMCA. Cette épaisseur n'a toutefois pas été modélisée à l'incidence. On peut supposer que l'effet absorbant de cette couche est négligeable en entrée. En effet, on constate sur la Figure II.18 qu'à une énergie d'excitation de 22 keV la longueur d'atténuation du rayonnement X dans une matrice fayalitique est élevée (de l'ordre de 115 μm). Seul 8% du rayonnement X est absorbé sur un trajet de 10 micromètres.

En revanche, le polycapillaire positionné devant le détecteur ne peut être pris en compte par le logiciel. Or, nous avons vu que celui-ci a pour effet, sur le signal, de limiter la transmission des photons qui est dépendante de l'énergie.

⁸³ Des tests ont été effectués avec les différentes épaisseurs associées aux différents éléments. Ils ont montré que les résultats n'étaient pas significativement modifiés lorsque qu'une seule épaisseur est considérée pour les quatre éléments.

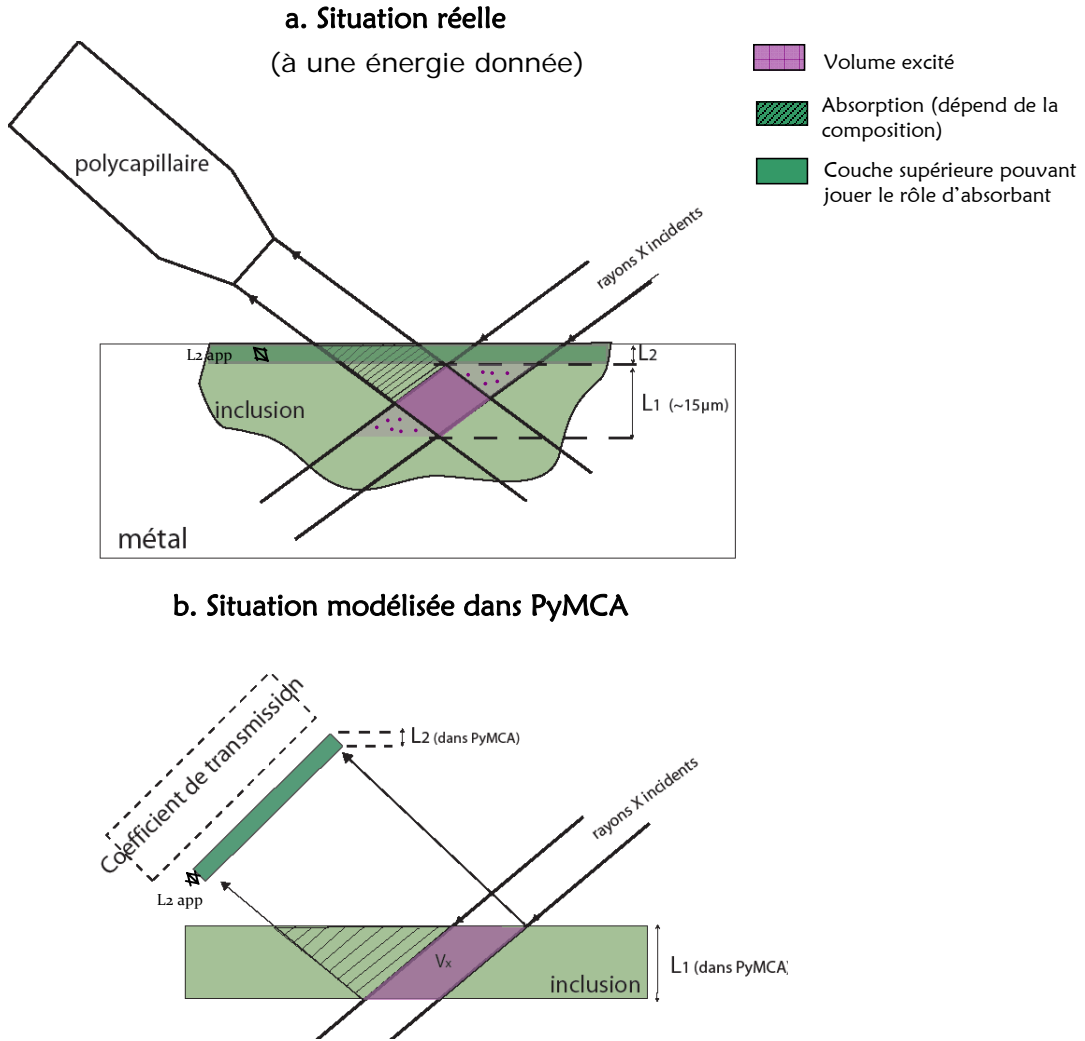


Figure II.21 – Schéma de l'arrangement instrumental, à une énergie donnée, pour (a) la situation réellement observée en μ XRF confocale ; (b) la situation modélisée dans le logiciel PyMCA. La comparaison met en évidence une différence dans la géométrie des unités d'excitation et de détection

Ainsi, dans PyMCA, deux paramètres ne sont pas pris en compte :

- (1) la troncature du volume (V_x) ;
- (2) l'absorption du polycapillaire.

En conséquence, nous choisissons de corriger l'écart au modèle pris en compte par PyMCA en appliquant un coefficient de transmission. Nous appellerons ce coefficient, $\text{Coef}_{\text{trans}}$, dans la suite de ce travail.

3- De nombreuses modifications ont donc été apportées pour la modélisation du montage dans PyMCA par rapport à la situation en géométrie confocale. Afin de déduire le coefficient de transmission, un étalonnage expérimental spécifique a été réalisé pour chaque alignement du montage à partir d'échantillons de référence représentatifs des matrices inclusionnaires. Ceux-ci sont de compositions en éléments majeurs proches de celles des inclusions que l'on souhaite caractériser. Ces références sont des verres que nous avons, en partie, synthétisés à partir de scorie broyée⁸⁴ ainsi que des inclusions de tailles supérieures au millimètre et homogènes⁸⁵.

Pour chaque élément, nous calculons la valeur du coefficient de transmission à l'aide de plusieurs références afin de s'assurer de la reproductibilité et donc de la représentativité des résultats. La profondeur de pénétration du micro-volume d'analyse dans l'échantillon est connue grâce aux profils d'intensité du manganèse, procédure déjà décrite dans ce même paragraphe. Un spectre de référence est ensuite acquis pour différentes positions du micro-volume en profondeur (surface, 5 μ m, 10 μ m, 15 μ m, ...). Nous déterminons une concentration à partir du modèle simplifié dans PyMCA avant de calculer le coefficient de transmission à partir de la différence de ces résultats avec les concentrations connues des références (Figure II.22).

⁸⁴ La préparation des poudres de scorie a été détaillée dans le § II.1.

⁸⁵ Les poudres de scorie, pour l'obtention des verres synthétisés, ont été analysées par ICP-MS et INAA, tandis que les verres eux-mêmes ont été étudiés par LA-ICP-MS. Le verre nommé verreB a été synthétisé à partir de scorie du Pays de Bray par D.Brunelli et A-M. Desaulty au laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS). Les pastilles de verre, nommées TIZ, ont été fabriquées par V. Serneels à partir de minerais lombards. Le mode de préparation de ces pastilles est discuté dans Serneels (1993), p.190-193. Concernant les inclusions, elles ont été analysées par LA-ICP-MS montrant ainsi l'homogénéité de leur matrice.

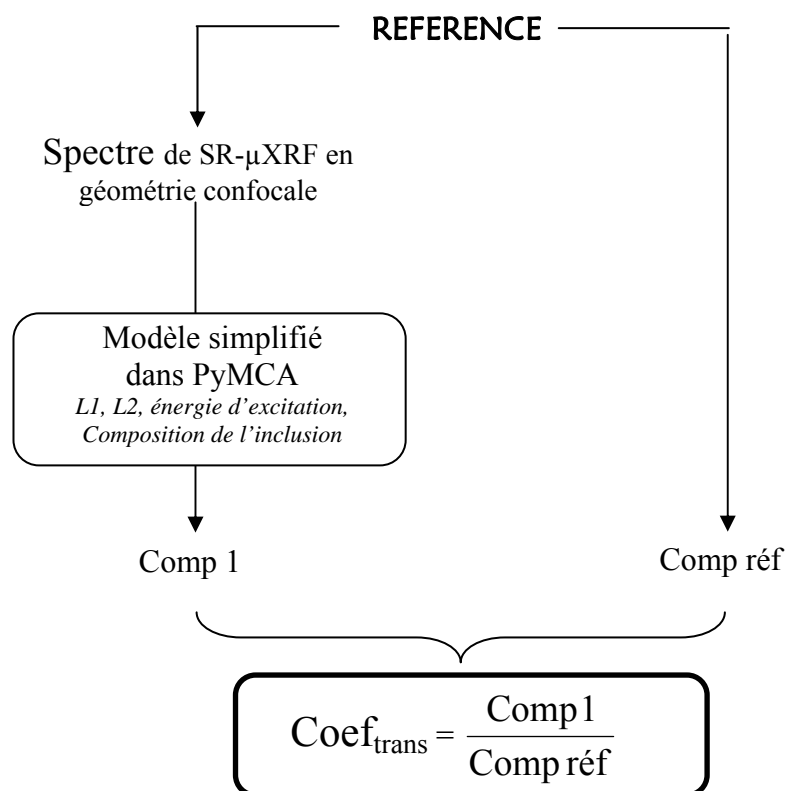


Figure II.22 – Principe du calcul, mis en place dans ce travail, du coefficient de transmission à une profondeur et une énergie données. *Comp 1* : composition de l'échantillon référence déterminée par le logiciel PyMCA ; *Comp réf* : composition connue de l'échantillon référence

En procédant de cette manière, les courbes de ces coefficients en fonction de l'énergie, obtenues à partir de trois références (Incl1, TIZ0033, VerreB), sont représentées sur la Figure II.23. Une valeur moyenne du coefficient aux différentes profondeurs et pour chaque élément trace est calculée. Celle-ci est reportée dans le tableau de la même figure.

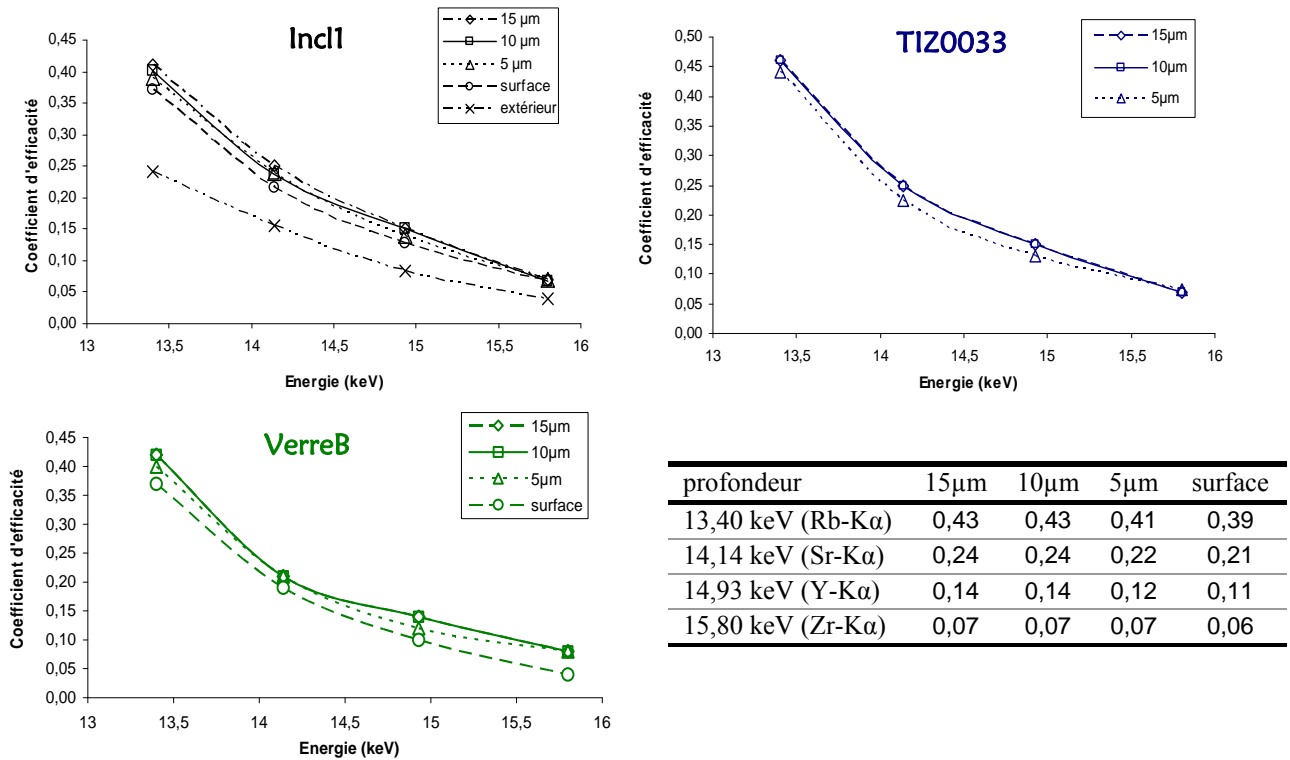


Figure II.23 – Coefficient de transmission en fonction de l'énergie de fluorescence calculé à différentes profondeurs dans les échantillons de référence InCl₁, TIZ0033 et VerreB

Pour une énergie donnée, il apparaît que les valeurs expérimentales de $\text{Coef}_{\text{trans}}$ sont globalement toujours les mêmes quelle que soit la profondeur d'analyse quand le micro-volume est dans l'inclusion ($>5\mu\text{m}$). Cela montre que la modélisation simplifiée du montage dans PyMCA est acceptable et que le coefficient de transmission traduit uniquement les effets du capillaire et du volume V_x . En revanche, lorsque le micro-volume d'analyse affleure la surface de l'échantillon, la valeur de $\text{Coef}_{\text{trans}}$ est beaucoup moins élevée, comme le montre la courbe obtenue pour la référence InCl₁ pour le cas « extérieur ». Quand une partie du micro-volume est en dehors de l'échantillon, la simplification dans PyMCA n'est pas satisfaisante. Dans ce cas, le coefficient sert aussi à corriger le fait que le volume ne se trouve pas complètement dans l'échantillon.

Pour les échantillons de composition en éléments traces inconnue, les concentrations calculées par le logiciel, en fonction de la position en profondeur, peuvent donc bien être corrigées du coefficient de transmission moyen propre à chaque énergie. Le processus de quantification détaillé dans cette partie est résumé dans la Figure II.24.

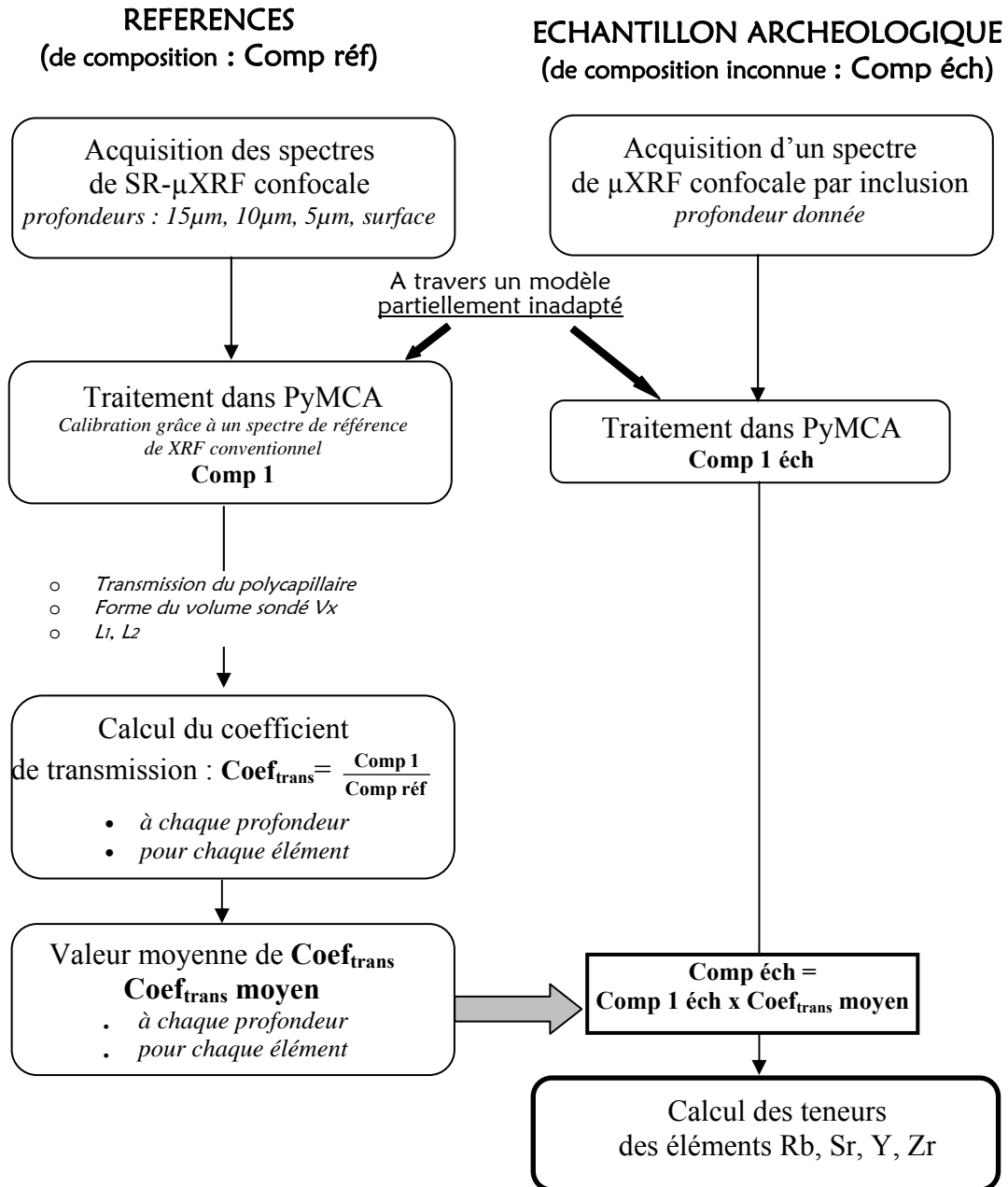


Figure II.24 – Principe de la quantification, mis en place dans ce travail, des éléments traces Rb, Sr, Y, Zr pour les analyses en SR- μ XRF confocale. Comp 1 : composition de l'échantillon référence déterminée par le logiciel PyMCA ; Comp réf : composition connue de l'échantillon référence ; Comp 1 éch : composition de l'inclusion de l'échantillon archéologique déterminé par le logiciel PyMCA

III.3.4.6. Intercomparaison des méthodes

Pour trois prélèvements d'armures (W.C A.144, W.C A.235 et W.C. A.143), certaines inclusions étaient d'une taille suffisante ($\sim 30\mu\text{m}$) pour être étudiées par LA-ICP-MS⁸⁶ au L.M.T.G. (Annexe K).

Les inclusions qui ont pu être analysées par LA-ICP-MS et μXRF confocale ont fait l'objet d'une intercomparaison du point de vue des résultats de quantification en éléments traces. Nous avons également comparé les teneurs obtenues sur les échantillons de référence, calculées à partir du coefficient de transmission moyen.

Pour les dosages en μXRF confocale, une incertitude relative peut être calculée à l'aide des échantillons de référence. La Figure II.25 présente les écarts relatifs à la valeur de référence pour quatre échantillons de référence, aux différentes profondeurs.

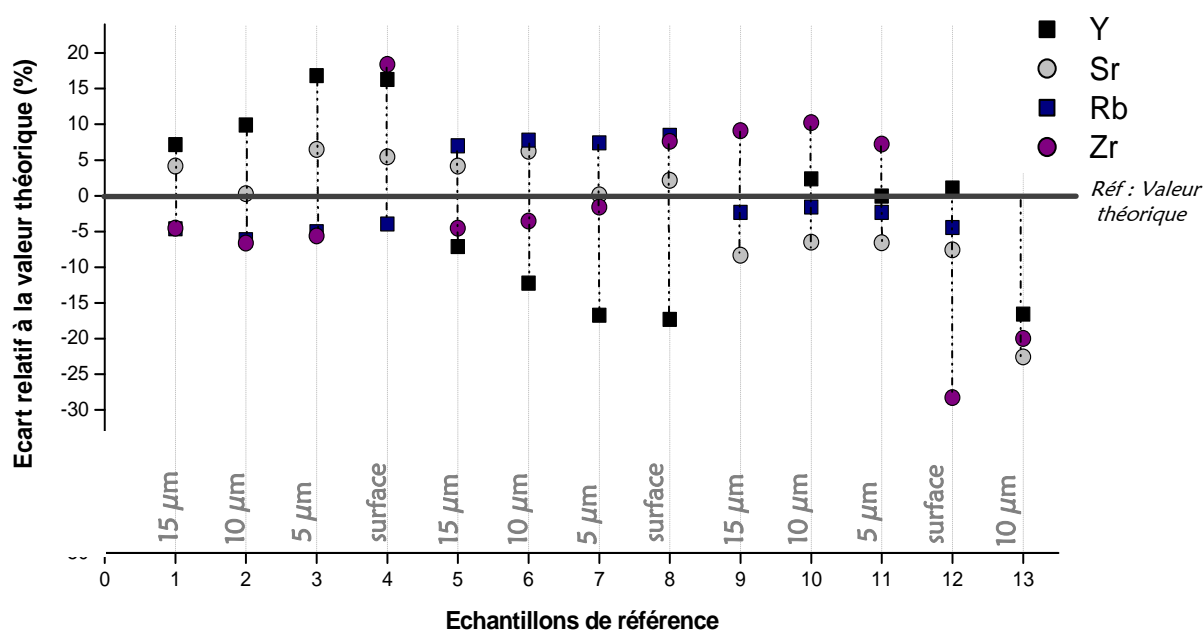


Figure II.25 – Ecart relatif en % entre la valeur théorique et la valeur calculée en μXRF confocale à partir de la calibration expérimentale développée pour plusieurs échantillons de références aux différentes profondeurs

On constate que pour les éléments Y et Sr, l'écart relatif maximal est d'environ 20%. L'écart est plus minime pour l'élément Rb. Pour ce dernier, les résultats rendent compte d'une erreur maximale de près de 10% relatifs. Concernant l'élément Zr, les écarts sont pour la majorité des cas inférieurs à 20% excepté pour un échantillon de référence (n°12) pour lequel l'écart est

⁸⁶ Il s'agit des trois plus grands prélèvements qui ont pu être très légèrement repolis après analyse.

d'environ 28% relatifs. Nous constatons que les erreurs relatives les plus élevées concernent principalement les analyses faites en surface de l'échantillon. Nous avons vu que la simplification dans PyMCA n'est pas satisfaisante lorsque le micro-volume ne se trouve pas complètement dans l'échantillon. Même si le coefficient de transmission calculé à cette position tient compte en partie de ce fait, on remarque néanmoins que l'erreur engendrée est plus importante par rapport aux autres positions. L'écart relatif de 28% mis en évidence pour l'élément Zr correspond justement à ce cas.

Dans la suite de ce travail, si l'on néglige cet écart de 28%, nous considérerons que les mesures obtenues en μ XRF confocale sont entachées d'une incertitude relative de 20%. Les erreurs relatives associées aux mesures LA-ICP-MS sont de l'ordre de 12%. Par conséquent, nous pouvons présenter les résultats de la comparaison des teneurs en Y, Sr, Rb et Zr, associées à leur erreur relative, sous forme de diagramme de corrélation (Figure II.26). Notons que les teneurs en yttrium n'ont pas toujours pu être quantifiées dans les inclusions des armures eu égard aux limites de détection.

Les diagrammes illustrent une corrélation acceptable des dosages en μ XRF confocale par rapport aux teneurs mesurées en LA-ICP-MS. Toutefois, pour l'élément Zr, nous observons que les résultats sont légèrement plus dispersés. Nous pouvons expliquer ce fait par une superposition des raies K_{α} du Zr et K_{β} du Sr⁸⁷. Les teneurs en Sr sont généralement conséquentes dans les échantillons, il est donc possible que la raie K_{β} soit suffisamment excitée pour recouvrir partiellement le pic de la raie K_{α} du Zr. C'est ce qui a été observé pour une grande majorité des spectres de fluorescence X.

⁸⁷ Cf. § III.3.3.3 de ce chapitre.

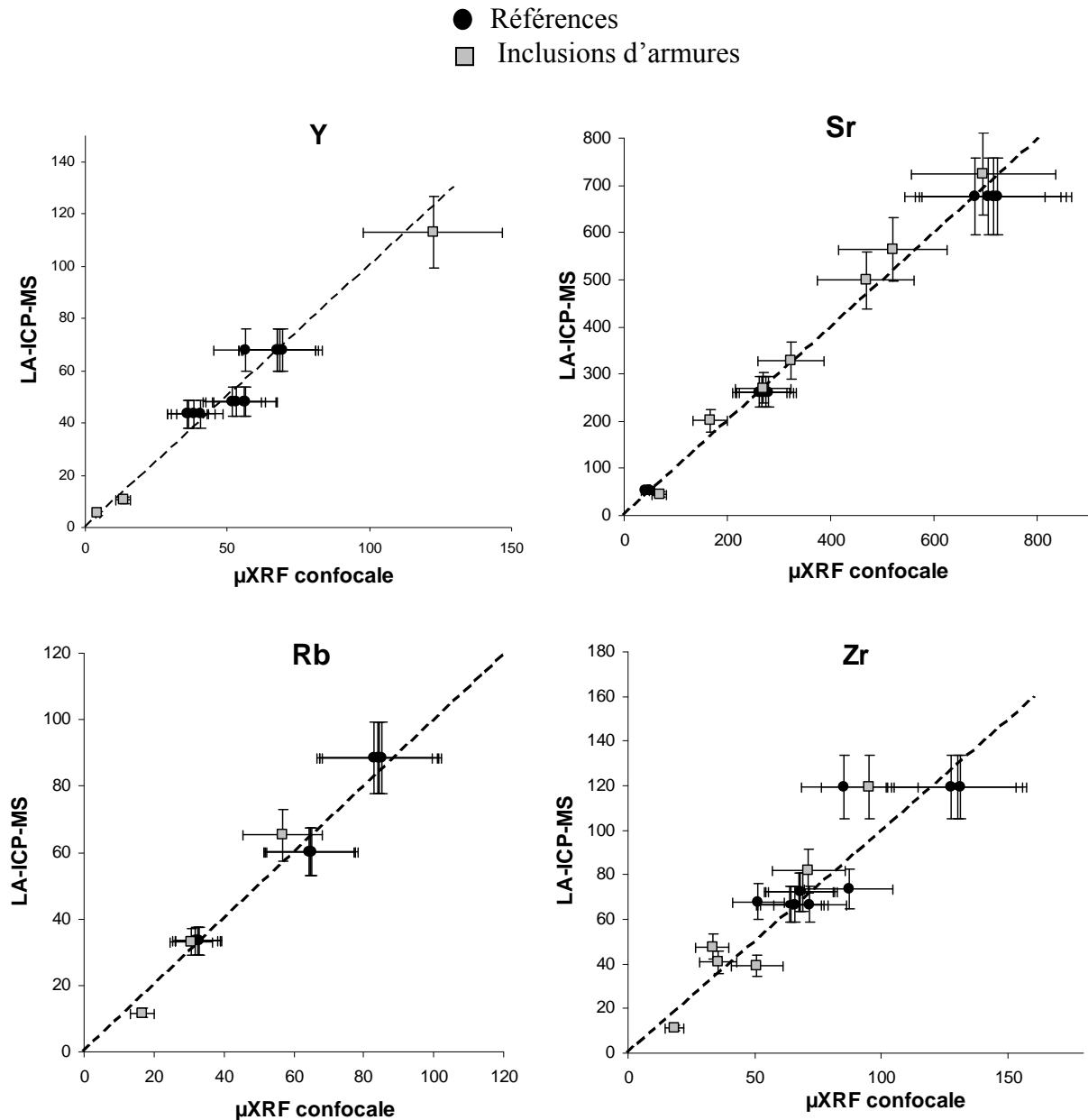


Figure II.26 – Comparaison des teneurs en éléments traces déterminées en μ XRF confocale et en LA-ICP-MS pour les échantillons de référence et pour quelques inclusions d'armures. Barres d'erreur : incertitude relative associée à chaque méthode d'analyse (12% : LA-ICP-MS ; 20% : μ XRF confocale) ; Droite en pointillés : bissectrice d'équation $y=x$

Il apparaît donc qu'une quantification fiable des teneurs en μ XRF confocale est possible sous réserve de pouvoir réaliser une calibration préalable. Il est important de rappeler que seul l'emploi d'échantillons de référence ayant une matrice de composition identique à celle des inclusions étudiées permet d'obtenir un dosage acceptable des éléments traces Rb, Sr, Y et Zr.

Cette méthode, même si elle ne permet pas l'analyse d'un nombre important de traces lithophiles, peut avoir son utilité pour l'analyse inclusionnaire des prélèvements de petite taille

comme celle des échantillons d'armures. En effet, l'ICP-MS par ablation laser ne permet pas toujours de quantifier les éléments traces, pour les plus petites et les plus fines inclusions, même en atteignant une taille d'ablation de l'ordre de vingt micromètres. Ainsi, sur les neuf prélèvements d'armures étudiés dans ce travail, seuls trois ont pu être étudiés par LA-ICP-MS.

III.3.5. Bilan

In fine, la démarche analytique appliquée sur une inclusion donnée en fonction de sa taille est résumée dans la Figure II.27 :

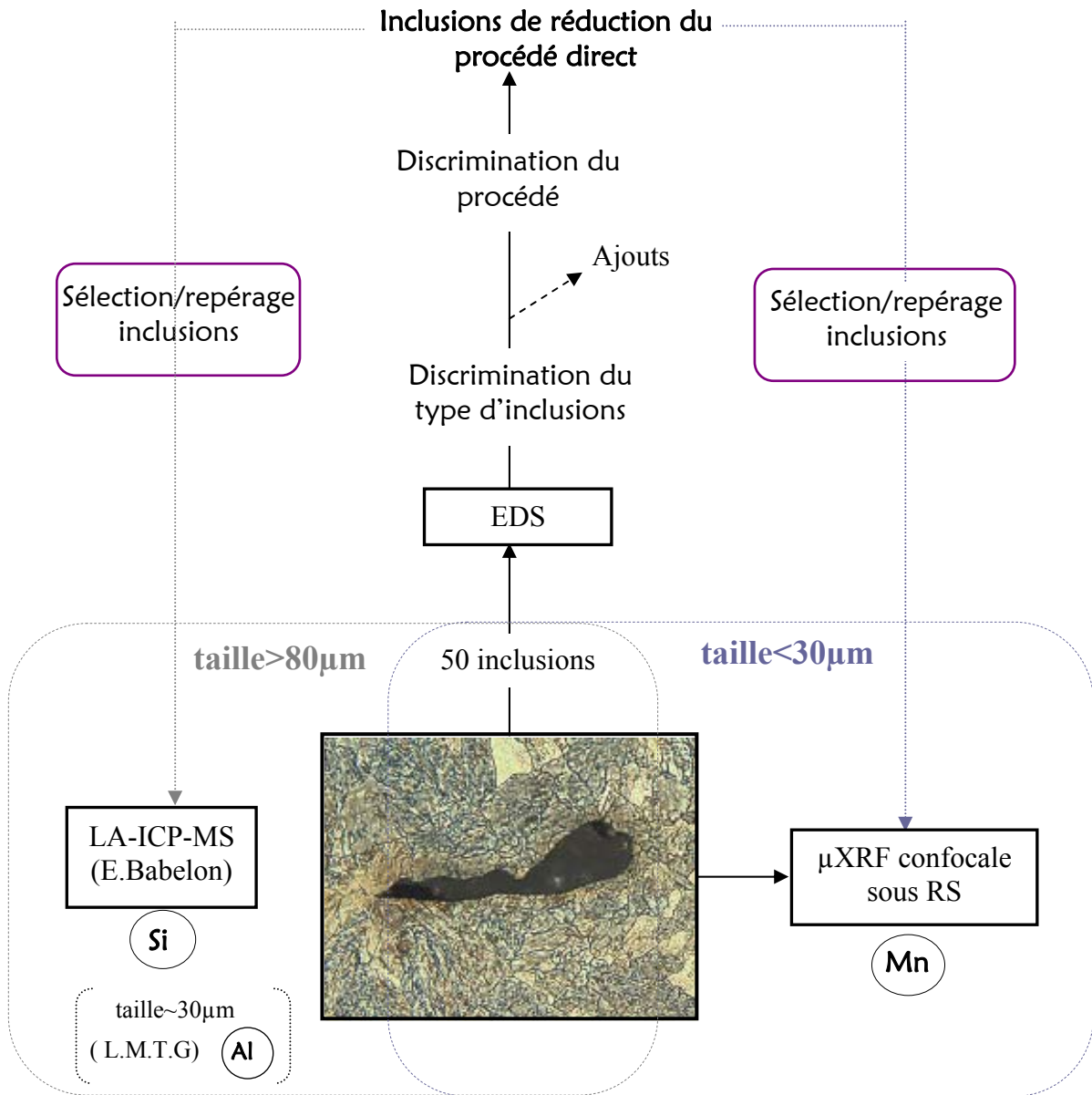


Figure II.27 – Bilan des analyses réalisées sur une inclusion en fonction de sa taille. L'élément chimique entre parenthèses indique le standard interne utilisé pour la quantification des éléments traces

Chapitre III :

DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

Chapitre III

DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

LE CHAPITRE I A MIS EN EVIDENCE qu'une caractérisation des signatures chimiques des zones de production considérées est une étape nécessaire avant toute étude de provenance. Il a donc été indispensable de mettre en place un corpus de référence capable de définir les signatures chimiques, en particulier pour l'Ariège et la Lombardie, dans le traitement de nos problématiques visées. Ce chapitre a pour objectif de justifier et présenter les échantillons géologiques et archéologiques qui constituent ce corpus et sur lesquels une majeure partie de l'analyse de cette étude est basée. Nous ne considérerons pas ici les objets d'origine inconnue qui seront présentés plus avant dans le Chapitre V.

Ce chapitre se divise en trois parties, chacune d'elles correspondant à la caractérisation d'espaces sidérurgiques distincts. La première partie décrira la manière dont ont été choisis les sites et les échantillons en Ariège ainsi que les analyses de composition et structurales des échantillons sélectionnés. On y précisera la nature du minerai et la composition des échantillons collectés. La même démarche sera ensuite appliquée à l'espace lombard. Nous présenterons dans une troisième partie, et de manière succincte, les échantillons provenant d'autres espaces de production utiles à notre problématique : l'Andorre, la Montagne Noire et le Dauphiné. Enfin, nous comparerons les données de composition acquises sur les échantillons des différents espaces de production afin de rendre compte d'éventuelles singularités de composition.

La totalité des échantillons analysés sont récapitulés dans un tableau disponible dans l'Annexe R.

I. LES PYRÉNÉES ARIÉGEOISES

I.1. CARACTERISATION DES MINERAIS GEOLOGIQUES

I.1.1. Les exploitations médiévales en Ariège

En Ariège, les mines qui s'imposent à l'époque médiévale sont les mines du haut Sabarthès : de Sem dans le Vicdessos et de Château-Verdun dans la haute vallée de l'Ariège. D'autres exploitations, bien plus modestes, sont également attestées dans la vallée de Saurat et d'Arse.

Pour la mine de Sem associée au Mont Rancié qui constitue une véritable masse ferrifère, les extractions de minerai au Moyen Âge étaient effectuées sur le versant nord-ouest du Mont Rancié principalement, le versant sud du côté de Lercoul, mais aussi à Larnat, à Larcat, parmi d'autres minières. Les mines du Mont Rancié sont prépondérantes dans toute la région métallurgique de l'Ariège et ont ainsi majoritairement et régulièrement approvisionné le bassin sidérurgique que forment le Couserans, le Comté de Foix et le Pays d'Olmes.

Concernant les gisements de la vallée de Saurat, aucun indice d'une exploitation médiévale n'a jusqu'ici été retrouvé. Le gisement d'Arse représente, quant à lui, une modeste minière, décrit comme un gisement de fer pauvre⁸⁸.

Par conséquent, nous avons principalement prospecté sur le Mont Rancié, sur le versant nord-ouest. Du minerai a été collecté au niveau des différentes entrées de mines qui le jalonnent du sommet à l'une des premières entrées de mines au dessus du village de Sem (Figure III.1). Dans la mesure où les mineurs pratiquaient l'extraction en descendant, les travaux les plus anciens se situent au sommet du Rancié.

Un autre secteur d'exploitation est attesté sur le Mont Rancié, sur le versant est-sud-est, avec la présence d'un chapelet de mines de fer. Sur ce versant, il a été montré qu'un atelier de réduction, le site de Lercoul daté du III^e siècle, utilisait le minerai extrait à proximité. Nous reviendrons ultérieurement sur la présentation de ce site de réduction. Les études archéologiques ont également montré que l'hypothèse d'une extraction médiévale dans cette zone ne peut être exclue (Dubois, 2000). C'est pourquoi, nous avons intégré au corpus des minerais géologiques collectés à proximité du site de Lercoul (R₁₀, 2190hém, 2189goeth, Lerc2070)⁸⁹.

⁸⁸ D'après les relevés du B.R.G.M. Cf. B.R.G.M (1984).

⁸⁹ A l'exception de R₁₀, les échantillons de minerais de cette zone avaient été préalablement mis sous forme de poudre pour des analyses réalisées par A.Ploquin au C.R.P.G de Nancy.

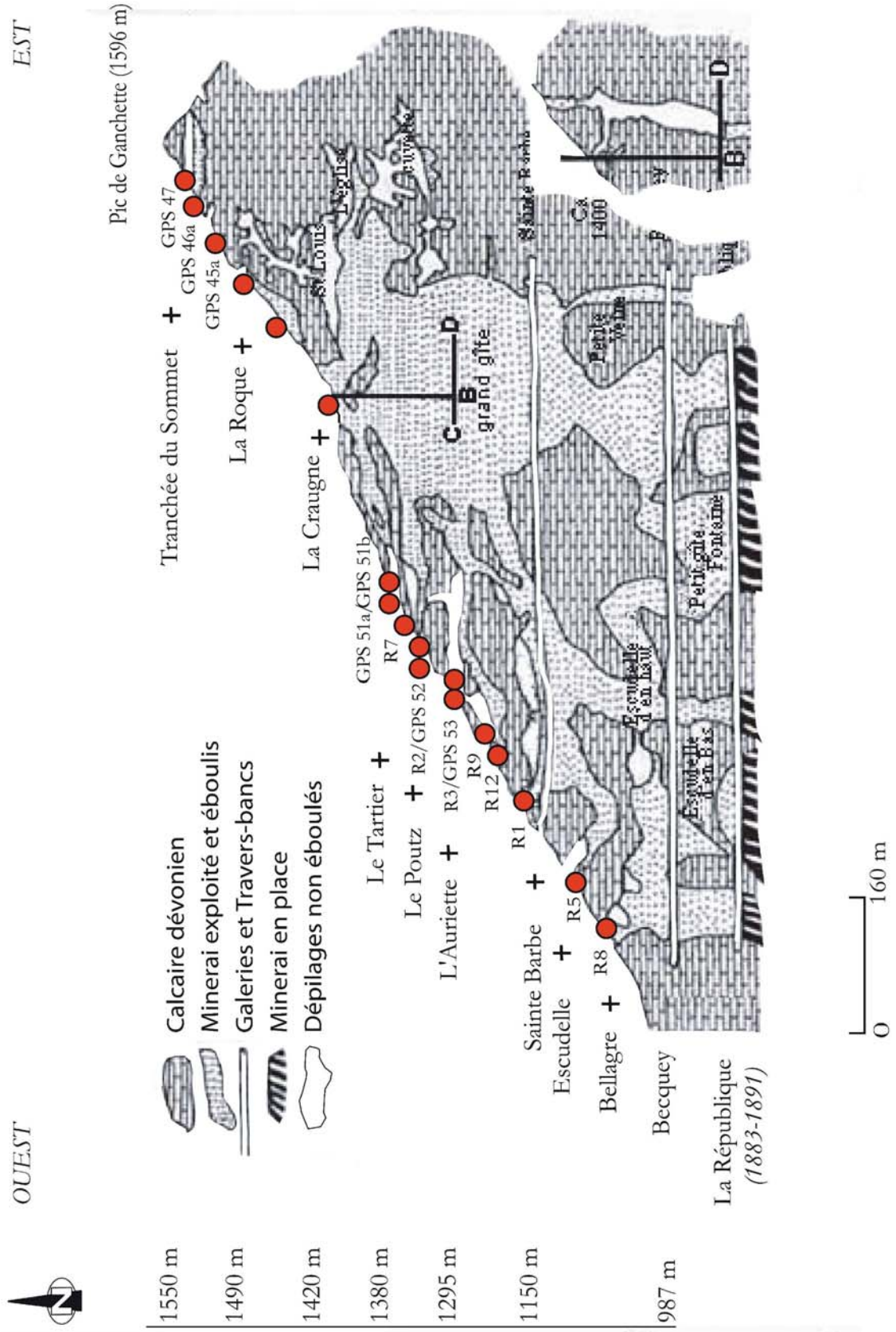


Figure III.1 – Coupe des mines du Mont Rancié et localisation des prélèvements des minerais sur le versant ouest effectués pour ce travail (d'après François, 1843 ; Mussy, 1869 ; les archives du Service des Mines, 1900-1920)

Même si les lieux d'extraction médiévaux ne sont pas uniques dans le Comté de Foix (Rancié, Château-Verdun, Saurat, Arse), ils correspondent essentiellement au puissant gisement s'étendant de Vicdessos à Château-Verdun qui regroupe les mines les plus importantes. Seules ces mines sont désignées comme sources de minerais dans les textes, au moins jusqu'en 1343 (Verna, 2001). Aucun minerai des exploitations de Château-Verdun n'a pu être analysé dans le cadre de ce travail. Néanmoins, les mines de Sem et de Château-Verdun appartiennent à un même gisement débutant à Vicdessos pour se terminer aux environs des Cabannes. Ce gisement, étendu de 19km de long et de 2 à 4 km de large est constitué d'une série de gîtes distribués dans les calcaires du Dévonien (Figure III.2). Il est ainsi vraisemblable de penser que les minerais de Sem et de Château-Verdun, qui correspondent au même gisement, sont de nature géochimique semblable. Nous avons vu dans le Chapitre I § IV.2.2 que les calcaires du Dévonien contiennent des minéralisations ferrifères, sidérites et ankérites ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$) riches en manganèse, dont l'altération superficielle a transformé la sidérite originelle en hématite et goéthite (Jarrier, 1993).

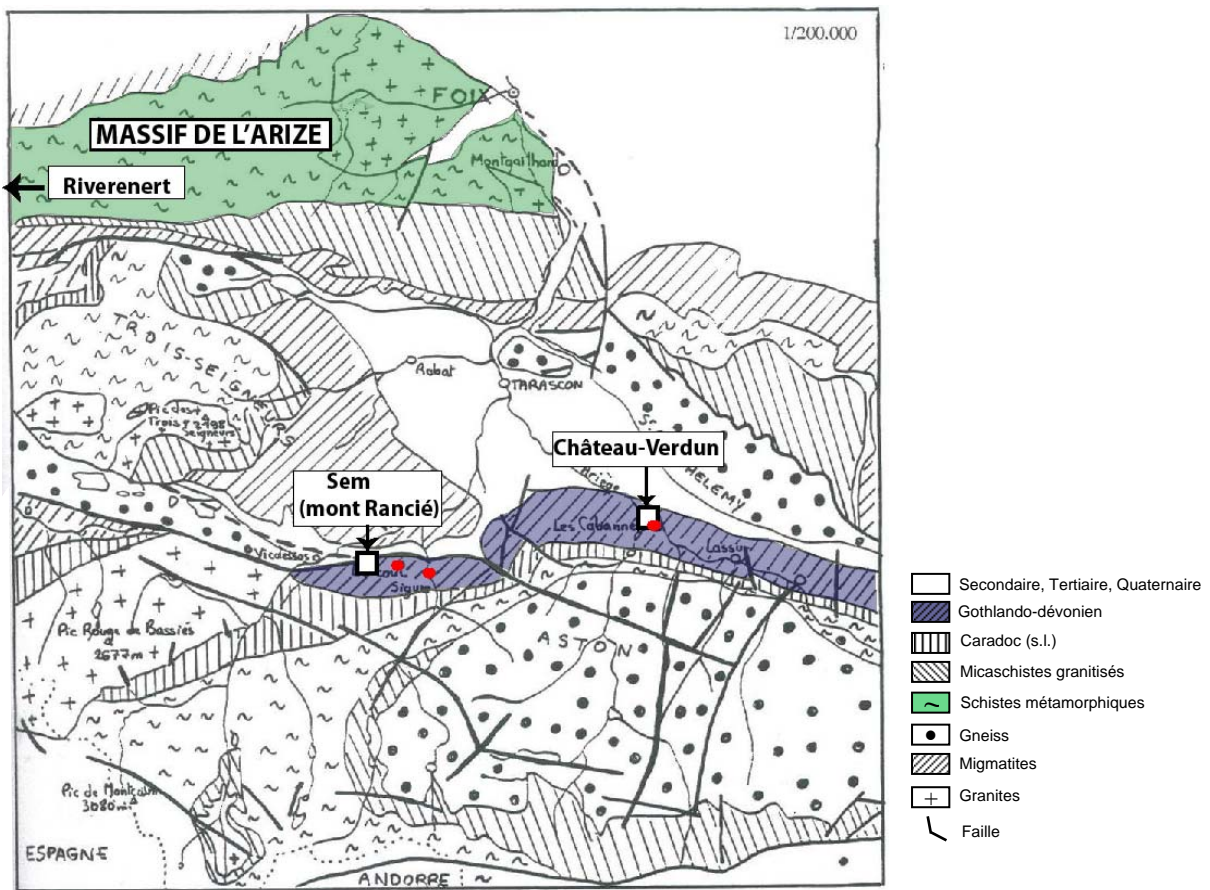


Figure III.2 – Carte géologique de la partie centrale de la Haute Ariège et localisation des exploitations (Tollon, 1964)

Dans le Couserans, des mines de fer médiévales de plus faible envergure sont connues à Riverenert et à Ustou (Verna, 2001). Aucun minerai géologique n'a été retrouvé dans ces zones. Nous verrons dans la présentation des sites archéologiques que des scories issues du minerai exploité à Riverenert, situé sur le versant nord du massif de l'Arize (Figure III.2), ont en revanche pu être analysées.

1.1.2. Composition des minerais

Les compositions en éléments majeurs des différents prélèvements de minerais géologiques ont été déterminées par EDS couplée au MEB. Les résultats sont reportés dans la Figure III.3 sous forme d'histogrammes.

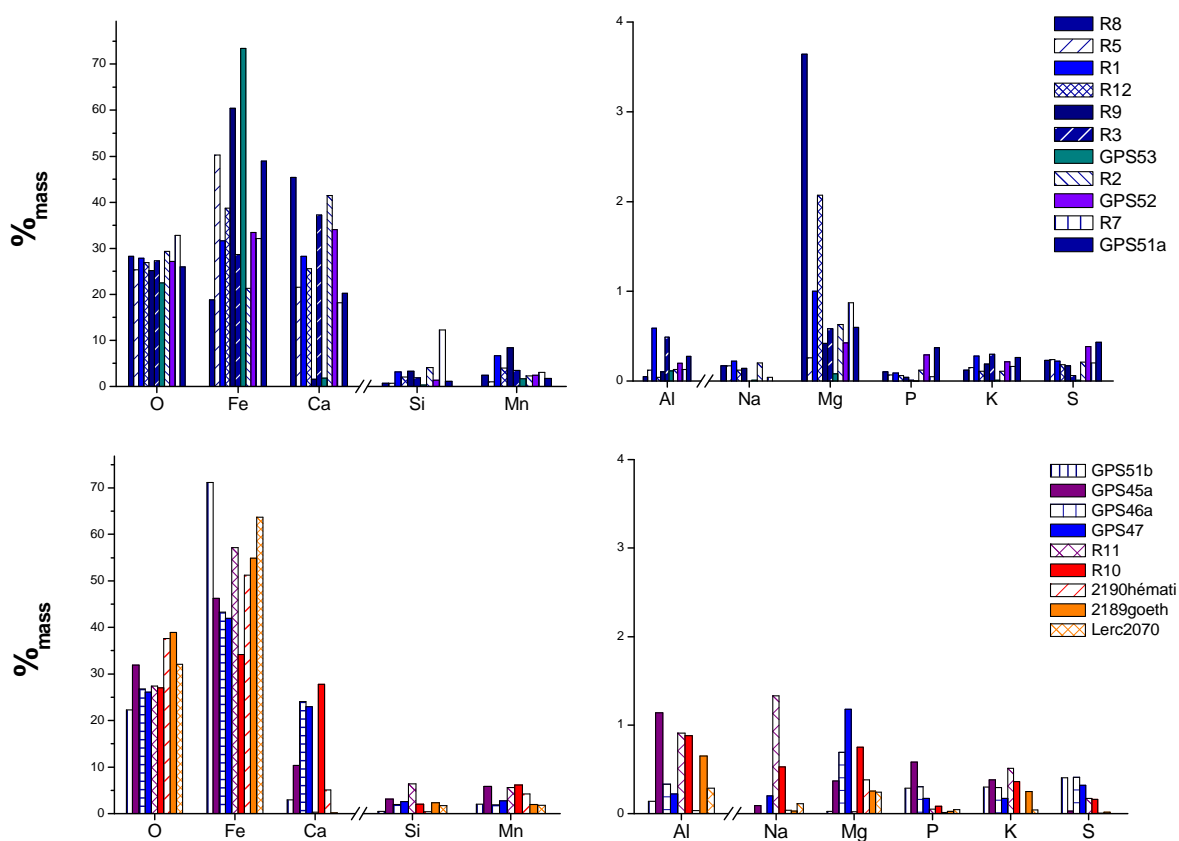


Figure III.3 – Compositions en éléments majeurs des minerais géologiques prélevés sur le Mont Rancié ; barres bleutées : versant ouest du Rancié ; barres orangées : versant est-sud-est du Rancié (Lercoul) (EDS)

On constate que les teneurs en Mn sont particulièrement élevées pour tous ces minerais ($\sim 4\%_{\text{mass}}$ en moyenne) ce qui confirme que les oxydes de fer du minerai proviennent bien de la sidérite manganésifère primaire. Le phosphore est quasiment absent de la composition de l'ensemble des minerais ($< 0,7\%_{\text{mass}}$). Ces résultats mettent en lumière un constat majeur qui a

déjà été soulevé dans le Chapitre I : les minerais du Vicdessos ont une signature chimique forte. Ils sont caractérisés par la présence en quantités importantes de l'élément Mn et l'absence de l'élément phosphore. Ce point sera discuté plus en détail dans le Chapitre IV de cette recherche. La composition en Ca est variable, pouvant atteindre une teneur de 40%_{mass} pour certains échantillons. Cette teneur est caractéristique de la calcite. Remarquons aussi des teneurs notables en magnésium pour certains minerais (>1%_{mass}). Les teneurs en soufre sont, quant à elles, très faibles (<0,5%_{mass}). *In fine*, les minerais des mines du Mont Rancié sont constitués essentiellement de carbonates de fer, d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse. La nature des différentes phases de ces constituants sera déterminée ultérieurement par diffraction des rayons X.

En ce qui concerne les éléments traces (Figure III.4), les résultats mettent en évidence des compositions variables pour les différents minerais prélevés au sein du Mont Rancié (1,7ppm<Ce<175ppm ; 0,8ppm<Nd<71ppm ; 2,7ppm<Ba<2325ppm ; 2,9ppm<Sr<185ppm). Néanmoins, la Figure III.4 permet de rendre compte que, pour l'ensemble des minerais, la courbe des concentrations présente des tracés similaires. Le minerai provenant des filons près de Lercoul (symboles orangés) semble être identique à celui du versant ouest du Rancié. On remarquera des teneurs assez élevées en Sr (~74 ppm en moyenne) et Ba (~400 ppm en moyenne) qui marqueraient le contexte carbonaté de la sidérite primaire. Les teneurs en zinc peuvent également être abondantes (258<ppm<813).

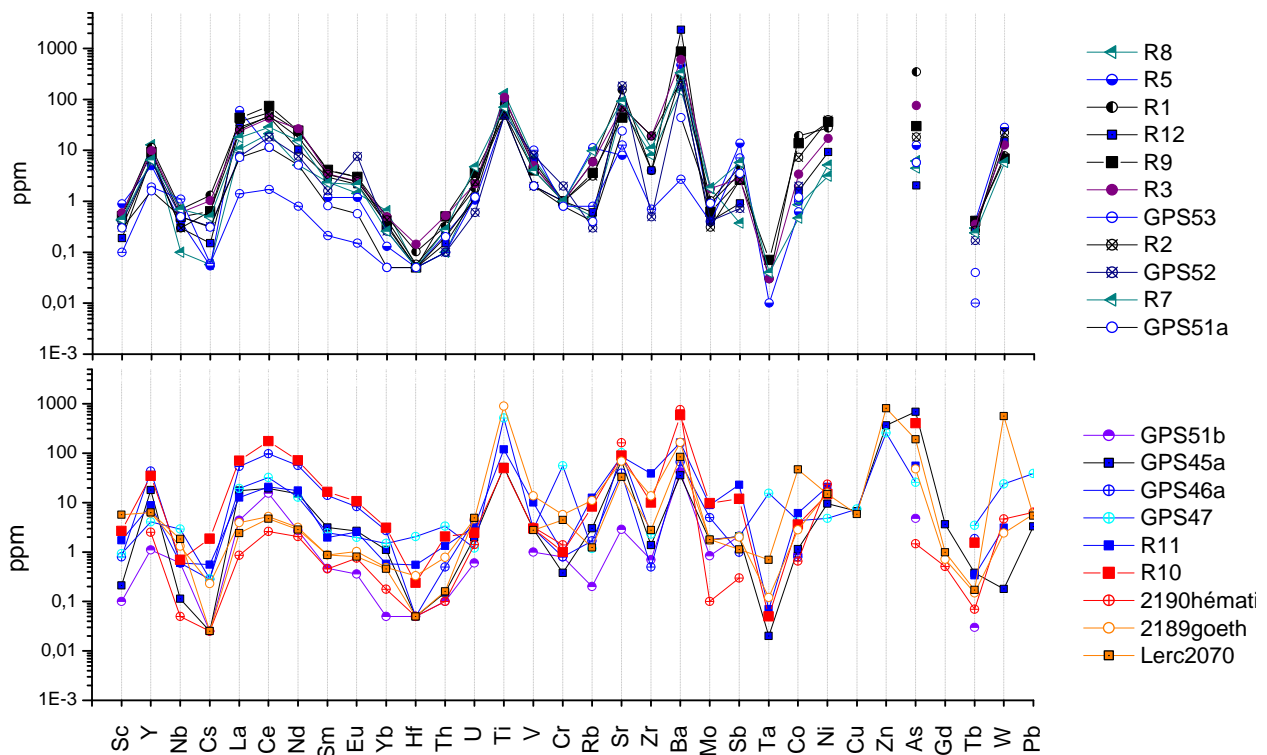


Figure III.4 – Compositions en éléments traces des minerais géologiques prélevés sur le Mont Rancié ; symboles bleutés : flanc ouest du Rancié ; symboles orangés : flanc est-sud-est du Rancié (Lercoul) (ICP-MS, INAA)

I.1.3. Nature des phases

Les phases identifiées dans ces minerais ont été déterminées par diffraction des rayons X et sont présentées dans le Tableau III.1. On constate que les minerais sont majoritairement composés d'un mélange de goethite (α -FeOOH) et d'hématite (α -Fe₂O₃). Seuls les minerais R₁₁ et 2189 sont analysés comme étant de la goethite « pure ». Pour les minerais à forte teneur en Ca, une quantité importante de calcite (CaCO₃) a été identifiée. D'après les compositions en éléments majeurs, certains minerais contiennent des teneurs non négligeables en Si ($1 < \%_{\text{mass}} < 12$) et en Mg ($> 1\%_{\text{mass}}$). Or, aucun pic caractéristique de composés constitués majoritairement de ces éléments n'a été observé sur les diagrammes de diffraction, à l'exception des minerais R₁₂ et R₇ pour lesquels une phase de quartz a été identifiée. Les phases associées peuvent être amorphes et se retrouver ainsi dans le bruit de fond du diagramme de diffraction. La même remarque peut être apportée pour le manganèse. On peut également penser que ces éléments, notamment le manganèse, sont en substitution dans les phases diffractées telles que (Mn, Fe)OOH, α -(Mn, Fe)₂O₃, etc.

Tableau III.1 – Phases identifiées dans les minerais géologiques du Mont Rancié (DRX)

Nom échantillon	Phases identifiées par XRD	Intensité
GPS52	calcite	+++
	goethite	++
	hématite	+++
GPS53	hématite	+++
GPS51A	calcite	+++
	goethite	++
	hématite	+++
GPS51B	hématite	++++
GPS46A	hématite	+++
	calcite	+++
	goethite	++
R1	Hématite	+++
	Goethite	++
R2	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	+++
R3	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	++++
R5	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	+++
R7	Hématite	++++
	Goethite	++++
	Quartz	

R8	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	++++
R9	Hématite	++++
	Goethite	++++
R10	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	+++
R11	Goethite	++++
R12	Hématite	++
	Goethite	+++
	Calcite	+++
	Quartz	
GPS45a	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	+++
2189goeth	Goethite	++
Lerc2070	Hématite	++
	Goethite	+

I.2. LES SITES DE REDUCTION DIRECTE

Quatre sites archéologiques, qui ont pu fournir des éléments reflétant les différentes étapes de la chaîne opératoire (minerais, scories et produits) ont été échantillonnés en Ariège. Dans le cadre de ce travail, les échantillons permettant de définir la signature chimique d'une zone sidérurgique ne doivent pas nécessairement être datés de la période d'étude (ici XIII^e-XV^e siècles). Ils permettent, en première approche, de caractériser l'héritage chimique des minerais d'une zone géologique.

Les sites choisis sont Lercoul donnant sur la vallée de Siguer, Riverenert au sein du massif de l'Arize, Savignac-les-Ormeaux dans le sud de l'Ariège et, enfin, Castel-Minier dans le Couserans.

I.2.1. *Le site de Castel-Minier*

Le site de Castel-Minier, commune d'Aulus-les-Bains, est situé en Couserans immédiatement à l'ouest du Vicdessos. Il s'agit avant tout d'un site de production d'argent mais est également un site associant un ensemble castral et un atelier hydraulique de production de fer (Téreygeol, 2008). Le site n'est pas une découverte récente et les travaux entrepris⁹⁰ ont apporté un éclairage sur l'activité minière et métallurgique du lieu. Deux ferriers ont été localisés, l'un

⁹⁰ Voir les rapports d'activités archéologiques sur le Castel-Minier 90-91 (dir. C.Dubois) et rapports d'activités archéologiques sur le Castel-Minier de 2003 à 2008 (dir. F.Téreygeol).

associé à l'ensemble castral, l'autre déconnecté de celui-ci. Le ferrier adossé à l'ensemble castral n'a fait l'objet que d'un seul sondage archéologique (Téreygeol, 2005). Comme nous le verrons dans le Chapitre V, nous nous sommes intéressés à l'origine d'objets qui en sont issus. Les opérations conduites entre 2006 et 2009 ont été réalisées sur l'atelier sidérurgique situé en contrebas de l'espace castral (partie nord du site). Ce second ensemble constitue la principale zone de fouilles qui couvre 350m² (voir zones de fouilles 2006, 2007, 2008 dans la Figure III.5). Celles-ci ont mis au jour un atelier complet d'une mouline. Une phase d'activité entre le XIII^e et le XVI^e siècle peut être couverte au cours de laquelle l'atelier sidérurgique a connu des évolutions. Le lecteur pourra se reporter au rapport final de fouilles triennales (2006-2008) pour le bilan des travaux menés sur cet atelier hydraulique de production de fer (Téreygeol, 2008).

Différents types d'échantillons ont été collectés dans les zones de fouilles de l'atelier sidérurgique situé en contrebas de l'espace castral : des minerais, des scories mais aussi des produits métalliques. Les zones dans lesquelles les prélèvements ont été effectués sont localisées sur la carte d'implantation des zones de fouilles (Figure III.5) :



Figure III.5 – Carte d'implantation des zones de fouilles. Cercles pointillés : localisation des zones de prélèvements des échantillons étudiés (Téreygeol, 2008)

I.2.1.1. Caractérisation des minerais archéologiques

Plusieurs fragments de minerais ont été mis au jour sur le site. Une structure de grillage⁹¹, inscrite dans le ferrier, a aussi mise en évidence l'existence d'une unité stratigraphique (US 2033) composée principalement de minerai grillé. Le sédiment composant cette couche ainsi qu'un fragment de minerai ont donc également été collectés (CM2033/M1 et CM2033/M2). L'observation macroscopique de certains prélèvements révèle des aspects colorés différents (orangé à rouge). Ces aspects de couleur et une réponse positive à l'aimant semblent indiquer que les minerais ont été grillés. La diffraction des rayons X permettra de le confirmer, comme nous le verrons ultérieurement.

Les compositions en éléments majeurs sont présentées dans la Figure III.6 (Haut). Tous les minerais ont une teneur en Fe supérieure à 56%_{mass} à l'exception du minerai CM2008/M1. On remarque une teneur importante en Ca (~19%_{mass}) pour cet échantillon alors que les autres minerais en sont dépourvus (<1%_{mass}). Une teneur importante en Mn (1,4<%_{mass}<10) est constatée pour l'ensemble des minerais, élément caractéristique des minerais ariégeois. Les éléments chimiques Al et Si sont également présents en quantité notable (0,2<%_{mass}Al<2 et 2<%_{mass}Si<9). Des teneurs en Al, Na, Mg, P, K, S sont, quant à elles, mesurées en faible quantité (<1%_{mass}).

Pour l'ensemble des minerais, les éléments traces les plus abondants sont Ti, Sr, Ba et Zn. Leurs teneurs moyennes sont supérieures à 50ppm (83ppm, 435ppm, 51ppm, 698ppm respectivement). Nous pouvons constater certaines variabilités de composition pour ces échantillons (entre autres : 1,5ppm<Ce<63ppm ; 25ppm<Ti<230ppm ; 12ppm<Sr<107ppm ; 13ppm<Ba<1195ppm).

⁹¹ Dans le cas du site de Castel-Minier, il s'agit plus probablement de calcination.

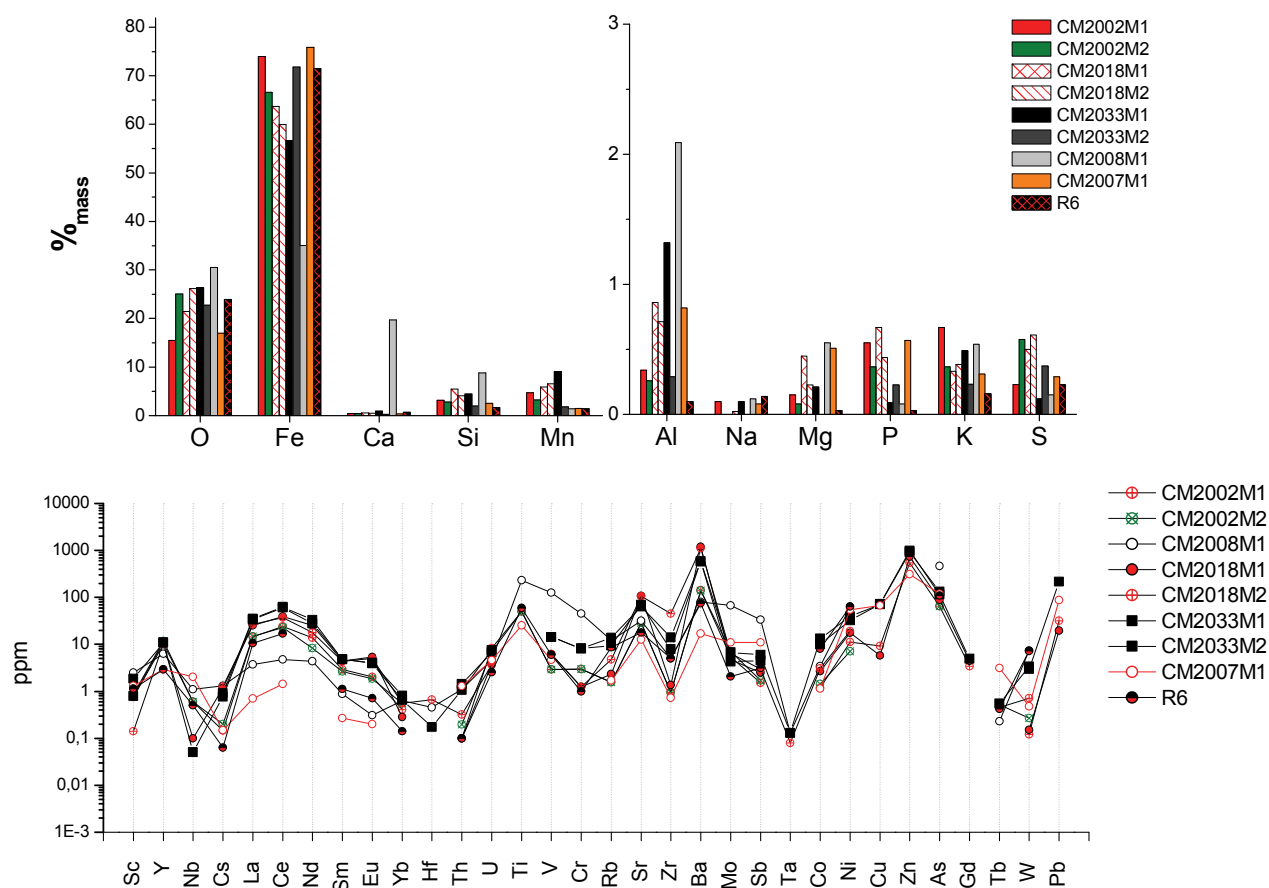


Figure III.6 – Compositions en éléments majeurs et traces des minerais archéologiques mis au jour sur le site de Castel-Minier (EDS, ICP-MS, INAA)

Les phases qui composent les prélèvements de minerais ont été déterminées par DRX (Tableau III.2). Certains minerais sont composés principalement de goéthite et d'hématite (CM06-2002/M1, CM06-2002/M2 et R₆), d'autres sont constitués d'un mélange magnétite (Fe₃O₄), maghémite (γFe₂O₃) et hématite. Pour ces derniers, les phases hydratées et carbonatées de la gangue sont totalement inexistantes ce qui semble confirmer la nature « grillée » des minerais. Les minerais géologiques étant tous pauvres en soufre (0,6%_{mass})⁹², l'opération de grillage aurait eu, dans ce cas, uniquement l'avantage de permettre la dissociation des carbonates associés à la gangue et l'évacuation de l'eau de constitution des phases hydratées, comme la goéthite.

⁹² Le chauffage préliminaire du minerai n'a donc pas pour but d'éliminer cet élément gênant avant la réduction. Dans ce cas, le grillage des minerais peut avoir deux intérêts : il permet de rendre les minerais beaucoup plus friables et donc de faciliter le concassage. Il entraîne la dissociation des carbonates de la sidérite permettant d'enrichir en fer le minerai avant son introduction dans le bas fourneau.

Tableau III.2 – Phases identifiées dans les minerais archéologiques mis au jour sur le site de Castel-Minier (DRX)

Nom échantillon	Remarque	Phases identifiées par XRD	Intensité
CM06-2002/M1	Minerai non grillé	Hématite	++
		Goethite	+
CM06-2002/M2	Minerai non grillé	Hématite	++
		Goethite	++
CM06-2007/M1	Minerai grillé	Hématite	++
		Maghémite	++++
		Magnétite	++++
CM06-2018/M1	Minerai grillé	Hématite	++
		Maghémite	+
		Magnétite	++
CM06-2033/M1	Minerai grillé	Hématite	+++
		Maghémite	+++
		Magnétite	+++
CM06-2033/M2	Minerai grillé	Hématite	+++
		Maghémite	+++
		Magnétite	+++
R6		Hématite	+++
		Goethite	+++

Ainsi, les résultats révèlent que la majorité des minerais archéologiques sont de nature « grillée » ce qui laisse supposer que cette opération était largement employée sur le site pour la préparation des minerais. Néanmoins, il est intéressant de constater également la présence de morceaux de minerais non grillés (CM06-2002-M1 et CM06-2002-M2). Ces morceaux ne semblent pas représenter des rebuts laissés par les anciens car ils sont riches en fer ($>65\%_{\text{mass}}$) et contiennent peu de calcium ($<2\%_{\text{mass}}$). Peut-être ces fragments correspondent-ils à des morceaux tombés du foyer. On peut alors se demander si du minerai non grillé était directement introduit dans le bas fourneau sur le site de Castel-Minier.

1.2.1.2. Caractérisation des scories

Nous avons bénéficié d'une stratégie d'échantillonnage⁹³ mise en place sur le site afin de pouvoir collecter le matériel utile à l'étude. Les différents types de scories ont été classés suivant leur morphologie. Nous reprenons ici la classification proposée par F.Téreygeol (Téreygeol, 2008).

- les scories indéterminées.
- les scories coulées (type le plus abondant sur le site) : déchets formés par accumulations de coulures successives typiques d'une scorie fluide et qui témoignent de l'opération de réduction.

⁹³ Stratégie inspirée par celle mise en œuvre lors des fouilles de Develier-Courtételle. C'est alors plus de 4 tonnes de sédiments qui ont été pesés, lavés, triés et échantillonnés. Cf. Téreygeol (2008) p.63-64.

- les scories ferrugineuses : à rapprocher des fonds de fours (structure en feillard) ou des fonds de foyer de forge (structure massive).
- les scories charbonneuses.
- les scories légères : pauvres en fer métal et vacuolaires.

Les scories analysées dans ce travail ont été majoritairement mises au jour dans le ferrier de la mouline (Figure III.7). Afin de vérifier la variabilité de composition des scories produites sur le site, nous avons effectué des prélèvements dans plusieurs unités stratigraphiques (US1004, 2002, 2004, 2008, 2014, 2018, 2020, 2026, 2088, 2099) correspondant à des niveaux d'occupation différents. Ainsi, la phase d'occupation considérée ici s'étend du XIII^e au XVI^e siècle. Deux fonds de four issus du ferrier associé à l'ensemble castral ont également été analysés. C'est un total de dix huit scories qui ont été intégrées au corpus ariégeois.

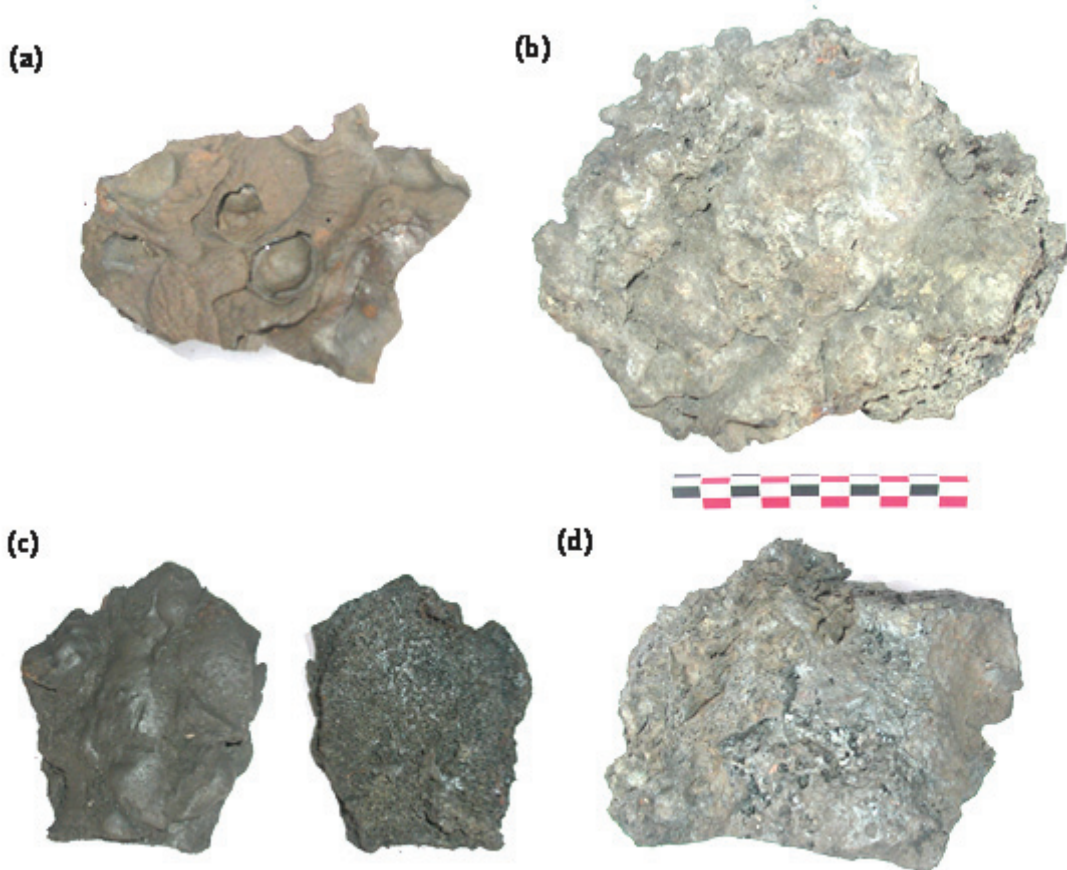


Figure III.7 – Différents types de scories mises au jour sur le site de Castel-Minier. (a) : scorie coulée à surface cordée ; (b) : scorie peu dense ; (c) : scorie coulée très poreuse au centre entraînant une cassure ; (d) : fragment d'un culot

Une étude des phases qui composent certaines de ces scories est présentée dans l'Annexe O. Les scories sont principalement composées d'un oxyde de fer de type wüstite partiellement substituée en manganèse ($(\text{Fe}_x, \text{Mn}_y)\text{O}$), de l'olivine ($(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$) comportant une teneur élevée en manganèse et une phase entre les cristaux d'olivine plus riche en silicium et en aluminium avec une teneur notable en manganèse. La composition moyenne de ces scories est représentée dans la Figure III.8. Elles sont riches en Fe ($\sim 38\%_{\text{mass}}$), Si ($\sim 11\%_{\text{mass}}$) et Mn ($\sim 9\%_{\text{mass}}$) et contiennent également des quantités notables en Ca ($\sim 7\%_{\text{mass}}$), Al ($\sim 2,5\%_{\text{mass}}$) et K ($\sim 1,5\%_{\text{mass}}$) mais sont, en revanche, pauvres en S, Na et P ($< 0,5\%_{\text{mass}}$).

Les résultats de composition en éléments traces mettent en avant une très grande homogénéité de composition. Pour la majorité des éléments, les similarités de composition sont manifestes entre les scories des différentes phases d'occupation. Certains éléments ont néanmoins des teneurs plus dispersées comme le Cr ($4 < \text{ppm} < 119$), Zn ($3 < \text{ppm} < 121$) et As ($3 < \text{ppm} < 50$). Ces variabilités sont cohérentes car des éléments tels que Zn et As sont volatils. Leurs concentrations sont donc très dépendantes des conditions thermodynamiques qui règnent dans le bas fourneau⁹⁴. On trouve des teneurs élevées en Ti ($\sim 1186 \text{ppm}$), Ce ($\sim 90 \text{ppm}$), Sr ($\sim 234 \text{ppm}$) et Ba ($\sim 815 \text{ppm}$). Notons toutefois que les teneurs importantes en Ti, Sr et Ba peuvent être apportées par les cendres de charbon de bois et les parois du fourneau.

⁹⁴ Ces conditions étant localement différentes dans un bas fourneau, elles le seront d'autant plus d'une réduction à l'autre.

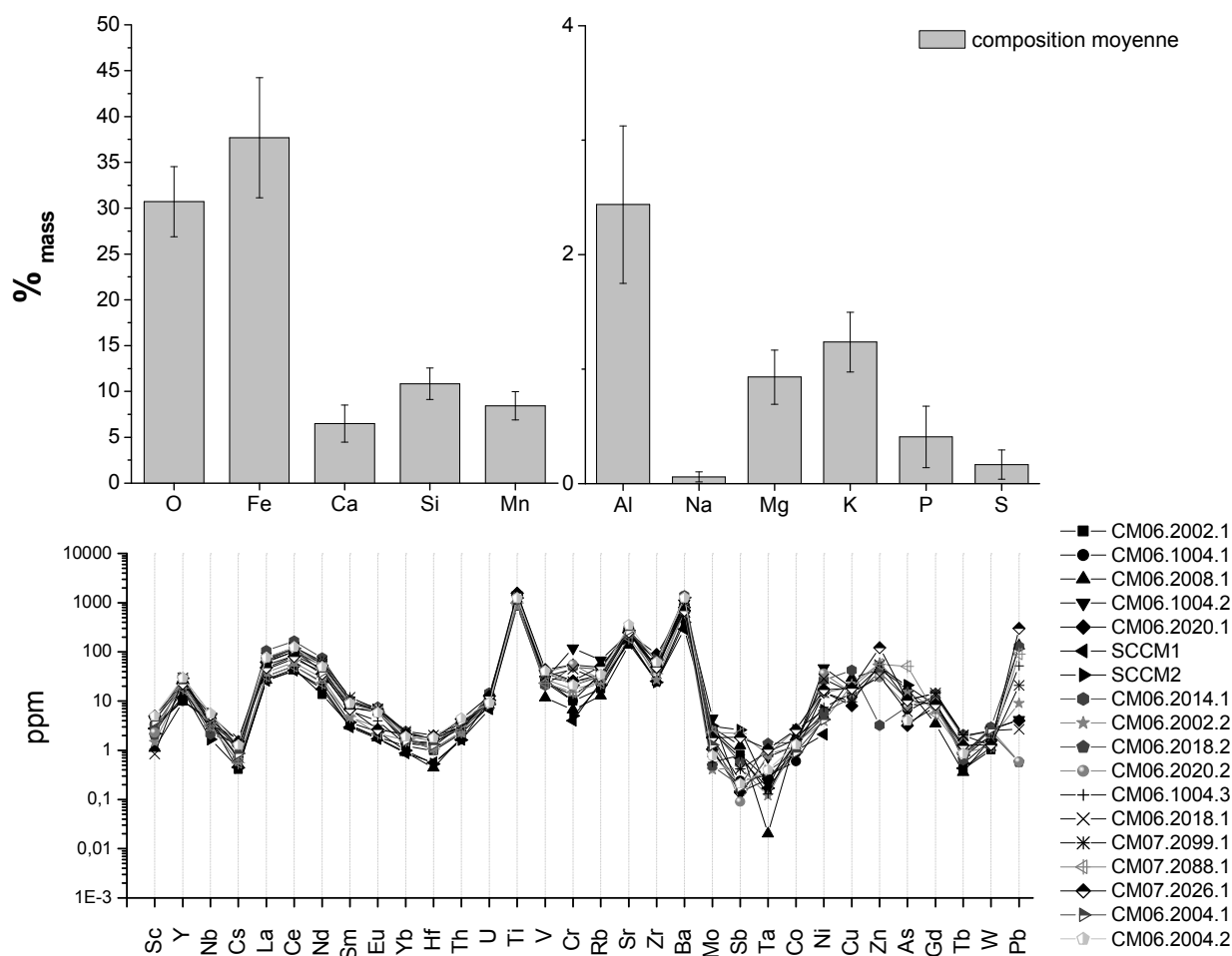


Figure III.8 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Castel-Minier. Pour les éléments majeurs, les barres associées aux bâtons des histogrammes indiquent l'écart type (σ) à la teneur moyenne (EDS, ICP-MS, INAA)

I.2.1.3. Le mobilier métallique

Nous avons également caractérisé la signature chimique de Castel-Minier à l'aide des produits ferreux mis au jour sur le site (à partir de l'analyse des inclusions). De nombreux éléments métalliques, à mettre en relation avec la production de la mouline, ont été livrés à la fouille dans les unités stratigraphiques situées sur l'atelier mais aussi dans le ferrier. On trouve des déchets métalliques (gromps, fragments de loupe, etc.) mais aussi des produits semi-finis à différents stades d'élaboration.

▪ Les gromps et fragments de loupe

Des gromps et des fragments de loupe ont été retrouvés en quantité importante sur le site. Ils correspondent vraisemblablement à des morceaux de métal détachés de la loupe lors de son martelage. L'analyse métallographique réalisée sur certains fragments retrouvés en position de

rejet dans le ferrier révèle qu'il s'agit pour une grande majorité de fonte ($C > 2\%$) blanche⁹⁵ (Figure III.9). Rappelons que ce type de production est classiquement attribué au haut fourneau (filère indirecte). Néanmoins, nous avons vu que la fonte peut être également produite de façon fortuite dans les bas fourneaux⁹⁶, comme c'est justement le cas pour le site de Castel-Minier.

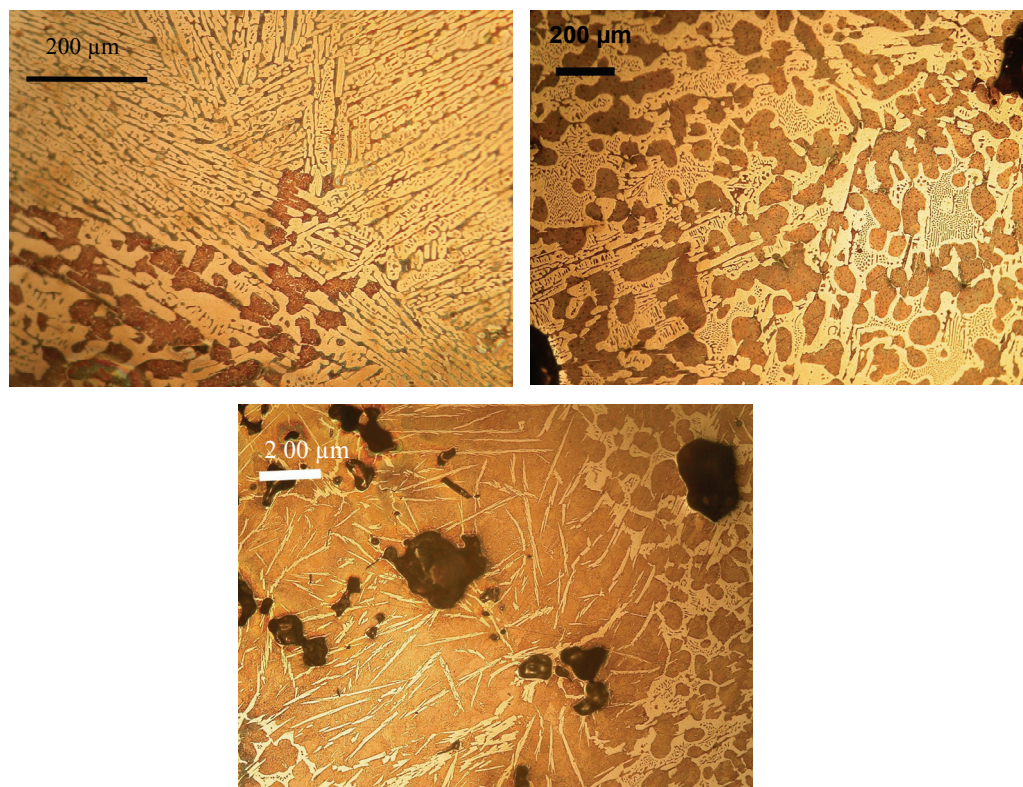


Figure III.9 – Métallographies de fragments de loupe et de gromps (CMo6-2002-3 et CMo6-2003-2). (Haut): Matrice de lédéburite (mélange hétérogène d'austénite et cémentite primaire) et fonte blanche à majorité eutectique. (Bas): Partie moins carburée (acier hypereutectoïde) dans une matrice de lédéburite

Quatre fragments de loupe contenant de la scorie ont été analysés dans le but de caractériser la signature de l'espace ariégeois.

⁹⁵ Les fontes blanches sont des fontes qui ne comportent pas de graphite. La majeure partie du carbone est présente sous forme de carbure de fer ou cémentite (Fe_3C) à 6,7% de carbone. Leur structure est donc constituée de cémentite et de perlite (eutectoïde formé d'un agrégat de ferrite et de cémentite), et leur composition peut être hypoeutectique, eutectique ou hypereutectique. Cf. Condet & Reynaud (2009), *Atlas métallographique des fontes*. Editions Techniques des Industries de la Fonderie.

⁹⁶ Par exemple, des coulures de fonte ont été découvertes en Suisse et en Allemagne sur des sites à bas fourneaux (Pelet, 1993 ; Yalcin & Hauptmann, 1995).

▪ Les demi-produits et les ébauches

Ce type de produits correspondant aux éléments ferreux ayant subi un dégrossissage relativement poussé, destinés en partie à être transformés en objets finis, a été livré à la fouille. Dans cette catégorie sont classés des fragments d'objets à des stades d'élaboration plus ou moins avancés : des fils, des tôles et des fragments plus massifs (lingots) (Figure III.10). Deux ébauches d'outils agricoles ont également été mises au jour. D'après l'archéologie, il s'agirait d'ébauches de houe, encore appelées *scapalones*⁹⁷. Nous avons intégré trois de ces produits semi-finis, rattachés à la production de la mouline, dans le corpus ariégeois.

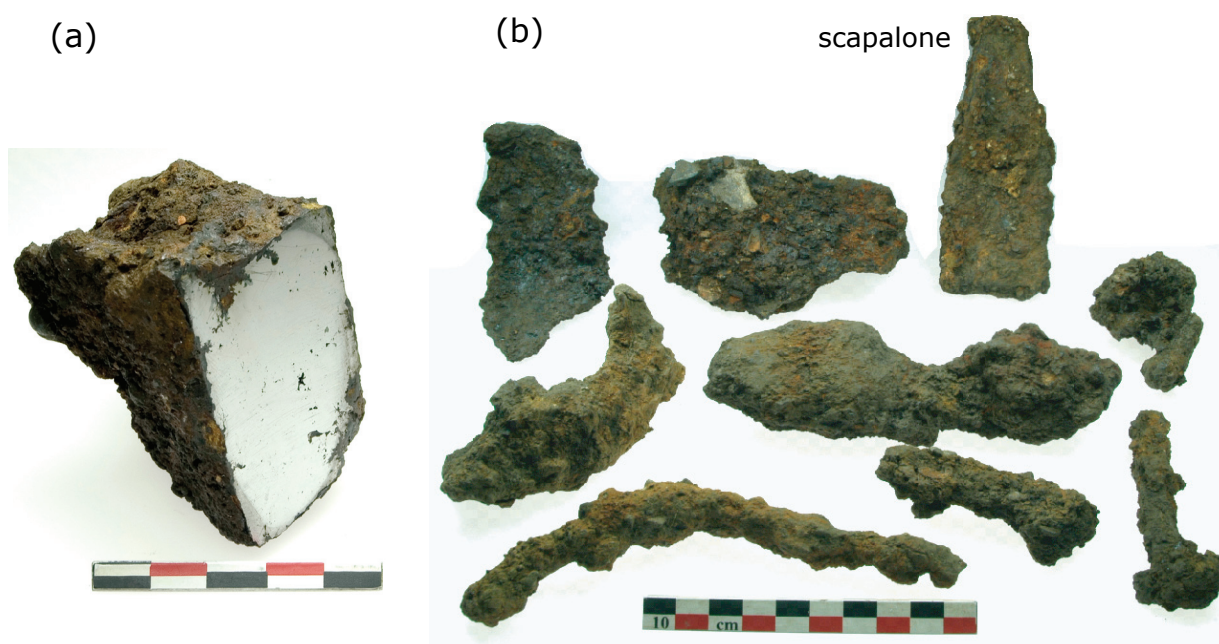


Figure III.10 – Produits semi-finis mis au jour à Castel-Minier. (a) : Lingot ; (b) : Fragments et objets en cours d'élaboration, ébauche, tôles, etc. (clichés F.Téreygeol)

L'étude métallographique de ces demi-produits fait apparaître un alliage très aciéré. Aucun alliage ferritique pour ces demi-produits n'a été mis en évidence. Le détail de leur analyse métallographique est consigné dans les Annexes P.

⁹⁷ Cf. Téreygeol (2008), p. 72.

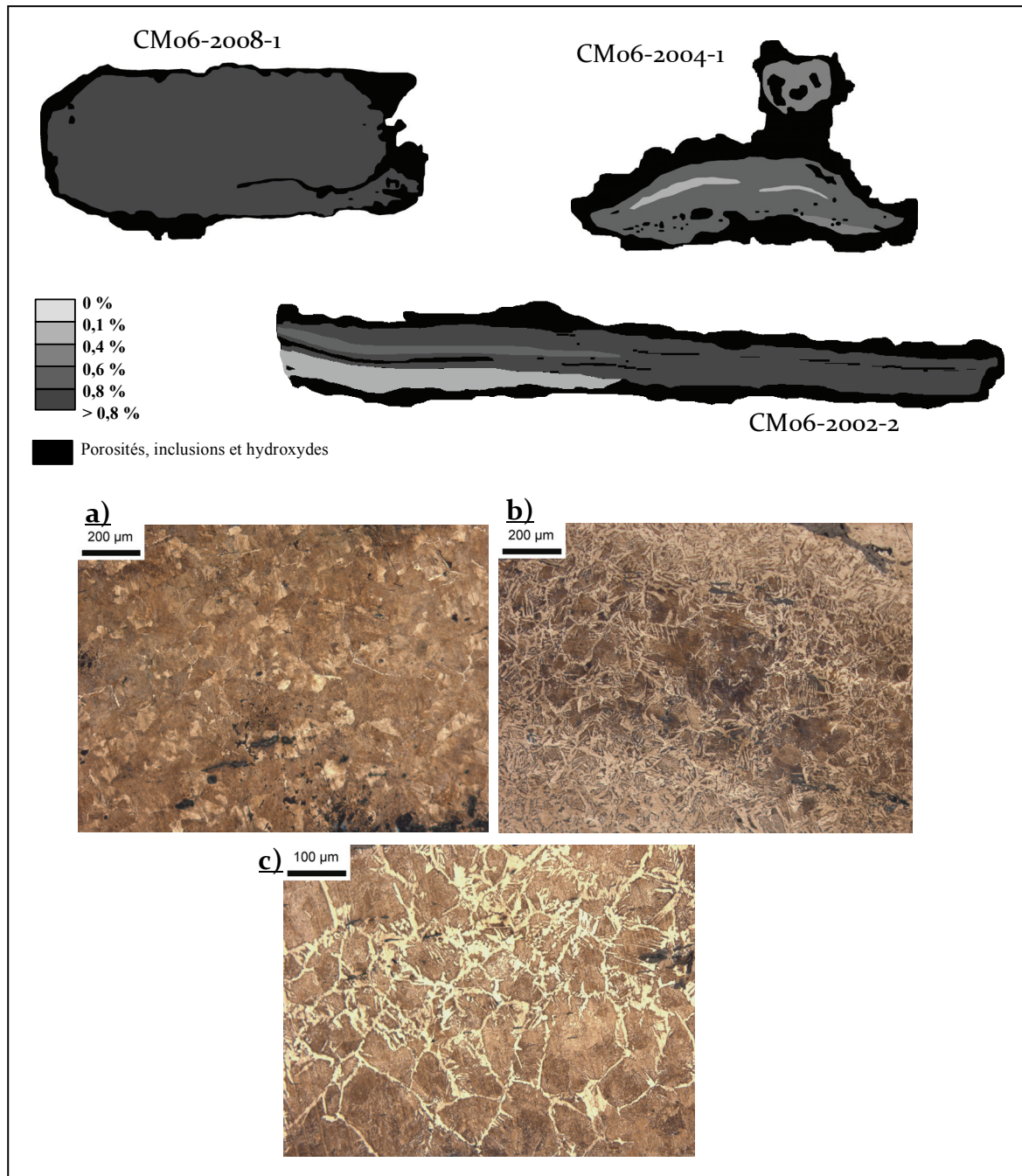


Figure III.11 – Structure métallographique des sections réalisées sur deux produits semi-finis et une ébauche d'outil prélevés sur le site de Castel-Minier. (a) : Acier eutectoïde à 0,8% de carbone (CMo6-2002-2) ; (b) : structure hétérogène avec matrice très aciérée (0,7% de carbone) et zones moins aciérées (0,3% de carbone) (CMo6-2002-2) ; (c) : zone homogène d'un acier à 0,7% de carbone (CMo6-2004-1)

▪ Les objets finis

La fouille a également livré des objets finis, surtout des clous, qui ne peuvent être rattachés avec certitude à la chaîne de production. Par ailleurs, une pointerolle a été mise au jour lors des travaux de la galerie des Anciens des mines d'argent du site. La provenance de cet outil de

mineur ainsi que celle d'un objet fini retrouvé dans le ferrier sera étudiée ultérieurement dans ce travail.

1.2.2. Le site de Lercoul

Le site de Lercoul se situe sur le flanc est-sud-est du Mont Rancié et donne sur la vallée de Siguer. Le ferrier du site, constitué de 60 tonnes de scories, a été daté entre 220 et 435 de notre ère. Dans le cadre de recherches précédentes, plusieurs scories (des fonds de four et des scories coulées) ont été collectées et fournies pour analyse au C.R.P.G (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) sous la direction de A. Ploquin. Nous avons donc bénéficié de la préparation préalable de ces échantillons mis sous forme de poudre. Les analyses de composition en éléments traces ont, en revanche, été réalisées dans ce travail. Deux scories collectées sur le site par nos soins ont également été analysées.

Comme il a été vu dans le § I.1.1, le minerai du site antique de Lercoul provient soit des petites minières de Lercoul, soit de la partie supérieure de la mine de Rancié. Les résultats obtenus sur ces minerais ont été présentés au début de ce chapitre.

Au total, quatorze échantillons de scories ont été inclus dans le corpus ariégeois. Les résultats de leur composition en éléments majeurs (Figure III.12) montrent que les scories sont riches en Fe (jusqu'à 52%_{mass}), à l'exception de l'échantillon Lerc8. Elles contiennent également une forte teneur en Si (7,5%_{mass}<25), en Al (~3%_{mass}) et en Mn (~4%_{mass}). Cette teneur particulièrement élevée en manganèse confirme que ces scories sont issues de la réduction d'un minerai manganésifère. Les scories contiennent de faibles teneurs en Ca (~1,5%_{mass}) et en K (~1,2%_{mass}). Les teneurs en P et en S sont négligeables (<0,5%_{mass}).

Les résultats sur les éléments traces montrent une homogénéité de composition pour l'ensemble des échantillons. Les éléments Ti (~2940ppm), Ba (~179ppm), Zn (~400ppm) et W (~328ppm) sont les éléments traces les plus abondants. L'allure générale des profils semble rester proche des profils mis en évidence pour les minerais et scories du site de Castel-Minier. Aucune singularité de composition significative n'est à relever à l'exception des teneurs en Sb et Co pour la scorie Lercsc01, des teneurs en Cu pour Lerc8 et Zn pour Lerc15.

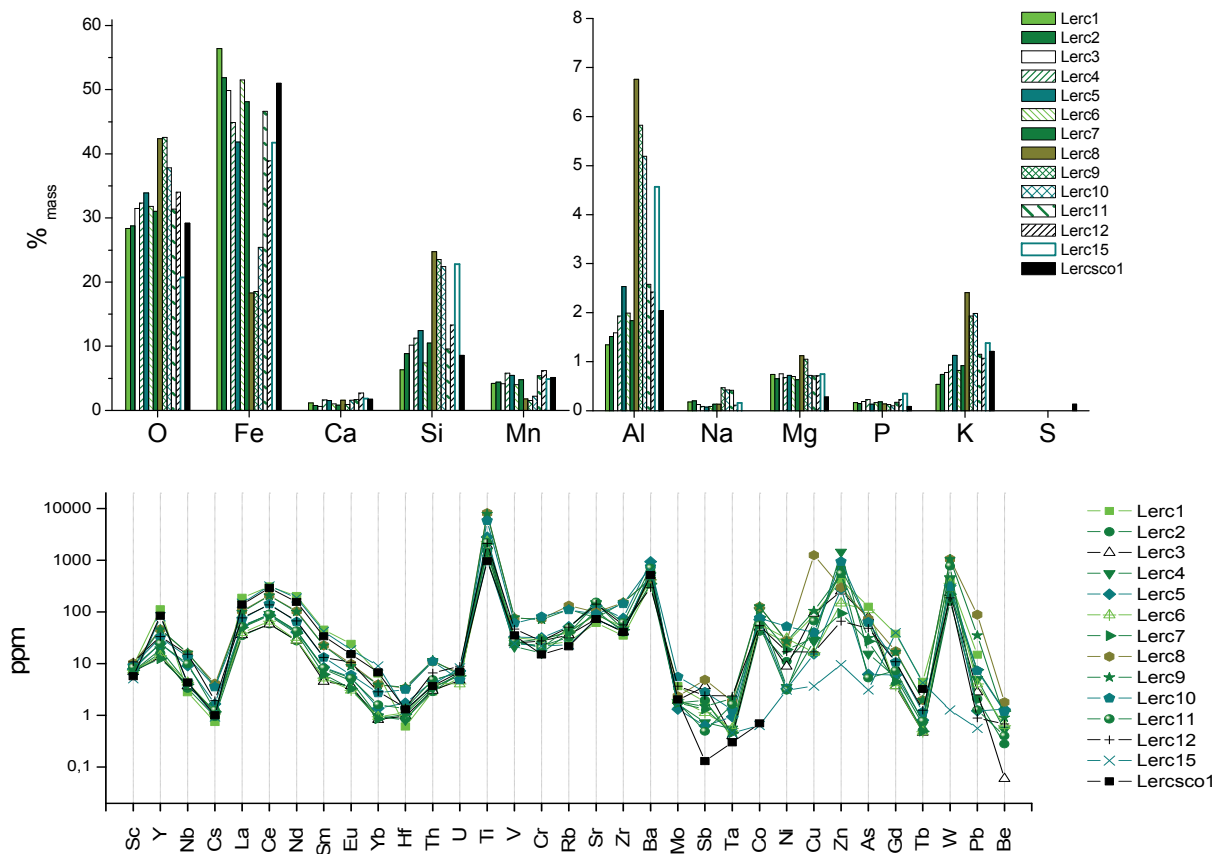


Figure III.12 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Lercoul (Base PalSid, ICP-MS)

1.2.3. Le site de Riverenert

Le site métallurgique de Riverenert est situé sur le versant nord du massif de l'Arize, dans le Couserans⁹⁸. Il fut un centre sidérurgique qui exploita et traita le minerai de fer depuis l'Antiquité (I^{er} siècle AD) jusqu'aux XVI^e-XVII^e siècles. Des sondages réalisés par C. Dubois sur le ferrier antique⁹⁹ ont permis de recueillir du minerai et des scories coulées (Dubois, 1990).

Le site se situe sur un contact entre les schistes siluriens au sud et les calcschistes du Dévonien au nord qui contiennent de la magnétite. On trouve également de l'hématite issue des zones d'oxydation de la sidérite locale (Dubois, 1990). Le minerai livré à la fouille n'a pas été étudié dans ce travail. En revanche, quelques informations nous sont fournies grâce à l'étude minéralogique et géochimique, réalisée par C. Jarrier, sur des morceaux de minerai vraisemblablement grillés (Jarrier, 1993). Les résultats de DRX mettent en évidence un mélange de magnétite et de goethite contenu dans une gangue calcaire ainsi que des traces de

⁹⁸ Se reporter à la carte géologique présentée dans la Figure III.2.

⁹⁹ Le volume de ce ferrier était d'environ 400-500 tonnes de scories. Cf. Dubois (1990) p.91.

quartz (29% goethite, 24% magnétite, 37% calcite, 10% quartz)¹⁰⁰. Les analyses chimiques montrent une teneur importante en MnO (2,5%) et en CaO (22,66%).

En revanche, six échantillons de scories coulées et de fond de four ont été analysés dans ce travail¹⁰¹ (Figure III.13). Leur composition élémentaire permet de caractériser l'héritage chimique des mines de Riverenert. Les résultats sont représentés dans la Figure III.14. Ils montrent que les scories sont siliceuses et pauvres en Ca (<1,4%_{mass}) et en K (<3%_{mass}). On remarquera des teneurs en Mg notables (~1,3%_{mass}). Les teneurs en Mn sont élevées pouvant atteindre 10%_{mass}. La composition en éléments traces est relativement homogène. On trouve pour ces échantillons des teneurs élevées en Zr (~82ppm), Ba (~400ppm), V (~90ppm) et quelques teneurs élevées en As (~166ppm).

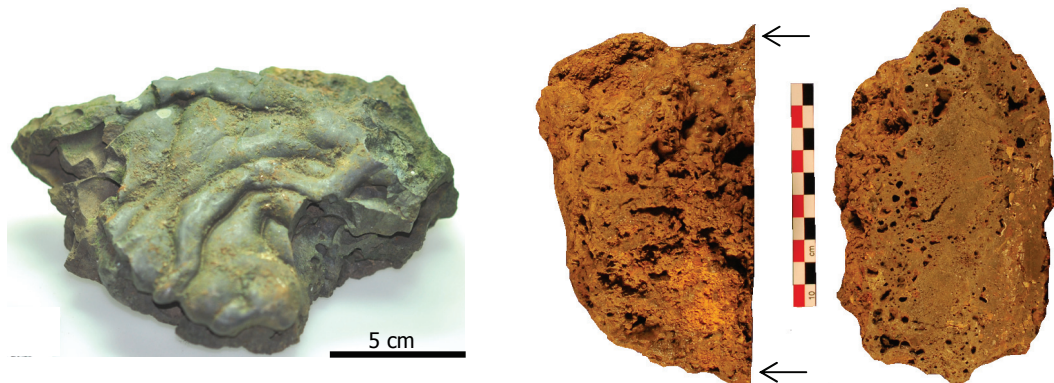


Figure III.13 – Scories mises au jour à Riverenert et analysées dans ce travail (clichés de droite : M-P. Coustures)

¹⁰⁰ Cf. Jarrier (1993). p.24-25.

¹⁰¹ A ce titre, nous remercions Marguerite Munoz (L.M.T.G. UMR5563, UPS-CNRS) et Marie-Pierre Coustures (Laboratoire TRACES UMR5608, Toulouse) pour nous avoir fourni quelques échantillons.

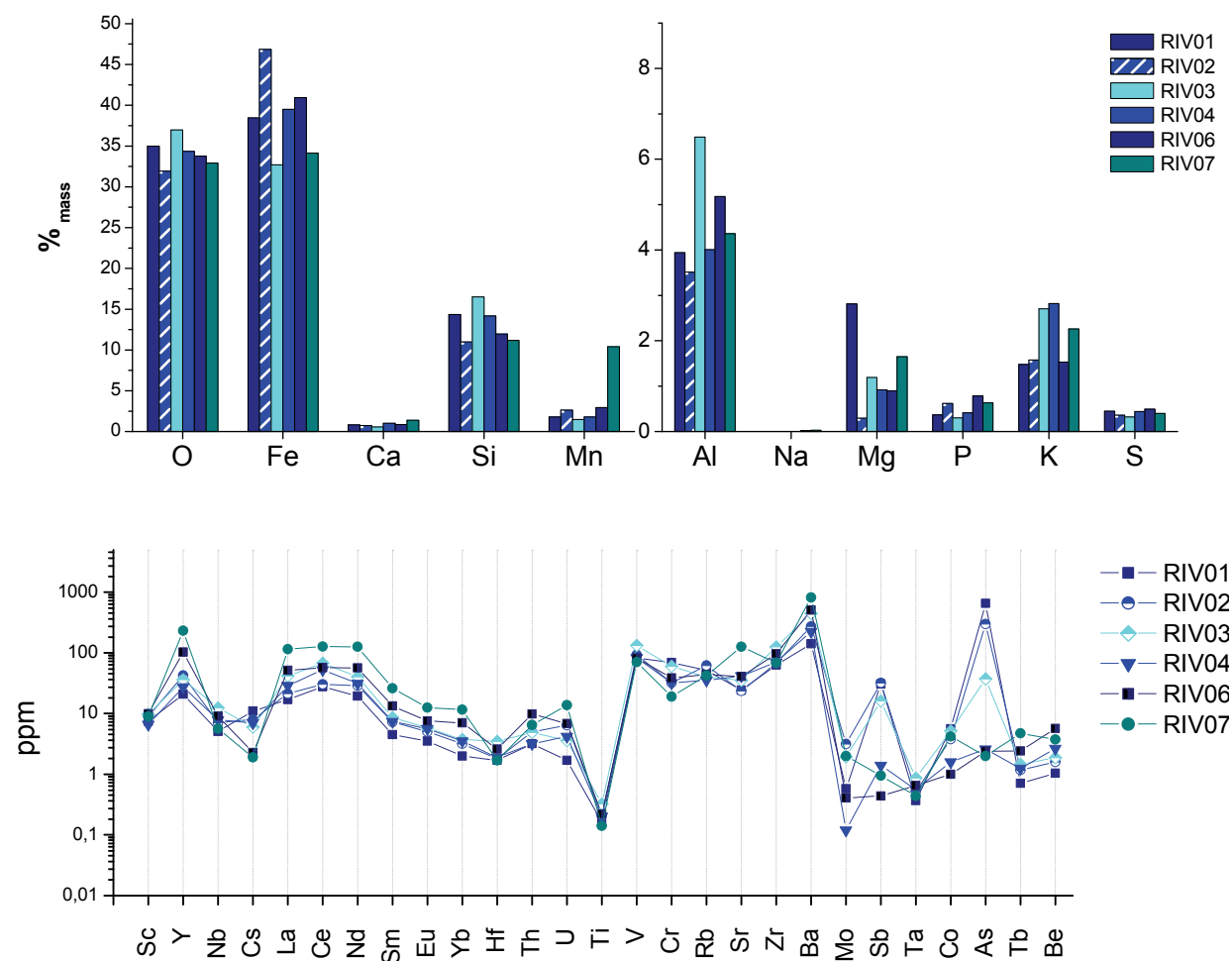


Figure III.14 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Riverenert (EDS, ICP-MS)

1.2.4. Le site de Savignac-les-Ormeaux

La forge de Savignac-les-Ormeaux est un atelier sidérurgique moderne (XVI^e-XVIII^e s.) situé à proximité d'Ax-les-Thermes dans l'arrondissement de Foix (dans l'est du département de l'Ariège) (Grimbert, 2006). La présence d'un bas fourneau et d'un marteau hydraulique témoigne d'opérations de réduction du minerai de fer et de forge d'épuration sur le site. Trois scories coulées à surface cordée ont été prélevées dans les zones de rejet d'activité sidérurgique pour être intégrées dans le corpus ariégeois. De nombreux fragments de minerai de fer ont été retrouvés dans les ferriers ainsi que dans les niveaux d'utilisation du site. L'approvisionnement en minerai le plus probable pour la forge de Savignac semble être celui du Mont Rancié¹⁰². Nous verrons que cette hypothèse sera testée dans le Chapitre V.

¹⁰² D'après l'étude des déchets paléosidérurgiques réalisée par M-P. Coustures. Cf. Grimbert (2006) p.56-91.

Les résultats des analyses en éléments majeurs sur les échantillons de scories témoignent effectivement de l'utilisation d'un minerai riche en Mn ($\sim 6\%_{\text{mass}}$) (Figure III.15). Les scories contiennent des teneurs relativement importantes en Ca ($\sim 4,3\%_{\text{mass}}$), Si ($\sim 12\%_{\text{mass}}$), Al ($\sim 3,3\%_{\text{mass}}$) et K ($\sim 1,7\%_{\text{mass}}$). Les éléments Na, Mg, P et S sont présents en faible quantité ($< 0,5\%_{\text{mass}}$).

Les éléments traces présentent le même type de composition que ceux des scories du site de Castel-Minier et de Lercoul, à savoir des teneurs élevées en La, Ce, Nd, Ti, Sr et Ba ($> 160\text{ppm}$). Le profil de concentrations possède une allure générale sensiblement proche des échantillons de scories précédemment présentés.

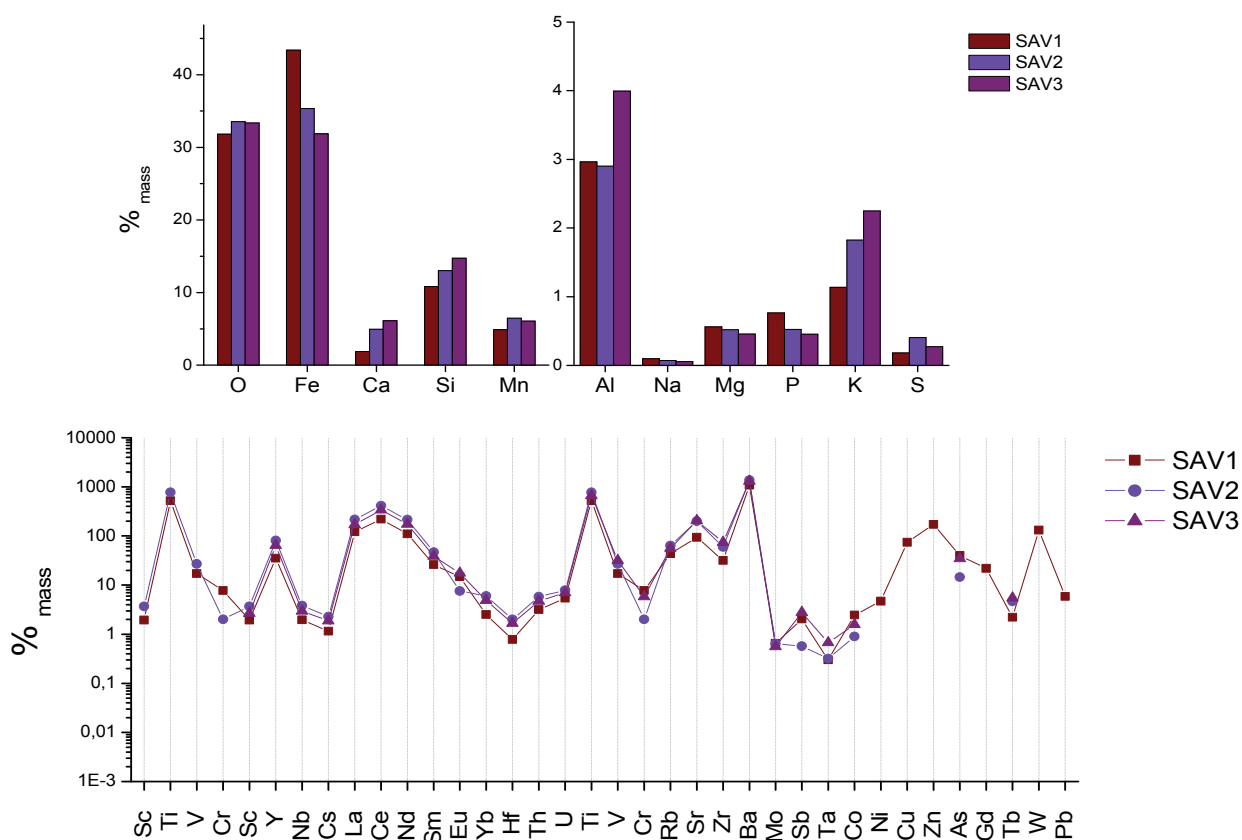


Figure III.15 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Savignac-les-Ormeaux (EDS, ICP-MS)

I.3. LES CHATEAUX EN ARIEGE

Nous allons présenter succinctement les sites castraux ariégeois qui ont livré une partie du corpus des objets métalliques, d'origine inconnue, étudié dans ce travail. Les objets analysés seront décrits plus avant dans le Chapitre V. Le plan général de fouilles pour les trois *castrums* est disponible dans les Annexes C (C.3, C.4 et C.5).

I.3.1. Situation géographique des sites

La fortification de Montréal-de-Sos est située dans le Vicdessos tandis que les châteaux de Mirabat et de Sainte-Catherine sont localisés dans le Couserans (Figure III.16).

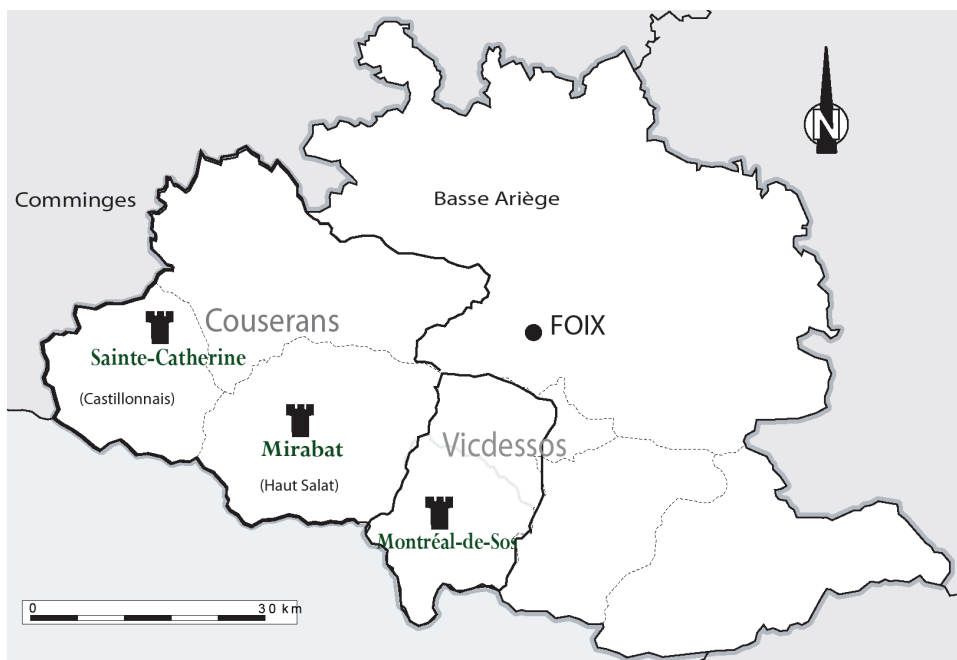


Figure III.16 – Situations des châteaux étudiés en Vicdessos et en Couserans

I.3.2. Montréal-de-Sos

Le site de Montréal-de-Sos¹⁰³ est une fortification comtale occupée du XII^e au XV^e siècle situé en haute vallée du Vicdessos à cinq kilomètres de la mine de Rancié. Ce château médiéval a été bâti par les comtes de Foix à la fin du XII^e siècle lorsque leur suzeraineté s'affirme sur la vallée. Dans la seconde moitié du XIII^e siècle, cette fortification est un point fort symbolique et

¹⁰³ En cours de fouille depuis 2001, responsable Florence Guillot. Etude du mobilier par Nicolas Portet et Marc Comelongue.

défensif. Elle fait partie des cinq plus importants ouvrages du Comté de Foix¹⁰⁴. Au début du XIV^e siècle, le pouvoir du château est réduit, mais l'avènement des forges hydrauliques qui a démultiplié les travaux miniers, lui a redonné son pouvoir. La production et le commerce du fer deviennent des pôles économiques d'intérêt. Montréal-de-Sos domine et surveille alors le marché du fer, notamment vers le Couserans. La présence de scories sur le site semble montrer qu'un atelier aurait pu fonctionner au cours du XIV^e siècle. Cette forge n'est cependant pas associée à un atelier de réduction (Guillot, 2008). Pour ce site, on peut se demander quelle fut la part du fer achetée à proximité ou ailleurs. De même, il est légitime de se poser la question d'une origine ariégeoise pour certains de ces objets comme le mobilier militaire qui était un marqueur des déplacements de groupes humains.

1.3.3. Mirabat

Si certains sites castraux ont été édifiés à proximité des mines de fer¹⁰⁵, l'implantation des fortifications est généralement conditionnée par le besoin de s'installer à proximité de voies de communication : c'est le cas du château de Mirabat¹⁰⁶.

Cet ouvrage fortifié est situé à l'est du Couserans, au sommet d'un piton calcaire, à la rencontre de trois crêtes. Sa position stratégique, qui lui offre une vue circulaire sur l'ensemble de la chaîne frontalière avec l'Espagne, suppose un ouvrage de garnison¹⁰⁷. Nous ignorons qui était le commanditaire de cet ouvrage. L'étude du matériel retrouvé sur le site ouvre des perspectives sur une occupation pouvant remonter à une période antérieure au milieu du XIII^e siècle. La dernière phase d'occupation ne semble pas aller au-delà du milieu du XIV^e siècle.

1.3.4. Sainte-Catherine

Le château de Sainte-Catherine, édifié au XII^e siècle, se situe plus précisément dans le canton du Castillonnais. Cet ouvrage a été modifié et agrandi jusqu'au XIV^e siècle. Le château¹⁰⁸ se situe au point culminant d'une crête qui lui confère une situation dominante sur les limites de l'ancienne seigneurie. La stratigraphie a révélé trois niveaux d'occupation nettement identifiables, qui semblent se placer entre les deux premiers tiers du XIII^e et le début du XIV^e siècle (Rouch, 2005 ; 2006).

Le château de Sainte Catherine se situe plus en profondeur dans la vallée du Couserans par rapport au site de Mirabat, à la limite du comté du Comminges. Le site est donc plus éloigné des axes principaux de communication (Lasnier, 2007).

¹⁰⁴ Les cinq ouvrages sont Foix, Montregrenier, Calamès, Lordat et Montréal.

¹⁰⁵ Montréal-de-Sos, mais aussi Riverenert.

¹⁰⁶ Site fouillé par T.Lasnier, responsable de fouille (Lasnier, 2006).

¹⁰⁷ Voir le bilan de l'opération de sondage à Mirabat par T. Lasnier dans GUILLOT, F., *Naissance, évolutions et fonctions des fortifications médiévales dans les comtés de Foix, Couserans et Comminges*, comptes-rendus d'activités et PCR, rapport 2006.p.55.

¹⁰⁸ La fouille de Sainte-Catherine est issue d'un travail en collaboration avec Philippe Rouch, responsable de l'opération archéologique, et Thibaut Lasnier.

I.4. REDUCTION EXPERIMENTALE

Il a été vu dans le Chapitre I que les études sur le comportement des éléments du minerai à la scorie, jusqu'aux inclusions de l'objet, devaient accompagner les problématiques de provenance. Pour ce faire, nous devons disposer de scories et de produits métalliques obtenus dans des conditions connues (minerai et contaminations). Une réduction expérimentale (XP07) a été réalisée en ce but¹⁰⁹. Il est essentiel de soulever le fait que cette expérimentation est sans aucune application archéologique immédiate mais permet au contraire de fournir à cette étude un outil interprétatif indispensable au comportement des éléments chimiques. Afin de cerner les spécificités de l'approche expérimentale archéométrique, le lecteur pourra se référer à l'article de Dillmann (2009) qui pose les bases d'une réflexion autour de la réalisation d'expérimentations proprement dédiées à des questions archéométriques.

Une description succincte de XP07 est présentée dans ce paragraphe, les résultats de composition étant discutés ultérieurement dans le Chapitre IV.

Cette réduction a été réalisée en ventilation forcée dans un fourneau construit à partir de briques réfractaires, de sable et d'argile de Forges-les-Eaux (Normandie). Un orifice a été laissé à la base du four pour l'évacuation théorique des scories. Il est maintenu fermé tout au long de l'opération de réduction avec un isolant thermique (argile de Forges-les-Eaux). Un revêtement interne et externe en argile a été appliqué sur les parois de four. La tuyère est inclinée de 35° par rapport à l'horizontale.

Le minerai réduit ici provient directement de la mine du Mont Rancié (XP07.min). Il a été grillé¹¹⁰ avant d'être mis sous forme de poudre¹¹¹. La taille des morceaux de charbon de bois introduits dans le four a été calibrée. Seuls les morceaux de dimensions moyennes (maille de 4 cm) ont été utilisés. Des quantités de 10 kg pour le minerai et 16 kg pour le charbon de bois ont été nécessaires à la réduction. L'expérimentation a fonctionné en système isolé : aucun ajout volontaire n'a donc été apporté durant la réduction.

Une masse métallique de 3 kg (Figure III.17) ainsi que des fragments métalliques ont été obtenus. Cette expérience n'a produit que de petites scories et aucune n'a pu être écoulee hors du fourneau pendant la réduction.

¹⁰⁹ En réalité, trois réductions expérimentales ont été réalisées. Cependant, une seule a pu fournir le matériel d'étude suffisant.

¹¹⁰ C'est-à-dire qu'il a subi un chauffage préliminaire dans un feu en aire ouverte avant son introduction dans le fourneau. Le « grillage » a permis de rendre le minerai beaucoup plus friable afin de le concasser plus facilement.

¹¹¹ De précédentes réductions ont montré que ce type de concassage permet d'avoir une grande surface de réaction entre les gaz de combustions et le minerai, ce qui facilite la réduction.

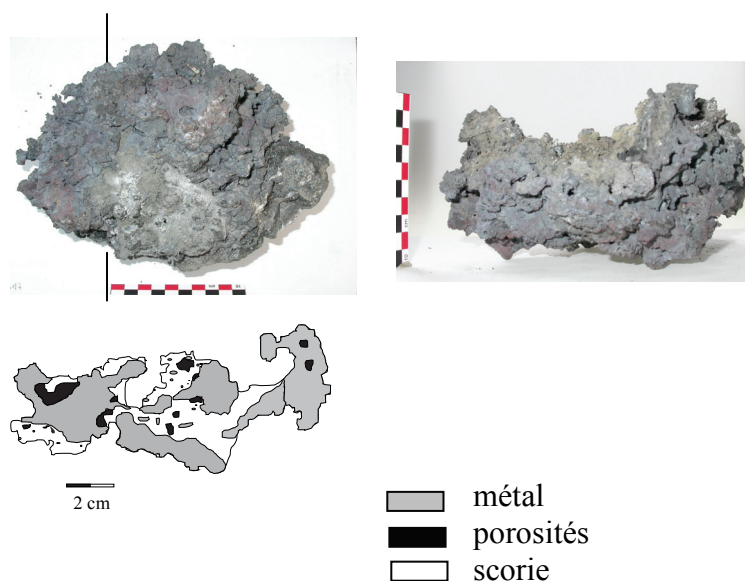


Figure III.17 – Produit de la réduction expérimentale XP07

Cette expérience a ainsi permis d'obtenir des échantillons de référence pour permettre l'étude de la chaîne opératoire complète du point de vue du comportement des éléments chimiques, échantillons qui feront l'objet d'une étude de composition détaillée dans le Chapitre IV (Tableau III.3).

Tableau III.3 – Echantillons de référence issus de la réduction expérimentale XP07

Nom de l'échantillon	Remarque
XP07-min	Minerai géologique du Mont Rancié grillé et mis sous forme de poudre
XP07-sco1	Fragment de scorie coulée
XP07-sco2	Fragment de scorie coulée
XP07-loupe	Loupe de fer issue de la réduction
XP07 paroi1	Fragment de paroi du fourneau
XP07 paroi2	Fragment de paroi du fourneau

II. LES ALPES ITALIENNES

Afin d'établir la signature chimique de la Lombardie, nous avons collecté un nombre représentatif de minerais géologiques extraits dans différentes vallées. Deux sites archéologiques ont également été échantillonnés : le site de Schilpario et de Val Gabbia II.

II.1. SITUATION GEOGRAPHIQUE DES SITES

L'ensemble des prélèvements des minerais géologiques couvrent la région lombarde d'est en ouest permettant un échantillonnage sur plusieurs vallées :

- le Valtorta (mine de Carisole),
- le Valmora (mines de Parisola et San Marco),
- la vallée di Lupi (Valbondione),
- la vallée du Scalve (site de réduction de Schilpario, mines proches du site, mines de Stendata et de Gaffione),
- le Val Camonica (site de réduction de Val Gabbia II et mines de Piazzalunga).

Les sites archéologiques et les mines de fer, pour lesquels des échantillons ont été collectés dans ce travail, sont localisés sur la carte de la Figure III.18.

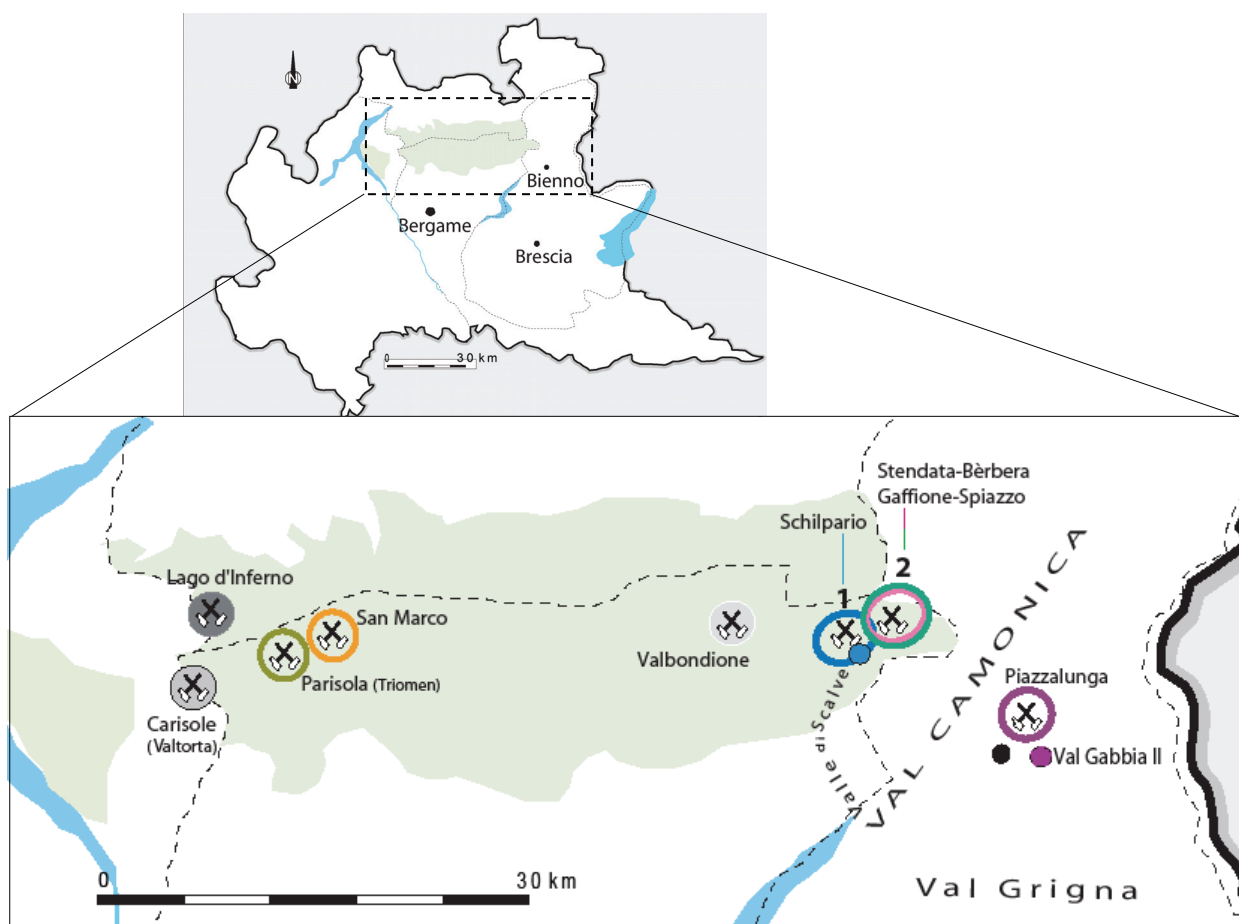


Figure III.18 – Localisation des mines de fer et des sites archéologiques échantillonnés en Lombardie

II.2. CARACTERISATION DES MINERAIS GEOLOGIQUES

II.2.1. Composition des minerais

Nous avons collecté de nombreux minerais géologiques dans plusieurs vallées lombardes¹¹² qui constituent la majorité de notre corpus¹¹³. Des fragments de minerais ont également été mis au jour sur le site de Schilpario (SCHz2s1M1 et SCHz1s1M1). Ces derniers sont de couleur rouge sombre indiquant certainement qu'ils ont été grillés. Un minerai grillé (TIZ0021) retrouvé sur le site de Ponte di Val Gabbia intègre également le corpus de minerais. Les

¹¹² A ce titre, nous remercions M.Tizzoni (Professeur à l'Université de Bergame) pour les visites des mines de fer et des sites archéologiques de la région. Notons également qu'une partie des échantillons analysés ont été fournis par M.Tizzoni.

¹¹³ Les échantillons nommés TIZ, c'est-à-dire ceux provenant du site Ponte Val Gabbia et Piazzalunga, ont été fournis par V.Serneels (Professeur, Département de Géosciences, minéralogie et pétrographie, Université de Fribourg).

compositions en éléments majeurs de l'ensemble de ces échantillons sont représentées dans la Figure III.19. Le code couleur adopté pour les échantillons correspond à celui utilisé sur la carte de localisation présentée *supra*.

Les résultats mettent en évidence des compositions variables. La majorité des minerais ont une teneur en Fe supérieure à 40%_{mass} à l'exception d'un minerai de la mine de Gaffione (Gaf.2bis) et des minerais de Piazzalunga et de Ponte Val Gabbia (nommés TIZ, en violet). Un point majeur à relever est que tous les minerais ont une teneur importante en Mn ($1 < \%_{\text{mass}} < 6$). Cet élément est donc bien l'une des caractéristiques de la signature chimique des minerais issus de la Lombardie. Au contraire, aucun minerai ne contient de P ($< 0,5\%_{\text{mass}}$).

Les minerais prélevés au niveau des mines de Stendata et de Gaffione (rose), et de Lago d'Inferno (noir), semblent contenir de manière générale des teneurs relativement importantes en Mg ($> 2\%_{\text{mass}}$ pour la majorité) en comparaison des autres minerais. De faibles quantités en Na, Ca et K ($< 2\%_{\text{mass}}$) sont mesurées dans l'ensemble des échantillons. De plus, on remarque qu'un des minerais de la mine de Triomen (TRIO3.M1) contient une teneur élevée en S ($\sim 3,5\%_{\text{mass}}$).

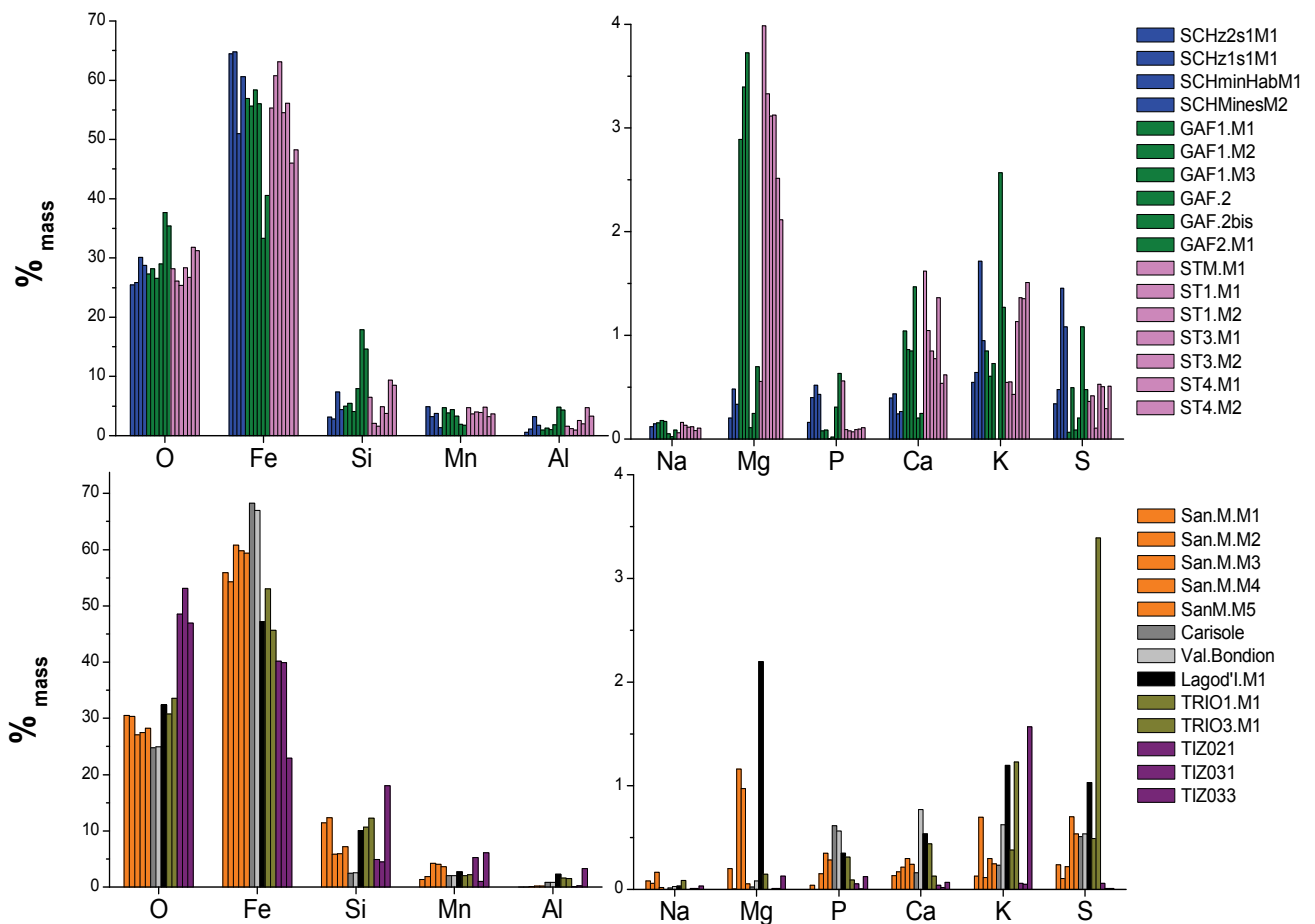


Figure III.19 – Compositions en éléments majeurs des minerais collectés dans les Alpes italiennes. Chaque couleur correspond à une zone géographique donnée de la Lombardie (EDS)

Les résultats de composition en éléments traces sont présentés par zone géographique dans la Figure III.20. On remarque que l'allure générale est identique pour chaque profil de concentrations. Il ne semble donc pas possible de mettre en évidence des différences significatives entre les minerais du point de vue de la composition en teneurs absolues. Les éléments traces les plus abondants sont Ti, Sr et Ba dont les teneurs moyennes sont respectivement 240ppm, 160ppm et 5900ppm. La teneur en Ba est exceptionnellement élevée pour certains minerais. On relève ainsi des valeurs atteignant plus de 68000 ppm pour les minerais de Triomen (TRIO1.M1 et TRIO3.M1) et plus de 23000 ppm pour les mines de Gaffione-Spiazzo (GAF2.M1). La lecture des résultats révèle également que les minerais issus de la mine de San Marco sont caractérisés par des teneurs importantes en Cu (~563ppm) en comparaison des autres minerais¹¹⁴.

¹¹⁴ Notons que les mines de San Marco semblent avoir été initialement des mines de Cu. Des traces d'abattage au feu sont visibles.

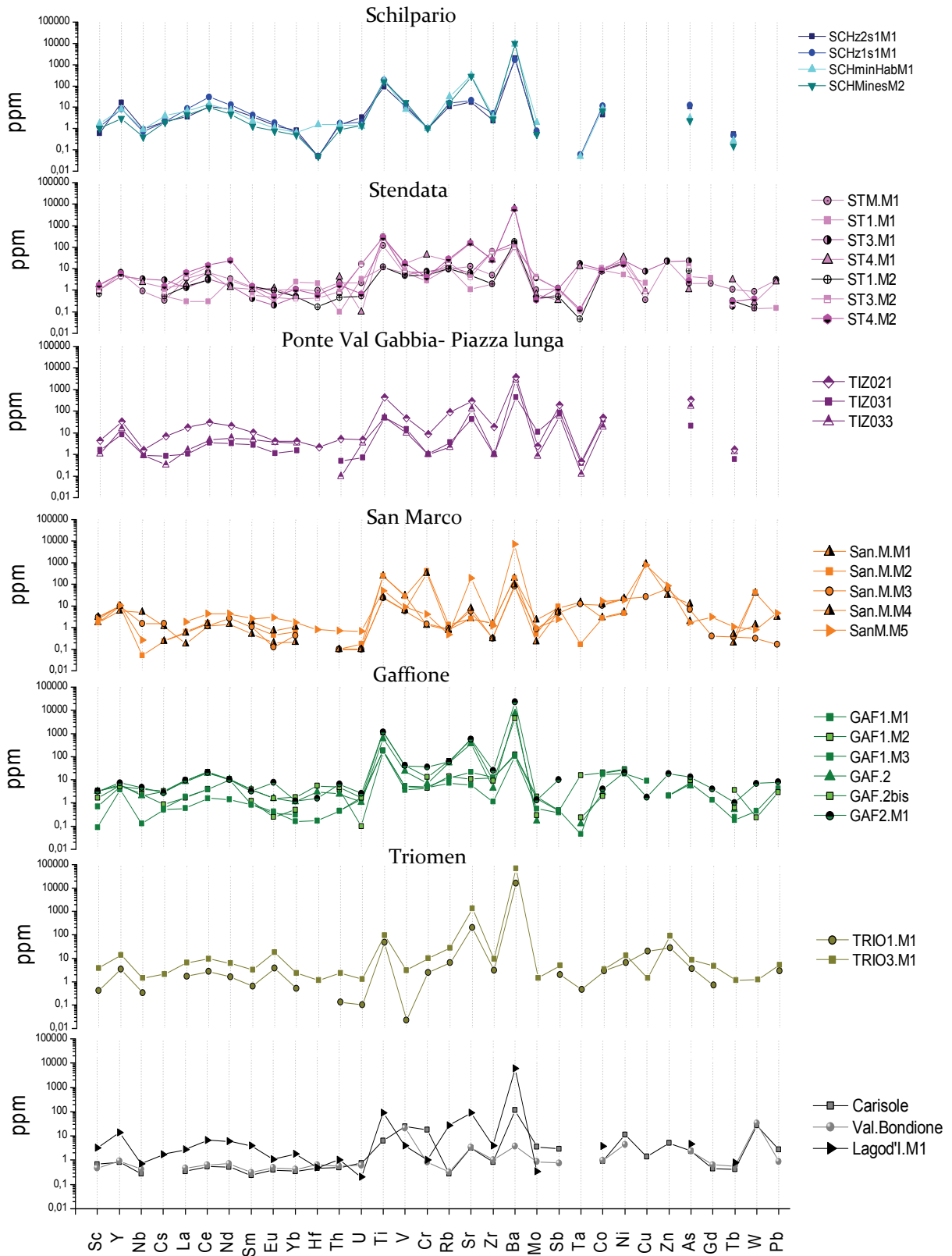


Figure III.20 – Compositions en éléments traces des minerais collectés dans les Alpes italiennes. Chaque profil de concentration correspond à une zone géographique donnée de la Lombardie (ICP-MS, INAA)

II.2.2. Nature des phases

Les minerais géologiques n'ont pas tous été analysés par diffraction des rayons X. Néanmoins, au moins un échantillon de minerai représentatif d'une vallée a été étudié. Les résultats montrent que les échantillons sont de différents types :

- Gaffione : les minerais sont, soit composés de sidérite, soit de goéthite avec une faible quantité d'hématite, soit principalement d'hématite. Dans tous les cas, les minerais contiennent du quartz.
- Schilpario : les mines situées à proximité du site de Schilpario présentent des minerais constitués de goéthite et de quartz. En revanche, les minerais archéologiques mis au jour sur le site de Schilpario ont été identifiés comme étant de l'hématite et du quartz.
- Triomen et Lago d'Inferno : les minerais sont composés principalement de sidérite (FeCO_3) et de quartz.
- San Marco : deux minerais sont principalement composés d'hématite. Un minerai (SanM.M2) est constitué de sidérite avec une certaine quantité de goéthite et d'hématite.

Tableau III.4 – Phases identifiées dans les minerais prélevés en Lombardie (DRX)

Mines	Nom échantillon	Phases identifiées par XRD	Intensité
Gaffione-Spiazzo	GAF1.M1	sidérite	+++
		quartz	
	GAF2	goéthite	++++
		hématite	++
	GAF2.M1	quartz	
		goéthite	+
		hématite	+++
		quartz	
Schilpario	SCHminHab.M1	goéthite	++++
		quartz	
	SCHmin.M2	goéthite	++++
		quartz	
	SCHz2s1.M1	hématite	++++
SCHz1s1.M1	quartz		
Lago d'inferno	Lag-d'I.M1	hématite	++++
		sidérite	+++
		quartz	++
Triomen	TRIO3.M1	quartz	
		sidérite	++++
	TRIO1.M1	sidérite	++++
		quartz	

Mines	Nom échantillon	Phases identifiées par XRD	Intensité
San Marco	SANM.M1	hématite	+++
		quartz	
	SANM.M2	hématite	+
		goethite	++
		sidérite	+++
		quartz	
SANM.M3	goethite	++	
	hématite	++++	
Piazzalunga	TIZ031	Hématite*	
	TIZ033	Goethite*	

*D'après Tizzoni, C.C., *La miniera perduta. Cinque anni di ricerche archeometallurgiche nel territorio di Bienna*. 2000 : Bienna. p. 114.

II.3. LES SITES DE REDUCTION DIRECTE

Deux sites archéologiques ont été échantillonnés en Lombardie : l'un dans la vallée du Scalve (Schilpario), l'autre dans le Val Gabbia (Ponte di Val Gabbia II).

▪ Schilpario

La présence de plusieurs ferriers a pu être mise en évidence sur le site. Nous avons effectué deux sondages dont la fourchette de datation se situe entre le II^e et le VII^e siècle¹¹⁵. Les scories de type scories coulées du procédé direct et des fragments de fonds de four ont été collectés. Deux fragments de minerais ont également été mis au jour. Les résultats de composition obtenus sur les minerais ont été présentés dans le paragraphe précédent (SCHz2s1M1 ; SCHz1s1M1). La fouille a également livré une pièce métallique (SCHmet1) pour laquelle on décèle des faces relativement planes qui témoignent d'un martelage. L'objet possède une forme régulière et un effilement en forme de pointe à l'une des extrémités (Figure III.21). Cet objet, certainement produit sur le site, fera également partie du corpus d'échantillons.



Figure III.21 – Photo de la pièce métallique (ébauche d'outil ?) mise au jour sur le site de Schilpario

¹¹⁵ Datation par Carbone 14 réalisée par le Laboratoire de Mesure du Carbone 14 CEN Saclay 91191 Gif/Yvette Cedex ; date ¹⁴C calibrée : 80AD-590AD pour le premier sondage ; 130AD-610AD pour le deuxième sondage.

▪ Ponte Val Gabbia II

Le site de Val Gabbia II, situé à proximité de Bienna, est d'époque lombarde (haut Moyen Âge) (C. Cucini Tizzoni, 1999). De nombreuses scories ont été retrouvées sur le site : celles issues de la réduction de bas fourneau, des laitiers et des scories de forge. Afin d'identifier la signature du site, nous avons analysé des scories de réduction ainsi que deux laitiers¹¹⁶ (TIZ005, TIZ007). Nous avons également intégré au corpus, un échantillon de minerai grillé retrouvé sur le site (TIZ021) dont les résultats de composition ont été présentés dans le § II.2.1. Notons que l'ensemble des échantillons ont été fournis par V.Serneels¹¹⁷.

▪ Analyse de composition

Des analyses de composition ont été effectuées sur les différentes scories collectées sur les sites archéologiques précités. Les résultats obtenus sur les éléments majeurs montrent que les scories contiennent toutes une teneur élevée en Mn ($>5\%_{\text{mass}}$) et faible en P ($\sim 0,5\%_{\text{mass}}$) (Figure III.22 ; Haut). Les signatures des échantillons sont donc bien caractéristiques de la signature « typée » en manganèse et pauvre en phosphore mise en évidence dans le paragraphe précédent. Les éléments Al, Ca et K sont présents en quantité non négligeable ($0,5 < \%_{\text{mass}} < 4,45$). En revanche, les teneurs mesurées pour les éléments Na, Mg et S sont faibles ($< 0,5\%_{\text{mass}}$).

On trouve ensuite quelques différences de composition entre les scories des deux sites. Ainsi, celles issues du site de Schilpario sont, de manière générale, plus riches en Fe ($\sim 45\%_{\text{mass}}$) que les scories du site de Val Gabbia II ($\sim 32\%_{\text{mass}}$). Les deux laitiers contiennent, quant à eux, une teneur moyenne de $19\%_{\text{mass}}$ en Fe et en Si. Les teneurs en Al, Mg, P et Ca semblent être sensiblement moins élevées pour les scories de Val Gabbia II que pour celles de Schilpario.

Les résultats sur les éléments traces sont également reportés dans la Figure III.22 (bas). Les scories sont riches en Ti (~ 864 ppm), Sr (~ 108 ppm) et Ba (~ 2564 ppm) tandis que la majorité des autres éléments traces sont présents en plus faible quantité (< 45 ppm), et ceci, quelle que soit l'origine des scories. On remarque clairement que l'allure générale des différentes courbes est identique pour les scories d'un même site. Les teneurs les plus variables concernent les éléments qui passent majoritairement dans la loupe (par exemple $4 \text{ ppm} < \text{Ni} < 138 \text{ ppm}$ et $4 \text{ ppm} < \text{Cu} < 43 \text{ ppm}$). Rappelons que les concentrations de ces éléments sont très dépendantes des conditions thermodynamiques qui règnent dans le bas fourneau.

En revanche, des singularités de composition peuvent être mises en évidence entre les scories de chaque site. Ainsi, les éléments Sm (~ 6 ppm), Eu (~ 3 ppm), Yb (~ 2 ppm), Sb ($\sim 0,8$ ppm) et Co ($\sim 3,4$ ppm) sont moins élevées dans les scories de Schilpario que dans celles de

¹¹⁶ Desaulty (2008) a montré que les éléments traces lithophiles contenus dans les minerais se retrouvent totalement dans le laitier. Les laitiers, au même titre que les scories de réduction, ont ainsi une composition représentative de l'héritage chimique du minerai utilisé.

¹¹⁷ Une analyse chimique a été réalisée par V.Serneels en XRF. Les résultats de composition sont publiés dans : C.Cucini Tizzoni (1999) *La miniera perduta. Cinque anni di ricerche archeometallurgiche nel territorio di Bienna*.:Bienna. p.114.

Val Gabbia II (Sm~10 ppm, Eu~7 ppm, Yb~6ppm, Sb~12 ppm, Co~42 ppm). Au contraire, les scories de Schilpario contiennent plus de Hf (~1,8 ppm), Th (~4,3 ppm), Cr(~47 ppm) et ~Zr(55 ppm) que celles de Val Gabbia II (Hf~1 ppm, Th~1,8 ppm, Cr~2,3 ppm, Zr~24 ppm)¹¹⁸.

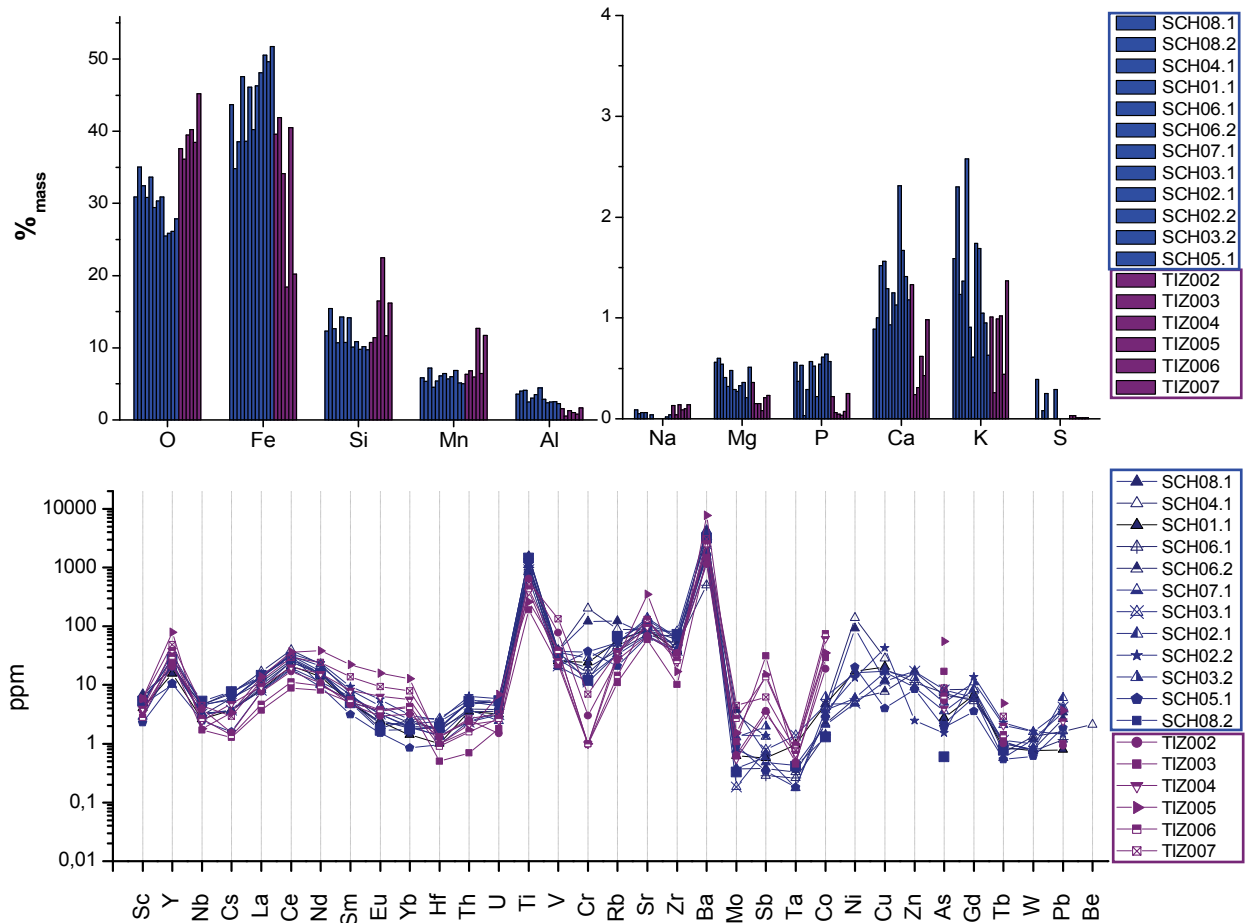


Figure III.22 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories collectées sur les sites de Schilpario et Val Gabbia II. Rectangle bleu : scories de Schilpario. Rectangle violet : scories de Val Gabbia II (EDS, ICP-MS, INAA)

¹¹⁸ Notons alors que certaines différences de composition peuvent être inhérentes à l'étape de réduction puisque des éléments peuvent être apportés au système par les pollutions extérieures (par exemple par les parois pour les éléments Cr et Zr) (voir Chapitre I § I.6).

III. AUTRES ZONES DE PRODUCTION SIDÉRURGIQUE

Cette deuxième partie est consacrée à d'autres zones de production qui seront considérées dans cette étude : l'Andorre, la Montagne Noire et le Dauphiné. Nous avons cherché à caractériser leurs signatures chimiques afin de pouvoir les comparer à celle de la zone ariégeoise et tester ainsi des hypothèses de provenance.

III.1. L'ANDORRE

L'activité sidérurgique en Andorre se développa entre les XVII^e et XIX^e siècles (Codina *et al.*, 2001a). Il est donc à noter que cette phase d'activité ne correspond pas à la période considérée pour notre problématique (XIII^e-XV^e siècles). Néanmoins, nous avons souhaité établir la signature chimique de cet espace sidérurgique afin de comparer les signatures de différents espaces sidérurgiques et tester par conséquent la méthodologie qui sera mise en place dans le Chapitre IV.

Dans cet objectif, nous avons établi un corpus d'échantillons issus de deux forges à la catalane¹¹⁹ du XIX^e et XVIII^e siècles : la Farga Rossell et la Farga Areny. La forge Rossell, qui fut construite en 1842 et a fonctionné jusqu'en 1876, est constituée d'un bas foyer, d'un gros marteau et d'un martinet¹²⁰ (Codina *et al.*, 2001b). La forge Areny est quant à elle plus ancienne que la forge Rossell. Des échantillons représentatifs de la totalité de la chaîne opératoire (minerai, scories, produits ferreux) ont été collectés sur les deux forges fouillées.

La typologie des déchets est variée. Les scories analysées ici sont issues du bas foyer (Figure III.23). Le minerai employé sur les deux forges provenait du gisement de la mine de la Coma de Ransol, sur le versant est du massif de la Serrera. La signature que nous établirons pour l'Andorre sera donc caractéristique de ce gisement. Plusieurs fragments centimétriques de minerai retrouvés dans le four de grillage des deux forges ont également été analysés.

¹¹⁹ « Le procédé à la catalane est une méthode directe de réduction du minerai de fer qui apparaît dans l'est des Pyrénées au XVII^e siècle. Il est caractérisé par la présence d'un foyer quadrangulaire dont certaines parois sont constituées de pièces métalliques, par l'utilisation d'une trompe hydro-éolienne comme appareil de soufflerie et d'un marteau hydraulique pour cingler et étirer la loupe (*massé*) ». Cf. Cantelaube & Codina (2008).

¹²⁰ Notons qu'une ligne de recherche traite de la sidérurgie au sein du Servei de Recerca Històrica del Patrimoni Cultural d'Andorra.



Figure III.23 – Différents types de scories mises au jour sur les Farga Areny et Farga Rossell et analysées dans ce travail : (FA ss Cntx) : fragment de la sole du bas foyer, scorie compacte ; (FA9101) : partie d'une coulée du chio ; (FR641) : scories coulées très poreuses (clichés O.Codina)

Les résultats des éléments majeurs obtenus sur ces échantillons indiquent des teneurs en Fe et Mn élevées pour les minerais de la vallée de Ransol ($45\%_{\text{mass}} < \text{Fe} < 66\%_{\text{mass}}$, $3,3\%_{\text{mass}} < \text{Mn} < 5\%_{\text{mass}}$). Le minerai trouvé sur les sites des deux forges andorranes est plutôt pauvre en Ca ($\sim 0,5\%_{\text{mass}}$). Le grillage du minerai aurait ainsi permis la dissociation des carbonates car les minerais géologiques sont décrits comme étant chargés de carbonates calcaires (Codina *et al.*, 2001a). Les scories sont principalement composées de Fe ($\sim 38\%_{\text{mass}}$), Mn ($\sim 6\%_{\text{mass}}$), Si ($\sim 13\%_{\text{mass}}$) et Al ($\sim 2,4\%_{\text{mass}}$). On trouve également des teneurs non négligeables en K et Ca ($0,8\%_{\text{mass}}$ et $1,8\%_{\text{mass}}$ respectivement). Elles sont en revanche très pauvres en Na, Mg, P et S ($< 0,5\%_{\text{mass}}$).

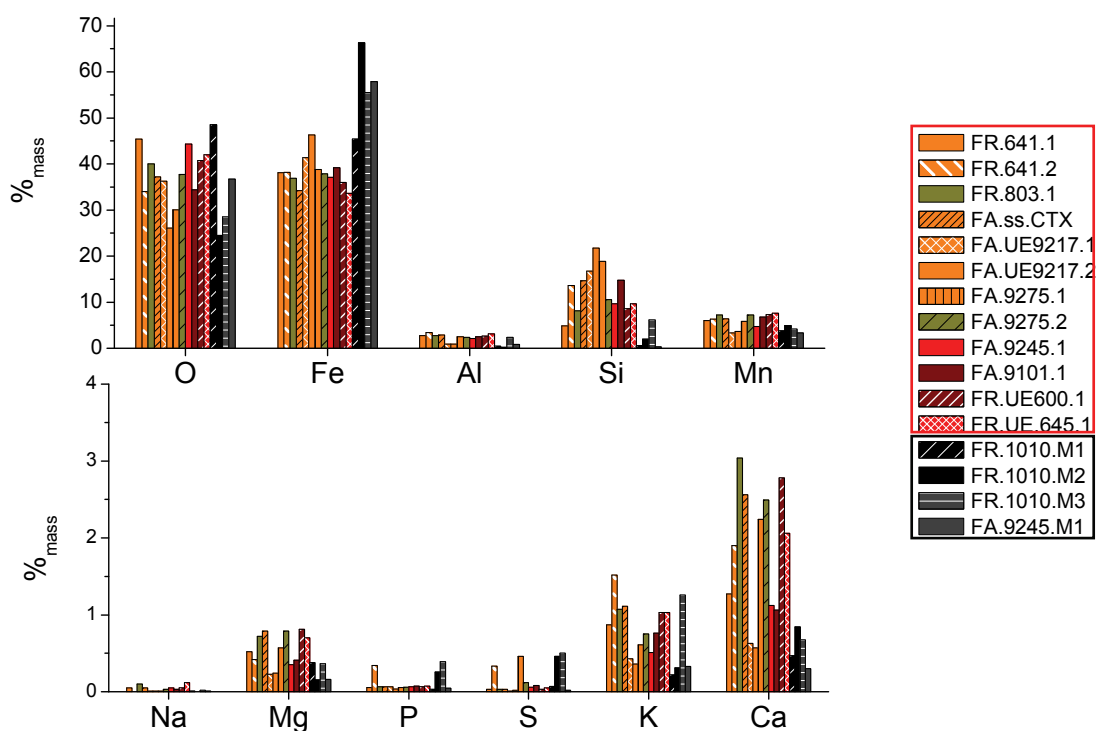


Figure III.24 – Compositions en éléments majeurs des scories et minerais collectés sur les Farga Rossell et Farga Areny. Rectangle rouge : échantillons de scories. Rectangle noir : échantillons de minerais (EDS)

Les résultats des éléments traces mettent en lumière, autant pour les minerais que les scories, des teneurs importantes en Ti (~1003ppm), V (~366ppm), Ba (~136ppm) et dans une moindre mesure Zr (~41 ppm) (Figure III.25). Nous constatons que les échantillons de scories présentent des compositions assez homogènes à l'exception des éléments Cr ($3 < \text{ppm} < 25$) et Zr ($1 < \text{ppm} < 78$). Il a déjà été vu que cette dispersion de concentration peut être inhérente aux phénomènes de pollution.

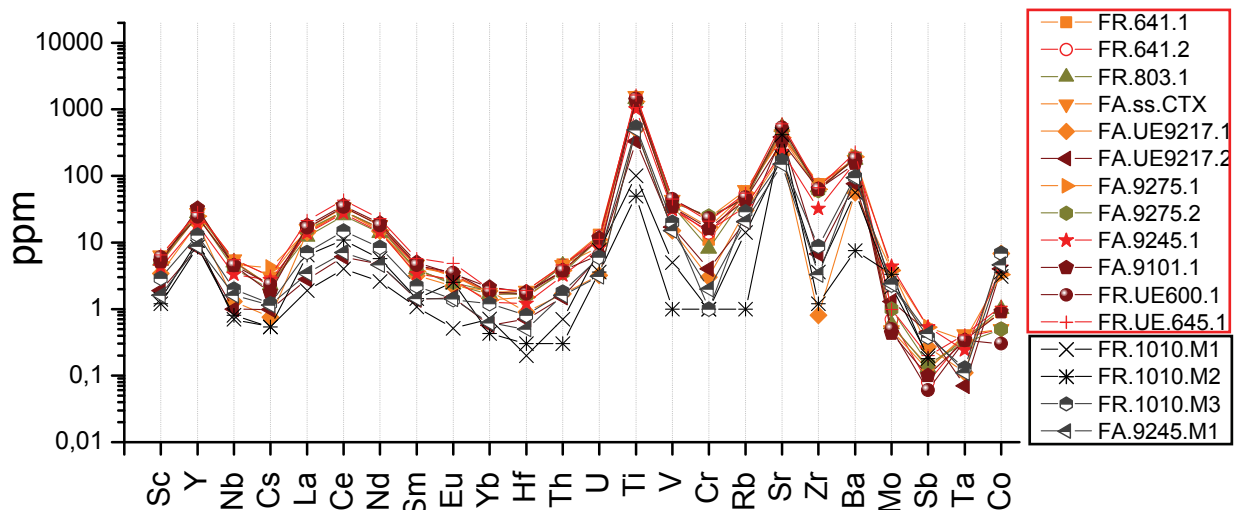


Figure III.25 – Compositions en éléments traces des scories et minerais collectés sur les Farga Rossell et Farga Areny. Rectangle rouge : échantillons de scories. Rectangle noir : échantillons de minerais (ICP-MS, INAA)

Des produits ferreux ont été associés aux précédents échantillons pour constituer le corpus andorran. La production de la forge Rossell était essentiellement des pièces semi-manufacturées (des barres, des verges, ...). Nous avons étudié :

- une pièce (un lingot de fer) qui servait à supporter le nez de la tuyère dans le bas foyer et qui, d'après les textes, a été manufacturée à la forge,
- un fragment d'une plaque, production courante à la forge¹²¹,
- un fragment de métal retrouvé au fond du canal d'évacuation de la forge et qui pourrait correspondre à un « masser perdu »¹²²,
- un fragment de fer ayant la forme d'une tirette.

La forge Areny fabriquait certains produits finis. Seuls des fragments de fer, des déchets de martelage ont été ici considérés.

¹²¹ Certaines pourraient provenir de déchets de découpe.

¹²² A une réduction ratée dont les forgerons s'étaient débarrassés à chaud.

III.2. LA MONTAGNE NOIRE

Le nombre de ferriers recensés dans la région de la Montagne Noire, au sud-ouest du Massif Central, témoignent d'une activité sidérurgique importante. Au Moyen Âge, celle-ci est attestée au sud, dans le Minervois, ainsi qu'au Nord, à Lacaune (Verna, 2000).

Le site métallurgique du domaine des Forges, aux Martys, est un site de référence d'époque gallo-romaine fouillé depuis 1972. De nombreux travaux ont été réalisés sur le centre des Martys ; on citera les travaux de l'équipe de C. Domergue (Université de Toulouse) (Domergue, 1993 ; Jarrier, *et al.*, 1995 ; 1996). Dans ce travail, la caractérisation de la signature de la Montagne Noire reposera sur les résultats de compositions obtenus sur des minerais et scories de cet atelier sidérurgique et publiés par Coustures *et al.* (2003). Les minerais de la Montagne Noire sont également caractérisés par des teneurs élevées en Mn ($\sim 2\%_{\text{mass}}$) et faibles en P ($< 0,5\%_{\text{mass}}$).

Il n'existe aucun témoignage que ce centre de production ait utilisé le minerai exploité à l'époque médiévale. Par conséquent, il se peut que la zone d'activité sidérurgique médiévale ne présente pas exactement la même signature chimique¹²³. Néanmoins, ces échantillons permettront de fournir de bons éléments de comparaison avec ceux retrouvés en Ariège dans ce travail.

III.3. LE DAUPHINE

Enfin, nous nous sommes intéressés à la signature chimique du Dauphiné. Nous avons vu, en effet, que cette région aurait pu approvisionner la construction du Palais des Papes d'Avignon (Cf. Chapitre I § IV.6). L'ensemble sidérurgique et minier des environs d'Allevard, aux confins du Dauphiné, est particulièrement riche et en exploitation depuis l'époque médiévale. La communauté d'Allevard vouée à la sidérurgie regroupe plusieurs vallées environnantes et domine un puissant gisement de fer.

Dans une première approche, pour établir la signature de cet espace sidérurgique, nous avons analysé les échantillons disponibles dans la base PalSid, c'est-à-dire ceux mis au jour sur le site de la Pelouse. Il s'agit d'un site daté du XVII^e siècle qui appartient au district sidérurgique d'Allevard¹²⁴. A cette période, des martinets, autre type de forge hydraulique de réduction directe, étaient alors implantés dans la région¹²⁵.

¹²³ Des études montrent que les gisements ferrifères (chapeau de fer ou gossan) de la Montagne Noire sont de deux types (Domergue, 1993). Un premier type contient des teneurs significatives en As (Saksigne, Cabrespine), le deuxième des teneurs en plomb et zinc (la Loubatière, la Caunette).

¹²⁴ Pour plus de renseignements, le lecteur pourra se reporter au rapport de sondage du site de la Pelouse (Bruno-Dupraz & Peyre, 1988).

¹²⁵ Le martinet du Dauphiné pourrait associer martelage et soufflerie hydrauliques dès l'origine. Belhoste (2000) *Martinetus et fusina dans la sidérurgie alpine aux XIII^e et XIV^e siècles*, in *Il Ferro Nelle Alpi*.

Le corpus est constitué de scories, coulées majoritairement, ainsi que de deux minerais (PEL87 10 et PEL87 11). La composition en éléments majeurs de ces échantillons est issue de la base PalSid¹²⁶ tandis que nous avons réalisé l'analyse en éléments traces. Ces résultats de composition sont présentés dans la Figure III.26. Nous constatons que les échantillons sont caractérisés par une concentration importante en Mn (~3%_{mass}). Les éléments traces les plus abondants (>50ppm) sont Y, Ti, Sr, Ba et Co. Aucune composition particulière ne peut être mise en évidence entre les scories.

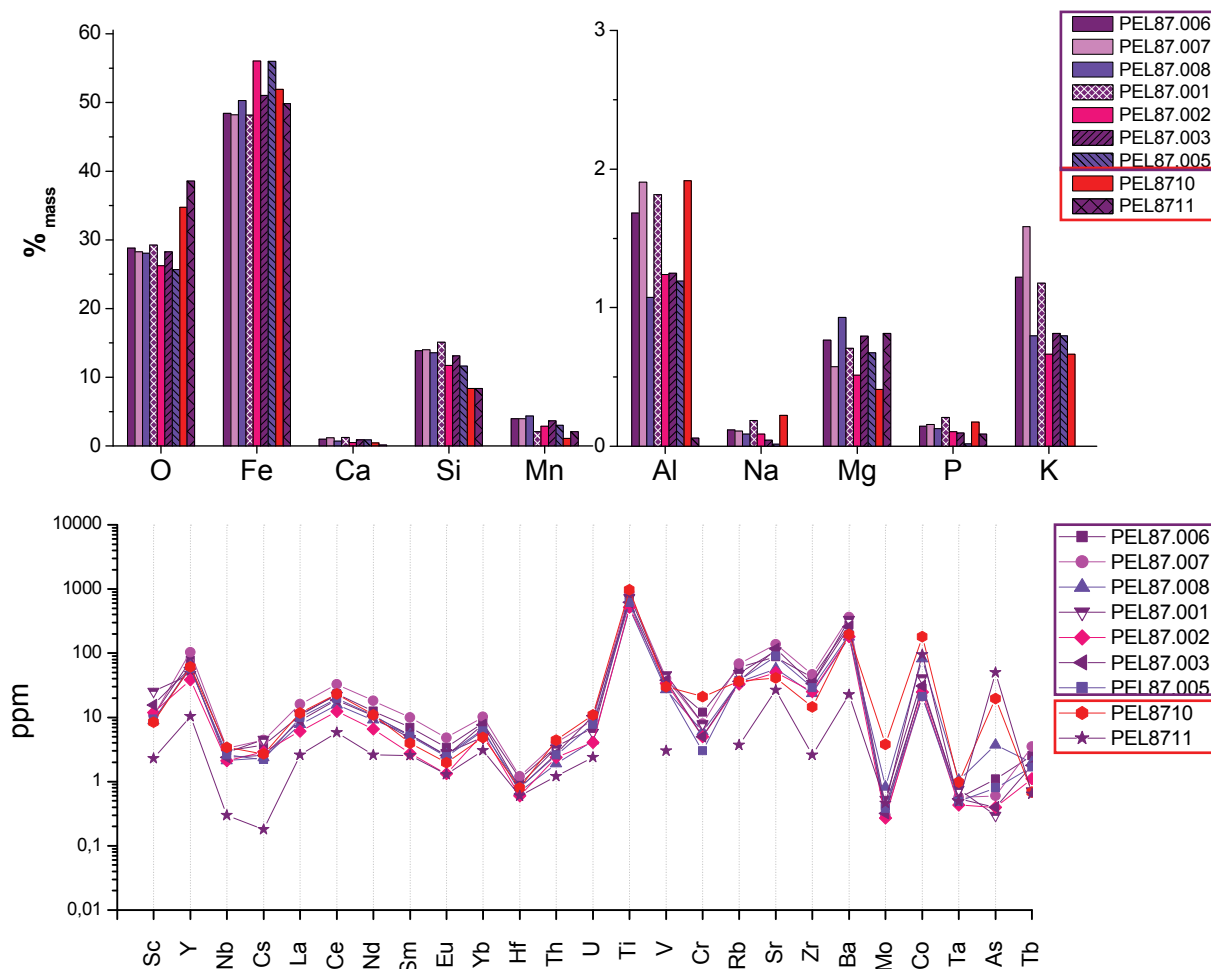


Figure III.26 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories et minerais du site de la Pelouse (Allevard). Rectangle violet : échantillons de scories. Rectangle rouge : échantillons de minerais (Base PalSid, ICP-MS)

¹²⁶ Analyses effectuées par A.Ploquin au C.R.P.G de Nancy.

IV. COMPARAISON DES COMPOSITIONS DES ÉCHANTILLONS ISSUS DES DIFFÉRENTS ESPACES SIDÉRURGIQUES

Nous terminerons ce chapitre par la comparaison des teneurs absolues en éléments traces des échantillons (minerais et scories) issus des différentes zones de production médiévales considérées dans ce travail : l'Ariège, la Lombardie, la Montagne Noire et le Dauphiné, toutes associées à des minerais manganésifères. Cela nous permettra d'évaluer si des compositions sont caractéristiques d'un espace sidérurgique donné, et donc, s'il est possible *in fine* de distinguer les échantillons d'origine différente. Les teneurs absolues en éléments traces de chacune des zones précitées sont confrontées dans la Figure III.27.

La lecture des résultats révèle que les teneurs en éléments traces sont du même ordre de grandeur pour ces quatre espaces sidérurgiques. Il apparaît donc qu'il n'est pas possible de distinguer les échantillons d'une origine différente en considérant uniquement ce paramètre.

On remarque néanmoins quelques singularités de composition :

- Les échantillons de l'espace lombard sont, de manière générale, moins riches en La et Ce (teneurs moyennes : 6 et 14 ppm respectivement) par rapport aux échantillons des autres zones de production.
- Les teneurs en Zn, W et Pb sont sensiblement plus élevées dans les échantillons ariégeois que dans les échantillons d'une autre origine (teneurs moyennes respectives : 294ppm, 22ppm, 53ppm pour l'Ariège).
- L'élément baryum est présent en quantité plus élevée dans les échantillons lombards en comparaison des autres échantillons (teneurs moyennes : 4639ppm pour la Lombardie ; 586ppm pour l'Ariège ; 545ppm pour la Montagne Noire ; 223ppm pour le Dauphiné). Néanmoins, cet élément peut être apporté en grande quantité dans les scories par les cendres du charbon de bois lors de la réduction et ne peut être un élément absolu de discrimination.

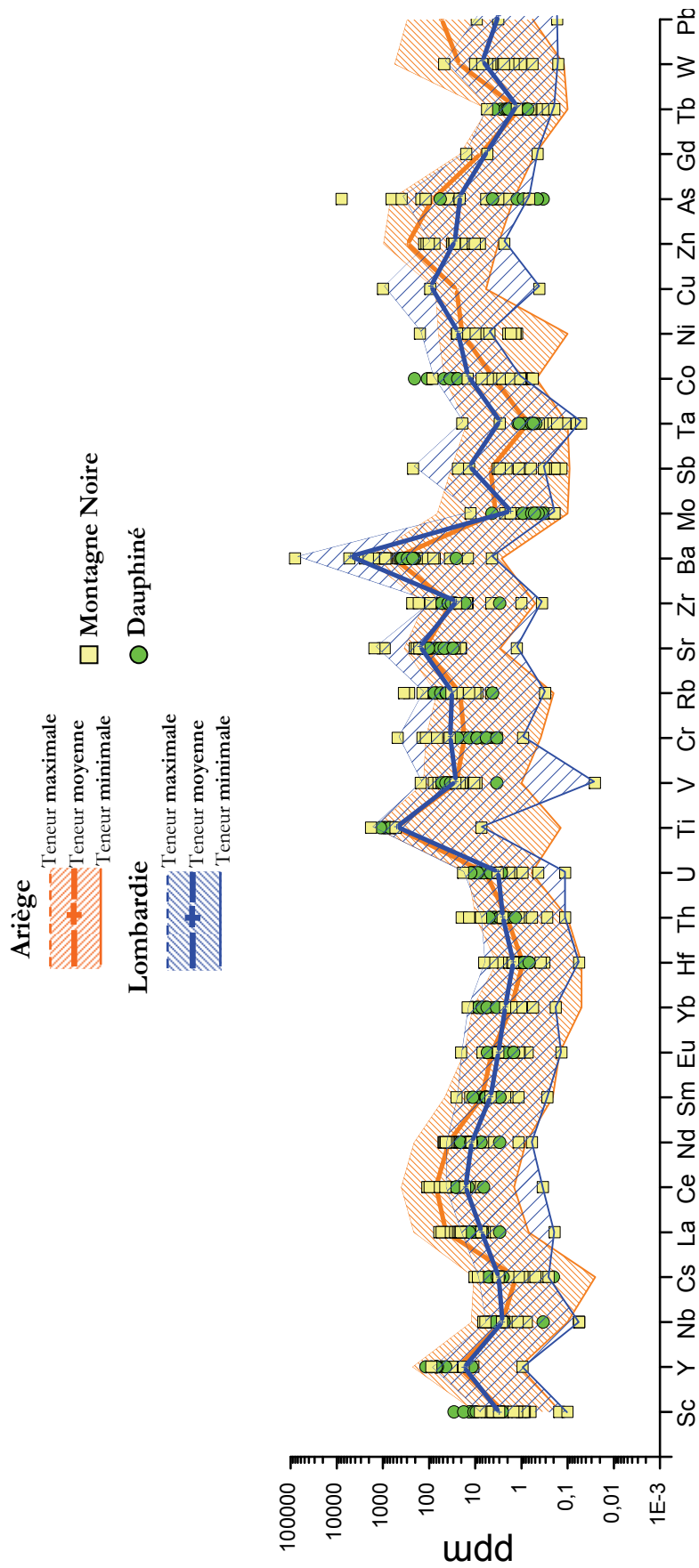


Figure III.27 – Comparaison des compositions en éléments traces des échantillons issus de l'Ariège, de la Lombardie, de la Montagne Noire et du Dauphiné (INAA, ICP-MS)

Chapitre IV :

**COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE
AVEC LES ESPACES SIDÉRURGIQUES
LOMBARD ET ARIÉGEOIS.
MISE EN PLACE D'UNE MÉTHODOLOGIE
BASÉE SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE**

Chapitre IV

COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE AVEC LES ESPACES SIDÉRURGIQUES LOMBARDE ET ARIÉGEAIS. MISE EN PLACE D'UNE MÉTHODOLOGIE BASÉE SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE

LES OBJECTIFS DE L'ETUDE, précisés à l'issue de la revue bibliographique, sont d'établir une méthodologie basée sur l'approche multivariée afin de caractériser la signature chimique des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard et d'effectuer ainsi des études de provenance des objets archéologiques. Dans ce but, nous avons dégagé deux axes de travail. D'une part la caractérisation fine des données intervenant dans l'analyse multivariée pour décrire les espaces sidérurgiques, et d'autre part la mise au point et la validation de notre approche méthodologique.

Ce quatrième chapitre se décline en cinq parties, qui détaillent l'approche méthodologique mise en place pour étudier la provenance d'objets archéologiques ferreux. La description du comportement des éléments chimiques pour nos systèmes suivie de la présentation des éléments sélectionnés pour la caractérisation des signatures chimiques des espaces sidérurgiques constitue la première partie. Sera ensuite décrit le traitement apporté aux données brutes, nécessaire avant d'appliquer l'approche multivariée. La troisième partie sera consacrée à la description de l'échantillonnage associé aux deux espaces sidérurgiques ariégeois et lombard pour comprendre et définir le plus justement possible leur signature chimique à partir des données analytiques disponibles et en tenant compte de leur qualité. Cette caractérisation précise des signatures chimiques nous permettra, enfin, de mettre au point une méthodologie basée sur l'analyse multivariée pour les études de provenance. Aussi, nous chercherons à valider cette méthodologie pour nos applications historiques. Enfin, la dernière partie proposera la démarche générale finalement adoptée.

I. SÉLECTION DES ÉLÉMENTS DISCRIMINANTS

Pour les études de provenance, nous avons choisi de faire appel à l’empreinte géochimique. Le rapport de deux éléments présents dans le minerai, qui passent très majoritairement dans la scorie et dont les teneurs ne sont pas modifiées par des pollutions extérieures reste constant du minerai jusqu’à la scorie (L’Héritier *et al.*, 2008 ; Desaulty, 2008). La valeur la plus informative est donc celle du rapport élémentaire. Dans cette partie, nous nous attacherons à caractériser le comportement des éléments afin de sélectionner ceux capables de définir les signatures chimiques des espaces sidérurgiques par un rapport constant élémentaire. A ce sujet, un important travail de recherche a déjà été effectué par A.-M. Desaulty dans ses travaux de thèse. Le but est ici de tester un autre système (minerai, charbon, scorie) que ceux étudiés par Desaulty et de comparer, ensuite, le comportement des éléments.

I.1. CHOIX DES ELEMENTS A RAPPORTS CONSTANTS

Dans le but de disposer d’échantillons de référence, une expérimentation de réduction directe (XP07), décrite dans le Chapitre III (§ I.4), nous a permis de produire des scories et du métal à partir d’un minerai géologique connu et typé chimiquement (forte concentration en MnO et pauvre en P₂O₅). Ce minerai provient d’une mine exploitée à l’époque médiévale en Ariège, celle du Mont Rancié¹²⁷. Aucun ajout volontaire n’a été apporté au système. Cette expérience n’a produit que de petites scories et aucune n’a pu être écoulée hors du bas fourneau pendant la réduction.

I.1.1. Réduction expérimentale

I.1.1.1. Les matières premières

La quantité de charbon introduite dans le four était de 16 kg pour 10 kg de minerai. L’ensemble des matières premières (minerai, argile, charbon de bois) utilisées pour cette expérimentation ont été analysées afin de préciser leur participation à la formation de la scorie. Les compositions en éléments majeurs, mineurs et traces du minerai et du charbon de bois sont comparées et représentées dans la Figure IV.1.

¹²⁷ Rappelons que le minerai utilisé pour cette réduction a été grillé avant d’être mis sous forme de poudre.

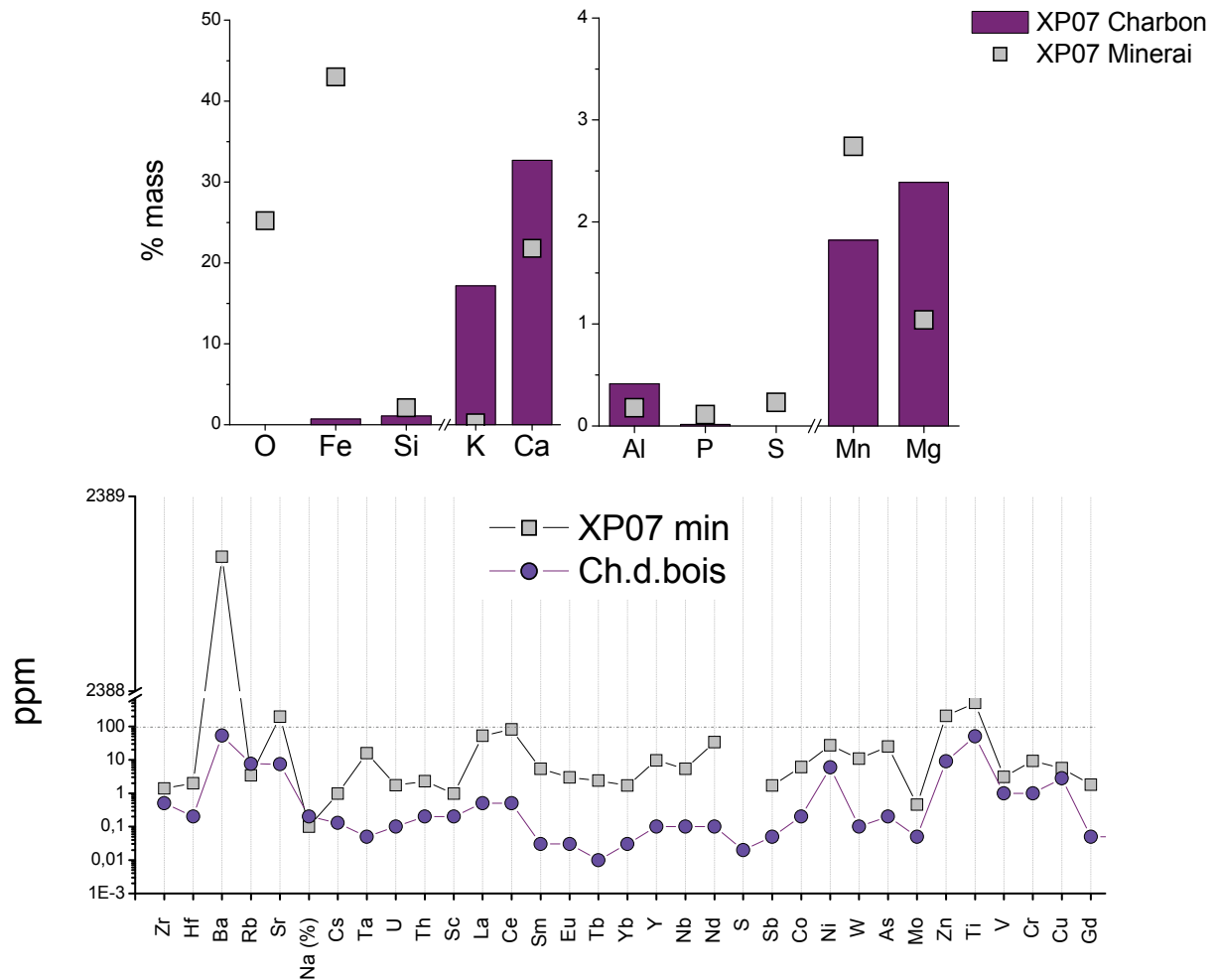


Figure IV.1 – Comparaison des compositions en éléments majeurs, mineurs et traces du charbon de bois et du minerai. Nombre d'échantillons analysés : un pour chaque matière première (EDS, ICP-MS, INAA)

Les analyses chimiques du minerai confirment la teneur élevée en manganèse (de l'ordre de 3%_{mass}) et pauvre en phosphore (<0,5%_{mass}). Elles montrent également une teneur en fer de l'ordre de 45%_{mass}. Il est à noter l'abondance en calcium (~21%_{mass}) et les basses teneurs en alcalins K et Na (<0,2%_{mass}). La composition de ce minerai est typique des gisements d'hématite à gangue calcique caractéristiques de la mine de Rancié (Chapitre III § I.1.2). Pour les éléments traces, seuls les éléments suivants ont des teneurs qui dépassent la centaine de ppm: Ba (jusqu'à 2300 ppm), Ti (500 ppm), Zn et Sr (~200 ppm). Les éléments La et Ce sont également présents en quantité relativement abondante (~50 et 80 ppm respectivement).

Les résultats de l'analyse du charbon de bois montrent que sa composition en éléments majeurs est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature : des teneurs abondantes en calcium (32%_{mass}) et potassium (17%_{mass}) et des teneurs non négligeables pour les éléments Fe, Mg, Mn et Al (0,5<%_{mass}<2,5). Pour les éléments traces, les teneurs les plus élevées sont

celles du titane (50 ppm) et celles des éléments Ba, Rb, Sr, Zn ($8 < \text{ppm} < 50$). Elles sont cependant notablement plus faibles que celles présentes dans le minerai.

La confrontation des compositions du minerai et du charbon laisse penser que ce dernier apportera principalement du potassium au système d'autant plus que le minerai utilisé en contient très peu ($0,3\%_{\text{mass}}$). Toutefois, l'influence du charbon pour le calcium ne doit pas être négligée, même si sa teneur dans le minerai est élevée ($21\%_{\text{mass}}$). Les teneurs en magnésium et aluminium présentes dans le minerai sont faibles par rapport à celles du charbon de bois. En conséquence, on pourra s'attendre, pour ces éléments, à une influence chimique des cendres du charbon de bois sur la composition de la scorie.

Deux prélèvements de la paroi utilisée pour la construction du four ont également été analysés. Les résultats des teneurs en éléments majeurs, mineurs et traces comparés au minerai sont reportés dans la Figure IV.2. Les constituants principaux de la paroi sont O ($\sim 45\%_{\text{mass}}$), Si ($\sim 41\%_{\text{mass}}$), Fe ($\sim 6\%_{\text{mass}}$) et Al ($4\%_{\text{mass}}$). Le calcium est en revanche présent en quantité beaucoup plus faible ($1\%_{\text{mass}}$). Les éléments mineurs et traces les plus abondants dans la paroi sont Ti (~ 2200 ppm) et, à un moindre degré, Ba (105 ppm) et Zr (85 ppm). Pour les autres éléments traces, les teneurs sont nettement inférieures à la centaine de ppm. Les teneurs en Zr, Rb, Ti, V et Cr sont importantes comparées à celles détectées dans le minerai. Pour ces éléments, la contribution de la paroi pourrait être perceptible. A nouveau, compte tenu des faibles teneurs en aluminium et silicium dans le minerai, l'influence de ces éléments pourrait également être détectable sur la composition de la scorie.

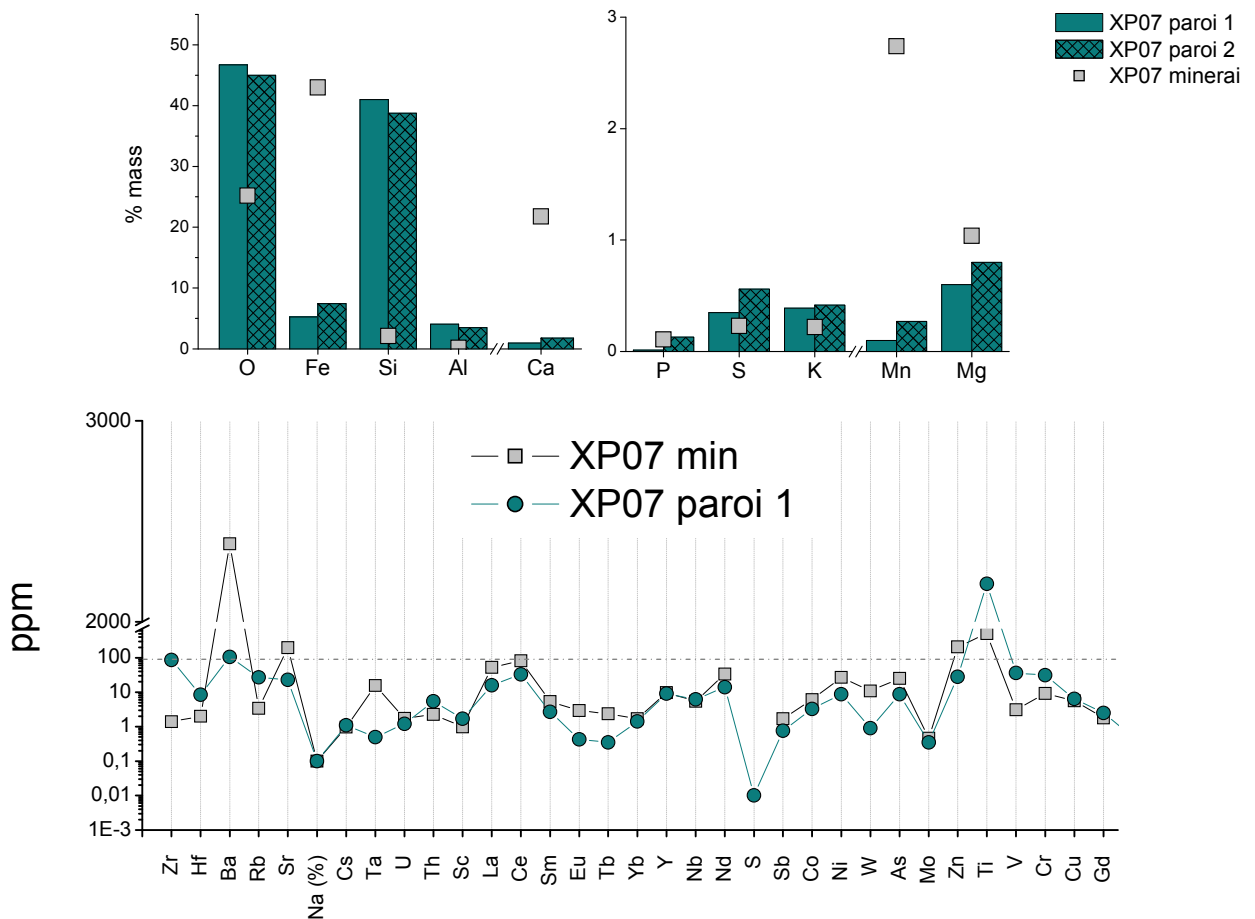


Figure IV.2 – Comparaison des compositions en éléments majeurs et traces de la paroi du bas fourneau et du mineraï. Nombre d'échantillons analysés : deux pour la composition en éléments majeurs de la paroi et un pour les éléments traces ; un échantillon pour la composition en éléments majeurs et traces du mineraï (EDS, ICP-MS, INAA)

1.1.1.2. Comportement des éléments et sources de pollution

Pour une bonne compréhension du comportement de l'ensemble des éléments, les compositions des déchets sont représentées normalisées à celle du mineraï original. En d'autres termes, nous observons le rapport entre la concentration d'un élément dans l'échantillon et celle de ce même élément dans le mineraï¹²⁸. Pour cette expérimentation, la matrice métallique de la loupe n'a pas été analysée¹²⁹. Nous nous baserons donc uniquement sur les résultats obtenus sur les scories. Deux scories coulées issues de la réduction ont été étudiées. Leurs compositions élémentaires sont très proches et nous avons, par conséquent, calculé les concentrations normalisées à partir de la moyenne des deux séries de mesure. Nous appliquons ici la représentation graphique adoptée par Desaulty (2008) pour la distinction des différents

¹²⁸ $[E]_{\text{scorie}} / [E]_{\text{mineraï}}$, avec $[E]$ la concentration élémentaire.

¹²⁹ A titre informatif, l'observation microscopique d'une coupe transversale a montré qu'elle contient une quantité importante de scorie sous forme d'inclusions et que l'ensemble de la structure métallique est ferritique.

comportements, déjà présentée dans le Chapitre I § I.7.1, et reprenons exactement les mêmes critères qui permettent de les différencier. Cette procédure permet de définir un facteur d'enrichissement de la scorie par rapport au minerai, nommé \mathcal{E}^{m}_{sc} . Pour une présentation détaillée de ce graphique, se reporter aux travaux de Desaulty (2008). Ce facteur d'enrichissement relatif à l'ensemble des éléments analysés pour XP07 est représenté dans la Figure IV.3.

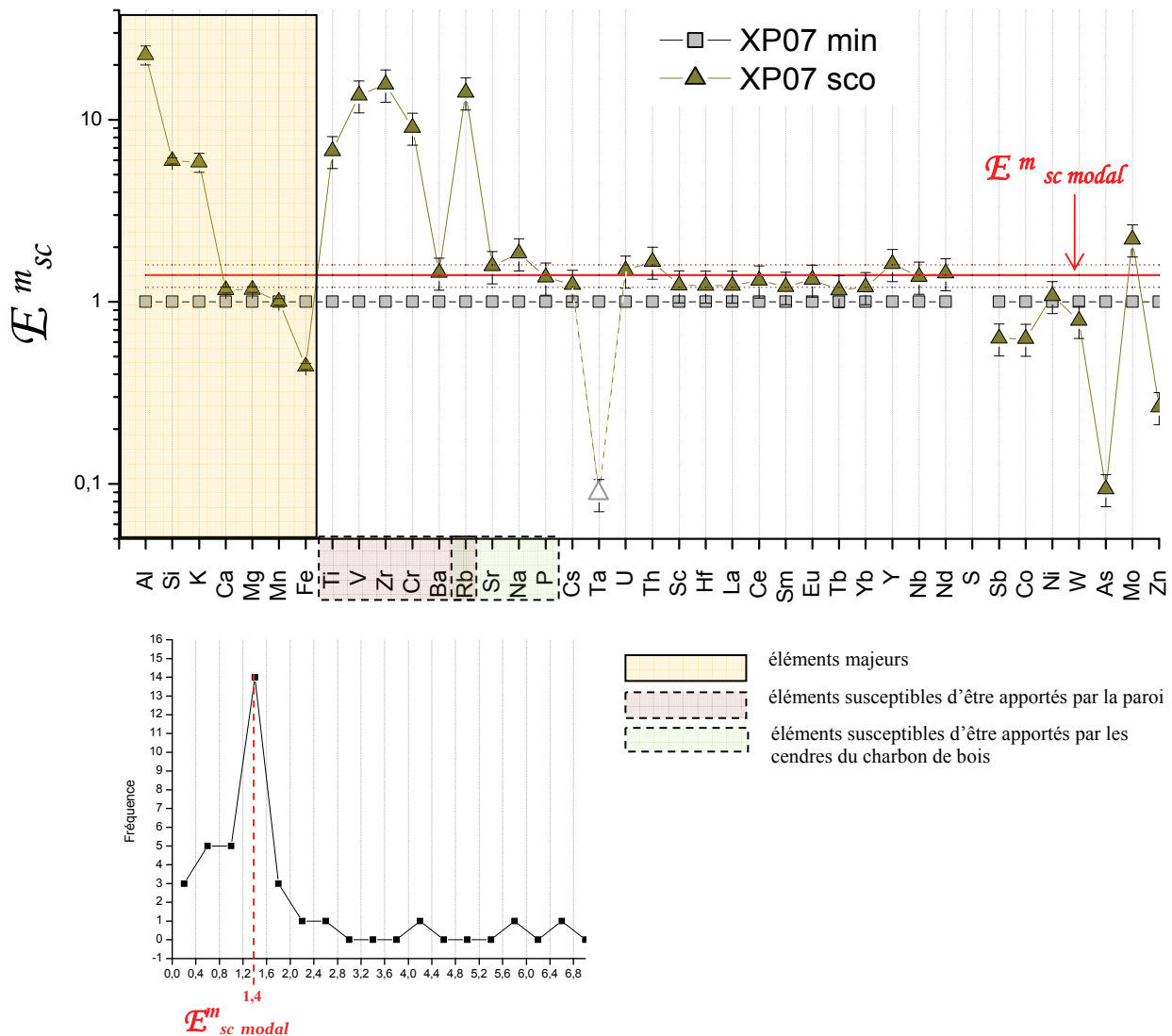


Figure IV.3 – (Haut) : Composition moyenne des scories normalisée à celle du minerai et valeur de $\mathcal{E}^{m}_{sc} modal$ pour l'expérimentation XP07. (Bas) : Fréquence des valeurs \mathcal{E}^{m}_{sc} pour la détermination de $\mathcal{E}^{m}_{sc} modal$ (EDS, ICP-MS, INAA)

On peut remarquer que la valeur de \mathcal{E}^{m}_{sc} est proche pour plusieurs éléments. L'enrichissement dans la scorie qui a le plus fort effectif (ou $\mathcal{E}^{m}_{sc} modal$) peut alors être déterminé. Pour rechercher la valeur de $\mathcal{E}^{m}_{sc} modal$, une courbe de répartition en fréquence est réalisée. Pour

cette expérimentation, la valeur de $\mathcal{E}_{sc\ modal}^m$ est proche de 1,4 (Figure IV.3). Un nombre conséquent d'éléments présente un même enrichissement lors de l'opération de réduction. On peut supposer qu'il n'est pas lié aux pollutions amenées par les sources de contamination (paroi et charbon de bois). Cela signifierait, en effet, que les éléments présents dans ces sources ont tous des concentrations identiques et sont enrichis de la même manière, ce qui est peu probable. En effet, les analyses du charbon de bois et de la paroi, détaillées auparavant, permettent de réfuter cette hypothèse. Il est donc admissible que les éléments pour lesquels \mathcal{E}_{sc}^m est proche ne sont pas pollués significativement par les autres composants du système. $\mathcal{E}_{sc\ modal}^m$ reflète alors l'enrichissement de la scorie par rapport aux minerais pour les éléments faiblement pollués. En conséquence, on s'attend à ce que ces éléments auront des rapports constants entre eux.

Lorsque $\mathcal{E}_{sc}^m > \mathcal{E}_{sc\ modal}^m$, les éléments sont davantage enrichis dans la scorie par rapport au cas précédent. Cet enrichissement plus marqué, traduirait une contamination par les cendres de charbon de bois ou la paroi du bas fourneau. C'est le cas de Al, Si, K, Ti, V, Zr, Cr, Rb. On note également une teneur légèrement supérieure pour le sodium. Ces éléments auraient donc été apportés au système par les contaminants.

Comme le montre la Figure IV.1, les cendres du charbon de bois sont riches en potassium et calcium. Cependant, seul l'apport chimique en potassium semble significatif. Rappelons que la pollution d'un élément est d'autant plus perceptible que sa teneur est faible dans le minerai et, comme nous l'avons vu précédemment, le minerai employé pour la réduction est très riche en calcium (21%_{mass}). Les cendres du charbon de bois n'ont donc pas notablement influencé la teneur en calcium des scories. Concernant la légère pollution en sodium, nous pouvons supposer que les scories ont incorporé la faible part de contamination que pouvait apporter la cendre. De manière générale, l'influence des cendres du charbon de bois est faible pour cette réduction. Ceci est à mettre en relation avec des teneurs relativement basses, surtout pour les éléments traces, par rapport au minerai.

La paroi étant très riche en silicium et aluminium, il n'est pas étonnant de retrouver leur importante contribution dans la composition des scories. Les éléments traces lithophiles enrichis par rapport au minerai (Ti, V, Zr, Rb, Cr) sont également clairement apportés par le revêtement du bas fourneau. Enfin, nous remarquons que certains éléments, comme le barium et le strontium, sont présents en quantité relativement élevée dans la paroi. Aucune contamination de ces éléments n'est cependant perceptible sur la composition de la scorie. Ceci pourrait être notamment dû à leur teneur particulière dans le minerai : 2300 ppm pour Ba et 200 ppm pour Sr.

Lorsque $1 \leq \mathcal{E}_{sc}^m < \mathcal{E}_{sc\ modal}^m$, la scorie ne montre qu'un faible enrichissement, inférieur à $\mathcal{E}_{sc\ modal}^m$. On peut donc supposer, parallèlement, qu'une part de l'élément est également passée dans le métal et que ce cas correspond aux éléments qui se partagent entre la scorie et le métal.

L'analyse élémentaire de la matrice métallique permettrait de comprendre ce comportement de façon plus explicite.

Lorsque $E^{m_{sc}} < 1$, les éléments sont considérablement appauvris dans la scorie. Pour la réduction XP07, c'est le cas de Fe, As, Zn, Sb, W et Co. Soit ces éléments sont enrichis dans le métal, soit ils sont volatils. Pour cette expérimentation, dans la mesure où le métal n'a pas été analysé, il nous est impossible de différencier les deux hypothèses¹³⁰. Le même phénomène peut être observé pour l'élément Ta. Ce dernier résultat peut cependant sembler erroné dans la mesure où il ne correspond pas au comportement lithophile attendu pour cet élément d'après la bibliographie (Hagemann & Treuil, 1998). Nous l'attribuons donc à une erreur de dosage du minerai. En effet, sur l'ensemble des minerais de la mine du Rancié analysés, les teneurs en Ta sont généralement très faibles ($0,5 < \text{ppm} < 3$), voire inférieures à la limite de détection. Le dosage à 15 ppm dans le minerai utilisé pour XP07 peut donc être entaché d'une très forte erreur.

L'ensemble de ces comparaisons nous amène à distinguer quatre comportements pour les éléments analysés :

- 1/ un passage majoritaire de l'élément dans la scorie, sans pollution.
- 2/ un passage majoritaire de l'élément dans la scorie, avec pollution.
- 3/ un partage de l'élément entre la scorie et la matrice métallique.
- 4/ un appauvrissement dans la scorie (passage dans le métal ou éléments volatils).

1.1.2. Bilan et comparaison

Dans le Tableau IV.1, sont confrontées les données obtenues pour l'expérimentation XP07 à celles mises en évidence par Desaulty (2008).

¹³⁰ D'après la littérature, le comportement volatil de certains éléments (As, Zn, ...) est cependant bien connu.

Tableau IV.1 – Bilan du comportement des éléments analysés lors de l'expérimentation XP07 comparé à celui observé par Desaulty (2008) (XP03, XP05, XP09)

	$\mathcal{E}^{m_{sc}} \sim \mathcal{E}^{m_{sc}modal}$ $\mathcal{E}^{m_l} \ll 1$	$\mathcal{E}^{m_{sc}} > \mathcal{E}^{m_{sc}modal}$ $\mathcal{E}^{m_l} \ll 1$	$1 \leq \mathcal{E}^{m_{sc}} < \mathcal{E}^{m_{sc}modal}$ $\mathcal{E}^{m_l} > 1$	$\mathcal{E}^{m_l} > 1$ $\mathcal{E}^{m_{sc}} \ll 1$	$\mathcal{E}^{m_{sc}} < 1$ $\mathcal{E}^{m_l} < 1$
	Passage majoritaire dans la scorie, sans pollution	Passage majoritaire dans la scorie, avec pollution	Partage entre la scorie et la matrice métallique	Passage majoritaire dans la matrice métallique	Volatil
XP03	Al, Zr, Hf, Ba, Cs. Ta, U, Th, Sc, La, Ce. Sm, Eu, Tb, Yb, Y. Nb, S, Mn	Si, Rb, Ca, Sr, Na. K, Mg	Fe, W, P.	Sb, Co, Ni. As, Mo.	Zn
XP05	Al, Zr, Hf, Ba, Ta. U, Th, Sc, La, Ce, Sm Eu, Tb, Y, Nb, Yb.	Si, Rb, Ca, Sr, Na. K.	P, Mn, S, Fe, W. Mo, Cs, Mg	Co, As, Ni. Sb	Zn
XP09	U, Th, La, Ce, Sm. Eu, Yb, Sr, K, Mg	Ca, Si.			
XP07	Ca, Mg, Ba, Sr, Cs, U. Th, Sc, Hf, La, Ce. Sm, Eu, Tb, Yb, Y. Nd, Nb, P	Al, Si, K, Ti, V, Zr. Cr, Rb, Na	Mn, Mo, Ni	Co, Sb, Fe, W, As, Zn	

□ éléments au comportement variable en fonction des expérimentations

E éléments analysés pour XP07 mais non analysés pour les autres expérimentations

\mathcal{E}^{m_l} facteur d'enrichissement de la loupe (métal) par rapport au minerai (Desaulty, 2008)

Cette comparaison montre que si certains éléments ont le même comportement quelle que soit l'expérimentation, d'autres semblent avoir un comportement différent en fonction de celle-ci. Ces derniers sont encadrés dans le tableau. Les éléments analysés uniquement dans le cadre de l'expérimentation XP07 sont soulignés. On peut donc regrouper les éléments analysés en fonction de ces caractéristiques. Ces groupes sont détaillés ci-dessous et nous permettront de sélectionner les éléments adéquats à la caractérisation des espaces sidérurgiques.

- Les éléments au comportement variable

Certains éléments, comme Al, Zr, Sr, Ca et Mg, ont un comportement non reproductible. En effet, selon l'expérience, ils appartiennent soit à la famille des éléments pollués, soit à celle des éléments non pollués. Ce changement met en avant un aspect essentiel de ces comportements :

leur dépendance à la composition initiale du minerai. La pollution apportée aux systèmes semble donc être tributaire des rapports de teneurs qui peuvent exister entre le minerai, le charbon de bois et la paroi. Ceci confirme que ces éléments signeront d'abord un système de réduction avant de signer un espace sidérurgique (Dillmann & L'Héritier, 2007)¹³¹. Ils ne permettent donc pas de tracer la signature chimique du minerai à l'objet et ne peuvent qu'autoriser, dans certains cas favorables, la distinction de corpus homogènes issus d'un même système de réduction. Il apparaît dans certains cas cependant possible de considérer les valeurs absolues des teneurs des minerais étudiés avant de rejeter complètement certains éléments. En effet, si celles-ci sont très élevées dans le minerai candidat à la provenance, son absence dans les inclusions pourra être révélateur d'une incompatibilité et, sa présence, un élément positif quoique non absolu pour une compatibilité. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce travail.

Parmi les éléments qui peuvent être appauvris dans la scorie, seuls le magnésium et le manganèse ont des comportements qui dépendent de la réduction. Le résultat obtenu sur le magnésium pour l'expérimentation XP05 est inattendu dans la mesure où, d'après la thermodynamique, il ne devrait pas être réduit lors de l'opération en bas fourneau. Le comportement du manganèse est moins bien cerné à ce jour et les publications sont contradictoires à son sujet. Aucune étude n'a clairement démontré le fait que le manganèse se partage entre le métal et la scorie¹³². Cependant, d'après les données des expériences XP05 et XP07 (appauvrissement dans la scorie), on pourrait penser qu'une partie de l'oxyde de manganèse est réduite pendant l'opération. Ce point sera à approfondir dans de prochaines études.

- Les éléments au comportement reproductible

Au contraire, d'autres éléments, qu'ils soient toujours pollués lors de l'opération ou, à l'inverse, jamais affectés par une pollution, semblent avoir un comportement reproductible d'après les différentes expérimentations conduites dans le présent travail et par Desaulty (2008). Il est intéressant de noter que les éléments majeurs Si, Na et K sont toujours très sensibles à une pollution apportée soit par les cendres de charbon de bois (Si, Na, K), soit par les parois du fourneau (Si). La même remarque peut être apportée pour l'élément trace Rb¹³³.

¹³¹ Même si, dans ce système de réduction, on retrouvera plus ou moins l'influence du minerai initial en fonction des teneurs de chaque élément.

¹³² En effet, la thermodynamique montre que dans les conditions du bas-fourneau, les oxydes de manganèse ne sont pas réductibles. Le manganèse peut alors difficilement jouer le rôle carburigène (favorisant la formation de carbures) qui lui est connu en métallurgie contemporaine. Il pourrait éventuellement y avoir formation de carbures de manganèse dans le métal, qui se forment en effet à plus basse température (Truffaut, 1994). Cependant, à notre connaissance, aucune preuve de la présence de ce type de carbure dans les aciers anciens n'a jamais été fournie en archéométallurgie. Dillmann *et al.* (2006) émettent l'hypothèse que le manganèse puisse passer en très faible quantité (<60 ppm) dans le métal.

¹³³ Egalement à un moindre degré Cr, Ti et V. Rappelons toutefois que ces éléments ont été uniquement analysés et étudiés dans le cadre de notre expérimentation XP07.

Pour les quatre réductions considérées ici, une série d'éléments traces n'est pas touchée par la pollution et a donc un comportement reproductible. Il s'agit des terres rares, de certains actinides et du barium. Le résultat obtenu sur le barium peut toutefois paraître étonnant d'autant plus que les teneurs en cet élément sont généralement élevées dans les parois et le charbon de bois (jusqu'à 1000 ppm). Pour l'expérimentation XP07, on explique cette observation par le fait que la teneur en barium est beaucoup plus importante dans le minerai (2300 ppm) que dans le charbon de bois (50 ppm) ou la paroi (100 ppm). Ceci confirme ce qui vient d'être soulevé, à savoir que pour certains éléments, la pollution plus ou moins significative dépend en partie des teneurs initiales contenues dans le minerai. Pour les expérimentations de Desaulty (2008), les différences entre les teneurs du minerai et des sources de pollution étaient cependant moins marquées. Pour XP03, la teneur en barium présente dans le minerai était de 230 ppm pour, respectivement, 100 ppm et 340 ppm dans le charbon et la paroi. Pour XP05, la teneur dans le minerai (100 ppm) était plus faible que dans la paroi (350 ppm). Cela montre qu'en plus de dépendre des teneurs initiales dans le minerai, la pollution dépend également des quantités respectives des contaminants (parois et charbon) incorporées par la scorie par rapport au minerai. A ce titre, pour qu'il y ait pollution, il semblerait que la quantité contenue dans le charbon de bois ou la paroi doive être significativement plus élevée que dans le minerai et non du même ordre de grandeur comme c'est justement le cas pour Desaulty (2008). Nous verrons par exemple, dans ce qui suit, que le barium a de fortes probabilités d'être pollué pour certains minerais ariégeois.

Dans un premier temps, nous pouvons donc considérer que seuls les rapports des éléments présents dans le minerai qui passent toujours très majoritairement dans la scorie ($E^{m_{sc}} > 1$) et dont les teneurs ne sont pas modifiées par des pollutions extérieures ($E^{m_{sc}} \sim E^{m_{sc\ modal}}$) peuvent caractériser un espace sidérurgique. A la lumière des observations précédentes, il semble que seules les terres rares et les actinides soient les moins susceptibles d'être pollués. Ce sont donc ces éléments qui doivent être utilisés pour la caractérisation des espaces sidérurgiques. Un bilan de ces éléments est reporté dans le Tableau IV.2, et la constance de quelques-uns de leurs rapports, du minerai jusqu'à l'inclusion dans l'objet pour XP07, est illustrée dans la Figure IV.4.

Tableau IV.2 – Éléments analysés dans cette étude susceptibles de caractériser la signature chimique d'un espace sidérurgique par une constance des rapports

	éléments logés dans la scorie & non pollués
Éléments majeurs	aucun élément
Éléments mineurs et traces	Cs, Ta*, U, Th, Sc, Hf, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Y, Nb, Nd**

* D'après les travaux de Desaulty (2008)

** D'après les résultats de l'expérimentation XP07

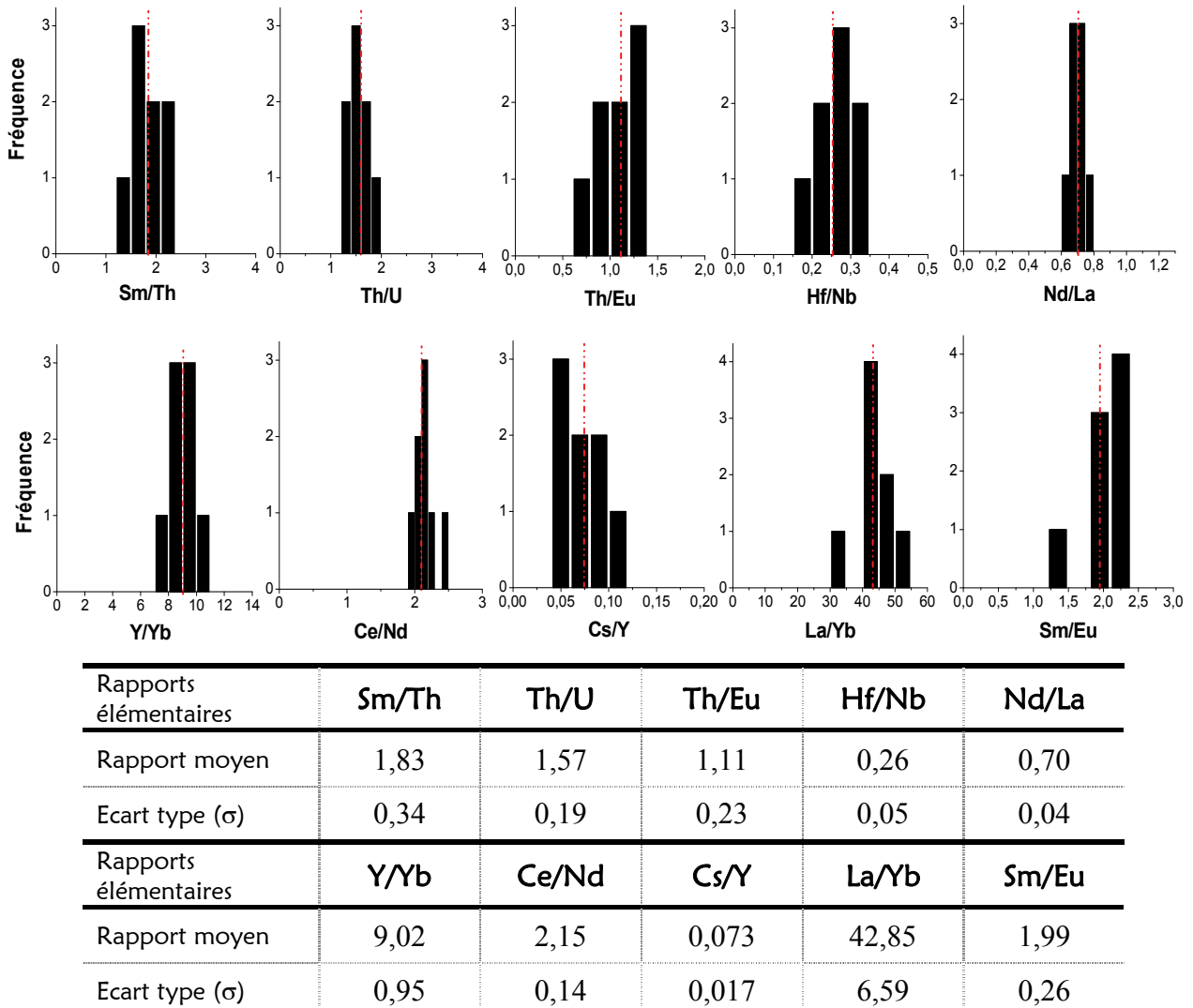


Figure IV.4 – Distribution en fréquence de dix rapports d'éléments traces pour le minerai, les scories et les inclusions de l'expérimentation XPo7. Nombre de mesures : une mesure de minerai, 2 mesures de scories, 5 mesures d'inclusions. Trait rouge pointillés : valeur moyenne des rapports ; σ : écart-type (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)

Ces conclusions sont apportées sans s'appuyer sur les spécificités des minerais des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard. Comme cela a été soulevé dans cette partie, il est nécessaire d'examiner, dans un deuxième temps, les valeurs élémentaires absolues présentes dans ces minerais.

De plus, le comportement de certains éléments dans les conditions de l'altération superficielle peut être également soulevé¹³⁴. Notons que des éléments tels que U et Ce, peuvent, dans certains cas, être sensibles à l'altération car ils sont très solubles et donc très mobiles sous

¹³⁴ Le lecteur pourra se reporter aux travaux de Desaulty (2008) p.10-12 et p.179-182 pour plus de détails sur le comportement des éléments en condition d'altération.

l'action des eaux de surface¹³⁵. Les teneurs de ces éléments dans les minerais peuvent ainsi être affectées. En revanche, on peut considérer que dans les scories, les éléments sont piégés dans des phases solides stables, ce qui rend l'altération des scories négligeable.

L'affectation des teneurs dans les minerais par les phénomènes d'altération ne constitue néanmoins qu'un risque. Nous décidons donc de prendre en compte ces éléments dans les échantillons de minerais. Les résultats exposés dans la suite de ce travail confirmeront que nous n'avons pas été confrontés à ce problème d'altération. De plus, rappelons que les gisements ferrugineux de la zone pyrénéenne, par exemple, sont d'origine hydrothermale (voir Chapitre I § IV.1.2). Les éléments des minerais exploités au Moyen Âge étaient ainsi déjà tributaires des phénomènes d'altération. Ils peuvent donc servir sans risque à caractériser la signature de cet espace sidérurgique.

I.2. TENEURS ABSOLUES : SPECIFICITE DES MINERAIS

I.2.1. Principe : les rapports relatifs au minerai, au charbon et à la paroi

Nous venons de voir que l'influence d'un élément présent dans le charbon de bois ou la paroi du bas fourneau sur la composition de la scorie dépend de sa concentration initiale dans le minerai. Si cette teneur est élevée comparativement à celle des deux facteurs de contamination, la pollution sera d'autant moins perceptible. Certains éléments rejetés pour les calculs de rapports, car potentiellement pollués mais présents en quantité importante dans le minerai pourraient donc éventuellement être utilisés comme des composants d'une signature géochimique dans les études de provenance. Dans ce qui suit, nous nous sommes attachés à comparer les teneurs des éléments considérés généralement comme pollués, dans les minerais ariégeois et lombards à celles données par la littérature dans les cendres de charbons de bois et les parois, principaux facteurs de contamination. Les données réunies sur les charbons de bois et les parois ne sont pas exhaustives mais il s'agit surtout d'avoir ici une base de comparaison entre les différents types de compositions.

Notons qu'en contexte archéologique, le charbon peut être contaminé lors de l'enfouissement et n'a pas une composition représentative du carburant utilisé. On trouve toutefois différentes analyses chimiques de cendres de charbons de bois dans la littérature (Crew 2000 ; Serneels, 2002 ; Chauvel, 2006 ; Desaulty 2008). Elles ont été réunies et comparées aux analyses de minerais dans la Figure IV.5. Les charbons considérés ici sont majoritairement de la famille du hêtre et du chêne.

¹³⁵ Le Ce possède deux degrés d'oxydation (+III et +IV). Le Ce³⁺ s'oxyde en Ce⁴⁺ dans les milieux oxydants. L'altération va avoir tendance à oxyder U⁴⁺ à la forme soluble U⁶⁺, ce qui tend à diminuer les rapports formés à partir de cet élément (Steinberg *et al.* (1979) *Géochimie principes et méthodes II Cristallogéochimie et éléments traces*. Vol. 2. Paris, Doin, 320 p.)

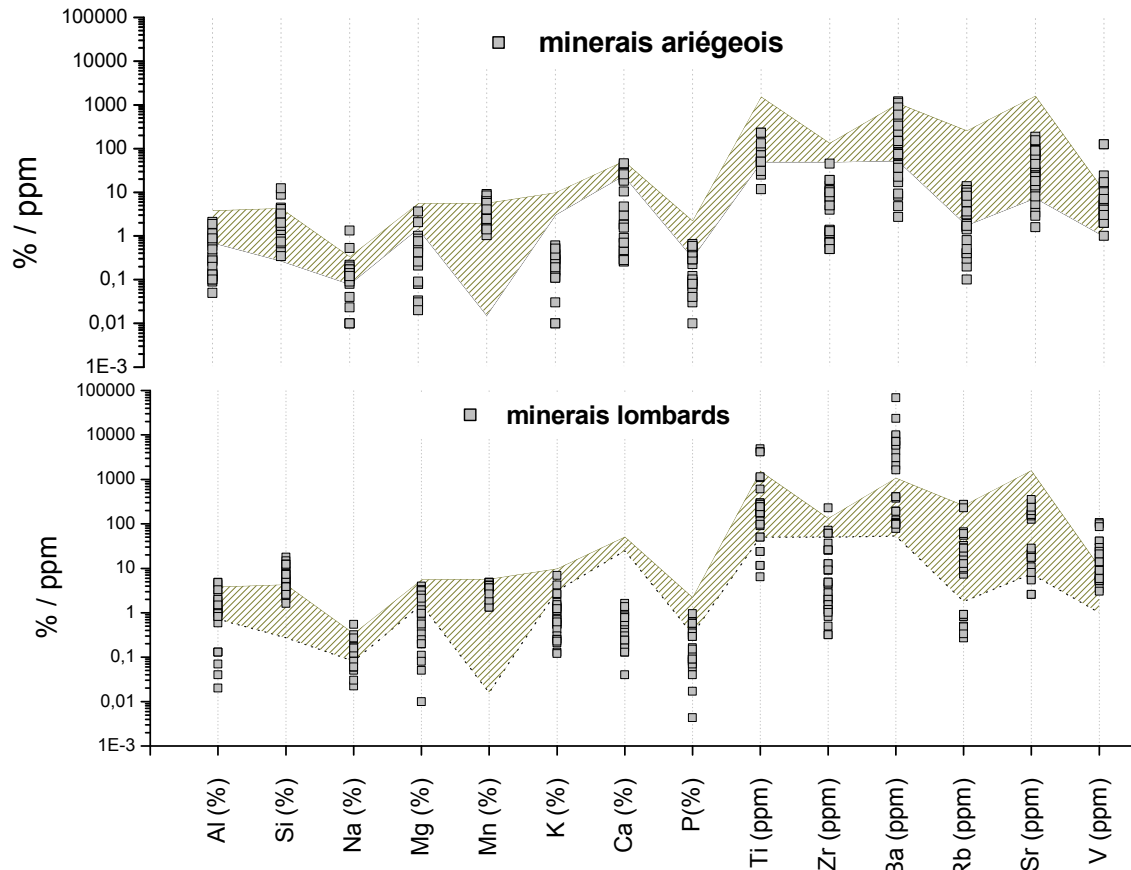


Figure IV.5 – Comparaison des compositions en éléments susceptibles d’être pollués dans les cendres de charbons de bois et les minerais ariégeois et lombards (EDS, ICP-MS, INAA, XRF). Teneurs exprimées soit en %, soit en ppm. Zone hachurée : variation de composition des charbons de bois de la littérature. Carrés gris : minerais analysés dans ce travail

Au regard de ces comparaisons, les teneurs initiales de certains éléments dans le minerai, nettement inférieures à celles présentes dans les charbons de bois, sont susceptibles d’être polluées et ne peuvent prétendre être caractéristiques des deux espaces sidérurgiques. C’est notamment le cas des éléments Al, Na, Mg, K, Ca, P, Ti et Rb, ce qui confirme les observations faites lors des expérimentations. Au contraire, d’autres éléments, comme le manganèse et le vanadium, ont des teneurs comparables avec, ou plus élevées que, les quantités les plus importantes que l’on peut trouver dans les charbons de bois. Il convient ensuite de prendre en compte les spécificités de chaque région. Pour la Lombardie, les teneurs en baryum dans les minerais sont supérieures à celles des charbons de bois ou du même ordre de grandeur. A titre indicatif, notons que cet élément a déjà été quantifié jusqu’à 16% dans certains minerais lombards (Cucini & Tizzoni, 2006). Ce n’est pas le cas pour les minerais ariégeois, même si certaines teneurs peuvent être relativement élevées et atteindre celles des cendres.

Comparons à présent les compositions des parois à celles des minerais. Aucun prélèvement du revêtement en quantité suffisante n'a été effectué sur des sites archéologiques étudiés dans ce travail, excepté pour le site de Lercoul en Ariège¹³⁶. Afin d'évaluer les fourchettes de composition des éléments éventuellement pollués, un bilan non exhaustif des données de la littérature (Crew, 2000 ; Senn *et al.*, 2009) et des analyses des parois du site de Lercoul sont discutées ici et sont reportées dans la Figure IV.6.

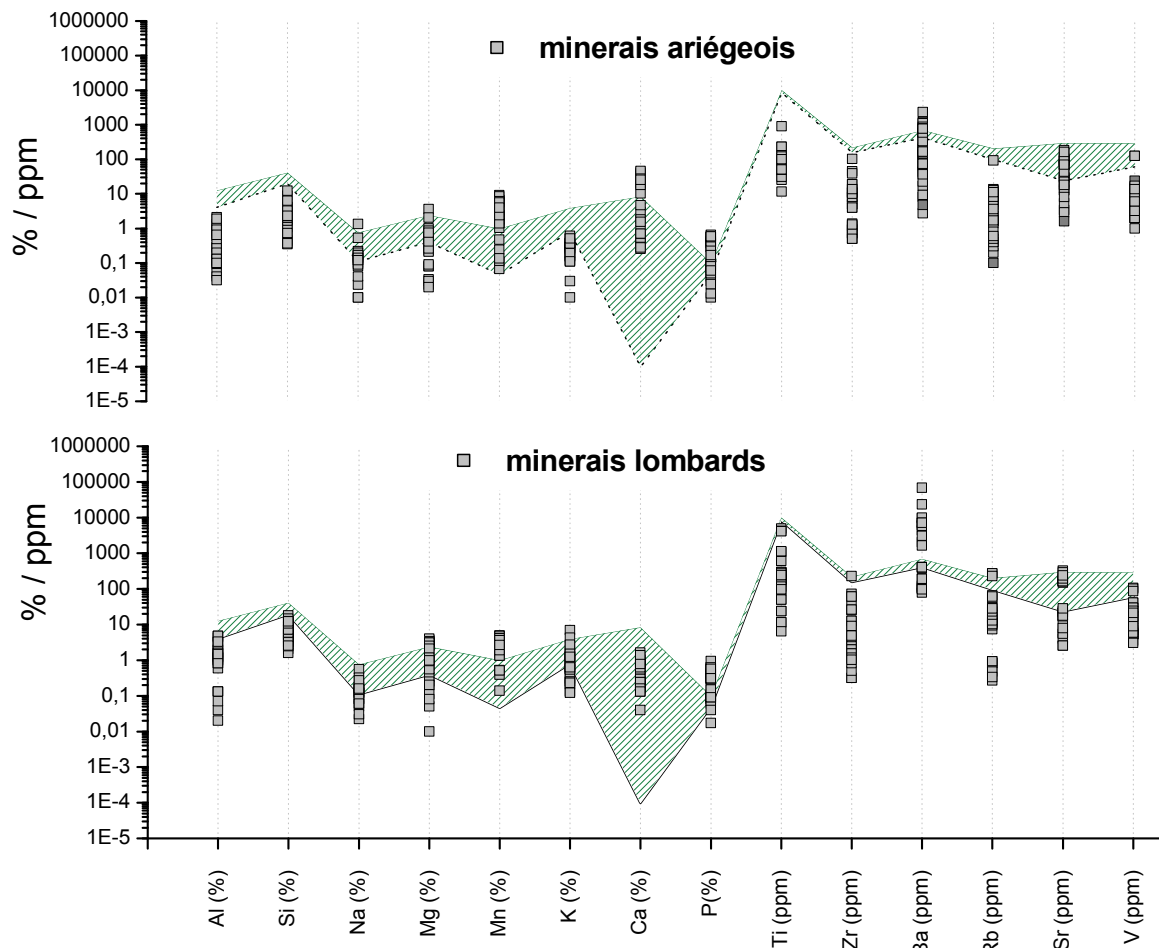


Figure IV.6 – Comparaison des compositions en éléments susceptibles d'être pollués dans les parois et les minerais ariégeois et lombards (EDS, ICP-MS, INAA). Teneurs exprimées soit en %, soit en ppm. Zone hachurée : variation de composition des parois de la littérature. Carrés gris : minerais analysés dans ce travail

Les parois du foyer sont en général constituées ou revêtues de matériaux argilo-sableux (Serneels, 2002). Comme cela a été vu précédemment, elles sont donc principalement composées de silice et d'alumine pour les éléments majeurs. Sur la Figure IV.6, nous pouvons voir que ces teneurs sont quasiment systématiquement supérieures à celles détectées dans les minerais des deux régions. Ce même constat peut être établi pour les éléments Na, Mg, Zr, Ti,

¹³⁶ Analyses effectuées par A. Ploquin au CRPG de Nancy.

Rb, V et Sr, pour l'ensemble des minerais ariégeois et pour une majorité des minerais lombards. Néanmoins, certains minerais lombards ont des teneurs en strontium du même ordre de grandeur que celles contenues dans les parois. Il se peut donc que les phénomènes de pollution pour le strontium ne soient pas toujours perceptibles sur les scories lombardes. A partir des éléments qui auraient pu, jusqu'à présent, être caractéristiques de ces minerais, seuls le manganèse pour les deux régions et le barium pour la Lombardie sont donc présents en quantité élevée par rapport aux contaminants.

1.2.2. *L'élément manganèse*

En considérant ces données, il apparaît que le manganèse présent dans une scorie non issue d'un minerai manganésifère aurait pu être amené sous forme de contamination par les cendres du charbon de bois selon l'origine du bois. Cependant, nous venons de voir que cette concentration n'est pas suffisamment abondante dans les charbons de bois ($0,02 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 6$) comparativement à celle des minerais ariégeois et lombard ($1,6 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 11$) pour atteindre les teneurs observées dans la composition des scories de ces régions ($6,5 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 15,5$). De ce fait, cet élément peut être considéré comme un premier marqueur des origines ariégeoise et lombarde¹³⁷. S'il ne peut être utilisé dans les rapports élémentaires¹³⁸, une importante teneur de la moyenne pondérée peut être considérée comme une signature spécifique par rapport à d'autres produits n'en possédant pas¹³⁹. Comme cela a été montré dans le Chapitre III, les minerais des autres espaces sidérurgiques étudiés dans ce travail, la Montagne Noire, l'Andorre et le Dauphiné, sont également tous riches en cet élément. De la même façon, la teneur en manganèse sera une indication pour distinguer les objets produits à partir des minerais de ces zones de production.

1.2.3. *Le barium pour la Lombardie*

Comme nous l'avons vu précédemment, les roches métamorphiques présentes en Lombardie sont riches en barium. Une particularité courante aux minerais lombards est, en effet, de contenir de la celsian, un aluminosilicate de baryum ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), souvent associé aux gisements ferromanganésifères et à la barytine (Cucini & Tizzoni, 2006). Les teneurs très élevées en barium des minerais alpins sont, pour la majorité, nettement supérieures à celles des charbons de bois et des parois. Pour ces minerais, l'apport en cet élément par les contaminations pourra être négligeable. Pour ceux dont les teneurs sont du même ordre de grandeur, aucune modification sensible ne devrait être perceptible dans la mesure où son abondance dans les sources de contamination potentielles n'est pas largement supérieure. Nous

¹³⁷ Notons que d'après Ploquin (1993), au dessus de 1% d'oxyde de manganèse dans les minerais, le manganèse peut être considéré comme un traceur.

¹³⁸ En raison de son comportement encore mal connu durant la réduction.

¹³⁹ Au même titre que l'élément phosphore qui peut partiellement être incorporé au métal pendant la réduction. Son utilisation dans les rapports élémentaires est proscrite mais une teneur élevée atteste de l'utilisation d'un minerai phosphoreux.

pouvons voir dans ces considérations le potentiel du barium à être un marqueur de l'héritage chimique des minerais alpins. L'absence de cet élément dans une scorie inconnue analysée ne sera pas compatible avec une origine Lombarde¹⁴⁰.

En se basant sur les proportions des différents éléments dans les parois, les charbons de bois et les minerais, seul le manganèse pour les deux régions et le barium pour la Lombardie peuvent être utilisés comme des marqueurs de l'héritage chimique de ces minerais et constituer un premier filtre. En effet, l'absence de ces éléments dans les inclusions ou les scories n'est pas compatible avec une provenance de ces régions. Leur présence, en revanche, est un premier élément positif qui pourra inviter à considérer plus finement les rapports d'éléments. Nous quantifierons ultérieurement les notions d'absence et de présence de ces éléments dans les minerais.

II. TRAITEMENT DES DONNÉES BRUTES

Les parties qui suivent sont consacrées à la mise en place de la méthodologie basée sur l'approche multivariée. Celle-ci a été établie en collaboration avec Serge Cohen (IPANEMA, Synchrotron SOLEIL).

II.1. LOGARITHMES DES RAPPORTS

A partir de ces observations, nous considérons que les rapports définis par l'ensemble des combinaisons des éléments traces préalablement sélectionnés dans le Tableau IV.2 sont conservés tout au long de la chaîne opératoire. Différentes qualités de corrélation seront observées : certains rapports d'éléments seront très bien conservés, d'autres seront plus dispersés. Cette dispersion sera directement liée à la variabilité de la composition des minerais utilisés¹⁴¹ au sein d'un espace sidérurgique. Il est possible d'écrire, d'une façon très générale et pour chaque paire d'éléments de la scorie issue de la réduction :

Équation IV.1 $E1=aE2$

- E1 représente la teneur de l'élément 1 ; E2 représente la teneur de l'élément 2
- a est le rapport élémentaire non sensiblement modifié depuis l'extraction du minerai

¹⁴⁰ Dans certains cas, nous verrons même que la teneur de cet élément pourra également être considérée dans un rapport élémentaire.

¹⁴¹ Il a été vu en effet que ces éléments avaient peu de chance d'être apportés par les différentes sources de contamination.

Une transformation logarithmique des données¹⁴² nous permet de nous affranchir du phénomène de concentration des éléments dans la phase silicatée de la scorie et de ne considérer que le rapport élémentaire :

$$\begin{aligned} \text{d'où:} & \quad \text{Log}(E1) = \text{Log}(E2) + \text{Log}(a) \\ \text{soit:} & \quad \text{Log}(a) = \text{Log}(E1) - \text{Log}(E2) \end{aligned}$$

$$\text{Équation IV.2} \quad X = \text{Log} \left[\frac{E1}{E2} \right]$$

avec $X = \text{Log}(a)$, le logarithme du rapport élémentaire.

Dans le cas d'une analyse multivariée, la teneur d'un élément est comparée à l'ensemble des teneurs des autres éléments, et ceci, pour tous les éléments. Chacun des p échantillons est caractérisé par n variables élémentaires, les concentrations élémentaires ; ainsi l'échantillon i est caractérisé par les teneurs $E_{i1}, E_{i2}, E_{i3}, \dots, E_{in}$. On peut alors étendre la transformation introduite précédemment aux n éléments :

$$\text{Équation IV.3} \quad X_{ij} = \log \left[\frac{E_{ij}}{G(E_i)} \right]$$

avec $G(E_i) = (E_{i1} E_{i2} \dots E_{in})^{1/n}$, la moyenne géométrique des données pour l'échantillon i .

Cela revient à écrire :

$$\text{Équation IV.4} \quad X_{ij} = \log(E_{ij}) - \frac{1}{n} * \sum_{k=1}^n \log(E_{ik})$$

Cette représentation est conforme au fait que les éléments choisis montrent des rapports constants du minerai jusqu'à l'inclusion dans l'objet et n'est valable que dans cette hypothèse. Le logarithme de la moyenne peut être considéré comme l'expression du « degré » de l'enrichissement des éléments dans la phase silicatée du système. Dans la suite de ce travail, nous raisonnerons sur les résultats de la transformation logarithme, que nous avons nommés X_{ij} .

Les erreurs relatives associées aux E_{ij} induisent, avec la transformation logarithmique, des erreurs absolues sur les X_{ij} obtenus. Lorsque les teneurs élémentaires (E_{ij}) sont supérieures aux limites de détection, l'erreur sur les X_{ij} ne sera donc pas importante. En revanche, lorsqu'elles

¹⁴² Voir la partie bibliographique Chapitre I § III.3.

sont en limite de détection, l'erreur relative sur les E_{ij} devient significative si bien que les X_{ij} sont très mal estimés, entraînant ainsi une erreur absolue sur les valeurs des X_{ij} .

II.2. QUALITE DES DONNEES ANALYTIQUES

II.2.1. *Eléments dosés et limites de détection*

L'analyse multivariée est réalisée sur un ensemble de données obtenues sur différents types d'échantillons (minerais, scories, inclusions dans les objets), chaque type étant analysé avec une technique expérimentale spécifique. Il a été vu dans le Chapitre II que toutes ces techniques ne dosent pas tous les éléments avec la même précision ou efficacité. Le mélange des données résultant du couplage de techniques est donc hétérogène. Il est nécessaire avant d'effectuer l'analyse multivariée de créer une base élémentaire commune à l'ensemble des échantillons. Afin d'élargir au maximum le spectre des éléments analysés, nous avons couplé, pour certains cas, les méthodes macroscopiques ICP-MS et INAA. De plus, notons que l'ICP-MS par ablation laser du Centre Ernest Babelon (IRAMAT, Orléans) employé pour les analyses inclusionnaires ne dose pas l'élément Sc avec une bonne précision. De ce fait, seuls les éléments dosés avec une erreur de mesure acceptable par toutes les techniques dans ce travail seront considérés pour le calcul des rapports. Ce sont les suivants :

Cs. U. Th. Hf. La. Ce. Sm. Eu. Yb. Y. Nb. Nd.

Lors des analyses, les teneurs des éléments se trouvent parfois en limite de détection. Cependant, la terminologie conventionnelle de l'expression des X_{ij} (Équation IV.4) suggère la prise en compte de la totalité des teneurs élémentaires. Il n'est alors pas possible de considérer des valeurs nulles de concentrations. Par conséquent, nous attribuerons la moitié de la valeur de la limite de détection aux teneurs qui se trouvent sous cette limite. Cette procédure permettra d'obtenir pour ces concentrations une estimation qui n'est pas nulle. Néanmoins, un point majeur à rappeler est que la valeur de X_{ij} ainsi obtenue sera affectée d'une erreur absolue importante qui, de fait, génère une dispersion plus élevée des X_{ij} .

II.2.2. *Constance des rapports logarithmiques*

Etant donné les limites de détection des techniques analytiques utilisées ici et les caractéristiques des minerais et scories des espaces ariégeois et lombard, les éléments mesurés dans cette étude peuvent être regroupés en trois familles (Tableau IV.3).

Tableau IV.3 – Critères de détectabilité pour chaque élément sur l'ensemble des données des échantillons ariégeois et lombards (minerais et scories)

Teneurs élémentaires souvent en limite de détection*	Teneurs élémentaires parfois en limite de détection**	Teneurs élémentaires rarement en limite de détection ***
Nb. Hf. Th	Cs. Nd. Yb. U	Y. La. Ce. Sm. Eu

* plus de 9% de mesure en limite de détection

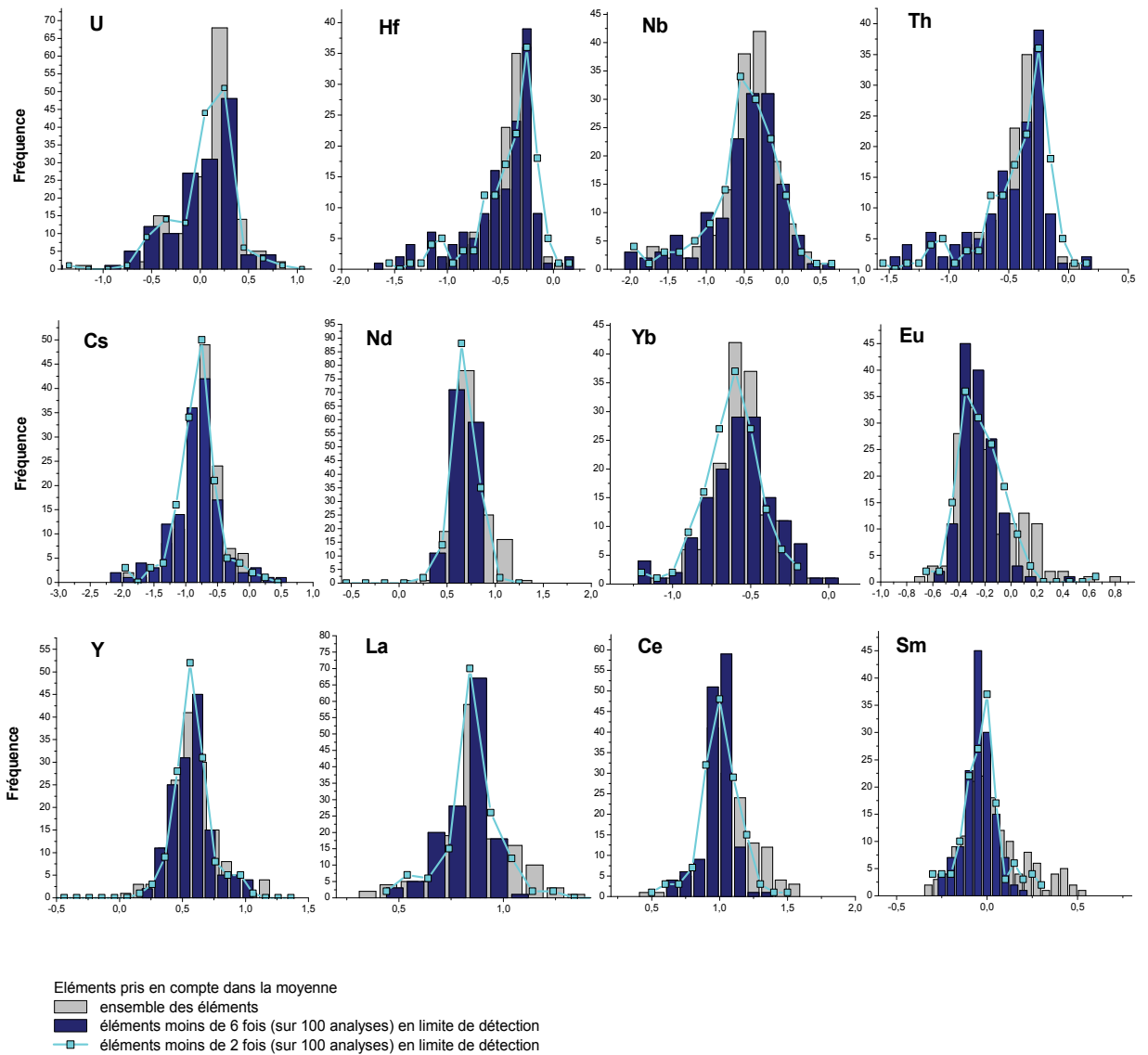
** entre 3 et 6% de mesures en limite de détection

*** moins de 2% de mesures en limite de détection

Nous avons voulu tester l'influence de la présence d'éléments en limite de détection, dans le calcul de la moyenne $G(E_i)$, sur la dispersion des X_{ij} . Cette influence est illustrée, dans la Figure IV.7, par l'exemple des X_{ij} des données ariégeoises pour l'ensemble des éléments sélectionnés. Dans cette figure, la distribution en fréquence des valeurs des X_{ij} est représentée pour trois modes de calcul différents de la moyenne :

- en utilisant la totalité des éléments dans le calcul de la moyenne géométrique
- en éliminant les éléments souvent en limite de détection
- en utilisant uniquement les éléments rarement en limite de détection

La valeur modale, définie ici comme la moyenne, variera en fonction du mode de calcul utilisé. Nous définissons ici la dispersion des X_{ij} comme l'intervalle compris entre la valeur minimale et maximale.



Eléments considérés dans la moyenne	Nd	Y	La	Ce	Sm	Eu
totalité	1,36	1,11	1,59	1,12	0,89	1,56
moins de 6 fois en limite de détection	1,24	0,94	1,50	0,99	0,62	1,30
moins de 2 fois en limite de détection	0,52	0,77	0,99	0,73	0,45	1,08

Dispersion des X_{ij}

Figure IV.7 – Distribution en fréquence des X_{ij} des données ariégeoises. Influence de la présence d'éléments en limite de détection dans le calcul de la moyenne. Tableau : quantification de la dispersion des X_{ij} (intervalle compris entre le minimum et le maximum) en fonction des éléments qui interviennent dans la moyenne, pour les éléments Nd, Y, La, Ce, Sm, Eu

Dans la figure, on s'aperçoit que pour les éléments Hf, Nb, Th, Cs, Yb et U, c'est-à-dire les éléments le plus souvent en limite de détection, la dispersion des X_{ij} est proche pour les trois expressions de la moyenne. Pour ces éléments, la présence ou non d'éléments en limite de détection dans la moyenne ne semble donc pas influencer significativement la dispersion des X_{ij} .

En revanche, pour les éléments Nd, Y, La, Ce, Sm et Eu, plus la moyenne comporte des éléments en limite de détection, plus cette dispersion est significative. Nous avons reporté les valeurs de dispersion qui leur sont associées dans le tableau de la Figure IV.7. Suite à ces observations et afin de limiter les effets de dispersion, nous ne considérerons, par conséquent, dans l'expression de la moyenne que les éléments rarement en limite de détection. :

Équation IV.5 $\log G (E_i) = \frac{1}{5} [\log(Y) + \log(La) + \log(Ce) + \log(Sm) + \log(Eu)]$

En définitive, nous reportons dans le Tableau IV.4, un bilan des X_{ij} étudiés et finalement adoptés en tenant compte des considérations précédentes.

Tableau IV.4 – Bilan des éléments qui interviennent dans l'analyse multivariée. Zone grisée : éléments qui n'interviennent pas dans l'expression de la moyenne

	Cs	U	Th	Hf	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Y	Nb	Nd
<i>Moyenne</i>												

Nous pouvons dès à présent vérifier la constance des X_{ij} au sein d'un espace sidérurgique pour chaque élément sélectionné. Le test a été effectué sur l'ensemble des données minerais et scories de l'Ariège et la Lombardie. Seuls les résultats de l'Ariège sont ici représentés (Figure IV.8).

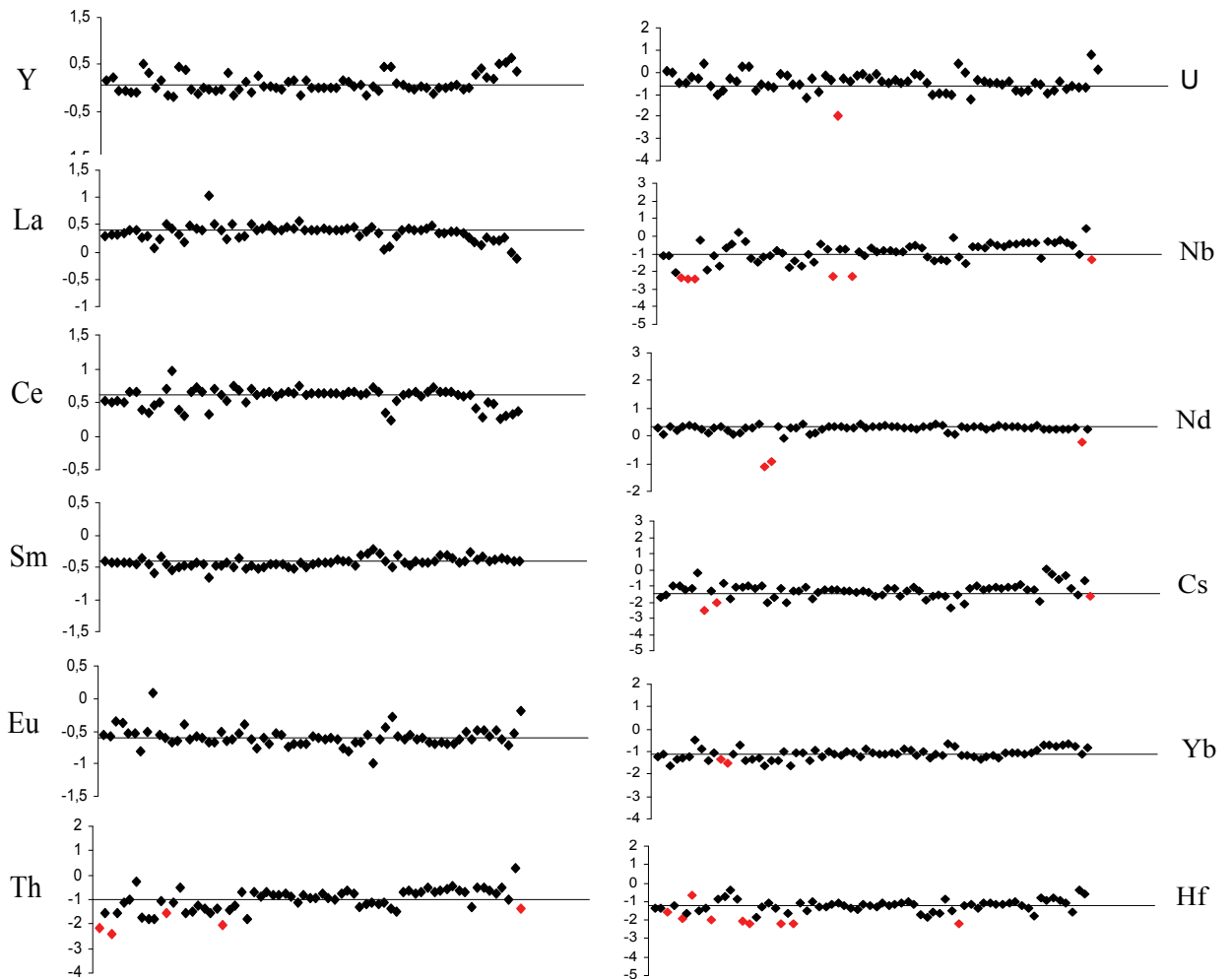


Figure IV.8 – *Constance des X_{ij} des éléments intervenant dans l'analyse multivariée pour les minerais et scories ariégeois. Losanges rouges : X_{ij} pour lesquels les teneurs élémentaires sont en limite de détection*

La répartition des X_{ij} pour chaque élément montre une relative constance des valeurs. On remarque néanmoins que certaines valeurs sont sensiblement éloignées de la valeur moyenne. Elles correspondent en partie aux teneurs élémentaires qui se trouvent en limite de détection (représentées en rouge dans la Figure IV.8). Comme les valeurs en limite de détection ont été estimées à la moitié de la valeur de la limite de détection, une erreur d'évaluation significative peut être induite pour les X_{ij} correspondants. Ainsi, il est probable que ces erreurs systématiques soient la cause principale de la dispersion plus importante observée pour ces éléments. Néanmoins, on remarque aussi que cet éloignement n'est pas systématique. Certains d'entre eux gardent en effet une valeur très proche de la moyenne.

II.2.3. Variance

L'utilisation de l'analyse multivariée impose également de considérer la notion de variance. Même si les X_{ij} sont relativement constants pour un espace sidérurgique, il existe une dispersion inhérente à la variabilité de composition des minerais au sein même de l'espace. Si la variance de certaines variables X_{ij} est plus importante que pour d'autres X_{ij} , alors la pondération des variables ne sera pas homogène. Les résultats de l'analyse multivariée s'en trouveront sensiblement modifiés (Baxter, 2003 ; 2008 ; Baxter & Freestone, 2006). Il est par conséquent indispensable de vérifier l'homogénéité de la variance des X_{ij} au sein d'un groupe de données. La Figure IV.9 représente la dispersion des X_{ij} pour les éléments intervenant dans l'analyse multivariée et l'écart-type à $\pm \sigma$ pour chaque échantillon (minerais et scories) pris dans la région ariégeoise. L'échelle du graphique a été volontairement grossie pour mettre en évidence la variance des données. Sur l'ensemble des analyses réalisées, la dispersion des valeurs est relativement homogène pour les éléments Y, La, Ce, Sm, Eu ($\sigma_{Ce}=0,1 < \sigma < \sigma_Y=0,15$). Une variation plus importante se rencontre pour les éléments Cs, Nd, Yb, Th et U à cause de points isolés ($\sigma_{Yb}=0,21 < \sigma < \sigma_{Cs}=0,39$). Les éléments Nb et Hf présentent, quant à eux, un écart-type élevé, supérieur à 0,42 (σ_{Hf}), ce qui peut sans doute également être relié au nombre de valeurs en limite de détection. Pour les éléments qui ne sont jamais en limite de détection, l'erreur relative sur E_{ij} est approximativement constante, donc l'erreur absolue sur X_{ij} est constante. En revanche, pour les éléments aux teneurs basses, et par conséquent souvent en limite de détection, l'erreur absolue sur X_{ij} est variable d'une mesure à l'autre.

De ce fait, on peut voir que les fluctuations observées ne sont pas homogènes, la variance pour certains éléments étant plus importante. Pour les méthodes d'analyse multivariée non supervisée, il sera donc essentiel de pallier cette relative hétérogénéité en normalisant chaque X_{ij} ¹⁴³ pour les mettre à l'échelle. Nous avons choisi de transformer de façon linéaire les X_{ij} en les divisant par la variance s_x de chacun des éléments. On raisonnera, par conséquent, sur des X_{ij} réduits :

Équation IV.6

$$X'_{ij} = \frac{X_{ij}}{s_x}$$

¹⁴³ Sur le même principe que la normalisation des données élémentaires E_{ij} évoquée dans le Chapitre I § III.3, il s'agit de normaliser ici les X_{ij} .

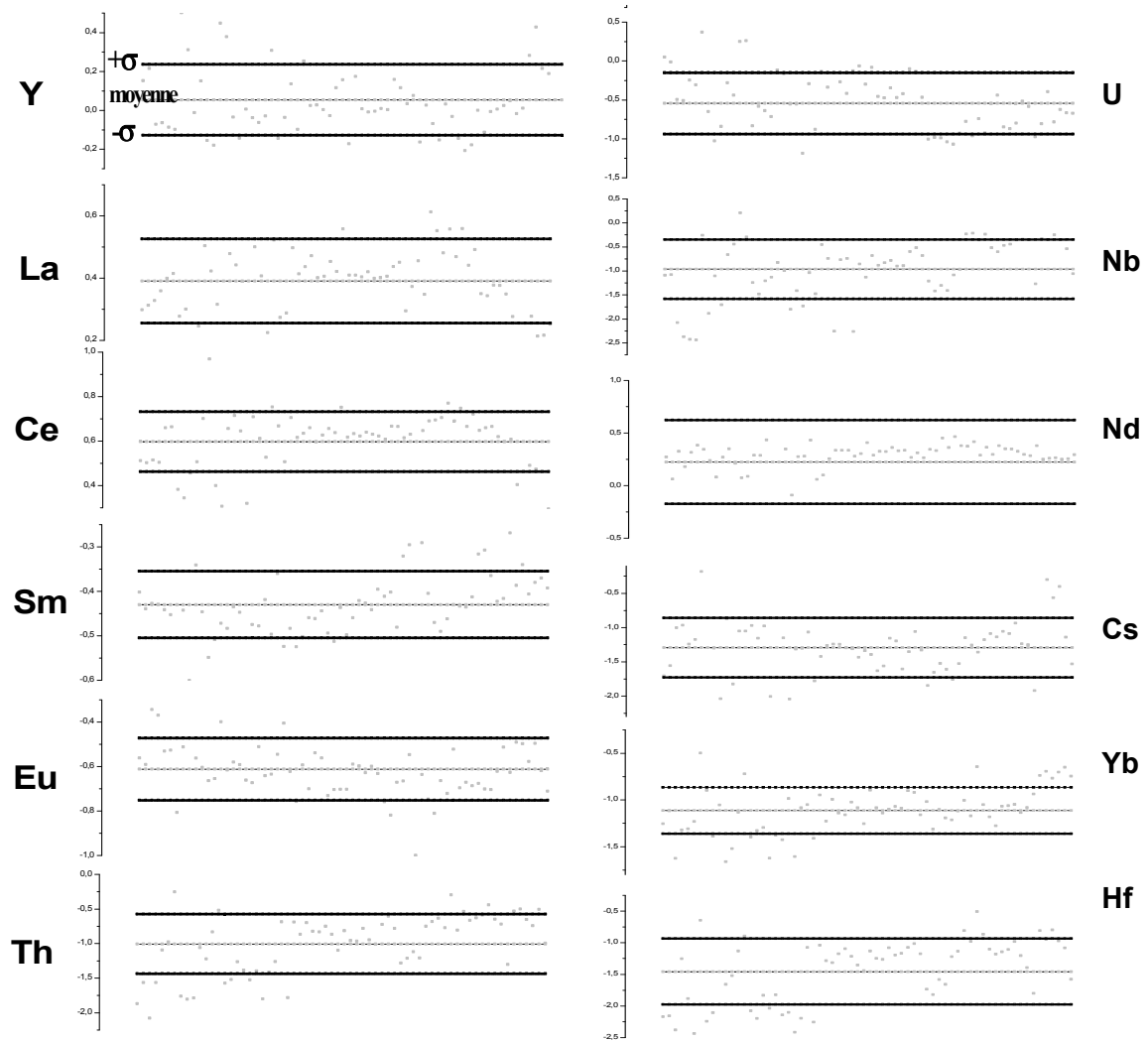


Figure IV.9 – Dispersion à $\pm \sigma$ des variables X_{ij} des éléments intervenant dans l'analyse multivariée pour les minerais et scories ariégeois

Par ailleurs, rappelons qu'aucun élément majeur n'a été finalement retenu dans le cadre de nos problématiques pour l'approche multivariée. A titre indicatif, il est intéressant de noter qu'un mélange des données des éléments majeurs et traces dans le cadre de cette approche doit être considéré avec prudence en raison d'une hétérogénéité indiscutable de la variance des données.

II.3. BILAN

Nous proposons de récapituler et résumer les traitements appliqués aux données brutes, précédemment détaillés, dans la Figure IV.10.

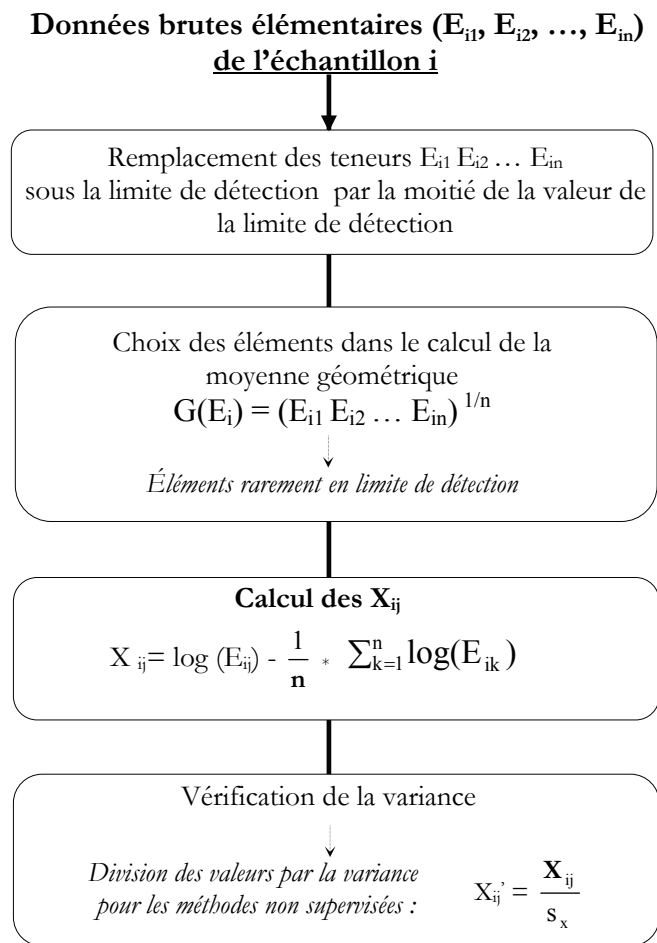


Figure IV.10 – Principe de traitement des données brutes (concentrations élémentaires) mis en place dans ce travail pour l'application de l'analyse multivariée

Dans ce qui suit, nous allons détailler la méthodologie que nous jugeons être la mieux adaptée pour mener nos études de provenance à partir de ces transformations de données. L'analyse multivariée a pu être réalisée à l'aide du logiciel R dans ce travail.

III. DÉFINITION DE LA SIGNATURE CHIMIQUE DES ESPACES SIDÉRURGIQUES

Dans cette partie, notre réflexion porte sur la définition et la caractérisation de la signature chimique des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard, conditions préalables aux études de provenance.

III.1. DEFINITION DE L'ECHANTILLONNAGE : LA CHAINE OPERATOIRE ET LES SITES ARCHEOLOGIQUES

L'échantillonnage effectué en Ariège et en Lombardie afin d'établir leurs signatures chimiques est fait de minerais (géologiques et archéologiques), scories (liées à un site) et produits ferreux archéologiques dans lesquels sont analysées les inclusions, provenant de différents sites. Ces échantillons correspondant donc aux différents stades de la chaîne opératoire pour les deux espaces.

En revanche, du point de vue des sites archéologiques considérés pour les deux régions, deux approches différentes ont été suivies du fait de leur organisation spécifique au Moyen Âge. Comme cela a été vu dans les Chapitres I et III, le bassin sidérurgique ariégeois – vallée du Couserans, vallée de l'Ariège et pays d'Olmes- était polarisé par la mine de la vallée de Vicdessos, mine du Mont Rancié, principal pôle d'approvisionnement au Moyen Âge. La majorité des minerais échantillonnés sont ainsi des prélèvements de cette mine. D'autres mines existaient cependant dans la zone du Couserans mais étaient de bien plus modestes exploitations. Le corpus ariégeois, tel que nous l'avons défini dans le Chapitre III, représente en première approche trois zones spécifiques :

- celle de l'espace approvisionné en minerai de la vallée du Vicdessos (minerais du Mont Rancié, échantillons du site de Castel-Minier¹⁴⁴ dans le Couserans, échantillons du site de Lercoul¹⁴⁵),

et à une moindre échelle :

- celle du site de Riverenert¹⁴⁶ dans la vallée du Couserans,
- celle du site de Savignac-les-Ormeaux¹⁴⁷ dans la vallée de l'Ariège.

Ainsi, il n'est pas pertinent de raisonner en termes de vallées pour le bassin ariégeois, mais plutôt de bassins approvisionnés par un minerai spécifique. Il sera intéressant d'essayer de distinguer la spécificité de signature pour ces différents domaines.

Pour la Lombardie, à la différence de l'espace ariégeois, les vallées bergamasques ne semblent pas s'être approvisionnées à une mine unique¹⁴⁸. Les sites de production des vallées étaient alimentés par les ressources minières de leur propre vallée ou celles voisines¹⁴⁹. La répartition des gisements des minerais manganésifères échantillonnés est donc plus étendue que pour

¹⁴⁴ Site qui d'après l'histoire et l'Archéologie était approvisionné en minerai du Mont Rancié.

¹⁴⁵ Rappelons que le site de Lercoul est un site antique du Vicdessos. Le minerai utilisé provient soit de petites minières de Lercoul, soit de la partie supérieure de la mine de Rancié.

¹⁴⁶ Le site de production de Riverenert est établi à proximité des mines de fer associées au même site. On sait donc que le minerai utilisé à Riverenert ne provient pas de la mine du Rancié.

¹⁴⁷ Site fouillé par L. Grimbart (I.N.R.A.P).

¹⁴⁸ Cf. Chapitre I § IV.4.

¹⁴⁹ Par exemple, les mines de Monte Sasso semblent alimenter le site de Bordogna (Valbrenbana), les mines de la valle di Scalve, le site de Schilpario et les mines de Piazzalunga, les sites du Val Gabbia.

l'espace ariégeois¹⁵⁰. Le corpus lombard décrit ainsi plusieurs vallées : la Valle di Scalve (échantillons du site de Schilpario, minerais des mines situées à proximité du site, minerais des mines de Stendata et Gaffione), le Val Gabbia (échantillons du site de Val Gabbia II, minerais de Piazzalunga), Valbondine et le Val Mora. Les deux seuls sites archéologiques disponibles dans cette zone sont donc les sites de Schilpario et du Val Gabbia II.

Se pose alors la question de l'évolution de la signature chimique des espaces sidérurgiques en fonction des deux paramètres qui viennent d'être exposés : la place de l'échantillon dans la chaîne opératoire et la localisation géographique des sites de différentes zones de production. L'objectif des deux paragraphes suivants est d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur les signatures chimiques, c'est-à-dire sur la variation des X_{ij} .

Dans ce but, nous avons considéré par analyse multivariée le comportement des différents types d'échantillons de chaque corpus. Dans le présent travail, le nombre de chaque type d'échantillons qui définit l'espace ariégeois est de 31 pour les minerais, 42 pour les scories et 8 pour les demi-produits contenant des inclusions. Pour la Lombardie, les minerais sont au nombre de 28, les scories 16 et 1 seul produit (voir les tableaux de l'Annexe R). En tenant compte de l'objectif poursuivi, c'est-à-dire la comparaison des types d'échantillons dans chaque corpus et du nombre de données disponibles, l'utilisation de l'analyse statistique par classification hiérarchisée, largement appliquée en archéologie, s'avère être la plus pertinente (Baxter, 1994 ; Shennan, 1997 ; Gordon, 1999). Même si le nombre de données pour la Lombardie est deux fois moins élevé que pour l'Ariège, la classification hiérarchisée nous permet de pallier cette lacune. Pour obtenir des résultats significatifs, d'autres méthodes statistiques demanderaient une densité minimale des données, non atteinte ici. Ce qui n'est pas le cas pour la classification hiérarchisée.

La classification hiérarchisée étant une méthode d'analyse non supervisée, rappelons que nous raisonnons par conséquent sur les X_{ij} normalisés. Pour cette étude, cette méthode mesurera les dissimilarités des valeurs des X_{ij} et créera des groupes d'échantillons analogues du point de vue des compositions élémentaires. Les résultats seront présentés sous forme de dendrogramme pour illustrer l'arrangement des groupes. Nous avons vu dans le Chapitre I (§ III.1) que plusieurs algorithmes peuvent être utilisés pour la construction du dendrogramme et qu'il existe donc plusieurs manières pour calculer la distance entre les groupes. Il n'y a donc pas de représentation unique de celui-ci. Dans le logiciel R, la construction de l'arbre hiérarchique est ascendante et l'algorithme utilisé est l'algorithme « complete link » pour le calcul des distances entre les groupes: la distance entre deux groupes est donnée par celles entre les échantillons les plus éloignés dans le groupe résultant, ce qui est la définition même du diamètre de la sphère à utiliser pour englober l'ensemble des points des deux groupes.

¹⁵⁰ Cf. Chapitre III § II.1.

Plus la distance euclidienne sera élevée, moins les X_{ij} des échantillons auront des valeurs proches. Pour ne pas amplifier l'influence des objets archéologiques par rapport aux minerais et scories dans la signature chimique, nous avons considéré une moyenne inclusionnaire par objet¹⁵¹.

III.2. INFLUENCE DU TYPE D'ECHANTILLON (PLACE DANS LA CHAINE OPERATOIRE)

Dans un premier temps, nous évaluerons l'influence de la place de l'échantillon dans la chaîne opératoire sur la dispersion des X_{ij} , c'est-à-dire sur celle des signatures chimiques sidérurgiques. La Figure IV.11 représente le dendrogramme obtenu pour l'Ariège, et la Figure IV.12 celui de la Lombardie. L'indice des distances euclidiennes est représenté sur l'axe des ordonnées. Une description générale de chaque dendrogramme relative au type d'échantillons sera effectuée avant de conclure quant à l'influence de chaque type sur la dispersion de la signature chimique.

Considérons le dendrogramme obtenu pour l'Ariège (Figure IV.11). Le nombre de groupes qu'il est possible de former est ici arbitraire. Il est donc nécessaire de disposer d'un critère pour choisir le seuil à partir duquel l'arbre hiérarchique sera découpé en groupes. L'origine des échantillons est connue. La partition que nous choisissons de former repose sur ce fait, c'est-à-dire que si des échantillons issus du même site appartiennent à des branches distinctes alors il ne sera pas possible d'identifier des groupes différents. Au vu des résultats, un groupe principal et homogène du point de vue de l'origine des échantillons se forme dans le dendrogramme (branche 5 : origine site de Castel-Minier majoritairement). Le niveau de discrimination le plus élevé pour les échantillons qui lui appartiennent a un indice de l'ordre de 6,5. Nous ne distinguerons donc pas les branches d'indice inférieur. Nous choisissons comme seuil pour découper l'arbre en groupes, le niveau d'indice qui est directement supérieur.

Suivant ce critère six groupes se distinguent : un groupe de minerais et un isolat de minerai (rouge n°1 et orange n°3a), un groupe constitué de scories et de minerais (marron n°3b), deux groupes de minerais (violet et gris n°6b, bleu n°6a), et enfin un groupe mixte constitué de scories, de demi-produits et de minerais (noir n°5). Nous commencerons par décrire ce dernier groupe, le plus important, et pour lequel le niveau de discrimination entre les échantillons est très faible.

¹⁵¹ Rappelons qu'il s'agit d'une moyenne obtenue pour une quinzaine d'inclusions analysées par objet. Pour le cas des inclusions, seules les teneurs qui ne sont pas en limite de détection ont été prises en compte dans la moyenne.

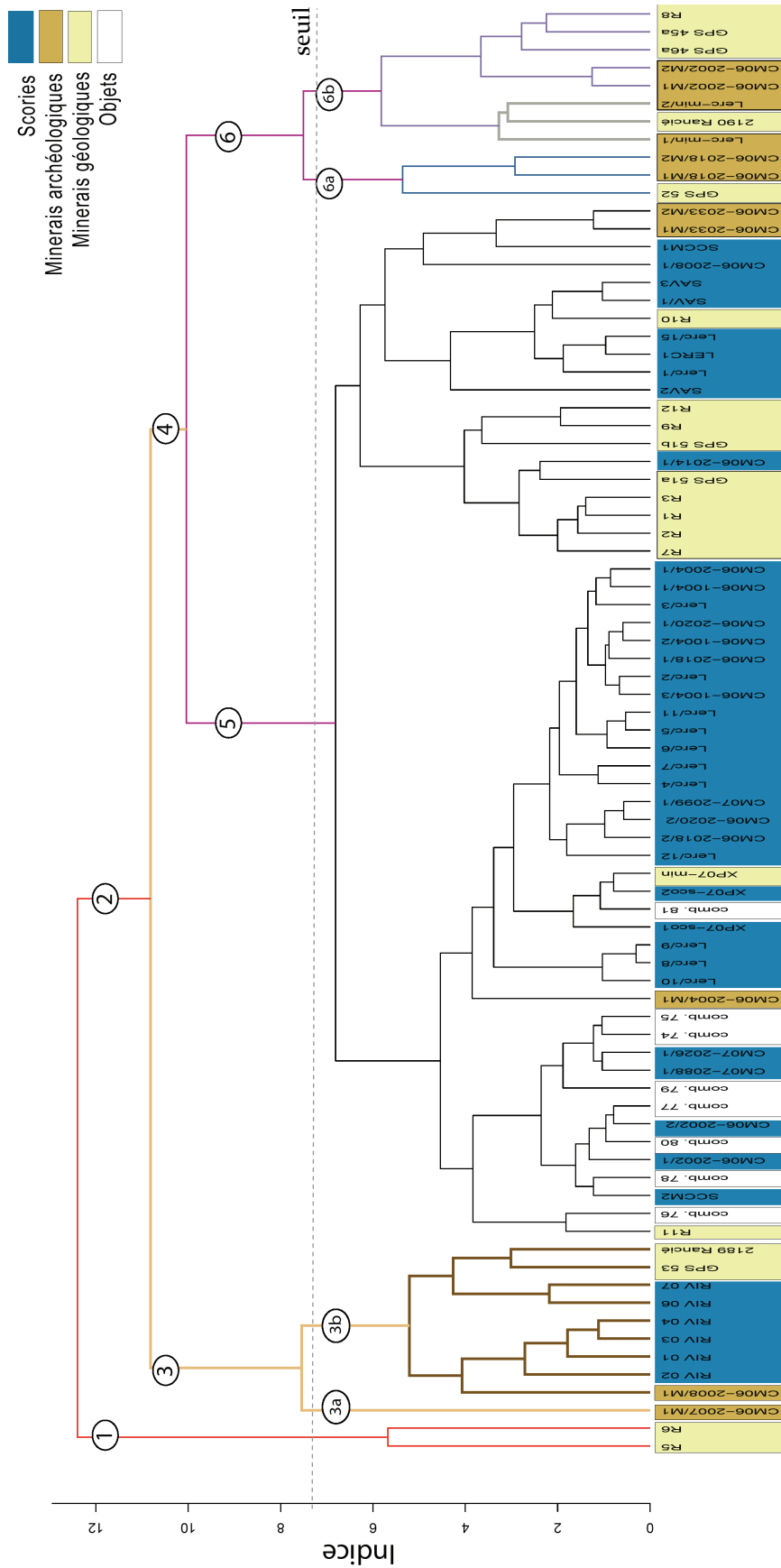


Figure IV.11 – Classification hiérarchisée des variables X_{ij} obtenues sur les données de l'Ariège. Mise en évidence de l'influence du type d'échantillons sur la variation des X_{ij}

- Pour le groupe dominant n°5 (noir), il est important de noter que les teneurs en éléments traces de ces échantillons ne sont que très rarement en limite de détection. Seuls les minerais GPS 51a et GPS 51b ont trois éléments en limite de détection et le minerai R12 une teneur en hafnium en limite de détection. Ce groupe composite est constitué d'échantillons correspondant aux différents stades de la chaîne opératoire. De plus, le fait qu'il se forme dans le bas du dendrogramme laisse penser qu'il n'est pas possible de mettre en évidence de fortes différences entre les échantillons du point de vue de leur composition élémentaire. Ce groupe est donc relativement homogène et semble montrer que le type d'échantillons ne fait pas significativement évoluer la variation des X_{ij} et donc la signature chimique de l'espace considéré. Par ailleurs, les échantillons des scories d'un site se retrouvent mélangés à ceux des inclusions des demi-produits du même site. Il est important de noter que ce groupe ne contient que des observations éloignées des limites de détection. Nous verrons dans les groupes suivants que, lorsque cette condition n'est pas respectée, la dispersion est plus élevée.

De la même manière, les échantillons du groupe n°3b (marron), ne présentent que très peu de teneurs en limite de détection, à l'exception du minerai GPS 53 pour lequel trois éléments se situent sous la limite de détection. Ce groupe est formé principalement de scories, mais comprend aussi quelques minerais. Comme pour le groupe précédent, l'association des minerais et des scories au sein d'un même groupe semble montrer que la place de l'échantillon dans la chaîne opératoire ne joue pas de rôle fondamental dans la dispersion de la signature ariégeoise. Ce groupe légèrement différent du précédent car plus éloigné dans l'espace multivarié semble refléter une légère variation de la signature chimique de l'espace sidérurgique ariégeois. Nous verrons, dans le paragraphe qui suit, que l'origine de cette variation est de nature géographique.

- Les groupes suivants augmentent encore un peu plus la dispersion de la signature chimique de l'Ariège. Ces groupes sont exclusivement formés par des échantillons de minerai (groupes rouge n°1, orange n°3a, bleu n°6a et magenta n°6b). Le Tableau IV.5 montre les teneurs élémentaires dosées pour ces échantillons.

Tableau IV.5 – Teneurs des éléments sélectionnés pour l'approche multivariée associées aux échantillons appartenant aux groupes de minerais les plus éloignés par rapport au groupe principal pour l'Ariège. Teneurs exprimées en ppm

échantillons	groupe	Y	Nb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Yb	Hf	Th	U
R5	1	5,00	0,40	0,05	60,01	11,40	<i>lod</i>	1,19	1,19	0,13	<i>lod</i>	0,23	1,05
R6	1	2,90	0,50	0,06	10,57	17,10	<i>lod</i>	1,12	0,71	0,14	<i>lod</i>	0,10	2,56
CM06-2007/M1	3a	2,94	2,03	0,15	0,70	1,44	<i>lod</i>	0,27	0,2	<i>lod</i>	<i>lod</i>	1,30	4,56
CM06-2002/M1		10,48	0,60	0,15	14,64	23,98	13,76	2,92	2,02	0,41	<i>lod</i>	<i>lod</i>	8,31
CM06-2002/M2		11,80	0,60	0,20	14,77	22,90	8,30	2,62	1,85	0,55	<i>lod</i>	0,20	6,98
GPS45a		17,90	0,11	<i>lod</i>	17,49	19,34	15,14	3,16	2,69	1,11	<i>lod</i>	<i>lod</i>	1,96
GPS46a	6b	43,30	0,60	0,28	53,90	98,30	56,80	13,95	8,36	2,70	<i>lod</i>	0,50	4,40
R8		12,80	0,10	0,06	10,56	21,20	5,10	2,40	1,44	0,65	<i>lod</i>	<i>lod</i>	1,75
Lerc-min/1		6,32	1,85	<i>lod</i>	2,43	4,74	2,85	0,87	0,81	0,46	<i>lod</i>	<i>lod</i>	4,94
2190Rancié		2,51	<i>lod</i>	<i>lod</i>	0,87	2,61	2,06	0,46	0,75	0,18	<i>lod</i>	<i>lod</i>	1,42
Lerc-min/2		25,96	0,66	0,26	11,75	16,42	11,19	3,07	5,04	1,53	<i>lod</i>	0,42	8,68
CM06-2018/M2		10,1	<i>lod</i>	1,27	26,8	37,5	17,8	4,37	5,02	0,56	0,66	0,32	3,65
CM06-2018/M1	6a	10,13	0,10	1,18	25,40	39,04	25,24	4,46	5,41	0,28	<i>lod</i>	<i>lod</i>	3,82
GPS 52		6,20	0,50	0,32	7,70	18,20	7,70	1,60	7,59	0,26	<i>lod</i>	<i>lod</i>	0,60

• On peut observer un point commun entre ces différents groupes : la présence d'un nombre plus important d'éléments en limite de détection pris en compte pour le calcul des X_{ij} . Pour le groupe d'échantillons pour lesquels les X_{ij} sont les plus éloignés par rapport au groupe principal n°5 (noir), correspondant aux minerais géologiques R5 et R6 (branche rouge, n°1), les éléments Nd et Hf sont en limite de détection. Le deuxième groupe le plus éloigné (orange n°3a) est un isolat correspondant à un minerai archéologique CM06-2007/M1 présentant un nombre important de données en limite de détection (Nd, Yb et Hf). Ensuite, les minerais formant le groupe n°6 (magenta) se subdivisent en trois sous groupes (violet, bleu et gris). En plus des autres valeurs des X_{ij} , une teneur en limite de détection pour l'élément hafnium et de faibles teneurs en thorium rassemblent les minerais du groupe violet n°6b. Les minerais du groupe bleu, se différencient également par des teneurs en limite de détection pour les éléments, hafnium et thorium. Le sous groupe de minerais gris se distingue, quant à lui, par des faibles teneurs en césium, hafnium et thorium.

Ces derniers groupes se distinguent donc tous par le fait qu'ils présentent un nombre beaucoup plus significatif d'éléments sous la limite de détection par rapport aux groupes composites (fréquences des limites de détection en moyenne 17% contre 1,6%). Il a été vu dans le § II.2.2 que les teneurs en limite de détection sont modélisées par une valeur seuil dans cette analyse multivariée¹⁵² ce qui pourrait avoir tendance à introduire des erreurs d'estimation importantes dans les distances euclidiennes et donc à augmenter la variabilité des X_{ij} . Néanmoins, les

¹⁵² Elles sont estimées à la moitié de la valeur de la limite de détection.

données demeurent informatives et caractéristiques de ces minerais quand elles sont comparées à d'autres espaces sidérurgiques. Elles revêtent d'autant plus d'importance si les scories correspondant à ces minerais n'ont pas été retrouvées. En effet, les basses teneurs en ces éléments pourraient être spécifiques d'une variation de l'héritage chimique pour l'espace ariégeois.

Il est donc possible de considérer des groupes constitués exclusivement d'échantillons avec certains éléments en limite de détection comme c'est souvent le cas pour les minerais. Ainsi, si la définition de la signature est donnée par les groupes mixtes (minerais, scories et inclusions dans les objets), elle peut être élargie avec prudence aux groupes composés exclusivement de minerais. Ce point sera discuté plus en détail ultérieurement.

A présent, procédons au même type de description pour le dendrogramme obtenu sur les données lombardes (Figure IV.12). Le critère de choix du seuil pour découper l'arbre en groupes est identique à celui de l'Ariège. Les résultats du dendrogramme mettent en évidence un groupe important (n°7a -marron), créé à partir de scories et de minerais en partie mis au jour sur le site de Schilpario, ainsi que du seul produit retrouvé sur le site. Nous ne discriminerons donc pas les branches qui constituent ce groupe dont l'indice de discrimination le plus élevé est de l'ordre de 4,5. Le seuil choisi aura donc un indice supérieur.

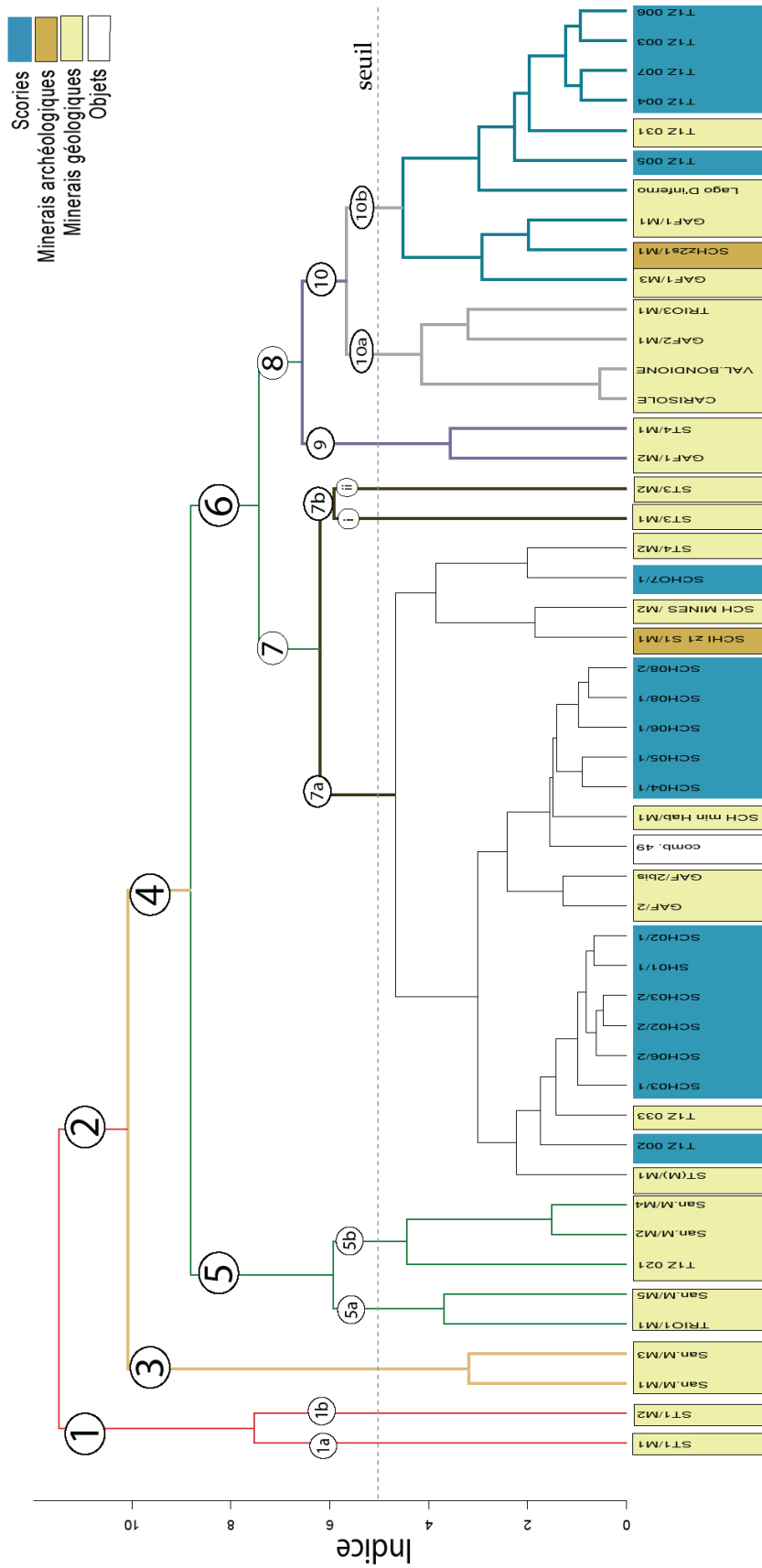


Figure IV.12 – Classification hiérarchisée des variables X_{ij}' obtenues sur les données de la Lombardie. Mise en évidence de l'influence du type d'échantillons sur la variation des X_{ij}'

La plupart des échantillons constituant le groupe n°7a (marron) ont, en majorité, des teneurs en éléments traces quantifiables. Comme pour le cas ariégeois, le mélange d'échantillons correspondant aux différents stades de la chaîne opératoire au sein d'un même groupe montre que le type d'échantillons ne semble pas influencer sur la variation des X_{ij} lombards. Un autre groupe, pour lequel l'héritage chimique est bien caractérisé car peu d'échantillons ont des teneurs en limite de détection, se différencie du précédent (bleu n°10b). Il est formé à partir de minerais et de scories principalement issus du même site archéologique, confortant les remarques précédemment apportées. Ainsi, comme pour le cas ariégeois, la formation de groupes composites (minerais, scories et inclusions dans les objets) confirme que la place de l'échantillon dans la chaîne opératoire n'influence pas significativement la variation des X_{ij} . Ensuite, des minerais pour lesquels la majorité des éléments ont été quantifiés, forment un groupe qui se distingue des autres (gris n°10a). Toutefois, les minerais du Valbondione et du Carisola ont des teneurs en limite de détection pour le césium.

- Les groupes restants favorisent également la dispersion de la signature chimique. Ils s'apparentent uniquement à des groupes de minerais (n°1a et 1b rouge, n°3 orange, n°5a et 5b vert, n°7bi et 7bii marron et n°9 violet). Une description de ces groupes est effectuée en comparant les teneurs élémentaires des échantillons qui les constituent. Ces teneurs en éléments traces sont réunies dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 – Teneurs des éléments sélectionnés pour l'approche multivariée associées aux échantillons appartenant aux groupes les plus éloignés pour la Lombardie. Teneurs exprimées en ppm

échantillons	groupe	Y	Nb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Yb	Hf	Th	U
ST1/M1	1a	lod	lod	0,55	1,56	2,93	lod	1,47	0,99	0,30	0,17	0,46	0,54
ST1/M2	1b	lod	lod	0,54	0,30	0,31	2,96	1,24	0,30	2,54	2,12	lod	3,35
San.M/M3	3	9,71	1,48	1,56	0,30	1,21	2,55	1,06	0,12	0,42	lod	0,06	lod
San.M/M1	3	5,94	5,04	1,12	0,17	1,15	1,40	0,50	lod	0,21	lod	0,10	0,07
TRIO1/M1	5a	3,39	0,32	lod	1,67	2,71	1,56	0,63	3,83	0,24	lod	0,13	lod
San.M/M5	5a	10,353	0,257	lod	1,805	4,22	4,405	2,58	2,96	1,658	0,797	0,726	0,681
San.M/M2	5b	9,05	lod	0,23	0,64	1,62	lod	1,11	0,45	0,64	0,40	0,09	0,17
San.M/M4	5b	9,71	lod	0,23	0,55	1,48	lod	1,97	0,72	1,05	lod	lod	0,3
T1Z 021	5b	16,00	0,90	0,34	1,60	4,50	5,80	4,93	3,71	3,45	lod	lod	3,50
ST3/M1	7bi	4,45	3,31	2,918	1,326	3,279	1,603	0,40	0,20	0,50	lod	0,71	16,18
ST3/M2	7bii	4,45	lod	0,86	4,26	12	lod	0,60	0,45	0,39	0,42	0,874	16,10
GAF1/M2	9	5,44	2,43	0,87	1,67	3,97	lod	1,2	0,26	0,50	lod	3,68	lod
ST4/M1	9	5,85	2,34	1,33	1,881	6,68	1,36	1,07	1,23	0,50	lod	4,13	lod

- Les groupes de minerais n°1a et 1b (rouge), qui présentent les X_{ij} les plus isolés du groupe principal (n°7a), se distinguent par des teneurs en limite de détection en yttrium et

niobium. Le groupe de minerais suivant, n°3 (orange), a comme spécificité d'avoir de faibles concentrations en Eu, Hf et U. Les autres éléments sont généralement détectables. Le groupe n°5a (vert) est, quant à lui, isolé par des teneurs en césium en limite de détection tandis que le groupe n°5b est éloigné des autres car les concentrations en Nb, Nd, Hf et Th sont faibles ou non détectées. Le groupe n°9 (violet) est formé apparemment en raison de pauvres teneurs en Hf et U. Certes, ces observations mettent en évidence le constat selon lequel la formation de ces groupes de minerais a été réalisée en fonction de caractéristiques communes élémentaires. Néanmoins, le fait qu'ils soient plus dispersés par rapport aux échantillons inclus dans le groupe principal (n°7a) reflète aussi certainement le fait que plusieurs éléments se trouvent sous la limite de détection, comme nous avons pu l'observer pour le cas ariégeois.

Pour la Lombardie, la variation de la signature chimique est également influencée non seulement par des groupes composites reflétant fidèlement une partie de la signature chimique des Alpes lombardes mais aussi par la présence de groupes de minerais dont les distances euclidiennes contiennent vraisemblablement des erreurs d'estimation.

A partir de ces considérations, nous pouvons évaluer l'influence du choix du type d'échantillons sur l'évolution de la signature chimique des espaces sidérurgiques étudiés :

- **Place de l'échantillon dans la chaîne opératoire** : les groupes pour lesquels les distances euclidiennes des échantillons ont été précisément calculées, sont composés de minerais, scories et demi-produits. Le mélange de ces différents types d'échantillons, formant des groupes dans le bas du dendrogramme, montre qu'il existe une homogénéité des X_{ij} pour l'ensemble de ces échantillons. Ceci prouve que la place de l'individu dans la chaîne opératoire ne joue pas de rôle fondamental sur la variation de la signature chimique. Par ailleurs, les demi-produits ne font pas évoluer la signature chimique, si tant est que les scories d'une même zone sidérurgique ont été examinées. Ils participent donc également à la caractérisation de la signature. Ils permettent surtout, associés aux scories, d'augmenter la densité du nombre de données, facteur non négligeable lorsque l'on est amené à utiliser une approche statistique.
- **Influence des minerais** : les groupes formés uniquement de minerais ont généralement des X_{ij} plus dispersés par rapport aux groupes composites. Ceci révèle que l'élargissement du domaine de définition des signatures chimiques ariégeoise et lombarde est principalement influencé par ce type d'échantillons. Nous avons vu que les minerais sont regroupés selon des caractéristiques élémentaires communes. Pour certains, les X_{ij} ont été exactement évalués, les teneurs étant rarement en limite de détection (comme le montre l'exemple du groupe gris n°10a pour le dendrogramme lombard). Dans la mesure où chaque minerai possède une signature physico-chimique qui lui est spécifique, il est nécessaire de garder ces derniers minerais dans les corpus car aucune scorie issue de leur réduction ne fait partie du corpus. Pour les autres, qui constituent la majorité des cas, les distances

euclidiennes pourraient avoir été pauvrement estimées en raison de teneurs en limite de détection. Ces distances peuvent néanmoins être informatives et pourraient être caractéristiques d'une variation de la signature chimique. Il peut donc également sembler dangereux d'exclure ces minerais du corpus.

- Une obtention de la signature chimique serait rendue possible par l'analyse des scories produites expérimentalement à partir des minerais dont certains éléments traces sont en limite de détection. Le passage majoritaire des éléments traces dans la scorie permettrait de remédier aux problèmes de détection et ainsi, d'obtenir les valeurs précises des X_{ij} ' des minerais. Ainsi, dans les zones sidérurgiques où un grand nombre de scories ont été retrouvées et pour lesquelles nous pouvons penser qu'elles suffisent à définir correctement la variabilité de l'espace sidérurgique, cette stratégie pourra être adoptée. Ce n'est malheureusement pas le cas dans le cadre de notre travail, et ce particulièrement pour la Lombardie où seuls deux sites archéologiques ont fourni des scories à étudier et pour laquelle de nombreux minerais ont été prélevés. Afin de tenir compte de cette spécificité, nous avons choisi d'associer des groupes de minerais non liés à des scories aux corpus ariégeois et lombard, au risque d'élargir davantage le domaine de définition des signatures chimiques. Une alternative future serait de considérer les erreurs associées aux X_{ij} ' de chaque échantillon.

III.3. INFLUENCE DE L'ORIGINE GEOGRAPHIQUE DES SITES ARCHEOLOGIQUES

Nous allons à présent évaluer l'influence de l'origine des échantillons de différents sites archéologiques sur la variation des X_{ij} '. Il a été décidé de garder la totalité des échantillons précédemment inclus dans les corpus ariégeois et lombard pour montrer l'évolution des signatures en fonction des sites. Dans la Figure IV.13 est représenté le dendrogramme obtenu pour l'Ariège. Des codes couleurs ont été utilisés pour mettre en évidence l'origine archéologique de chaque échantillon. Seuls les minerais géologiques n'ont donc pas été colorisés.

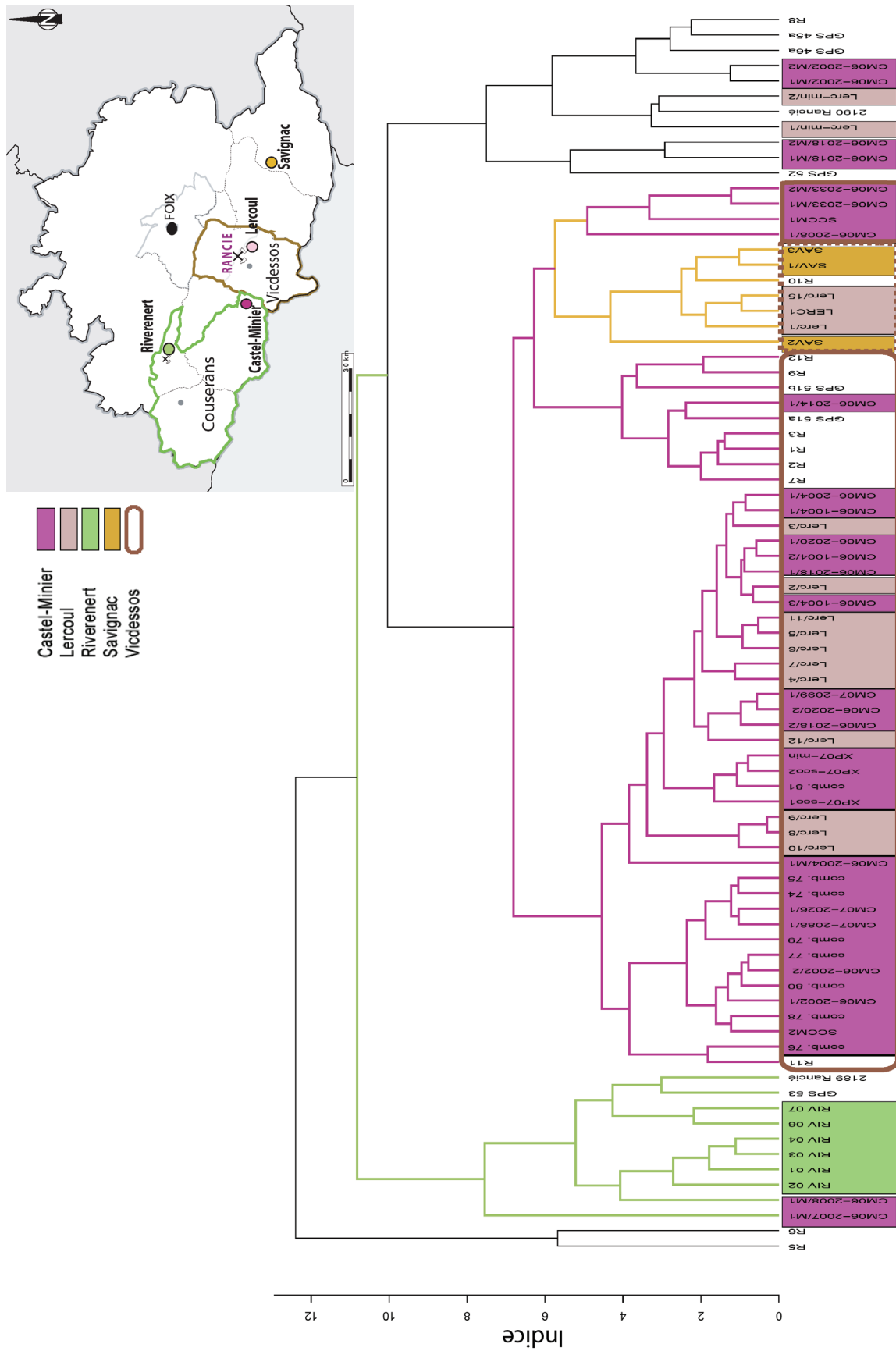


Figure IV.13 – Classification hiérarchisée des variables X_{ij} obtenues sur les données de l'Ariège. Mise en évidence de l'influence de l'origine archéologique et géographique des échantillons sur la variation des X_{ij}

Dans une première approche, la classification obtenue permet de mettre en évidence une structuration significative selon l'origine archéologique des échantillons des différents sites étudiés : Castel-Minier et Lercoul (groupe violet-rose), Savignac (groupe orange) et Riverenert (groupe vert).

- Les échantillons du site de Castel-Minier (minerais archéologiques, scories, demi-produits) et ceux du site de Lercoul, forment le groupe le plus important, représenté par l'ensemble des branches violettes. Seules deux scories du site de Lercoul et quelques minerais du site de Castel-Minier n'intègrent pas ce groupe, présentant des X_{ij} plus éloignés¹⁵³. La classification hiérarchisée ne permet pas de distinguer entre eux les échantillons de ces deux sites archéologiques. Ainsi, cet héritage chimique identique peut être mis en relation avec un approvisionnement commun en minerai de la mine de Rancié pour les deux sites¹⁵⁴, comme nous le verrons dans la partie discussion. Ces échantillons de ce groupe définissent donc la signature du minerai du Rancié.
- Les scories de Savignac ne sont pas différenciables des échantillons précédents¹⁵⁵ (branches orangées) et sont incluses dans le même groupe. Ceci témoignerait d'une signature identique aux échantillons précédents, ce qui semble vérifier, par ailleurs, que le site de Savignac était approvisionné en minerai du Rancié comme le supposent les archéologues (Grimbert, 2006). Les échantillons du site de Savignac participeraient également à caractériser l'héritage chimique du minerai de la mine de Rancié.
- Enfin, les scories du site archéologique de Riverenert, situé dans la vallée du Couserans, sont regroupées dans l'un des groupes les plus espacés du groupe principal (branches vertes). L'héritage chimique de ces scories est donc différent de celui de la vallée du Vicdessos (mine de Rancié)¹⁵⁶. Rappelons que les fourneaux de ce site de production réduisaient le minerai extrait de mines voisines. La signature chimique de ce groupe s'apparente donc plus à celle des mines de Riverenert (Couserans). Ces échantillons contribuent ainsi à une variation de la signature chimique ariégeoise.

Pour la Lombardie, le dendrogramme associé avec ses codes couleurs, est présenté dans la Figure IV.14.

¹⁵³ Cependant, ces échantillons ont plusieurs éléments en limite de détection et il a été vu que les distances euclidiennes des X_{ij} peuvent alors être faiblement estimées.

¹⁵⁴ Rappelons qu'en 1348, un traité rapproche le Comté de Foix et la vicomté du Couserans en organisant un échange entre le charbon de bois du Couserans et le minerai de la vallée du Vicdessos (Verna, 2001).

¹⁵⁵ Nous avons vu qu'aucune teneur en éléments traces dans les scories ne se trouvaient en limite de détection. Les valeurs des X_{ij} sont donc représentatives de l'héritage chimique des minerais employés pour l'obtention de ces scories.

¹⁵⁶ Dans la mesure où aucune scorie produite à partir d'un minerai du Mont Rancié ne se trouve dans ce groupe.

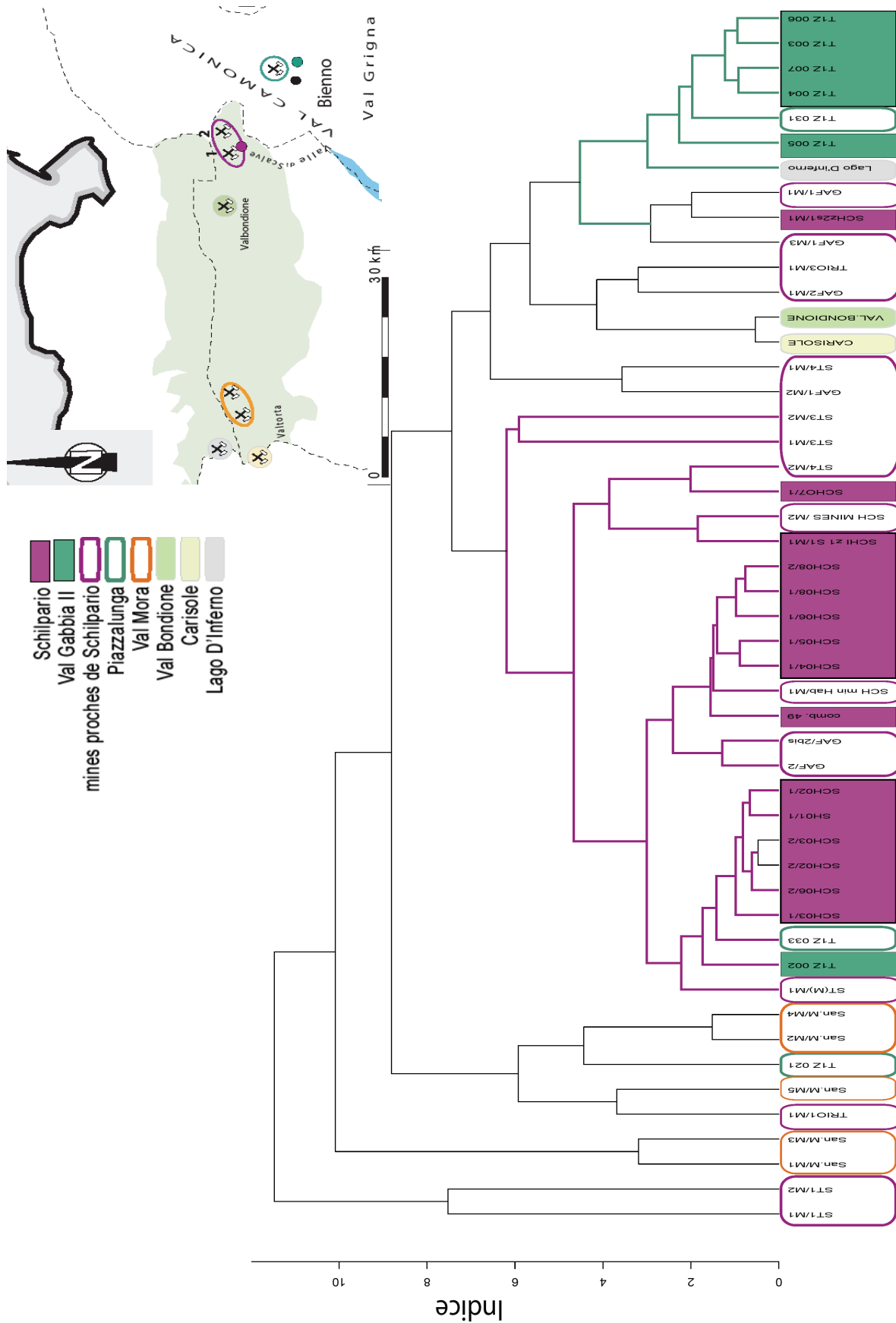


Figure IV.14 – Classification hiérarchisée des variables X_{ij} obtenues sur les données de la Lombardie. Mise en évidence de l'influence de l'origine archéologique et géographique des échantillons sur la variation des X_{ij}

En Lombardie, les scories analysées proviennent de deux sites archéologiques (Schilpario et Val Gabbia II). Nous pouvons remarquer que les scories et les quelques minerais archéologiques issus de ces deux sites se subdivisent globalement en deux groupes principaux, le premier étant symbolisé par les branches violettes, le second par les branches vertes. La structuration de ces groupes se fait selon l'origine archéologique des scories. Ainsi, les échantillons constitutifs du groupe le plus important (violet), sont principalement les scories du site de Schilpario. Un minerai archéologique du même site (SCH z1s1/M1) et plusieurs minerais géologiques prélevés dans les mines proches du site se retrouvent dans ce groupe. Deux échantillons d'une autre vallée (Val Gabbia) s'adjoignent également au groupe.

Le deuxième groupe (vert) est principalement formé par les scories du site de Val Gabbia II et les minerais géologiques utilisés sur le même site, issus du Piazzalunga. La création de deux groupes distincts traduit un héritage chimique légèrement différent pour les échantillons des deux sites. Nous pouvons voir, par là même, une signature différente de deux vallées de la Lombardie, l'une caractéristique de la Valle di Scalve, l'autre du Val Gabbia. Les mines d'origine de ces deux vallées sont donc distinguables. Les minerais de la Valle di Scalve semblent également se différencier des mines de la vallée du Val Mora. Il faut cependant rester prudent concernant ces dernières considérations car certaines teneurs se trouvent en limite de détection pour ces échantillons. Nous avons alors fait la remarque que les valeurs des X_{ij} associés pouvaient être entachées d'une erreur.

En conclusion, les échantillons des différents sites de production constitutifs des corpus ariégeois et lombard favorisent la variation des X_{ij} au sein des espaces sidérurgiques. Ils participent ainsi à la dispersion et donc l'élargissement de leurs signatures chimiques. Nous pouvons également constater que les échantillons d'un site archéologique ou d'un bassin géographique constituent des groupes homogènes, distinctifs les uns des autres. Il est donc possible de discerner plusieurs sites archéologiques et leurs fournitures. Par conséquent, si un objet est originaire d'Ariège, sa signature chimique pourra éventuellement être rapprochée à l'une de celles décrivant les mines (Rancié, Riverenert) situées dans des deux vallées ariégeoises : le Vicdessos ou le Couserans. Pour la Lombardie, il peut être possible d'assimiler la signature des objets avec celle de la Valle di Scalve, du Val Gabbia, ou même aucune des deux. Ainsi, une lecture assez fine de la signature chimique des espaces ariégeois et lombard est réalisable.

IV. TESTS DE PROVENANCE

La provenance peut être examinée de différentes façons. La signature d'un objet donné peut être comparée à celle d'un unique espace sidérurgique. Ceci sera notamment le cas pour l'étude du marché du fer en Ariège. Plusieurs hypothèses d'espaces sidérurgiques peuvent également être comparées simultanément, comme par l'exemple, pour l'étude de l'approvisionnement en fer du Palais des Papes d'Avignon. Dans la suite, nous distinguerons ces deux manières d'envisager la recherche de l'origine d'un objet. Nous commencerons par ne considérer que l'hypothèse de provenance d'un seul espace sidérurgique et discuter des limites de l'approche. Nous poursuivrons par la comparaison simultanée des signatures de plusieurs espaces sidérurgiques.

IV.1. UTILISATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE

L'utilisation de l'Analyse Discriminante Linéaire (ADL) semble adaptée pour traiter un grand nombre de données comme celui des corpus ariégeois et lombard. De plus, cette méthode permettrait de comparer des ensembles de données de densité très inégale, comme c'est le cas justement pour les ensembles des espaces sidérurgiques et ceux des objets archéologiques. Par conséquent, cette approche sera utilisée pour tenter de répondre aux questionnements exposés ci-dessus. Comme nous l'avons précisé à l'issue de l'étude bibliographique (Chapitre I § III.2), cette méthode dite supervisée suppose la partition en classes. Ici, les classes concernées sont celles des espaces sidérurgiques (classe ES) et de l'objet d'origine inconnue (classe OI). La méthode cherche ensuite les combinaisons linéaires des X_{ij} qui conduisent à la meilleure discrimination entre ces classes. De ce fait, deux particularités doivent être soulevées :

- Tout d'abord, l'analyse discriminante attribue systématiquement un poids différent à chaque variable, de manière à pouvoir discriminer les classes entre elles. Nous avons donc ici affaire à une méthode supervisée et il n'est ainsi pas nécessaire de diviser les X_{ij} par la variance, car la normalisation n'aura pas d'effet sur la séparation des classes.
- Concernant les X_{ij} , rappelons que la moyenne de cinq éléments (La, Ce, Eu, Sm, Y) est soustraite à tous les éléments. La somme de leur X_{ij} vaut donc exactement zéro. Cela signifie que chacun d'entre eux est combinaison linéaire des autres éléments du même terme. Par conséquent, il faut exclure de l'analyse discriminante un des éléments utilisés dans le calcul de la moyenne. Le choix de l'élément éliminé ne fera pas de différence en terme de discrimination statistique. Nous avons décidé d'exclure l'euporium.

Rappelons que l'effet recherché de l'ADL est, conjointement, de regrouper les données de chacune des classes et de séparer les données des différentes classes entre elles. L'un des principes fondamentaux de cette approche est donc d'exclure autant que possible les données de la classe OI de celles des classes ES, et ceci même si les objets proviennent de l'espace sidérurgique concerné.

Le but de notre approche est de montrer que pour les objets issus de l'espace sidérurgique comparé, l'exclusion sera systématiquement moins importante par rapport à l'exclusion obtenue pour des objets issus d'autres espaces sidérurgiques. Notre démarche consistera donc à caractériser et quantifier la séparation des données, pour les objets issus de l'espace sidérurgique, puis pour ceux d'une origine différente. Nous déterminerons ainsi les valeurs de projection ADL sur l'axe le plus discriminant qui conditionnent l'appartenance de l'objet à l'espace sidérurgique. Deux zones sidérurgiques seront testées ici (l'Ariège et la Lombardie). On trouvera une étude spécifique à l'espace andorran, voisin de l'Ariège, dans l'Annexe E.

IV.2. COMPATIBILITE AVEC L'ESPACE SIDERURGIQUE ARIEGEOIS

Dans un premier temps, nous allons comparer la signature de l'espace ariégeois à celles de plusieurs objets archéologiques d'origine connue : de même origine et d'origine différente.

IV.2.1. Échantillons de l'Ariège

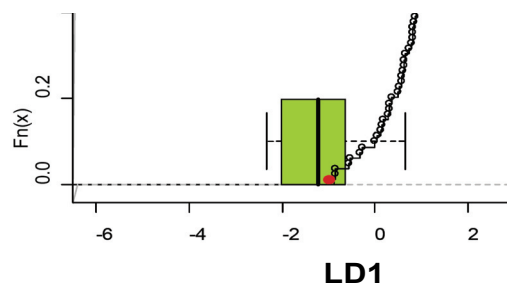
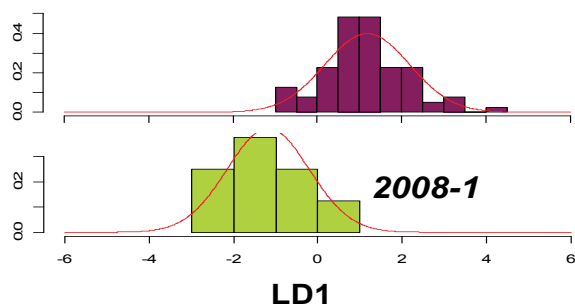
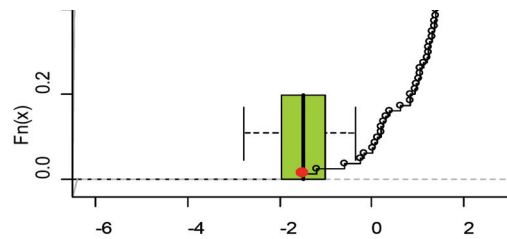
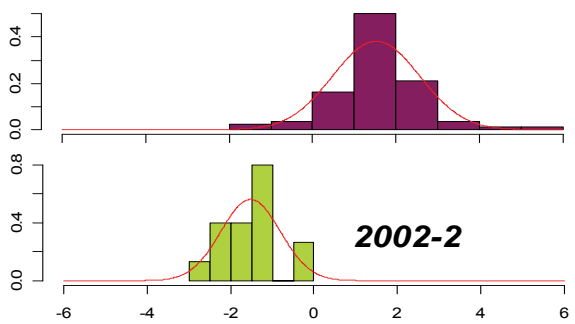
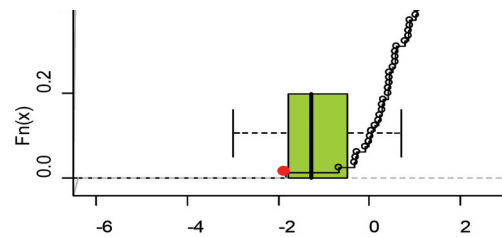
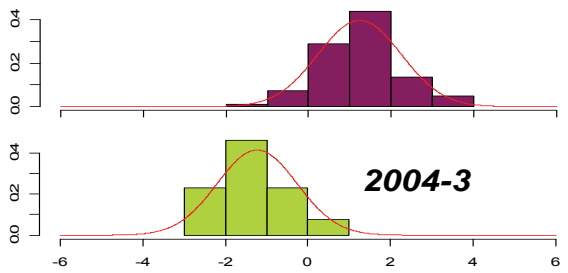
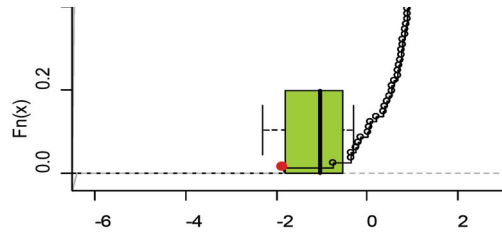
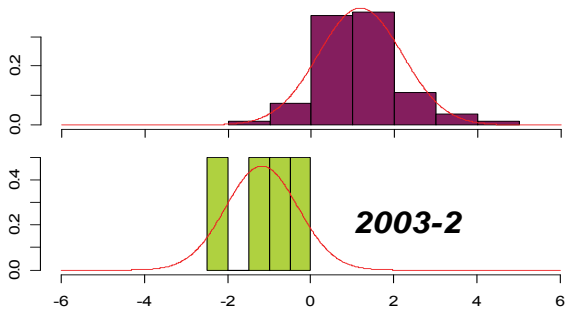
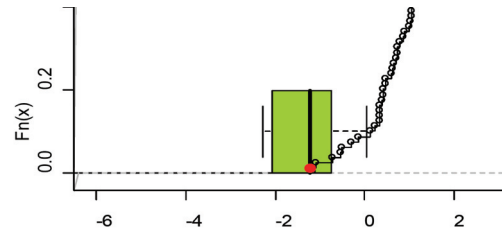
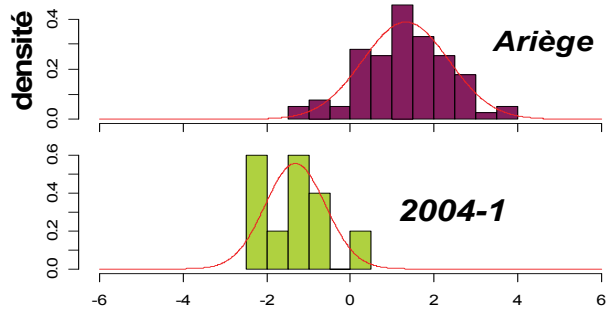
Il s'agira, pour chaque ensemble, de comparer les projections des X_{ij} des classes ES et OI sur l'axe le plus discriminant, nommé LD1. Dans la suite, les valeurs des projections associées à l'Ariège seront appelées Proj. $X_{ES,Ariège}$ et celles associées à l'objet Proj. X_{OI} , ce qui revient à une comparaison des positions de chaque groupe sur l'axe LD1. La distribution des projections de chacune des classes a une forme qui dépend directement du nombre de données. Celui de la classe objet est, la plupart du temps, dix fois moins élevé que celui des classes espaces sidérurgiques¹⁵⁷. La méthode de comparaison de la moyenne et des paramètres de dispersion (variances ou écarts-types) des deux classes ne semble donc pas être l'approche la plus pertinente. En effet, celle-ci suppose que les distributions considérées ne diffèrent que par leurs positions, à l'exclusion de toute différence de dispersion. La comparaison a donc été faite entre la courbe de répartition cumulée (répartition de fréquences) des données de la classe ES, et la description sous forme de *boxplot* (c'est-à-dire quartiles) des données de la classe OI. Ce dernier type de représentation permet d'observer les cinq valeurs suivantes : la médiane, le premier et le troisième quartiles¹⁵⁸, les valeurs extrêmes inférieure et supérieure des Proj. X_{OI} .

¹⁵⁷ En partant sur une base de 10 inclusions analysées par objet pour 100 échantillons de la région.

¹⁵⁸ Un quartile est chacune des trois valeurs qui divisent les données X_{ij} en quatre parts égales de sorte que chacune d'entre elles représente 25% des données de la classe.

Sept objets mis au jour sur le site de Castel-Minier ont été comparés. Six d'entre eux sont des demi-produits, trouvés dans la zone de production et sont donc sans aucun doute issus de l'espace ariégeois (voir Chapitre III § I.2.1.3). L'objet restant peut également être associé à cet espace par les indications archéologiques. Il s'agit d'un demi-produit mis au jour sur la forge du même site. Tous ces objets ont déjà été intégrés dans le corpus de définition de la zone ariégeoise (classe ES). En revanche, lors de sa comparaison avec le corpus, chacun des objets en a été provisoirement exclu. Une interprétation graphique des résultats de l'analyse discriminante est donnée dans la Figure IV.15, où est tracée la projection sur l'axe le plus discriminant pour chacun des produits. La représentation des fréquences les plus élevées pour la courbe de répartition cumulée de l'espace sidérurgique a été tronquée pour une meilleure lisibilité du graphique.

Projections



LD1

LD1

Projections

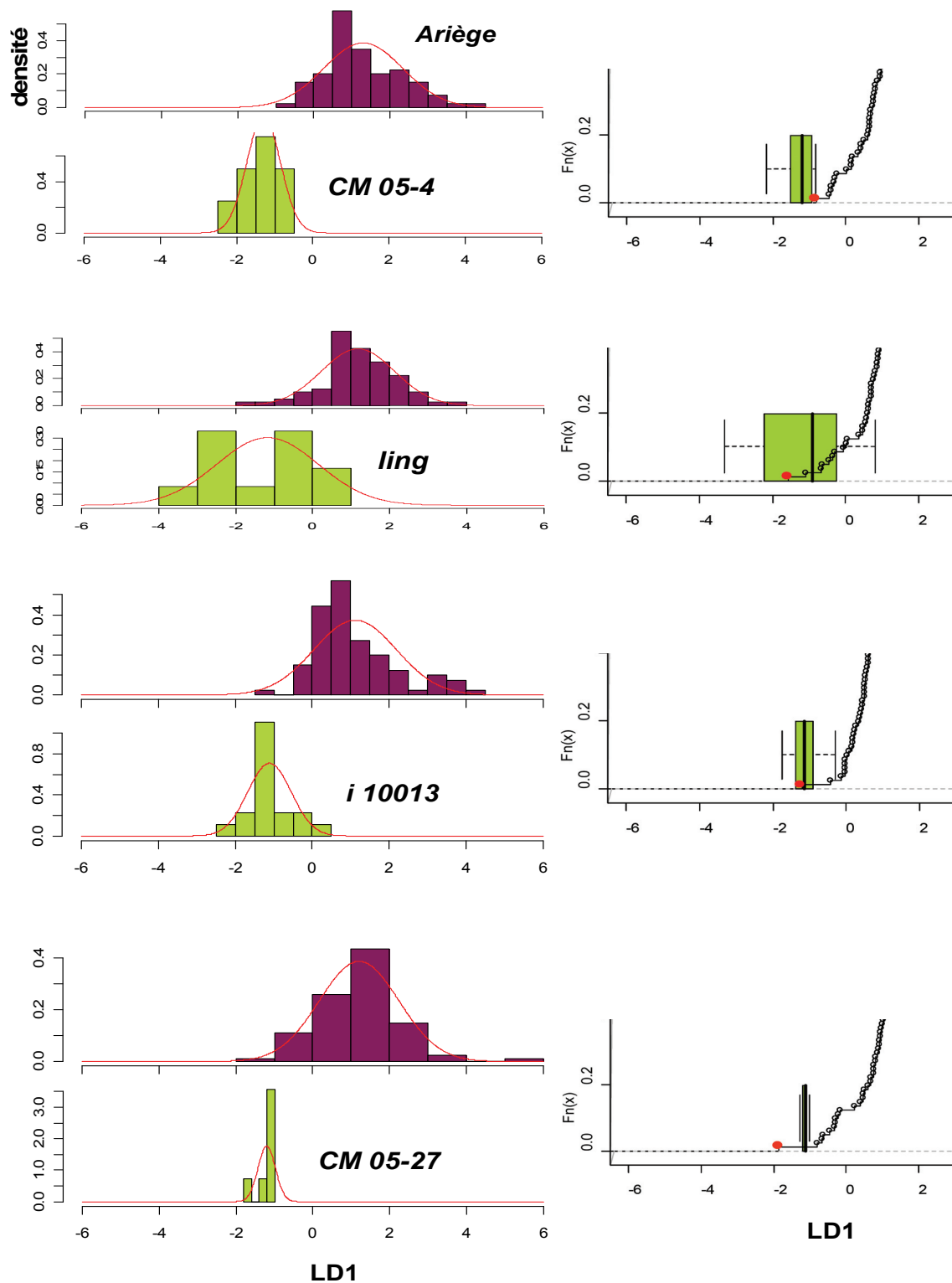


Figure IV.15 – (Gauche) : Analyse discriminante linéaire appliquée aux X_{ij} de l'Ariège et aux inclusions des produits d'origine ariégeoise. Projections du premier axe discriminant LD_1 . (Droite) : Représentation de la courbe de distribution cumulée des $Proj.X_{ES,Ariège}$. Chaque point représente un échantillon. La « boîte » des BoxPlot représente les valeurs des $Proj.X_{OI}$ comprises entre le premier et troisième quartile, le trait intérieur la médiane et les barres verticales les valeurs extrêmes

La valeur extrême des Proj. $X_{ES,Ariège}$ peut être associée aux limites du domaine de définition de la signature chimique de l'espace sidérurgique. Pour la comparaison des projections sur l'axe LD1, seule la valeur minimale des Proj. $X_{ES,Ariège}$ est ainsi considérée.

Un point majeur à rappeler est que l'échelle des projections sur les axes LD peut varier d'une application à l'autre¹⁵⁹. Il est donc indispensable d'obtenir des résultats systématiques et reproductibles de l'ADL dans l'optique de pouvoir comparer les valeurs absolues des projections pour l'ensemble des analyses. Il faut donc choisir des critères qui permettent de « fixer » la manière de déterminer la multiplication et l'addition de la fonction affine car il y a plusieurs choix possibles pour ces constantes. Ici, l'échelle de la projection LD1 (et donc la multiplication et l'addition) est choisie de façon que la somme des carrés des coefficients attribués aux variables dans la fonction affine soit égale à 1¹⁶⁰.

Dans la mesure où nous sommes assurés de la reproductibilité des résultats pour les valeurs absolues des projections sur l'axe LD1, nous choisissons d'exprimer l'appartenance à l'espace ariégeois à partir de la distance du troisième quartile¹⁶¹ ($D_{quart.}$) et de la médiane ($D_{méd.}$) des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$. Cette distance est positive si la position est en dehors du domaine, et négative si elle est incluse dans ce dernier (Figure IV.16).

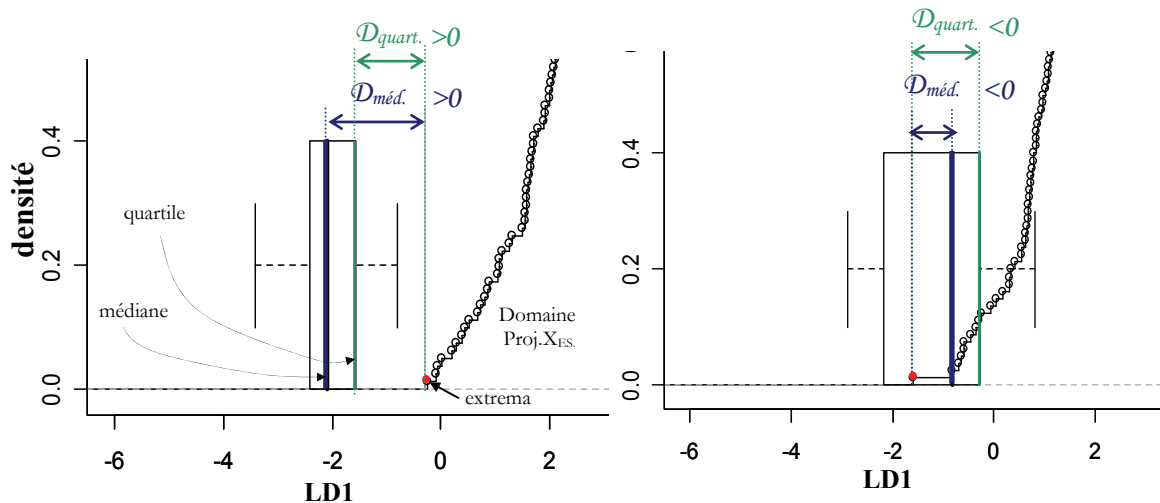


Figure IV.16 – Deux exemples de projections du premier axe discriminant LD1 des X_{ij} de l'espace sidérurgique et des inclusions de l'objet. Représentation détaillée du Box Plot et des distances médianes et quartiles au domaine des Proj. X_{ES} . $D_{quart.}$: distance du troisième quartile au domaine des Proj. X_{ES} ; $D_{méd.}$: distance de la médiane au domaine des Proj. X_{ES}

¹⁵⁹ Rappelons que l'ADL donne une fonction affine des variables initiales qui permet de discriminer au mieux les deux classes. Si le résultat de la fonction affine est multiplié par une constante, la qualité de discrimination restera la même. Les projections sont ainsi données à une multiplication et une addition près par l'ADL.

¹⁶⁰ Imposé par le logiciel R.

¹⁶¹ Quartile le plus proche des Proj. $X_{ES,Ariège}$.

Les valeurs de ces distances pour les sept objets mis au jour à Castel-Minier sont reportées dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7 – Distance du troisième quartile et de la médiane des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$ sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine ariégeoise. Valeur négative : incluse dans le domaine Proj. $X_{ES.Ariège}$; valeur positive : en dehors du domaine Proj. $X_{ES.Ariège}$

échantillons	2004-1	2003-2	2004-3	2002-2
$\mathcal{D}_{méd.}$	-0,71	-1,70	-1,48	-0,39
$\mathcal{D}_{quart.}$	-1,15	-2,23	-1,85	-0,96
échantillons	2008-1	CM05-4	ling	CM05-27
$\mathcal{D}_{méd.}$	0,10	0,27	-0,77	-0,83
$\mathcal{D}_{quart.}$	-0,50	0,01	-1,27	-0,92

$\mathcal{D}_{méd.}$: distance de la médiane des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$.

$\mathcal{D}_{quart.}$: distance du troisième quartile des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$.

L'ADL identifie l'axe de séparation maximale des données. C'est pourquoi, même pour un objet de l'espace ariégeois, les Proj. X_{OI} peuvent être, pour cet axe, situées à une extrémité voire légèrement en dehors du domaine de projection des données définissant l'espace ariégeois¹⁶². Néanmoins, malgré les critères discriminants maximaux imposés par l'ADL, le domaine des Proj. X_{OI} est toujours très proche de celui des Proj. $X_{ES.Ariège}$. Ainsi, la valeur du troisième quartile des Proj. X_{OI} est toujours incluse dans ce domaine, excepté pour l'échantillon CM05-4, pour lequel elle est quasiment équivalente à la valeur extrême du domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$ (0,01). La plus grande distance du quartile au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$ a été ainsi calculée à 0,01. Cette valeur correspond donc à la distance maximale trouvée pour les objets ariégeois. Les médianes des Proj. X_{OI} sont également souvent incluses dans le domaine même si elles peuvent, pour certains objets, en sortir tout en restant voisines (échantillons CM05-4 et 2008-1).

¹⁶² Pour saisir la justification de cette inférence statistique, il faut effectuer un renvoi nécessaire aux notions théoriques sous-jacentes de l'ADL (voir Chapitre I § III.2).

IV.2.2. Échantillons d'autres origines

Les mêmes tests ont été effectués sur des échantillons n'ayant aucun lien historique ou archéologique avec l'Ariège étant de manière certaine issus d'un autre espace sidérurgique que celui de l'Ariège. Parmi ces échantillons, trois ont des inclusions contenant du manganèse : deux sont d'origine probablement lombarde (Clé16 et SCHmet1) et un autre provient du site de Mimet¹⁶³. Pour plus de renseignements sur ces échantillons, le lecteur se reportera au Chapitre III § II.3 et à l'Annexe R. Il nous a paru intéressant d'appliquer également l'analyse discriminante sur un échantillon ne contenant pas de manganèse. Une loupe expérimentale produite à partir de la minette lorraine, minerais riche en phosphore, a été étudiée dans ce but¹⁶⁴. Les résultats sont représentés dans la Figure IV.17.

¹⁶³ Le site de Mimet est un *oppidum* « La Tête de l'Ost » localisé dans les Bouches-du-Rhône près d'Aix-en-Provence. La principale période d'occupation de ce site est à rattacher au deuxième siècle avant notre ère. L'échantillon, utilisé ici, est une masse brute de réduction, fourni pour analyse par M. Berranger (UMR 7041 ArScAn équipe protohistoire Européenne). Berranger (2009), *Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VIIe au Ier.av.J.-C. Approches interdisciplinaires*. 3 Vol. Thèse de doctorat. Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne.

¹⁶⁴ La loupe a été produite expérimentalement par P. Merluzzo (IRAMAT, Laboratoire Métallurgies et Cultures, LAM-Nancy) et les analyses inclusionnaires ont été effectuées par A. Disser, dans le cadre de son stage de master 2 réalisé au laboratoire Pierre Süe. Disser (2009), *Analyse des inclusions pour les études de provenance des objets ferreux archéologiques. Le cas des crampons en fer du pont médiéval de Dieulouard-Scarponna (Meurthe-et-Moselle)*, Master 2 Recherche Matériaux du Patrimoine Culturel, Bordeaux 3.

Projections

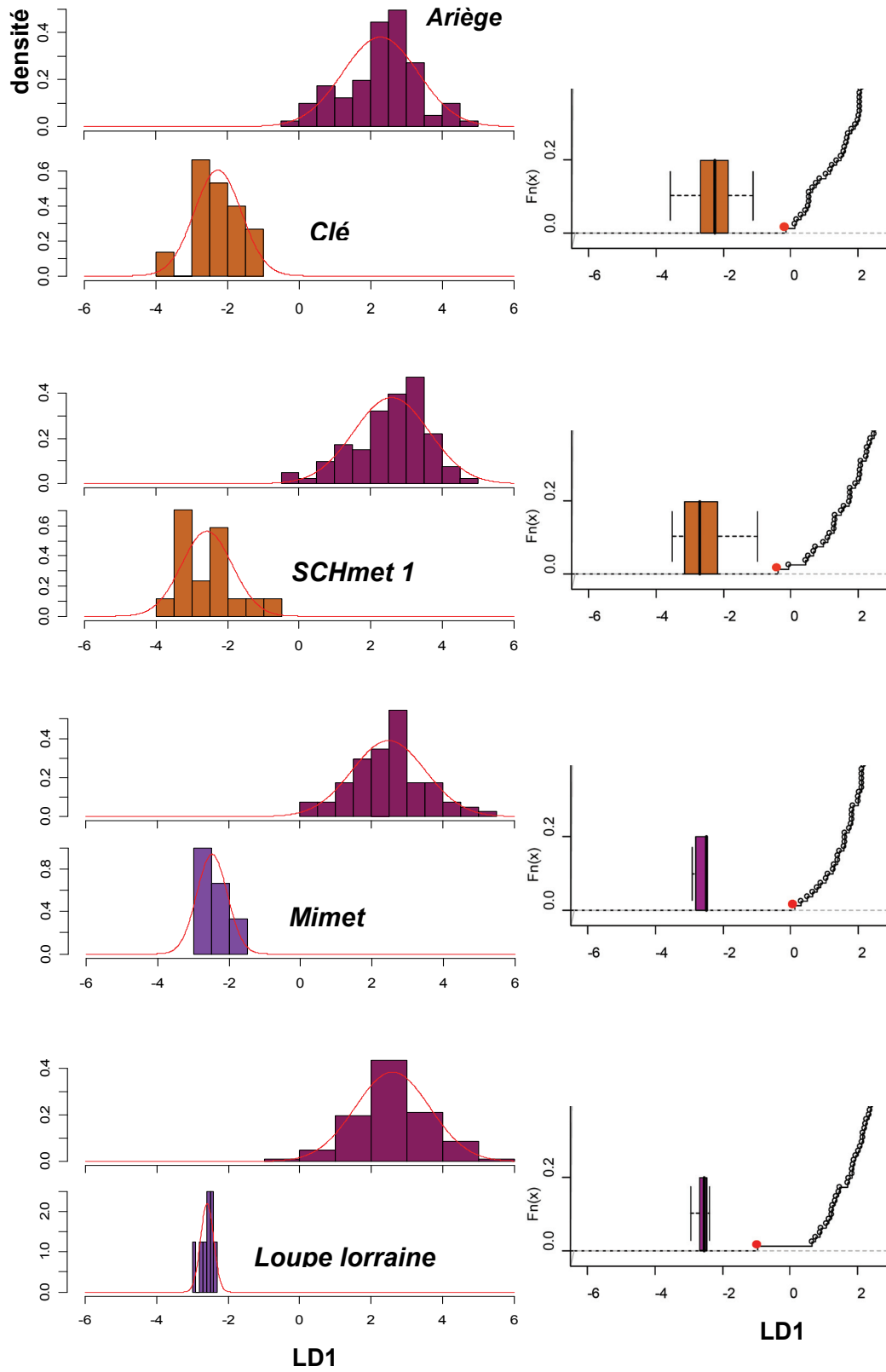


Figure IV.17 – Analyse discriminante des variables X_{ij} obtenues sur les données des objets non ariégeois et celles définissant l'Ariège. Projections du premier axe discriminant LD_1

Les distances obtenues du quartile et de la médiane des Proj. X_{OI} à l'extrémité des Proj. $X_{ES,Ariège}$ sont présentées dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8 – Distance du troisième quartile et de la médiane des Proj. X_{Objet} au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine non ariégeoise

échantillons	Clé16	SCHmet1	Mimet	Loupelorraine
$\mathcal{D}_{méd.}$	1,83	1,20	2,14	1,16
$\mathcal{D}_{quart.}$	1,32	0,92	1,74	1,12

$\mathcal{D}_{méd.}$: distance de la médiane des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$.

$\mathcal{D}_{quart.}$: distance du troisième quartile des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$.

Les Proj. X_{OI} se caractérisent par des distances du troisième quartile toujours positives, donc exclues du domaine. Les distances de la médiane sont, quant à elles, également positives et largement supérieures à 0,27, valeur maximale trouvée pour les objets d'origine ariégeoise. La discrimination des classes OI et ES se fait donc d'une manière beaucoup plus importante que pour les objets d'origine ariégeoise. Afin de rendre compte de cette différence systématique dans la manière dont se séparent les données, nous avons comparé, en suivant la même approche, le corpus ariégeois à des groupes de scories extraites de ce corpus, mais aussi à des échantillons (minerais et scories) non originaires de l'Ariège. Les résultats sont présentés dans l'Annexe D. Les distances médiane et quartile obtenues pour les scories de l'espace ariégeois sont toujours significativement plus faibles que pour des échantillons d'une autre provenance.

Il est ainsi possible de différencier les objets issus de la région ariégeoise de ceux d'origine différente, les distances médiane et quartile des objets étant significativement différentes. Ainsi, lorsque $\mathcal{D}_{quart.}$ et $\mathcal{D}_{méd.}$ sont négatives ou inférieures respectivement à 0,01 et 0,27, nous ne pouvons rejeter l'hypothèse d'une origine ariégeoise. En revanche, si celles-ci sont supérieures respectivement à 0,92 et 1,16, nous pouvons considérer que l'échantillon ne provient pas d'Ariège. Ces valeurs représentent les seuils permettant d'évaluer la compatibilité de la provenance d'un objet d'origine inconnue avec l'espace ariégeois et sont donc basées sur l'ensemble des mesures utilisées dans ce travail. Il est donc important de noter qu'il s'agit ici d'indices statistiques. Avec plus de données, les résultats de ces analyses seront amenés à être à la fois plus précis et plus robustes. Un bilan des valeurs seuils pour la zone de production ariégeoise sera proposé ultérieurement (§ IV.5).

IV.3. COMPATIBILITE AVEC L'ESPACE SIDERURGIQUE LOMBARDE

IV.3.1. Échantillons de Lombardie

Considérons à présent le cas de la Lombardie. Il faut rappeler que le nombre d'échantillons définissant cet espace sidérurgique est nettement inférieur à celui définissant l'Ariège (49 échantillons). L'analyse discriminante a été appliquée sur les données lombardes, en précisant deux classes, celle de l'espace lombard et celle d'un objet de même origine : l'objet retrouvé sur le site de Schilpario nommé SCHmet1. De la même manière que pour l'Ariège, soin a été pris de ne pas inclure la signature de l'objet dans celle de la Lombardie. Les résultats de l'analyse discriminante sont représentés dans la Figure IV.18.

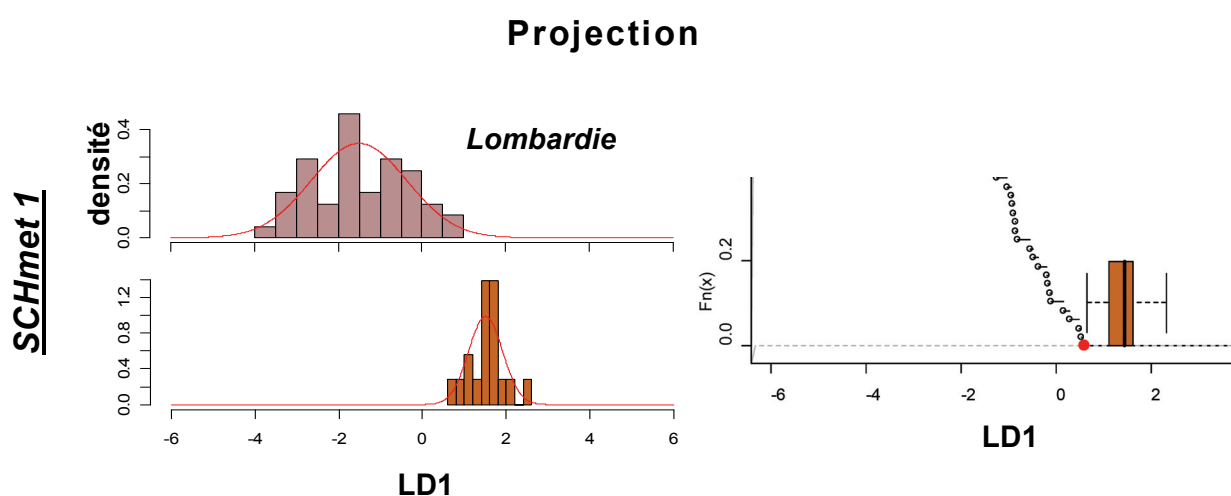


Figure IV.18 – Analyse discriminante linéaire appliquée aux données de la Lombardie et à celles de l'échantillon SCHmet1. Projections du premier axe discriminant LD1

Les valeurs du quartile et de la médiane ne sont pas incluses dans le domaine des Proj. $X_{ES.Lombardie}$. Ces distances sont donc positives et ont été calculées respectivement à 0,19 et 0,37. Par rapport au cas ariégeois, les Proj. X_{OI} sont sensiblement plus éloignées du domaine des Proj. $X_{ES.Lombardie}$ tout en restant relativement faibles. Rappelons que cet objet est le seul qui puisse fournir des informations sur l'appartenance au domaine lombard.

IV.3.2. Échantillons d'autres origines

L'ADL a ensuite été appliquée à des objets dont l'origine n'est pas lombarde. Des échantillons produits à partir d'un minerai riche en manganèse ont été utilisés : le produit du site de Mimet et deux échantillons du site de Castel-Minier (2008-1 et i10013¹⁶⁵). La loupe obtenue à partir de la minette lorraine (Loupelorraine) a également été examinée (Figure IV.19).

¹⁶⁵ Pointerolle mise au jour dans la galerie des Anciens de la mine de Castel-Minier.

Projections

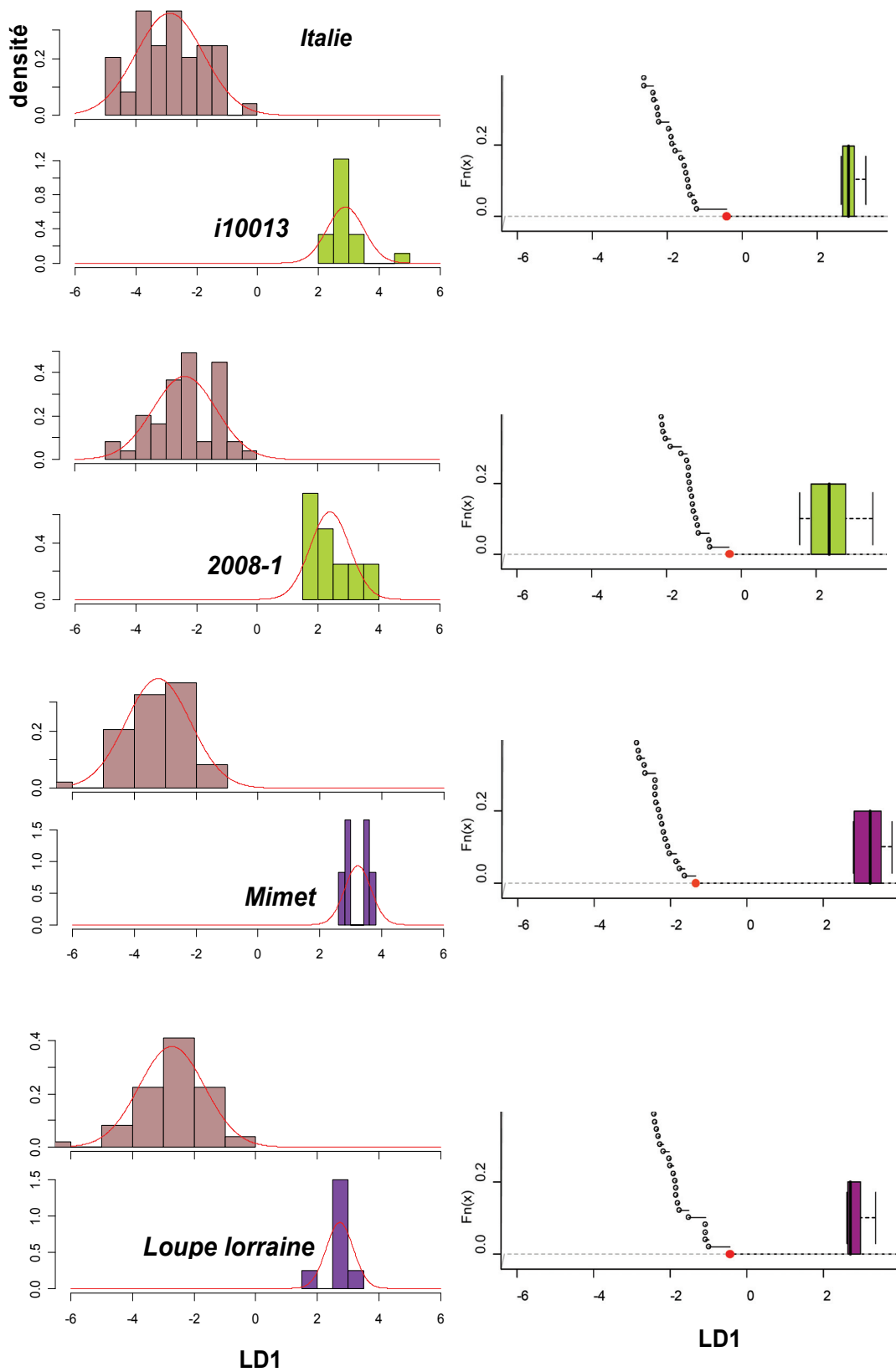


Figure IV.19 – Analyse discriminante des variables X_{ij} obtenues sur les données des objets non lombards et celles définissant la Lombardie. Projections du premier axe discriminant LD1

Toujours suivant le même principe, la distance du premier quartile¹⁶⁶ et de la médiane des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES,Lombardie} a été calculée pour les quatre échantillons (Tableau IV.9) :

Tableau IV.9 – Distance du premier quartile et de la médiane des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES,Lombardie} sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine non lombarde

échantillons	i10013	2008-1	Mimet	Loupelorraine
$\mathcal{D}_{méd.}$	3,64	2,93	4,13	2,75
$\mathcal{D}_{quart.}$	3,47	2,60	3,92	2,70

$\mathcal{D}_{méd.}$: distance de la médiane des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES,Lombardie}.

$\mathcal{D}_{quart.}$: distance du premier quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES,Lombardie}.

Ces distances sont également positives et significativement supérieures à celles déterminées pour l'objet SCHmet1. Ainsi, les valeurs les plus faibles sont de 2,75 pour la distance de la médiane (Loupelorraine) et de 2,60 pour la distance du premier quartile (2008-1).

A l'issue de ces observations, on peut voir que les projections des objets d'origines différentes à la Lombardie sont, en comparaison, plus éloignées du domaine définissant les données de cet espace sidérurgique. Il existe donc deux domaines de projection distincts permettant de différencier les objets d'origine lombarde de ceux d'autres régions. De ce fait, si $\mathcal{D}_{quart.}$ est inférieur à 0,19 et $\mathcal{D}_{méd.}$ à 0,37, alors l'objet peut être d'origine lombarde. Au contraire, si $\mathcal{D}_{quart.}$ est supérieur à 2,60 et $\mathcal{D}_{méd.}$ à 2,75, alors nous considérerons que l'objet ne provient pas de cet espace. Comme pour le cas ariégeois, les critères précis permettant de distinguer les différents domaines afin de tester l'hypothèse d'une provenance lombarde seront rappelés dans un tableau résumé (§ IV.5).

Nous avons observé à différentes échelles, les critères d'appartenance d'un objet à un espace sidérurgique : pour l'Ariège, il est possible d'inclure les Proj.X_{OI} dans le domaine des Proj.X_{ES,Ariège}, pour la Lombardie, il semble que ce soit moins évident et pour l'Andorre, les Proj.X_{OI} auraient tendance à être encore plus éloignés du domaine des Proj.X_{ES,Andorre} (voir Annexe E). Par conséquent, il semblerait que la valeur de la distance séparant les Proj.X_{OI} des Proj.X_{ES} soit directement liée à la définition de la signature chimique de l'espace sidérurgique qui dépend de plusieurs paramètres, notamment du nombre et de la variance des données. Les observations décrivant la signature chimique ariégeoise sont plus nombreuses que les observations lombardes et andorranes. Son domaine de définition, plus étendu, est caractérisé par une densité plus importante d'échantillons. Trouver une direction dans l'espace multivarié

¹⁶⁶ Quartile le plus proche des Proj.X_{ES,Lombardie}.

selon laquelle les données de l'objet se différencient des données ariégeoises semble plus difficile. En revanche, lorsque peu d'échantillons décrivent les signatures chimiques des espaces sidérurgiques, la possibilité de séparer les données de deux classes selon une direction donnée sera, semble-t-il, plus probable. Ainsi, pour l'espace andorran caractérisé par un nombre moindre d'échantillons par rapport à la Lombardie, il est encore plus critique d'inclure les Proj.X_{OI}¹⁶⁷. Cela pose la question de la qualité de la définition d'un espace sidérurgique en fonction de la taille du corpus utilisé pour sa définition. Il pourrait ainsi être risqué d'utiliser une signature définie par un faible nombre d'échantillons pour les décisions d'inclusions.

Néanmoins, comme cela vient d'être exposé, les distances pour les échantillons qui ne sont pas de la région sont également significativement plus importantes. Ce fait met en évidence un aspect important de l'approche : la comparaison pour chaque région est différente et donne des valeurs seuils exclusives des distances pour inclure et exclure. Ces valeurs changent donc en fonction de l'espace sidérurgique étudié.

IV.4. BILAN

Considérant l'ensemble des remarques qui ont été apportées et sans vouloir arrêter des critères absolus, nous proposons un bilan des propriétés permettant d'évaluer la compatibilité d'un objet d'origine inconnue avec les espaces ariégeois et lombard tels qu'ils sont définis par les corpus analysés dans le présent travail. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le Tableau IV.10. A partir des valeurs seuils des distances médiane et quartile calculées précédemment, trois domaines particuliers de compatibilité avec une origine donnée peuvent être mis en évidence : « compatible », « non compatible » et « indéterminé ». Le premier domaine (« compatible ») correspond aux valeurs pour lesquelles l'objet peut être issu de la zone de production considérée. Le domaine estimé « non compatible » nous donne les valeurs qui permettent l'exclusion de l'hypothèse de provenance étudiée. Entre ces deux domaines, existe le domaine « indéterminé » pour lequel nous ne pourrions pas conclure, tant l'exclusion que la validation de l'origine évaluée se révèlent être possibles.

¹⁶⁷ Cependant, notons que ce constat n'est pas absolu. En effet, nous avons remarqué qu'un objet andorran (FR.US629) pouvait avoir des Proj.X_{OI} plus proches du domaine sidérurgique andorran comparativement aux Proj.X_{OI} de l'objet lombard SCHmet1 et au domaine des Proj.X_{ES.Lombardie}.

Tableau IV.10 – Les trois principaux domaines de compatibilité d'un objet d'origine inconnue avec une provenance des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard définis en fonction des distances médiane et quartile

Compatibilité de l'origine	« Compatible »	« Indéterminé »	« Non compatible »
ARIEGE	$D_{\text{méd.}} \leq 0,27$ <i>et</i> $D_{\text{quart.}} \leq 0,01$	$0,27 < D_{\text{méd.}} < 1,16$ <i>et</i> $0,01 < D_{\text{quart.}} < 0,92$	$D_{\text{méd.}} \geq 1,16$ <i>et</i> $D_{\text{quart.}} \geq 0,92$
LOMBARDIE	$D_{\text{méd.}} \leq 0,37$ <i>et</i> $D_{\text{quart.}} \leq 0,19$	$0,37 < D_{\text{méd.}} < 2,75$ <i>et</i> $0,19 < D_{\text{quart.}} < 2,60$	$D_{\text{méd.}} \geq 2,75$ <i>et</i> $D_{\text{quart.}} \geq 2,60$

In fine, à partir de ces valeurs nous proposons une représentation graphique des domaines de compatibilité avec une provenance ariégeoise et lombarde en fonction des distances médiane et quartile dans les Figure IV.20 et Figure IV.21. Les domaines pour lesquels la valeur de la distance quartile est supérieure à la valeur médiane ont été représentés mais il est évident qu'ils ne correspondent à aucun domaine réel. De ce fait, nous avons représenté la droite d'équation $y=x$ pour délimiter le domaine utilisable. Cet abaque sera utilisé de manière systématique dans le chapitre suivant afin d'interpréter l'ensemble des résultats obtenus.

Ainsi, en considérant le domaine utilisable de l'abaque, nous pouvons également mettre en évidence des domaines situés en dehors des trois domaines précédemment établis. Les valeurs des distances médiane et quartile appartiendraient alors à des intervalles caractéristiques de deux domaines différents sur les trois prédéfinis. Ces domaines (visualisés en gris dans les figures) sont représentatifs des projections de X_{ij} pour des inclusions qui auraient des compositions plus dispersées dans les objets que celles ayant servi à déterminer les valeurs seuils. Dans ce cas, on peut alors considérer que la signature détectée dans les inclusions est beaucoup trop dispersée pour être suffisamment bien définie. Dans le cadre de notre travail, cette dispersion des données rendrait l'origine de l'objet incertain. Il est légitime de penser que ce cas de figure est peu probable à moins qu'il soit le résultat de mesures de composition en éléments traces entachées d'erreurs significatives ou que les inclusions ne soient pas toutes représentatives de la réduction du minerai. Aussi, ces domaines seraient d'une compatibilité indéterminée non pas par rapport à la provenance mais par rapport à la mesure. Ils sont appelés domaines « incertain » dans la Figure IV.20 et la Figure IV.21.

Si ces domaines sont peu vraisemblables, il peut toutefois être envisageable que des observations leur appartenant soient très proches des valeurs seuils des trois domaines

particuliers de compatibilité avec une origine donnée. Ainsi, la valeur de la distance quartile pourrait appartenir au domaine « compatible », tandis que celle de la distance médiane à l'intervalle caractéristique du domaine « indéterminé » tout en restant proche du domaine « compatible ». C'est pourquoi, aux trois domaines détaillés précédemment, est ajouté un quatrième domaine de compatibilité estimé « probable » pour lequel l'origine de l'échantillon a de fortes probabilités d'être compatible avec l'espace considéré. La limite supérieure de la distance médiane de ce domaine n'est pas définie. Toutefois, nous pouvons supposer que cette dernière n'est pas très éloignée de la limite inférieure car cela supposerait une dispersion trop importante des variables.

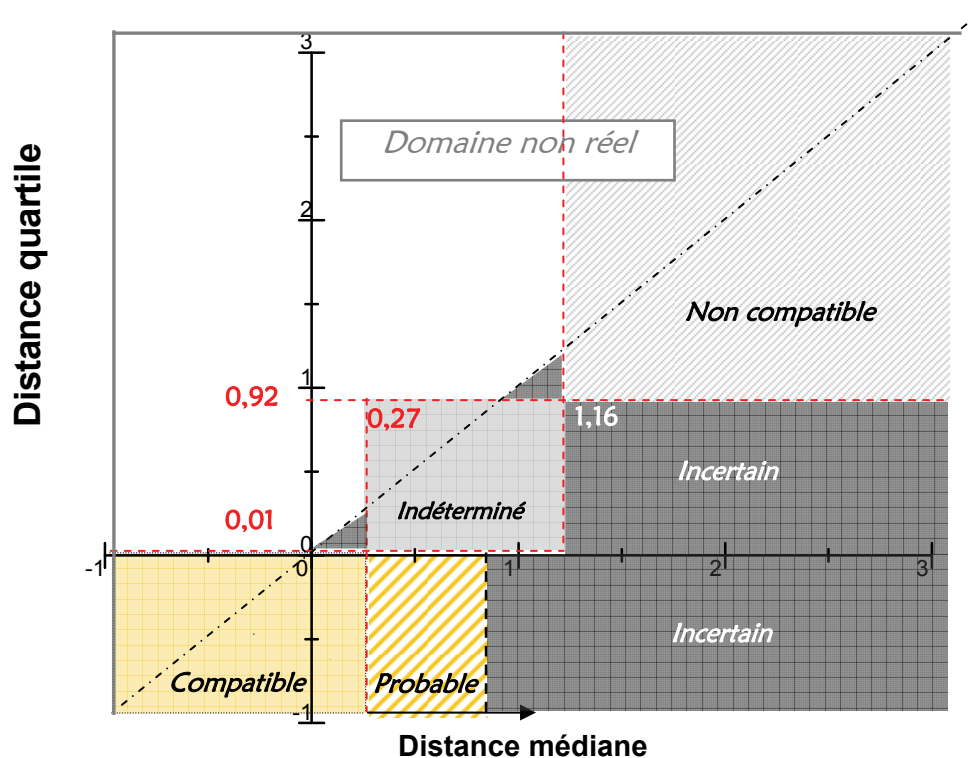


Figure IV.20 – Graphique de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile des Proj. X_{O1}

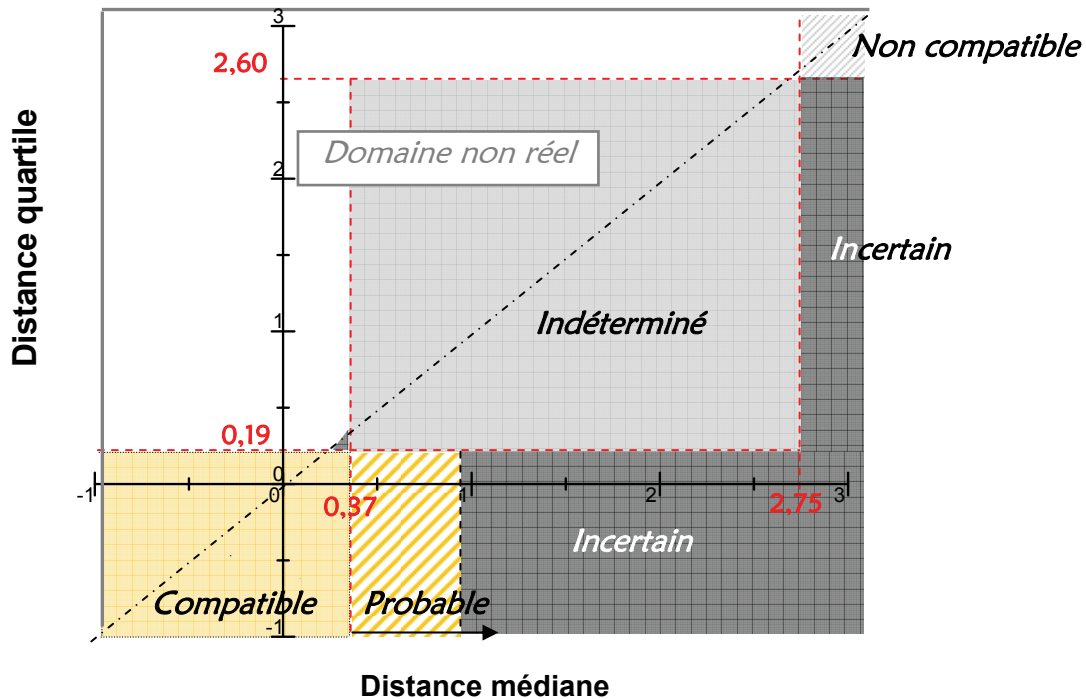


Figure IV.21 – Graphique de compatibilité avec une origine lombarde en fonction des distances médiane et quartile des Proj.X_{OI}

In fine, dans le chapitre suivant, lorsque l'origine d'un objet sera testée, nous ferons référence aux domaines pour lesquels la compatibilité avec une provenance ariégeoise ou lombarde a été définie. Ainsi, lorsque les projections appartiendront :

- **au domaine « compatible »** : nous dirons que la provenance de l'objet est compatible avec l'origine testée et que l'objet peut provenir de l'espace sidérurgique étudié,
- **au domaine « non compatible »** : il sera permis, sans aucun doute, d'exclure l'hypothèse de provenance,
- **au domaine « indéterminé »** : il ne sera pas possible de conclure, tant l'exclusion que la validation de la provenance testée restent possibles,
- **au domaine « probable »** : l'objet aura une forte probabilité d'être compatible avec l'espace considéré et nous pourrions présumer que l'objet peut être issu de l'espace étudié.

IV.5. COMPARAISON DE PLUSIEURS ESPACES SIDERURGIQUES

Nous allons à présent examiner la provenance lorsque plusieurs espaces sidérurgiques sont comparés. Dans ce cas, l'analyse discriminante est appliquée simultanément à chacune des classes ES représentant un espace sidérurgique et à la classe OI¹⁶⁸. L'analyse discriminante fournit alors plusieurs projections puisque plus de deux classes sont ici considérées. Les résultats de l'analyse seront donc observés sur les plans de projection déterminés par les axes discriminants, le plan (LD1, LD2) étant celui qui représente le mieux la dispersion entre les classes. Les résultats sur les plans discriminants sont obtenus à une rotation et mise à l'échelle près, au même titre que les projections sur l'axe LD1 sont obtenues à une multiplication (et/ou une constante près). C'est pourquoi, d'un logiciel à l'autre, les choix des axes discriminants LD risquent de varier mais sans pour autant que les résultats soient sensiblement différents.

Les comparaisons seront portées sur les espaces sidérurgiques de l'Ariège, la Montagne Noire¹⁶⁹, la Lombardie et le Dauphiné. Certaines comparaisons entreprises sont justifiables par une problématique archéologique, d'autres sont simplement effectuées pour tester la méthodologie. Le nombre d'échantillons décrivant chacune des régions diffère, variant de dix échantillons pour le Dauphiné à quatre-vingt quatre pour l'Ariège.

Dans un premier temps, les X_{ij} des demi-produits de Castel-Minier (donc d'origine ariégeoise) ont été comparés aux X_{ij} des échantillons de l'Ariège et de la Montagne Noire. Le nombre de classes considéré ici étant de trois, deux axes discriminants seront pas conséquent fournis par l'analyse. Les résultats obtenus pour quatre échantillons : 2008-1, CM05-27, 2004-1 et 2004-3 sont illustrés dans la Figure IV.22. Le barycentre des projections de chacune des classes est reporté dans la figure.

¹⁶⁸ Les X_{ij} de OI pourraient ne pas être associés à une classe pour l'analyse discriminante. Il s'agirait alors de prédire à quel espace sidérurgique les Proj. X_{OI} peuvent être affectés et d'estimer une probabilité d'appartenance à l'un des espaces. Cependant, cette manière de procéder impose une normalisation à 100% des probabilités d'appartenance. Ce fait conduit à supposer que l'ensemble des signatures chimiques des espaces d'intérêt est pris en compte dans l'analyse. Cela sous entendrait que les signatures chimiques des espaces sidérurgiques ont pu être toutes caractérisées, ou encore qu'une zone de production non encore identifiée par les textes ou l'archéologie ne puisse pas être une autre source éventuelle d'approvisionnement. Il a donc été décidé de conserver le caractère totalement aléatoire de l'origine de l'objet et de définir une classe pour les Proj. X_{OI} . Une conclusion plus formelle sur la provenance pourra ainsi être obtenue.

¹⁶⁹ Rappelons qu'une partie des résultats de composition obtenus sur les échantillons de la Montagne Noire a été fournie par Coustures *et al.* (2003).

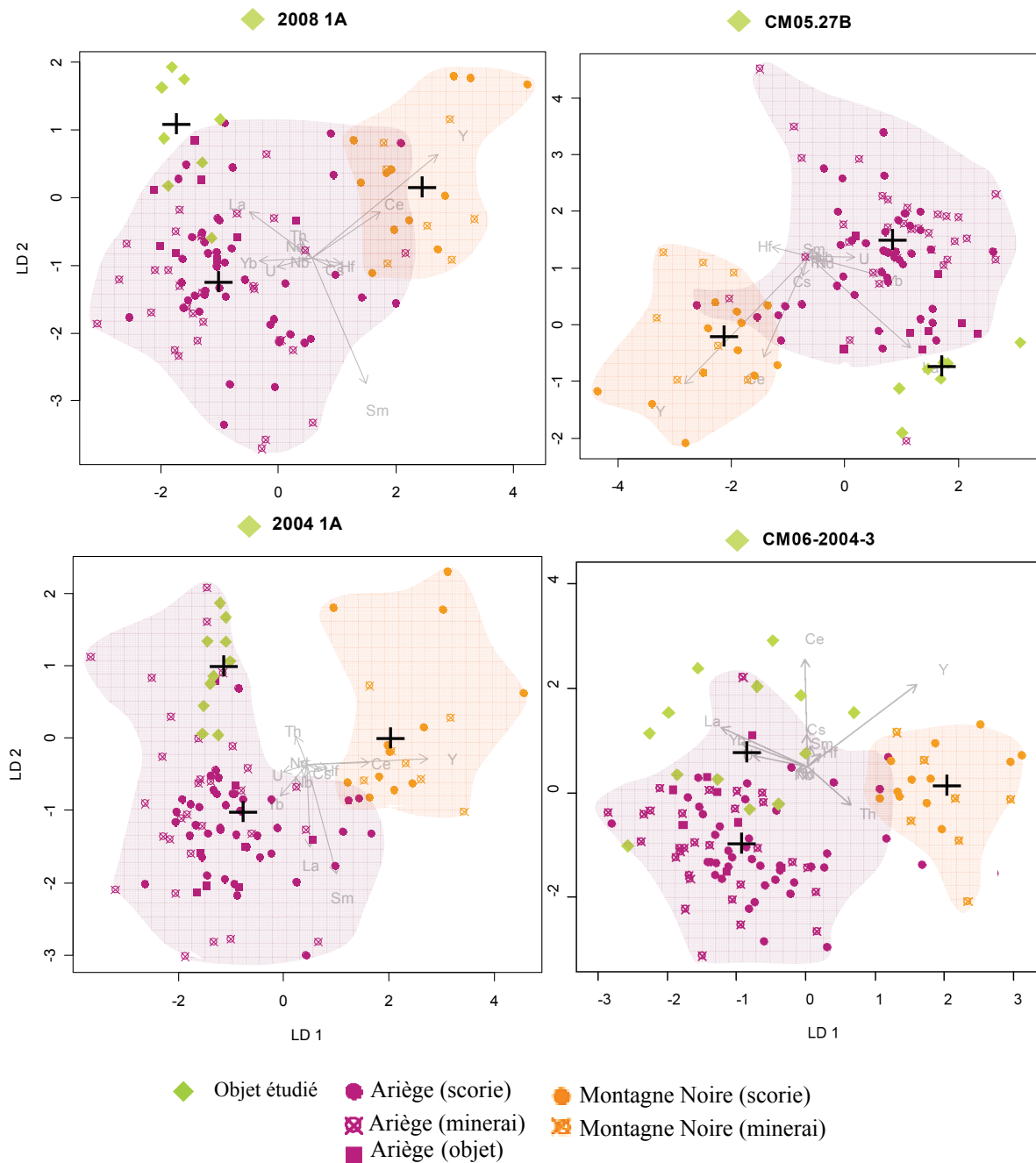


Figure IV.22 – Analyse discriminante des variables X_{ij} de l’Ariège, la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Aires colorées : domaines des $\text{Proj.}X_{ES,Ariège}$ et des $\text{Proj.}X_{ES,MNoire}$. Croix noires : barycentres des projections de chaque classe

La projection sur les plans (LD1, LD2) montre que les espaces sidérurgiques se répartissent selon des champs relativement individualisés rendant possible la discrimination de provenance pour ces deux régions. De plus, les résultats mettent en évidence le bon accord de la signature chimique ariégeoise avec celle des demi-produits de Castel-Minier. En effet, les barycentres des $\text{Proj.}X_{OI}$ sont proches ou inclus dans le domaine des $\text{Proj.}X_{ES,Ariège}$. Afin d’examiner la manière dont se séparent les données en fonction du nombre de classes considérées, nous avons effectué une analyse discriminante en ajoutant aux classes précédemment impliquées,

celle associée à la Lombardie. Cette fois, nous considérons quatre classes. L'analyse discriminante fournit donc une projection dans l'espace multivarié à partir de laquelle on peut visualiser trois projections planes « canoniques » formées par les trois directions orthogonales LD1, LD2, LD3 : (LD1, LD2), (LD1, LD3) et (LD2, LD3). L'interprétation des résultats sera par conséquent basée sur la visualisation des projections dans le plan discriminant (LD1, LD2) mais aussi dans les plans (LD1, LD3) et (LD2, LD3). Les résultats sont illustrés dans la Figure IV.23 pour le plan (LD1, LD2) et dans la Figure IV.24 pour les plans (LD1, LD3) et (LD2, LD3).

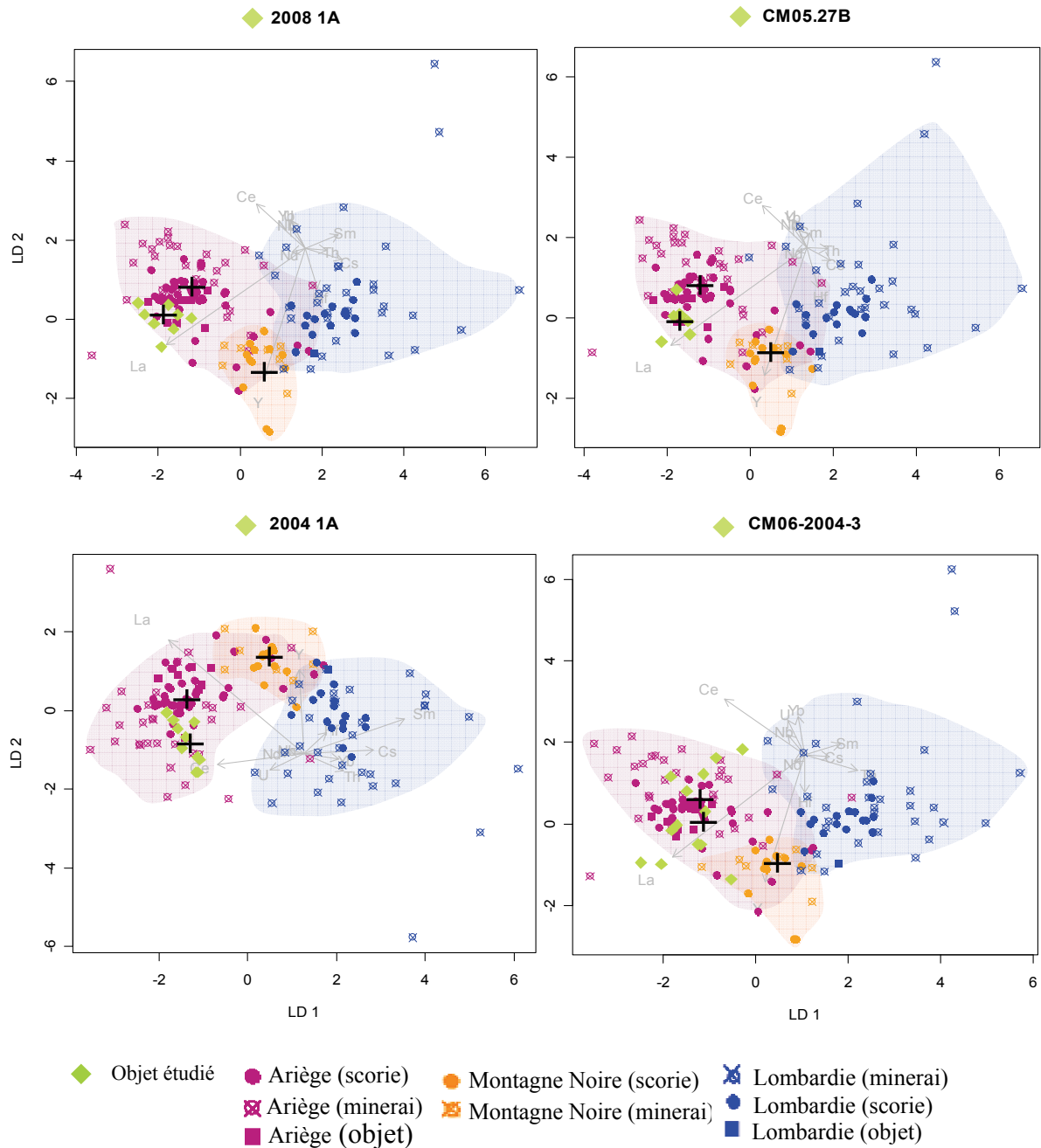


Figure IV.23 – Analyse discriminante des variables X_{ij} de l'Ariège, des Alpes italiennes, de la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)

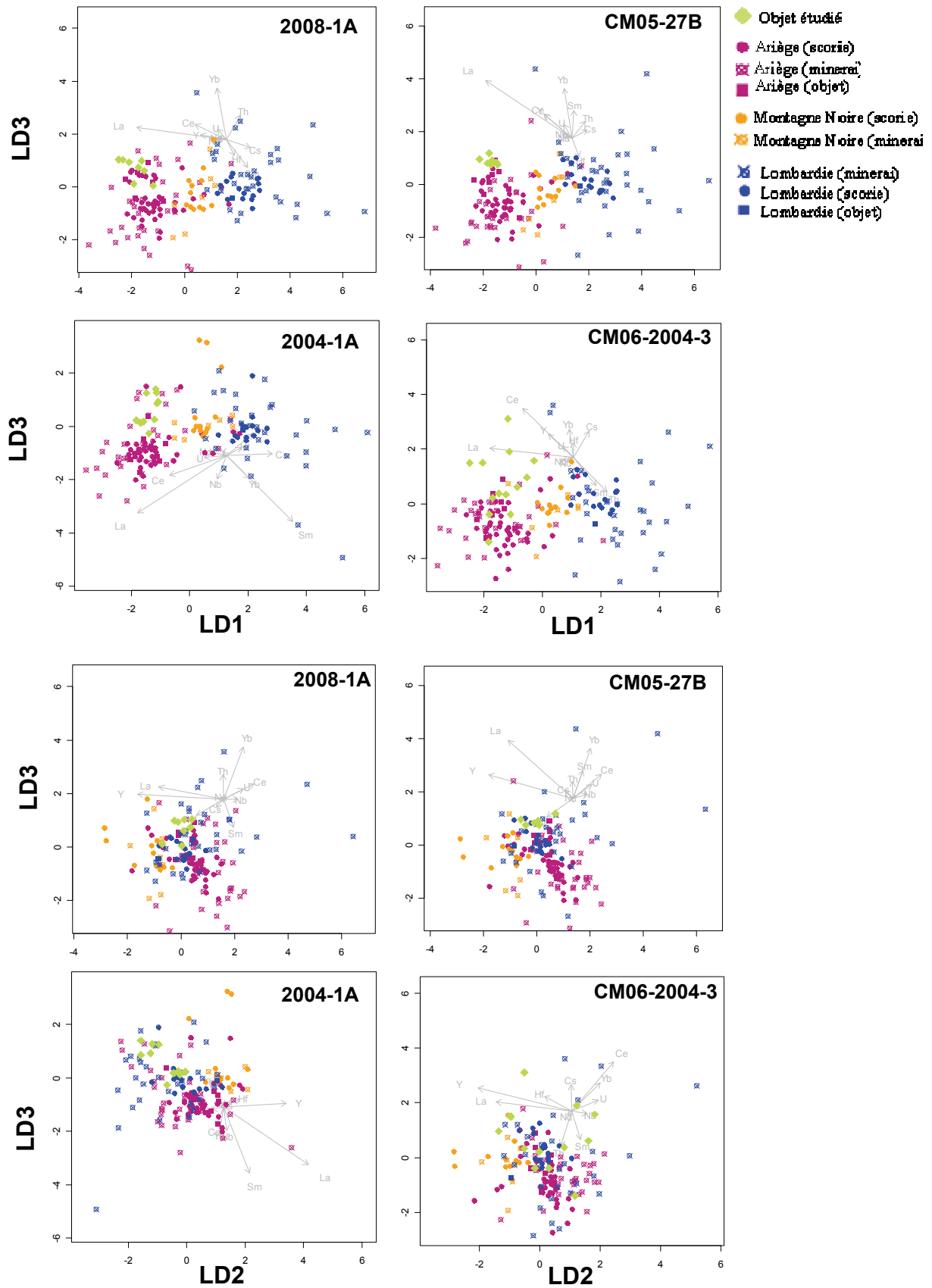


Figure IV.24 – Analyse discriminante des variables X_{ij} de l'Ariège, des Alpes italiennes, de la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Projections sur les plans discriminants (LD_1 , LD_3) et (LD_2 , LD_3)

1 – Observations dans le plan (LD1, LD2) : Pour les données des échantillons 2008-1 et CM05-27, les Proj. X_{OI} sont à présent recouverts par le domaine des projections ariégeoises. A la différence des résultats précédents, les domaines des Proj. $X_{ES,Ariège}$ et des Proj. $X_{ES,MNoire}$ se recouvrent partiellement. La visualisation de la séparation des classes est donc moins évidente dans ce plan par rapport au cas précédent.

2 – Observations dans le plan (LD1, LD3) : On constate que les données de différents espaces sidérurgiques se mélangent davantage sur cette représentation plane de la projection dans l'espace multivarié. La visualisation de la séparation des classes est donc encore moins manifeste que pour le plan (LD1, LD2).

3 – Observations dans le plan (LD2, LD3) : Les résultats montrent que la totalité des données des différentes classes ne sont plus distinguables. Le plan (LD2, LD3) est moins discriminant que les plans (LD1, LD2) et (LD1, LD3). Les résultats montrent ainsi que, pour cet exemple, la visualisation des projections dans ce plan ne permet pas de tirer des observations concluantes sur l'origine d'un objet.

A partir de ces observations, nous pouvons par conséquent concevoir notre approche pour ce type de comparaison (comparaison de plusieurs espaces sidérurgiques). Lorsque plus de quatre classes seront considérées dans l'ADL dans les chapitres suivants, nous interpréterons, en première approche, les résultats de l'analyse à partir de la représentation des projections dans le plan (LD1, LD2) et ceci, même si plusieurs projections planes canoniques sont fournies par l'analyse. Toutefois, il n'est pas totalement exclu que deux classes ayant des domaines de projections très proches dans ce plan ne soient pas davantage distinguées dans un autre plan de projection de l'espace, surtout pour les cas où le nombre de classes prises en compte dans l'analyse sera élevé. C'est pourquoi, en deuxième approche, nous vérifierons que les observations faites à partir de la visualisation de la projection dans le plan (LD1, LD2) sont compatibles avec les représentations obtenues dans les autres plans de projection, résultats qui seront alors présentés en annexe.

De plus, plus le nombre de classes considéré dans l'ADL sera important, moins la discrimination entre classes sera, semble-t-il, évidente à visualiser. Aussi, si la signature de l'objet corrèle avec celle d'un espace sidérurgique dans les plans de projections, il y a lieu d'être attentif à ne pas définir abusivement une origine mais plutôt de privilégier l'une par rapport à l'autre puis, éventuellement, de vérifier l'hypothèse la plus probable par une analyse LD1 telle que nous l'avons présentée dans les paragraphes précédents. D'où la nécessité de prendre en compte dans l'analyse, l'ensemble des provenances possibles tout en se rapprochant au mieux d'un contexte archéologique bien défini.

D'après les observations apportées et détaillées dans la partie IV § 2.1, la comparaison des signatures doit s'effectuer entre le barycentre des Proj. X_{OI} et l'extrémité du domaine des Proj. X_{ES} . Toutefois, dans la suite de ce travail, nous ne chercherons pas à quantifier la manière

dont se séparent les classes de données dans le plan (LD1, LD2) comme nous avons pu le faire pour les projections sur l'axe LD1. En effet, nous constatons que l'examen visuel des projections des classes sur les plans apporte suffisamment d'information sur la structure des données (positions respectives des classes) pour s'en contenter.

Par conséquent, lorsque plusieurs espaces sidérurgiques seront comparés, une provenance sera dans un premier temps privilégiée. La recherche sera ensuite affinée en comparant les variables de l'objet d'origine inconnue uniquement à celles de l'espace sidérurgique privilégié dans l'abaque de compatibilité. Dans ce travail, ce type de comparaison ne pourra donc être appliqué qu'aux espaces ariégeois, lombard et andorran.

Enfin, pour s'assurer de la possibilité d'exclure un échantillon d'une origine possible, l'analyse discriminante a été appliquée à des échantillons n'appartenant pas à ces espaces sidérurgiques. Comme il a été montré que la séparation des classes était moins facile à visualiser lorsque qu'un nombre relativement important de classes était considéré, plusieurs classes d'espaces sidérurgiques ont été prises en compte dans l'ADL: l'Ariège, la Montagne Noire, la Lombardie et le Dauphiné. L'analyse ne se fait donc pas dans les meilleures conditions de visualisation de la discrimination pour les objets d'origine inconnue. Au contraire, nous nous trouvons dans les meilleures conditions pour montrer l'efficacité de la méthode pour ce qui est de l'exclusion. Les résultats obtenus pour les échantillons Mimet et Loupe lorraine, le premier produit à partir d'un minerai riche en manganèse, le second d'un minerai riche en phosphore, sont illustrés dans la Figure IV.25. La distinction entre l'objet et les espaces sidérurgiques observée sur un seul plan de projections est suffisante pour permettre l'exclusion de l'objet. Ainsi, si les projections de l'objet se distinguent de ceux des espaces sidérurgiques dans le plan (LD1, LD2) uniquement, alors il est possible de rejeter les hypothèses de provenance testées. C'est pourquoi, seuls les résultats obtenus sur le plan (LD1, LD2) sont représentés dans la Figure IV.25.

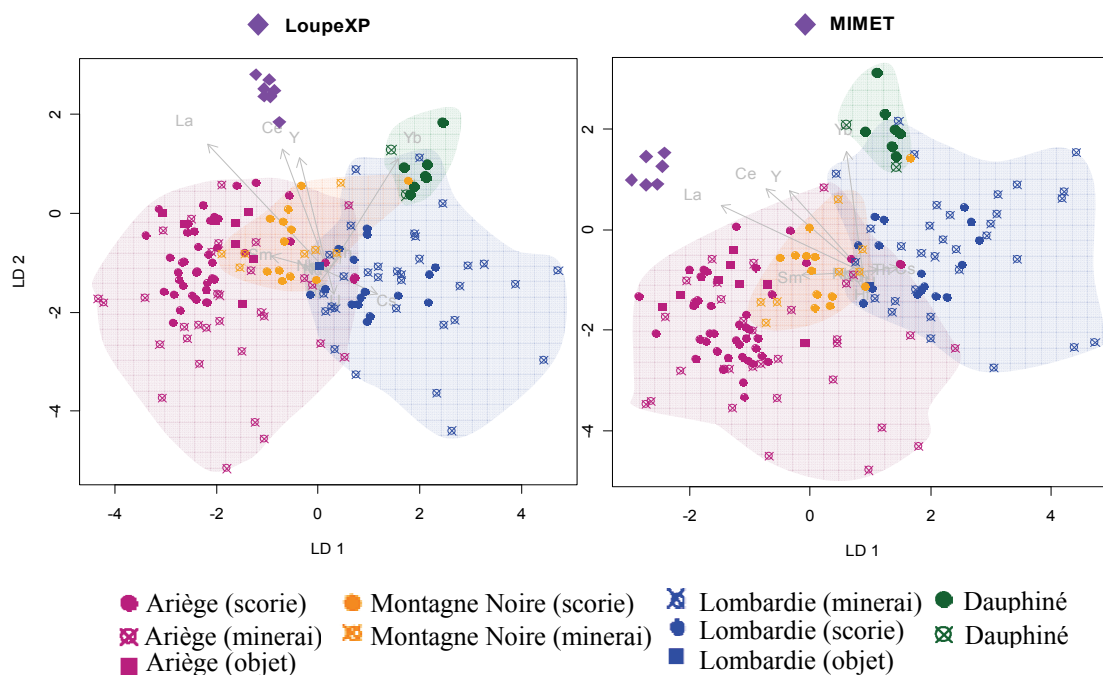


Figure IV.25 – Analyse discriminante des variables X_{ij} de l'Ariège, la Montagne Noire, la Lombardie, le Dauphiné et des échantillons Mimet et Loupe lorraine. Projections sur le plan discriminant (LD_1 , LD_2)

La lecture des résultats révèle que les projections associées aux objets se distinguent nettement du reste des données. Sur ce plan, aucune des signatures chimiques des objets ne peut donc être associée à l'une de celles des espaces sidérurgiques, permettant ainsi l'exclusion de telles origines.

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus pour les projections des observations des signatures chimiques sur l'axe LD_1 ou les plans discriminants confirme la possibilité de procéder à des études de provenance sur les échantillons archéologiques d'origine inconnue. A l'issue de ce travail, nous disposons donc d'un outil méthodologique qui peut, dès lors, être appliqué à nos données.

V. MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE

Nous proposons à présent de faire le bilan de la méthodologie que nous allons suivre pour comparer les signatures chimiques des espaces sidérurgiques et de l'objet d'origine inconnue sous étude.

V.1. LE PREMIER FILTRE DES TENEURS ABSOLUES

L'analyse des minerais et scories des espaces sidérurgiques étudiés dans ce travail, ainsi que les inclusions de la loupe expérimentale obtenue à partir d'un minerai pyrénéen, met en évidence la présence d'un marqueur fort du point de vue des éléments majeurs : une teneur élevée en manganèse (jusqu'à 30%_{mass} de MnO dans les inclusions des objets) pour les espaces sidérurgiques Ariège, Lombardie, Montagne Noire, Andorre et Dauphiné. Les produits issus de ces régions seront donc caractérisés par des inclusions riches en manganèse. Comme cela a été détaillé en début de chapitre (§ I.1.2), l'influence des contaminations sur la teneur en manganèse dans les scories, dues notamment à la cendre du charbon de bois, ne sera pas perceptible.

Par ailleurs, la teneur absolue en phosphore est donnée, dans la littérature, comme pouvant marquer également une origine spécifique (Leroy, 1997). Les espaces sidérurgiques étudiés dans ce travail se caractérisent par l'absence de phosphore. La comparaison des teneurs absolues en manganèse et phosphore peut ainsi servir de premier filtre pour discriminer les objets provenant de ces espaces par rapport aux autres régions. Pour illustration, les teneurs absolues en MnO et P₂O₅ dans les échantillons issus des espaces ariégeois, lombard, dauphinois, andorran et de la Montagne Noire, sont comparées à celles obtenues dans les échantillons issus du Pays de Bray (Figure IV.26). Cette région, comme beaucoup d'autres régions de France, est caractérisée par un minerai chimiquement peu « typé » (Desaulty, 2008).

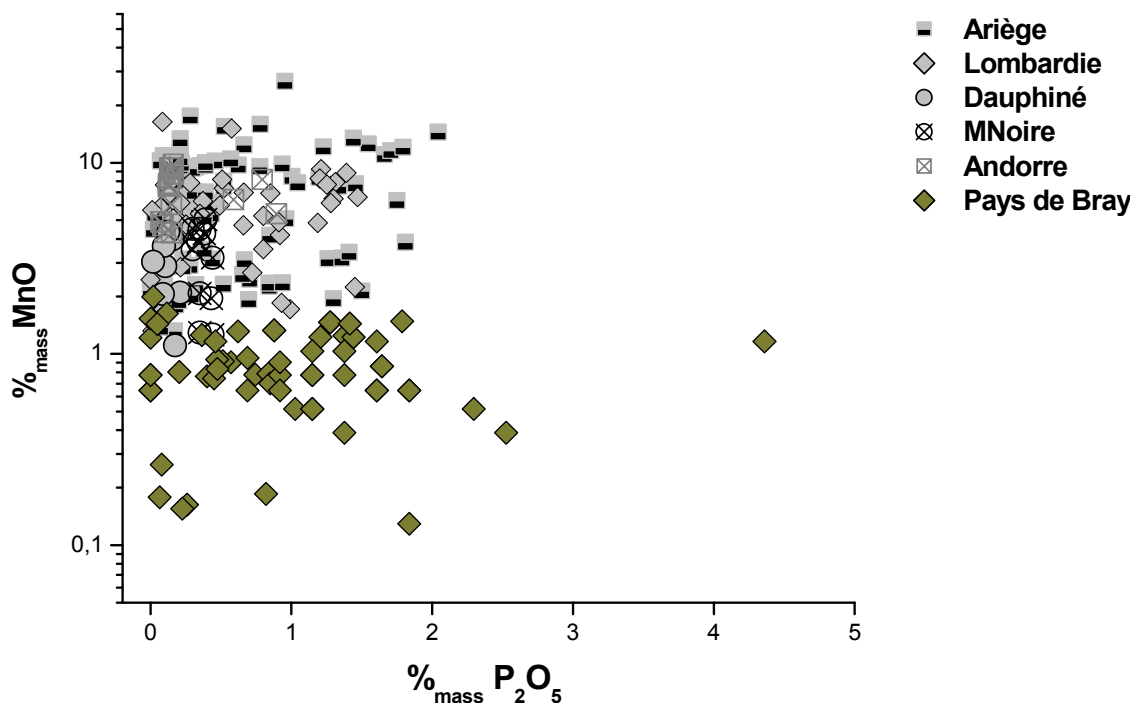


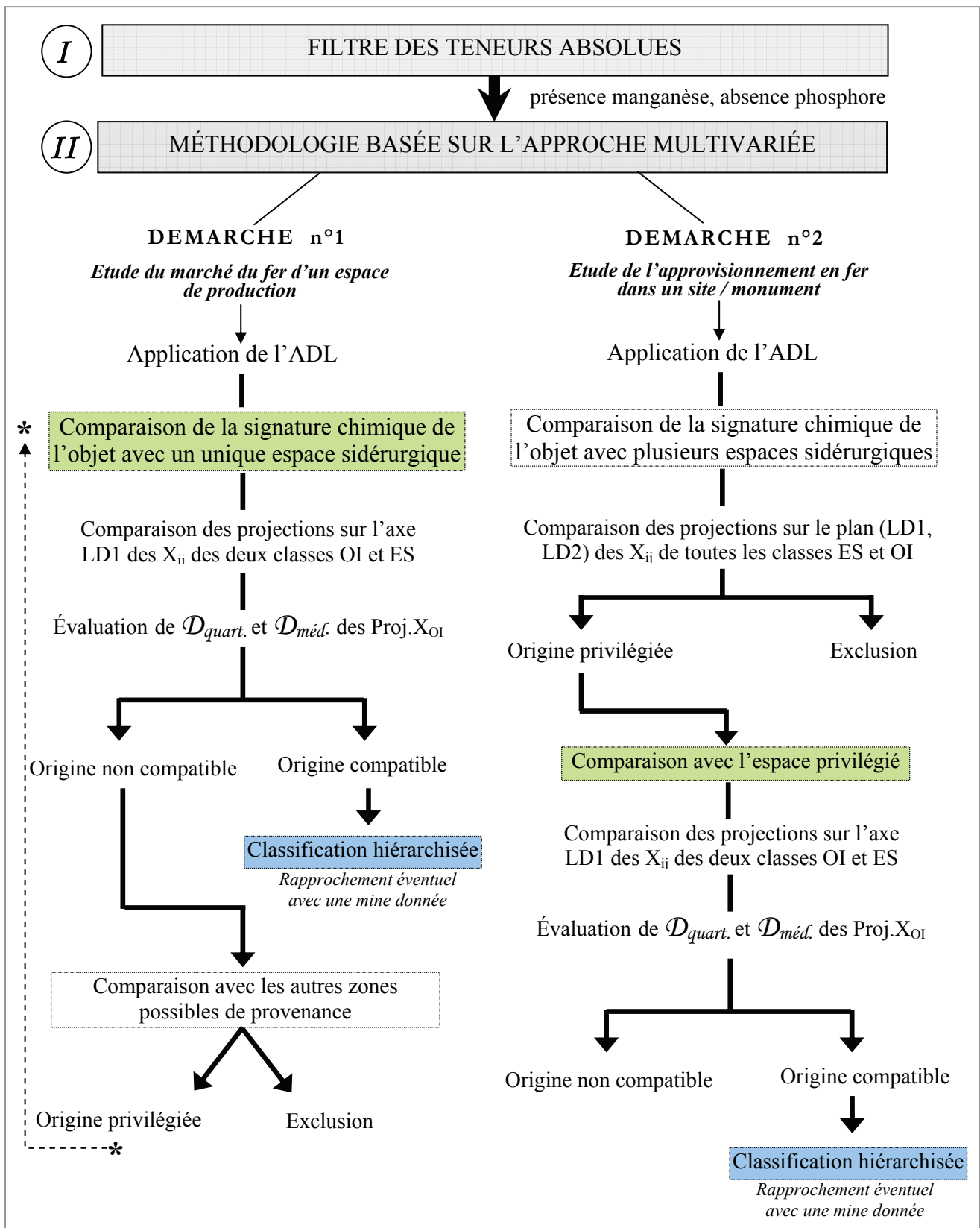
Figure IV.26 – Comparaison des teneurs des oxydes MnO et P₂O₅ dans les échantillons issus des espaces étudiés dans ce travail et ceux de la région du Pays de Bray

L'observation des teneurs absolues en ces éléments sert uniquement de premier filtre mais ne permet aucunement de déterminer précisément une origine¹⁷⁰. Ces teneurs sont notamment utiles à l'élimination immédiate d'objets produits à partir d'un minerai n'ayant pas de signature forte en manganèse. Pour comparer plus finement la signature chimique de l'objet à celles des régions d'intérêt, il est ensuite nécessaire d'utiliser l'analyse multivariée.

V.2. L'UTILISATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE LINEAIRE

L'approche multivariée mise en place dans ce chapitre sera appliquée selon la méthodologie présentée dans la Figure IV.27, selon que l'on cherche à étudier la circulation d'un fer issu d'un espace sidérurgique, ici l'Ariège (premier cas d'application) ou l'approvisionnement en fer d'un site ou bâtiment donné, ici le Palais des Papes d'Avignon (deuxième cas d'application). Dans le Chapitre V, nous ferons donc référence à ces deux approches pour lesquelles les démarches méthodologiques appliquées seront respectivement nommées **démarche n°1** et **démarche n°2** telles qu'elles sont décrites dans la Figure IV.27

¹⁷⁰ Précisons cependant que ces teneurs absolues peuvent mettre en évidence, dans certains cas, des provenances distinctes.



Uniquement avec les X_{ij} des espaces ariégeois, lombard et andorran

Uniquement avec les X_{ij} des espaces ariégeois et lombard

Figure IV.27 – Méthodologie générale basée sur l'approche multivariée mise en place dans ce travail

V.3. LE CAS PARTICULIER DES PETITES INCLUSIONS

L'étude de provenance des armures dites lombardes, dans lesquelles sont piégées de très petites inclusions ($<30\mu\text{m}$), est confrontée au problème du faible nombre d'éléments traces lithophiles non pollués détectés. Ce fait rend inaccessible la possibilité de tracer certains éléments traces dans les inclusions et par conséquent, d'utiliser la méthode multivariée. On ne peut donc se satisfaire de ces résultats pour déterminer une hypothèse de provenance.

Au contraire, il est possible de mettre en place plusieurs filtres, au même titre que celui défini par la comparaison des teneurs en MnO et P_2O_5 , qui pourraient être utiles à l'exclusion immédiate d'une origine lombarde. Trois filtres, présentés ci-dessous, seront donc appliqués aux données de ces échantillons. Des conclusions pourront être apportées uniquement dans le cas favorable où les données des armures ne répondent pas aux critères de sélection imposés par ces filtres.

(1) Filtre des teneurs absolues en éléments traces

Dans un premier temps, les teneurs absolues en éléments traces quantifiées dans les inclusions seront confrontées à celles des échantillons de Lombardie. Pour ceux uniquement analysés en SR- μXRF confocale, seules les teneurs des éléments Rb, Sr, Y et Zr seront comparées. Pour certains échantillons, les analyses en LA-ICP-MS ont parfois permis de quantifier d'autres éléments traces (Ba, Nb, Cs, La, Ce, Nd, Yb, Hf).

Une attention particulière sera portée aux concentrations en strontium et surtout en barium, dont la teneur élevée est l'une des caractéristiques de la majorité des échantillons lombards (voir § I.2.3 et Chapitre III § IV). Nous avons montré en effet que la teneur en barium était sensiblement plus élevée pour une majorité des minerais lombards. Cet élément pouvant être apporté au système par les pollutions extérieures, nous avons cependant vu qu'il était peu probable que celles-ci affectent notablement la composition de la scorie pour cet espace sidérurgique. Ces concentrations élevées ne permettent pas de caractériser l'espace lombard de manière absolue mais peuvent apporter certaines indications. Par exemple, leur absence dans les inclusions est un signe d'une incompatibilité de leurs signatures chimiques avec celles des minerais lombards examinés dans cette étude.

(2) Filtres des rapports des éléments traces :

► Inclusions uniquement analysées par SR- μXRF confocale : filtre du rapport Sr/Y

Parmi les éléments traces dosés en SR- μXRF confocale, deux peuvent se révéler intéressants pour les armures : l'yttrium et le strontium. L'yttrium appartient à la famille des éléments lithophiles non pollués. Pour le strontium, il a été mis en évidence que les échantillons lombards contiennent, d'une manière générale, des teneurs relativement élevées en cet élément. Si le strontium peut être contaminé par les cendres du charbon de bois et les parois, cette pollution est cependant peu perceptible pour les échantillons lombards. Dans la mesure où seuls ces éléments peuvent apporter des informations sur la provenance, nous examinerons

leur rapport en l'utilisant toutefois avec précaution. Des conclusions quant à l'exclusion pourront être tirées uniquement si les deux rapports sont suffisamment distincts.

➤ *Inclusions analysées par SR- μ XRF confocale et par LA-ICP-MS : **filtre des rapports des traces lithophiles non polluées***

Pour les armures analysées par SR- μ XRF confocale et LA-ICP-MS, les valeurs des rapports des éléments traces non pollués quantifiés dans les inclusions et les échantillons de Lombardie seront comparées. A ces éléments, sera ajouté le strontium. Les rapports utilisant l'élément barium seront également examinés.

Chapitre V :

**PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX.
APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES
ET HISTORIQUES**

Chapitre V

PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX. APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES ET HISTORIQUES

L'ENSEMBLE DES RÉSULTATS OBTENUS DANS LES CHAPITRES PRÉCÉDENTS (II, III ET IV) nous ont permis de poser les fondations de ce travail et de mettre en place une méthodologie basée sur l'analyse multivariée afin de valider ou d'infirmer des hypothèses de provenance sur des objets archéologiques ferreux.

Il est à présent possible d'appliquer cette méthode afin d'apporter un éclairage sur la provenance de matériaux ferreux d'origine inconnue en conduisant notre réflexion selon les trois problématiques historiques exposées à l'issue de la revue bibliographique¹⁷¹. Dans un premier temps, nous avons choisi de considérer le marché du fer de l'espace de production ariégeois dont les études historiques ont pressenti la complexité entre le XIII^e et le XV^e siècle. Nous allons essayer d'appréhender cette complexité par une approche archéométrique en vérifiant la provenance d'objets retrouvés à l'échelle ariégeoise et plus lointaine. Dans ce but, l'origine d'objets ferreux mis au jour sur des sites castraux ariégeois sera considérée. Nous nous intéresserons également à la diffusion du fer ariégeois jusqu'à Capestang. En ce sens, des fers de construction de la collégiale Saint-Etienne de Capestang seront analysés. Ceci fera l'objet de la première partie de ce chapitre.

Le deuxième aspect que nous avons choisi de développer est l'étude de l'origine du fer utilisé pour la construction gothique médiévale. L'application portera sur le Palais des Papes à Avignon, situé dans une zone de diffusion commune des fers de différents espaces de production, dont l'Ariège et la Lombardie. Le choix de ce monument historique est d'autant

¹⁷¹ A titre indicatif, deux études non exhaustives sur la provenance d'objets retrouvés à proximité de la Lombardie et d'origine à identifier, ainsi que celle de fers de construction de la cathédrale d'Amiens ont également été réalisées dans le cadre de ce travail et sont décrites dans les Annexes L et M. Pour le moment, ces études ont essentiellement pour but d'illustrer et de tester la méthodologie mise en place.

plus pertinent que le fer y est employé en grandes proportions et que de nombreux fers de construction sont liés à l'utilisation d'un minerai manganésifère. Nous tenterons ainsi, dans une deuxième partie, d'apporter un éclairage sur la fourniture des fers mis en œuvre dans la construction du palais.

Enfin, le dernier cas d'étude se propose de vérifier la provenance lombarde attribuée par les études stylistiques et techniques à des pièces d'armures, production spécifique de l'Italie du Nord qui était exportée à travers l'Europe. Nous confronterons les résultats de ces études à l'analyse des éléments traces pour vérifier la provenance lombarde d'échantillons d'armures fournis par le musée : The Wallace Collection (Londres). Dans cette troisième partie, nous avons vu que l'approche multivariée ne pourra pas être employée.

I. ÉTUDE D'UN ESPACE DE PRODUCTION ET DE LA CIRCULATION DE SES PRODUITS : L'ARIÈGE

I.1. PRESENTATION DU CORPUS D'OBJETS FERREUX DE L'ESPACE LOCAL

Le secteur d'étude couvre les deux principales zones de l'Ariège : le Couserans et le Vicdessos. Des objets archéologiques issus de différents sites des deux zones ont été analysés. Il s'agit de ceux du site de Castel-Minier qui, au-delà d'une installation de production de métaux ferreux, comprenait un château et une petite forge, séparés des ateliers de réduction, ainsi qu'une mine de plomb argentifère et des installations associées de traitement et de réduction du minerai argentifère. Les autres sites sont la fortification de Montréal-de-Sos basée dans le Vicdessos ainsi que les sites castraux de Mirabat et de Sainte-Catherine, édifiés dans le Couserans.

Afin d'appréhender la complexité du marché de l'espace ariégeois et mettre en exergue l'ouverture éventuelle de ce marché, nous avons choisi de sélectionner différents types d'objets, de forme plus ou moins élaborée : des clous, des fers de trait, etc. Rappelons que les sources historiques mentionnent l'existence de différentes qualités de matériaux qui sont recherchées sur les marchés des produits ferreux au Moyen Âge¹⁷². Ainsi, même dans une zone de production de fer, des produits spécifiques peuvent être importés et avoir une origine parfois lointaine¹⁷³. Nous avons ainsi associé aux types d'objets précités des lames de couteaux qui ont pu nécessiter une qualité et une confection particulière. Une description des objets étudiés pour chacun des sites est présentée ci-dessous :

¹⁷² Voir Annexe B.

¹⁷³ Par exemple, au XIV^e siècle, le marchand Datini commercialisait des aciers lombards vers l'Italie, la Provence et l'Aragon (Braunstein, 2001).

▪ Pour le site de Castel-Minier, nous avons vu qu’une grande majorité du mobilier métallique est à mettre en relation avec la production de l’atelier (voir Chapitre III § I.2.1). Néanmoins, des objets élaborés liés à la forge du château et des objets finis liés au château ou à la mine pourraient avoir une autre provenance. C’est pourquoi, nous avons choisi d’étudier l’origine de certains d’entre eux, seuls objets véritablement d’une origine inconnue sur le site. Huit de ces objets de forme travaillée et relativement peu corrodés ont été étudiés dans le cadre de ce travail. Leur description est présentée dans la Figure V.1. La localisation de leur prélèvement sur le plan général de fouilles a été présentée dans le Chapitre III § I.2.1.

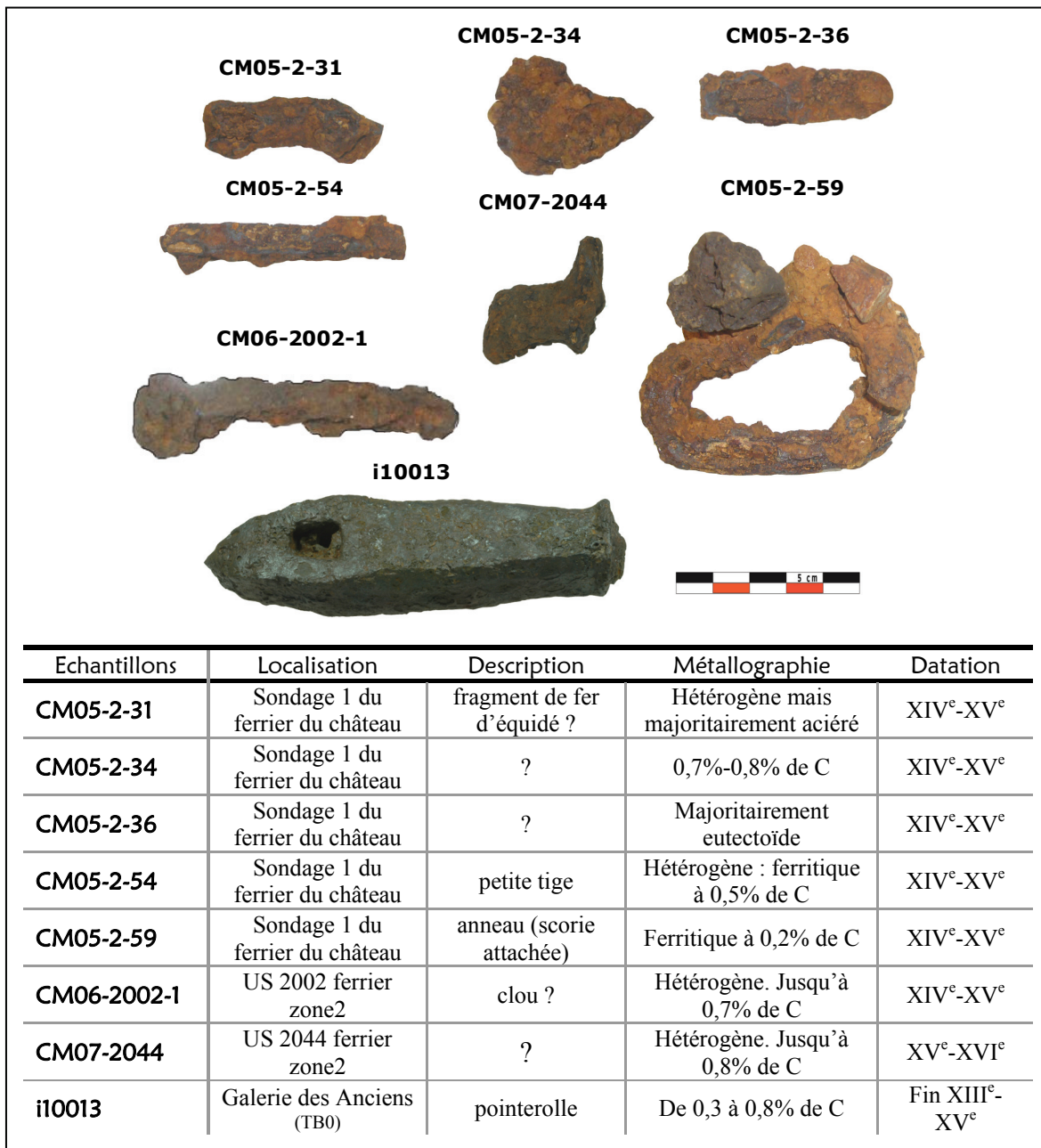


Figure V.1 – Objets du site de Castel-Minier non directement associés à la chaîne opératoire de production

Certains de ces produits semblent être associés à la menuiserie ou la charpenterie (CM05-2-36, CM05-2-54 et CM06-2002-1). D'autres, en revanche, ont des formes plus spécifiques (CM05-2-34, CM05-2-31 et CM07-2044). Ces objets, de petite taille ou déjà élaborés, ne correspondent pas aux productions classiquement attribuées à une mouline connues par les textes¹⁷⁴, qui sont plutôt des produits massifs sous la forme de barres, de plaques ou des ébauches (Verna, 2001). L'objet i10013 est une pointerolle mise au jour lors de travaux dans la galerie des Anciens des mines d'argent du site¹⁷⁵.

▪ Le château de Montréal-de-Sos nous propose quantité et diversité d'éléments métalliques retrouvés en fouilles. Les pièces sont majoritairement de forme élaborée et avant tout liées à l'habitat et l'ameublement¹⁷⁶ (Guillot, 2006 ; 2007a ; 2007b ; 2008). Notre corpus d'étude est diversifié dans le but d'étudier la provenance des objets en fonction du type d'objets. Il représente donc les quatre fonctions des objets ferreux identifiées sur le site (Tableau V.1) :

- des fers de trait pour l'armement ou la chasse,
- des clous de charpente,
- des clous de maréchalerie, des fers d'équidé liés à l'équipement du cheval,
- des couteaux, une plaque de fer (Tableau V.1).

La totalité des objets sélectionnés sont présentés dans l'Annexe Q.

Tableau V.1 – Corpus du mobilier ferreux du site de Montréal-de-Sos étudié dans ce travail (d'après N. Portet, *Le mobilier de Montréal-de-Sos, rapport 2007*)

Contexte		Description du mobilier			
Zone	Echantillon	Nature	Fonction	Description	Datation typologique
6	29522	Fer de trait	équipement de guerre et de chasse	fer de trait	XIV ^e -XV ^e
6	29421	Clou de charpente	habitat et ameublement	clou de charpente à tige de section quadrangulaire et à tête en T	
6	29342	Plaque	indéterminé, détermination incertaine	plaque de fer de forme quadrangulaire	
6	29336	Clou de charpente	habitat et ameublement	clous de charpente à tête en batière	

¹⁷⁴ En effet, pour la mouline on trouve respectivement, des fers en barre ronde (*barra ferri rotonda*), des fers en plaque (*plata*), des fers plats (*merlaria*), des fers en verges (*virgae ferrea*, *virgae platae*) et des ébauches d'outils agricoles (*scapolones vomorum* et *ligonum*). Certains des produits de Castel-Minier, analysés dans ce travail, peuvent être rattachés à cette liste. Ce sont ces objets qui participent à la caractérisation de la signature chimique de l'Ariège (voir Chapitre III § I.2.1 et Chapitre IV partie III).

¹⁷⁵ Voir Téreygeol (2008) p.26-28.

¹⁷⁶ L'étude archéologique du mobilier ferreux du site de Montréal-de-Sos a été réalisée par N. Portet (archéologue, CNRS) et Marie-Agnès Raynaud (diplômée d'Archéologie médiévale).

Contexte		Description du mobilier			
Zone	Echantillon	Nature	Fonction	Description	Datation typologique
6	29566	Fer de trait	équipement de guerre et de chasse	fer de trait à douille, Type B de Serdon ¹⁷⁷	XIII ^e -XIV ^e
6	29431	Clou	habitat et ameublement	clou à tête pyramidale et à tige de section carrée	
6	29591	Fer de trait	équipement de guerre et de chasse	fer de trait à douille dont l'extrémité a été martelée ¹⁷⁸	
10 & 11	29409	Fer d'équidé	mobilier équestre	fer de mulet dont l'éponge est pourvue d'un crampon recourbé à angle droit (type 5A). Le fer présente une couverture large et une série de quatre étampures carrées par branche ¹⁷⁹	Post. Milieu XIV ^e
1	8889	Couteau	coutellerie	couteau à soie	
1	9227	Couteau	coutellerie	lame de couteau	
2	8844	Couteau	coutellerie	couteau à soie	
1	8858	Couteau	coutellerie	couteau à soie	

Pour les châteaux de Mirabat et de Sainte-Catherine, nous avons choisi d'étudier uniquement des clous, car on peut supposer que ces objets, souvent revendus par des professionnels de la petite métallurgie (cloutiers, ferrons), sont des témoignages des échanges dans les forges ou sur les marchés. De plus, par rapport au château de Montréal-de-Sos, étudier dans ce cas un seul de type d'objet peut nous permettre de mettre en évidence l'éventuelle diversité d'un approvisionnement.

- Pour le site de Mirabat, les clous proviennent d'une charpente effondrée au fond de la tour d'angle d'une citerne¹⁸⁰. La citerne était en fonction au XIV^e siècle pendant une courte période. Son occupation n'a pas dépassé le début du XV^e siècle. Le matériel semble donc plutôt situé chronologiquement à la fin du XIII^e - XIV^e siècle. Sa description est présentée dans le Tableau V.2. La localisation des prélèvements ainsi que le détail de l'étude métallographique qui a été réalisée dans ce travail sont disponibles respectivement dans les Annexes C.4 et P.

¹⁷⁷ La douille de ce fer est large (dia. hampe 14 mm) et ouverte (ailerons), pourvue d'une pointe pyramidale sans étranglement entre la douille et la pointe. Ce fer appartient au type B de Serdon (Serdon, 2003) retrouvé à Pymont (Jura) dans une US datée du milieu du XIV^e siècle et à Villy-le-Moutier (Côte d'Or) dans le deuxième quart du XIV^e siècle.

¹⁷⁸ Cette pièce est fragmentaire et présente une déformation de l'extrémité proximale de la douille. Cela peut témoigner d'un détournement du fer de trait en piton.

¹⁷⁹ Le fer de mulet est identifiable par sa tournure même si la détermination des hybrides reste délicate. Le fer, très usé en pince et en mamelle, semble pourvu de 8 étampures carrées de 7/7 mm. Les éponges sont munies de crampons repliés à angle droit (type 5a). Ce type de fer est postérieur au milieu du XIV^e siècle.

¹⁸⁰ La description du site et du sondage de la citerne est disponible dans le rapport de fouilles 2006 du site (Lasnier, 2006).

Tableau V.2 – Description du corpus des clous du château de Mirabat étudiés dans ce travail

Echantillons	Localisation	Description	Métallographie	Datation
MIR1	Charpente effondrée de la citerne	Clou	Hétérogène : ferritique à 0,8% de C	Fin XIII ^e - XIV ^e
MIR2			Entièrement ferritique	
MIR3			Majoritairement ferritique	
MIR5			Entièrement ferritique	
MIR6			Majoritairement ferritique	
MIR7			Hétérogène : ferritique à ~0,3% de C sur les bords	
MIR8			Majoritairement ferritique, quelques zones à 0,1% de C	
MIR9			Hétérogène : aciéré de 0,1% à 0,8% de C. Très peu ferritique	
MIR10			Hétérogène : ferritique à 0,4% de C	
MIR11			Entièrement ferritique	
MIR12			Majoritairement ferritique	

- Sur le site de Sainte-Catherine, trois clous ont été analysés (Tableau V.3). Le lecteur pourra également se reporter à l'Annexe P pour leur étude métallographique.

Tableau V.3 – Corpus des clous du château de Sainte Catherine étudiés dans ce travail

Echantillons	Localisation	Description	Métallographie	Datation
Ste Cath n2	Sondage du <i>caput castris</i> (US 103)	Clou	Entièrement ferritique	Fin XIII ^e - début XIV ^e
Ste Cath n4			Hétérogène : Ferritique à ~0,4% C sur les bords	
Ste Cath n5			Entièrement ferritique	

I.2. COMPATIBILITE AVEC UNE PROVENANCE ARIEGEOISE

I.2.1. Comparaison des signatures chimiques avec celle de l'Ariège

Nous allons comparer la signature chimique des inclusions des objets précédemment décrits à celle de l'Ariège en suivant les différentes étapes de la méthodologie mise en place dans le Chapitre IV partie V.

L'application du filtre des teneurs absolues en oxydes de manganèse et de phosphore est une première étape. Pour les objets, chaque point représente une moyenne pondérée de la composition d'une cinquantaine d'inclusions¹⁸¹. Sont donc confrontées les teneurs moyennes pondérées en oxydes de manganèse (%_{mass} MnO*) et de phosphore (%_{mass} P₂O₅*) des inclusions des objets avec celles du corpus représentatif de l'Ariège. Les résultats sont reportés dans la Figure V.2 et la Figure V.3. Nous constatons que la majorité des objets présentent des inclusions aux concentrations compatibles avec les teneurs des échantillons ariégeois. Seuls les échantillons MdS n°29431(Figure V.2) et MIR5 (Figure V.3) peuvent être exclus par ce filtre. En effet, pour le clou de charpente MdS n°29431, les oxydes de manganèse n'ont pas été détectés dans les inclusions en quantité suffisante (~0,4%_{mass} MnO*) et, de plus, les teneurs en phosphore sont assez élevées. Cet objet lié à l'habitat ne provient donc pas de l'espace ariégeois. Pour le clou MIR5, on remarque une concentration particulièrement élevée en phosphore (~4%_{mass} P₂O₅*). En raison de cette teneur importante comparée à celles des échantillons de l'Ariège, MIR5 peut également être éliminé. Il n'a pu être produit à partir d'un minerai ariégeois.

La comparaison des rapports des autres éléments majeurs détectés dans les inclusions, pour chacun des échantillons, est présentée dans les Annexes N (N.2, N.3, N.4, N.5). Aucune particularité de composition n'a pu être mise en évidence pour ces objets.

¹⁸¹ Pour éviter l' « effet pépite » causé par les plus petites inclusions (Cf. Chapitre II § III.3.2).

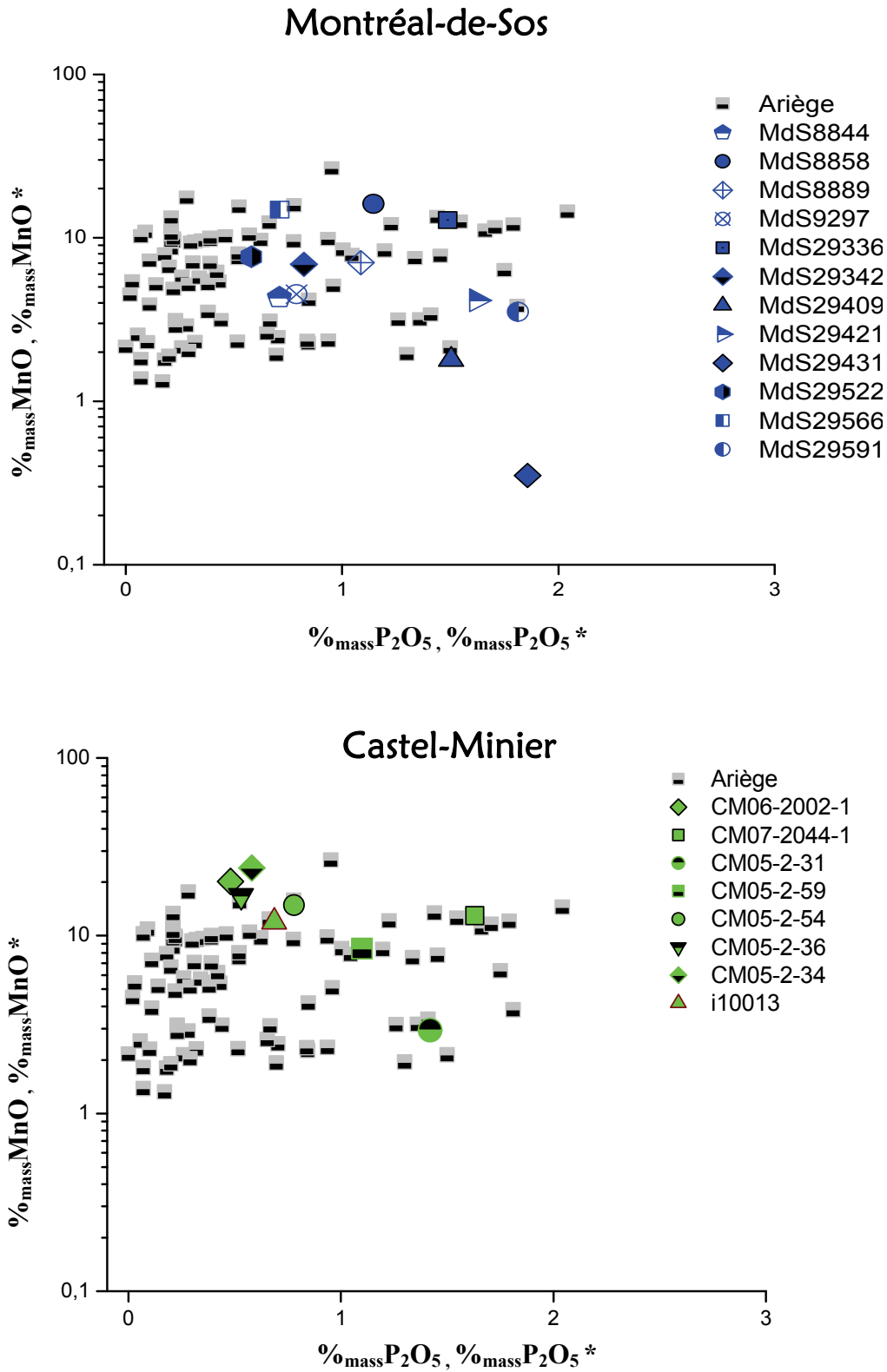


Figure V.2 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO*) et P₂O₅ (P₂O₅*) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des objets des sites de Montréal-de-Sos et de Castel-Minier (EDS)

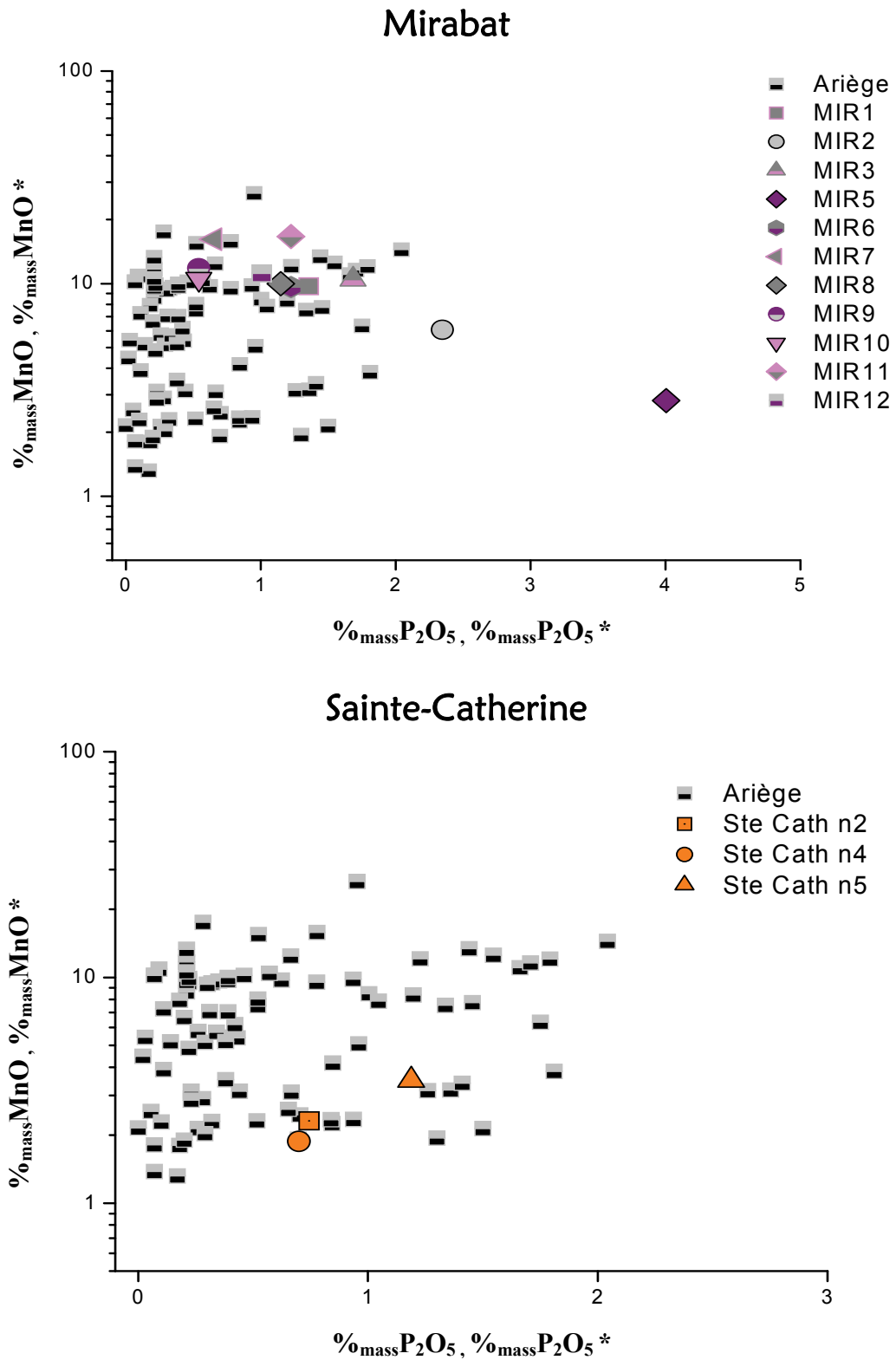


Figure V.3 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO*) et P₂O₅ (P₂O₅*) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des objets des sites de Mirabat et de Sainte-Catherine (EDS)

Les objets qui n'ont pu être éliminés par le filtre des teneurs en oxydes de manganèse et de phosphore vont être à présent étudiés conformément à la démarche n°1, établie en deux étapes, de la méthodologie par approche multivariée développée et décrite dans le Chapitre IV § V.2.

Ainsi, dans une première étape, nous pourrions vérifier si ces objets sont compatibles ou non avec une origine ariégeoise. Pour l'ensemble des résultats de l'analyse discriminante, les graphiques représentant les distributions des projections sur l'axe le plus discriminant (LD1) seront consignés dans les Annexes F (F.1, F.2, F.3, F.4). Dans ce qui suit, nous nous attacherons à décrire, site après site, les valeurs obtenues pour les distances médiane et quartile séparant les Proj. X_{OI} de l'observation la plus proche du domaine de définition des Proj. $X_{ES.Ariège}$.

○ Castel-Minier

Les valeurs de ces distances pour les objets mis au jour sur le site de Castel-Minier sont réunies dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$ sur l'axe LD1 pour les objets du site de Castel-Minier

Echantillons	CM05-2-34	CM05-2-36	CM05-2-54	CM05-2-59
$D_{méd.}$	1,03	-0,62	0,24	-0,56
$D_{quart.}$	-0,01	-0,69	-0,45	-0,67
Echantillons	CM05-2-31	CM06-2002-1	CM07-2044-1	i10013
$D_{méd.}$	7,88	7,69	-0,48	-0,21
$D_{quart.}$	6,92	6,53	-1,35	-0,38

$D_{méd.}$: distance de la médiane des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$.

$D_{quart.}$: distance du troisième quartile des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$.

$D_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < D_{méd.}$	$0,27 < D_{méd.} < 1,16$	$D_{méd.} \geq 1,16$
$D_{quart.} \leq 0,01$	$D_{quart.} < 0,01$	$0,01 < D_{quart.} < 0,92$	$D_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

Ces distances sont ensuite reportées dans le graphique représentant les différents domaines de compatibilité avec une provenance ariégeoise tel qu'il a été défini dans le Chapitre IV § IV.5 (Figure V.4).

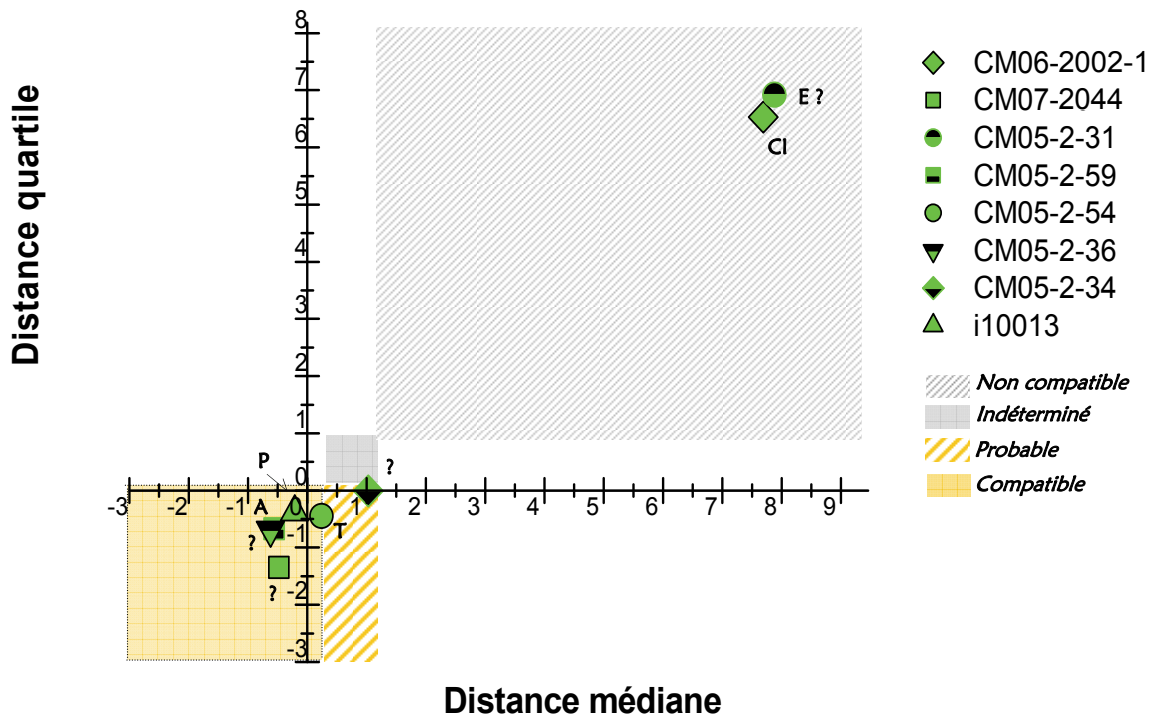


Figure V.4 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Castel-Minier. Le type d'objet est reporté sous la notation : A pour Anneau, Cl pour Clou, T pour Tige, P pour Pointerolle, E pour fer d'Equidé et ? pour non identifié

Pour les individus CM07-2044, CM05-2-36, CM05-2-59, CM05-2-54 et i10013, les distances appartiennent clairement au domaine défini comme compatible avec une origine ariégeoise. L'objet CM05-2-34 présente quant à lui des distances qui se situent légèrement en dehors du domaine ariégeois. Elles appartiennent au domaine défini dans le Chapitre IV comme étant probablement ariégeois. Nous pouvons ainsi vraisemblablement supposer une origine ariégeoise pour cet objet. En revanche, deux d'entre eux, un clou (CM06-2002-1) et un fragment de fer - peut être un fer d'équidé (CM05-2-31) -, ont des distances nettement éloignées des deux derniers domaines. Ces écarts correspondent aux distances permettant sans aucun doute l'exclusion des objets car appartenant au domaine « non compatible ». Les deux échantillons ne proviennent vraisemblablement pas d'Ariège et n'ont donc pas été produits sur le site de Castel Minier. Les résultats de l'analyse discriminante, consignés dans l'Annexe G nous donnent les coefficients des fonctions discriminantes (combinaisons linéaires des variables élémentaires). Pour l'objet CM05-2-31, par exemple, la variable élémentaire (X_{ij} ¹⁸²) qui contribue le plus à la caractérisation de l'axe LD1 est celle du Ce (coefficient de -5,65). Cette variable semble ainsi permettre de discriminer l'objet CM05-2-31 de l'Ariège. Afin de vérifier ces observations, nous décidons de comparer les signatures de l'objet et de l'espace

¹⁸² Rappelons que le X_{ij} d'un élément correspond à la transformation logarithmique du rapport de la teneur de l'élément sur la moyenne des teneurs en Y, La, Ce, Sm, Eu : $X_{ij} = \log \left[\frac{E_{ij}}{G(E_i)} \right]$ (Cf. Chapitre IV § II.1).

ariégeois en bivarié, grâce au rapport formé par l'élément Ce et un des éléments intervenant dans le dénominateur de l'expression du X_{ij} : Eu (Figure V.5). On constate en effet que les deux signatures ne sont clairement pas compatibles.

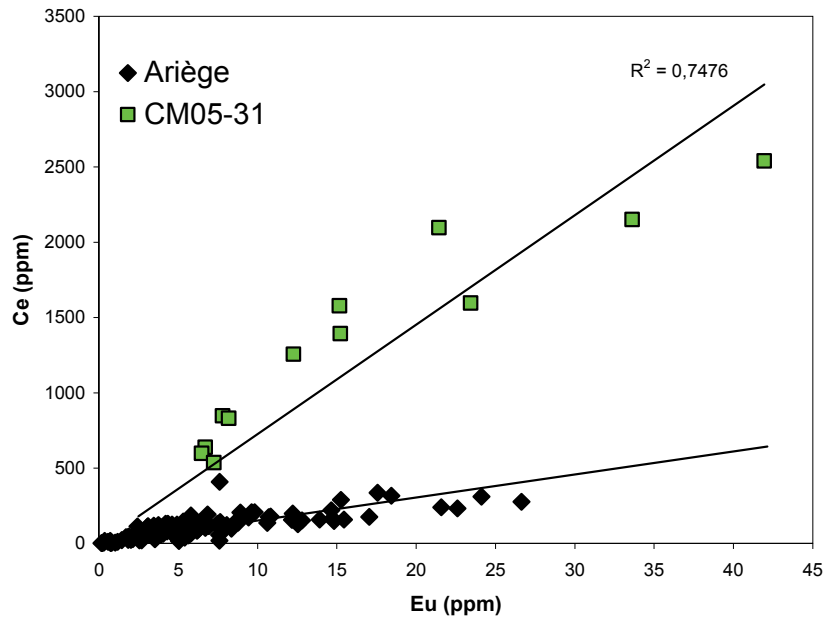


Figure V.5 – Rapport formé par les éléments Eu et Ce permettant de discriminer l'objet CM05-2-31 de l'espace de production ariégeois (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS)

Nous voyons, ici, que les résultats obtenus à partir de l'analyse multivariée permettent, dans le cas d'une exclusion, de mettre dans certains cas facilement en évidence les diagrammes bivariés expliquant cette exclusion.

○ Montréal-de-Sos

Le Tableau V.5 reporte les valeurs des distances médiane et quartile des projections des X_{ij} pour les inclusions des objets de Montréal-de-Sos et la Figure V.6 montre la compatibilité de chaque objet avec une origine ariégeoise en fonction de ces distances.

Tableau V.5 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège} sur l'axe LD₁ pour les objets du site de Montréal-de-Sos

Echantillons MdS	8844	8858	8889	9297
$D_{méd.}$	0,00	-0,04	1,03	2,08
$D_{quart.}$	-1,37	-0,28	0,65	1,22
Echantillons MdS	29336	29342	29409	29421
$D_{méd.}$	-0,44	2,04	0,56	0,64
$D_{quart.}$	-1,25	1,42	0,31	0,30
Echantillons MdS	29522	29566	29591	
$D_{méd.}$	-0,52	-0,33	2,43	
$D_{quart.}$	-1,52	-0,73	2,27	

$D_{méd.}$: distance de la médiane des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège}.

$D_{quart.}$: distance du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège}.

$D_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < D_{méd.}$	$0,27 < D_{méd.} < 1,16$	$D_{méd.} \geq 1,16$
$D_{quart.} \leq 0,01$	$D_{quart.} < 0,01$	$0,01 < D_{quart.} < 0,92$	$D_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

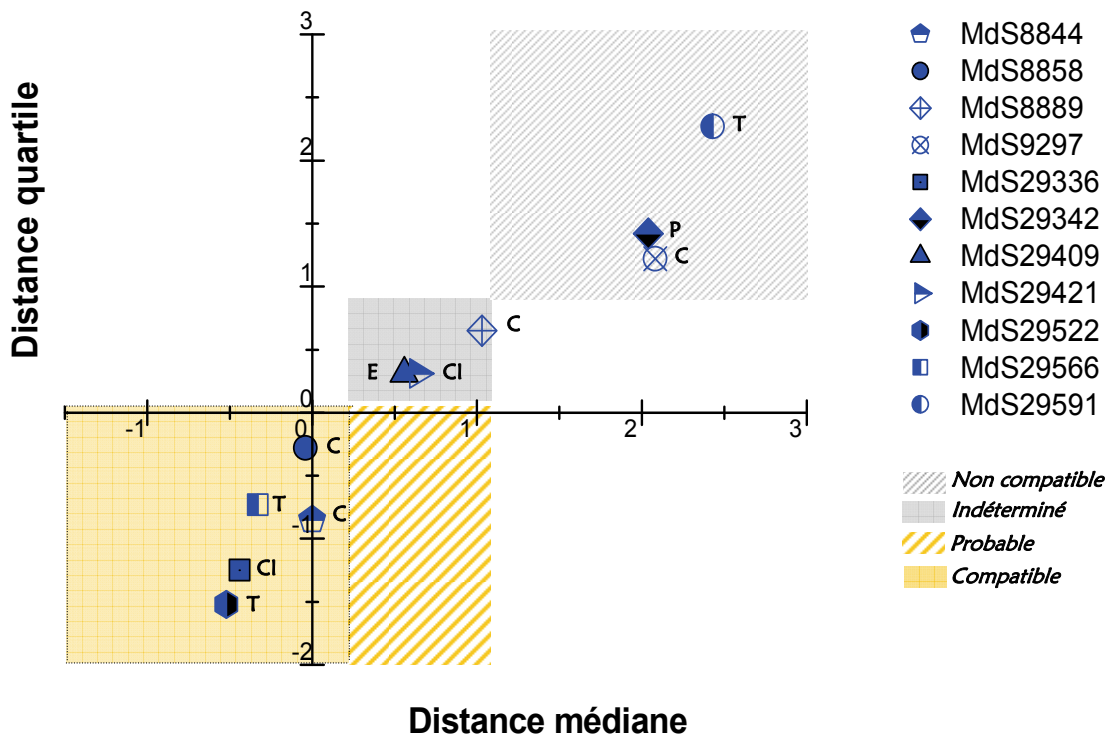


Figure V.6 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Montréal-de-Sos. Le type d'objet a été reporté sous la notation : C pour Couteau, T pour fer de Trait, CI pour Clou, P pour Plaque, et E pour fer d'Equidé

Trois groupes d'objets se distinguent sur le graphique. L'origine de certains individus est compatible avec une origine ariégeoise. Il s'agit des objets MdS8844, MdS8858, MdS29336, MdS29522, et MdS29566. En revanche, pour d'autres échantillons (MdS29409, MdS29421 et MdS8889), les distances se situent dans le domaine « indéterminé » pour lequel il n'est pas possible de conclure sur la compatibilité. De ce fait, une provenance ariégeoise ne peut être rejetée, ni validée, pour ces objets. Enfin, les trois derniers individus (MdS29591, MdS9297 et MdS29342,) sont, sans aucun doute, non ariégeois. Les résultats de l'analyse discriminante (Annexe G) montrent que, pour les deux objets MdS9297 et MdS29591, la variable X_{ij} associée au Sm est celle qui caractérise le plus l'axe LD1 (coefficients de -3,27 et -3 respectivement). La variable Sm serait donc capable de discriminer ces objets de l'Ariège. Ces observations sont vérifiées à l'aide de diagrammes bivariés présentés dans la Figure V.7.

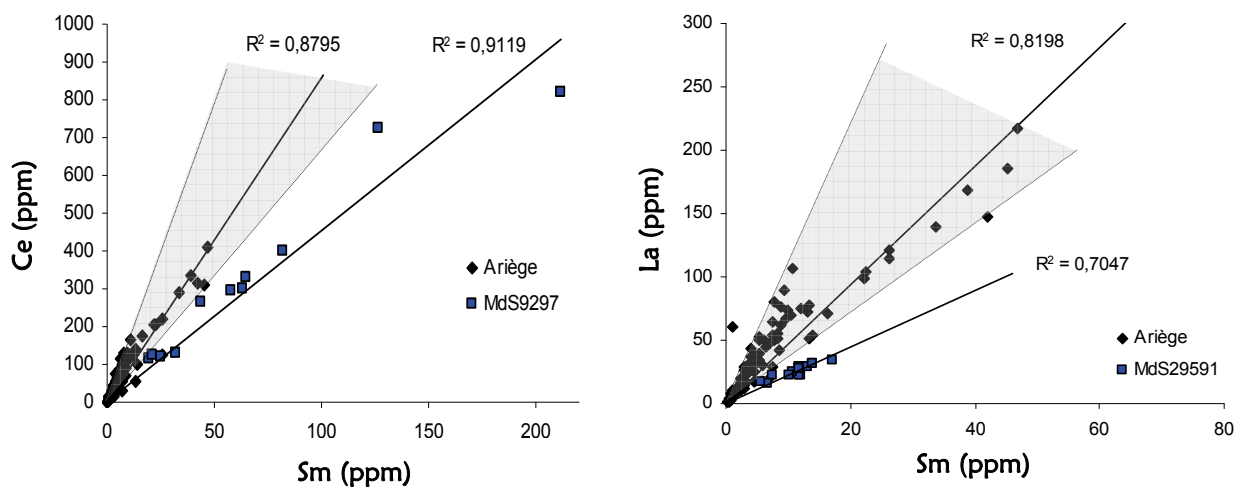


Figure V.7 – Rapports formés par les éléments Ce/Sm et La/Sm permettant de discriminer respectivement les objets MdS9297 et MdS29591 de l'espace de production ariégeois (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS)

○ Mirabat

Les résultats des projections des X_{ij} sur l'axe discriminant LD1 pour les clous du château de Mirabat, sont illustrés dans la Figure V.8 et consignés dans le Tableau V.6.

Tableau V.6 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$ sur l'axe LD_1 pour les objets du site de Mirabat

Echantillons	MIR1	MIR2	MIR3	MIR6	MIR7
$D_{méd.}$	4,87	0,53	4,48	5,45	-0,10
$D_{quart.}$	4,67	0,46	4,38	5,19	-0,77
Echantillons	MIR8	MIR9	MIR10	MIR11	MIR12
$D_{méd.}$	1,69	0,39	1,74	0,52	1,20
$D_{quart.}$	1,26	0,11	1,64	0,03	1,10

$D_{méd.}$: distance de la médiane des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$.

$D_{quart.}$: distance du troisième quartile des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$.

$D_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < D_{méd.}$	$0,27 < D_{méd.} < 1,16$	$D_{méd.} \geq 1,16$
$D_{quart.} \leq 0,01$	$D_{quart.} < 0,01$	$0,01 < D_{quart.} < 0,92$	$D_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

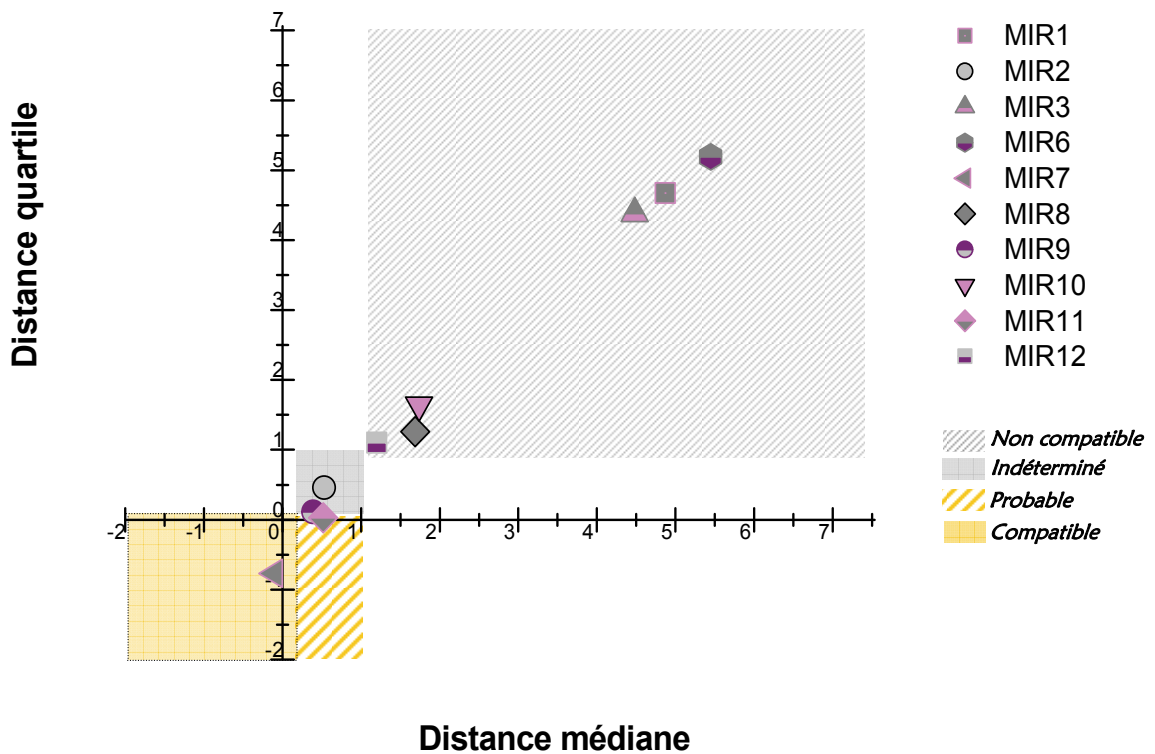


Figure V.8 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les clous du site de Mirabat

A la lumière de ces résultats, quatre groupes d'objets se différencient. En premier lieu, il y a ceux pour lesquels une origine ariégeoise peut être rejetée sans doute possible (MIR1, MIR3, MIR6, MIR8, MIR10 et MIR12). Ces derniers échantillons se séparent de deux manières distinctes, ce qui pourrait témoigner d'origines diverses. Ensuite, un seul clou (MIR7) peut

être, originaire de l'espace ariégeois. Enfin, les distances attribuées aux clous formant le dernier groupe (MIR2, MIR9, MIR11) se situent dans le domaine de compatibilité « indéterminé ». Par conséquent, nous ne pouvons exclure le fait que ces objets puissent être de provenance ariégeoise mais l'exclusion est toutefois autant possible. *In fine*, au maximum quatre clous sur dix ont potentiellement été élaborés à partir d'un minerai ariégeois.

o Sainte-Catherine

Pour le dernier site, le château de Sainte-Catherine, les résultats de l'analyse discriminante relatifs aux clous sont exposés dans le Tableau V.7.

Tableau V.7 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ sur l'axe LD_1 pour les objets du site de Sainte-Catherine

Echantillons	Ste Cath n°2	Ste Cath n°4	Ste Cath n°5
$\mathcal{D}_{méd.}$	2,66	-0,02	7,53
$\mathcal{D}_{quart.}$	1,76	-0,21	7,35

$\mathcal{D}_{méd.}$: distance de la médiane des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$.

$\mathcal{D}_{quart.}$: distance du troisième quartile des Proj. X_{OI} au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$.

$\mathcal{D}_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.}$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.} < 1,16$	$\mathcal{D}_{méd.} \geq 1,16$
$\mathcal{D}_{quart.} \leq 0,01$	$\mathcal{D}_{quart.} < 0,01$	$0,01 < \mathcal{D}_{quart.} < 0,92$	$\mathcal{D}_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

Les distances médiane et quartile séparant les domaines de projections des X_{ij} des objets et de l'Ariège, montrent qu'un seul des trois clous (Ste Cath n°4) serait de provenance ariégeoise (Figure V.9). Pour les deux clous restants, les valeurs élevées de ces distances permettent de rejeter définitivement une telle provenance. Par ailleurs, notons que ces valeurs sont distinctes pour Ste Cath n°2 et Ste Cath n°5, indiquant potentiellement une origine différente pour les deux objets.

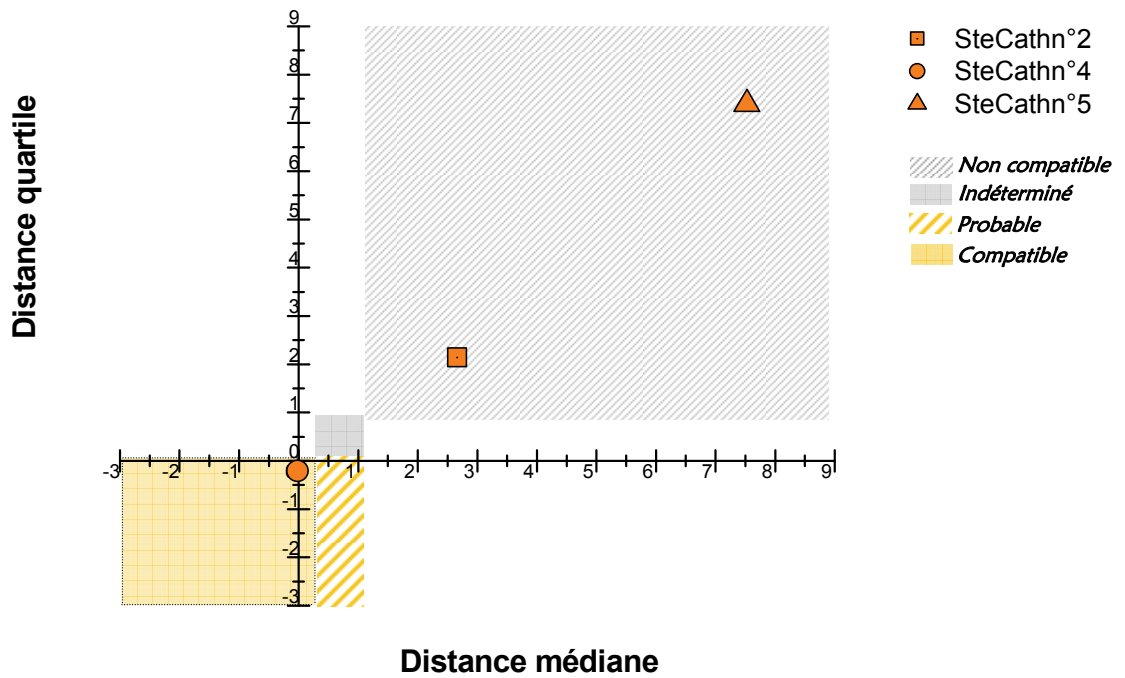


Figure V.9 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Sainte Catherine

I.2.2. Comparaison des signatures chimiques avec celles de chacune des vallées ariégeoises

Il a été montré, dans le Chapitre IV § III.3, que les signatures des sites utilisant des minerais de Riverenert et du Rancié¹⁸³ étaient discernables en utilisant la classification hiérarchisée. Ainsi, toujours en suivant la démarche n°1 de la méthodologie générale exposée en fin de Chapitre IV, nous pouvons appliquer ici cette analyse sur les objets identifiés comme ariégeois afin d'effectuer un éventuel rapprochement entre les objets et l'une de ces deux zones (Figure V.10).

Sur le dendrogramme obtenu, les signatures des mines des deux vallées ont été encadrées. Les occurrences hors signatures correspondent aux minerais pour lesquels plusieurs teneurs élémentaires sont en limite de détection (voir Chapitre IV § III.2).

Le dendrogramme montre que les indices des distances euclidiennes entre les objets des deux sites, de Castel-Minier et de Montréal-de-Sos, et les échantillons du bassin de Vicdessos sont très faibles. Cela signifie que les observations sont proches dans l'espace multivarié et donc que les signatures de ces objets sont assimilables à celle du minerai issu de cette vallée plutôt que de la mine de Riverenert (Couserans). Ces résultats confirment, de manière prévisible, la

¹⁸³ Cf. Chapitre IV § III.3.

grande hégémonie de la mine de Rancié pour les fournitures du minerai de certains sites de production de l'Ariège. En revanche, la distance euclidienne entre le clou MIR7 et le groupe des échantillons de Riverenert est plus faible que celle entre ce clou et le groupe de Vicdessos. Son héritage chimique est donc plus proche de la signature géochimique du minerai de la mine identifiée à Riverenert¹⁸⁴. Ce résultat illustrerait ainsi l'utilisation du minerai local auprès des quelques sources d'approvisionnement propres en minerai dans la vallée du Couserans.

¹⁸⁴ Rappelons que Riverenert fut un centre d'exploitation du minerai de fer depuis l'Antiquité jusqu'aux XVI^e-XVII^e siècles (Jarrier, 1993).

I.3. PROVENANCE DES OBJETS NON ARIEGEOIS

Concernant les échantillons de signature chimique non compatible avec l'Ariège ou de compatibilité indéterminée, d'autres provenances potentielles liées à des minerais au manganèse peuvent être considérées et testées ici. Les espaces producteurs voisins de l'Andorre et de la Montagne Noire, de part leur proximité, auraient pu en être à l'origine¹⁸⁵. Il faut néanmoins rester prudent pour l'hypothèse d'une fourniture andorrane. En effet, pour cette région, aucune preuve de production locale de matière première n'est attestée avant le XVI^e siècle (Codina 2000 ; Codina *et al.*, 2003)¹⁸⁶. Seul le travail et l'entretien du fer, par l'intermédiaire d'ateliers sidérurgiques de transformation, sont réels. La Principauté n'aurait fait usage sidérurgique de son potentiel minier qu'à la fin du XVI^e siècle. Il nous a cependant paru intéressant de comparer sa signature chimique avec celles des objets pour l'application de ce travail. Quant au fer produit au sud de la Montagne Noire, dans la région du Minervois, nous avons vu que les sources historiques attestent qu'il alimentait la haute vallée ariégeoise au Moyen Âge (Verna, 2000). Par conséquent, pour ces objets d'origine inconnue, les provenances de la Montagne Noire et de l'Andorre seront testées en plus d'une provenance ariégeoise. Quatre classes seront donc prises en compte dans l'analyse multivariée (Ariège, Montagne Noire, Andorre, Objet d'origine à identifier).

Les couteaux du site de Montréal-de-Sos non originaires de l'Ariège posent un cas particulier. Pour ce type d'objets spécifiquement, une cinquième hypothèse de provenance peut être envisagée. Il était possible de trouver ce type de fabrication (couteaux et rasoirs) dans la région ariégeoise, notamment sur l'ensemble des objets qui transitent par Pamiers mais aussi par le Mirepoix (Verna, 2001). Mais la coutellerie n'était pas exclusive de ce marché. Au début du XIV^e siècle, il était possible de se fournir en couteaux lointains en dehors de cet espace. Par exemple, des couteaux venant de Parme sont attestés dans le haut Sabarthès, peut-être par l'intermédiaire de colporteurs lombards¹⁸⁷. Il y a donc un sens historique à comparer la signature des couteaux à celle de la Lombardie, en plus de celles des zones de production précitées. L'origine des deux couteaux sera donc testée par rapport à l'ensemble de ces hypothèses de provenance, amenant ainsi à considérer cinq classes dans l'ADL (Ariège, Montagne Noire, Andorre, Lombardie, Objet d'origine à identifier).

Il a été vu dans le Chapitre IV § V.1, que les teneurs absolues en oxydes de manganèse et de phosphore propres à ces bassins sont du même ordre de grandeur que les teneurs des échantillons ariégeois. L'ensemble des objets pour lesquels une provenance ariégeoise n'a pu

¹⁸⁵ Comme il a été soulevé dans le Chapitre III § III.1 et § III.2 les échantillons analysés pour définir une signature chimique de la Montagne Noire et de l'Andorre, ne sont pas d'époque médiévale (période antique pour la Montagne Noire avec le site des Martys, et moderne pour l'Andorre avec les farga Rossell et Areny) . Pour les sites, voir Coustures *et al.* (2003) et Codina *et al.* (2001b). L'étude de ces échantillons nous permet toutefois d'avoir une idée de la signature géologique de ces deux zones.

¹⁸⁶ Il semblerait que ce soit plutôt du fer de Foix qui soit exporté vers l'Andorre.

¹⁸⁷ Verna (2001), *op.cit.*, p. 153.

être prouvée, grâce au protocole établi, a donc des teneurs en ces éléments compatibles avec celles des échantillons de la Montagne Noire, de l'Andorre et de la Lombardie pour les couteaux. C'est pourquoi, nous avons pu appliquer la seconde étape de la démarche n°1 de notre méthodologie aux classes associées aux différents espaces sidérurgiques et à celle de l'objet d'origine à identifier. Les résultats seront exposés en trois temps.

① Tout d'abord, les projections de l'analyse multivariée appliquée aux quatre classes seront présentées :

- Les objets pour lesquels aucune information, tant d'inclusion que d'exclusion, n'a pu être retenue seront dans un premier temps considérés.
- Puis, nous nous intéresserons aux objets de provenance non compatible avec l'Ariège.

② Ensuite, les résultats obtenus sur les deux couteaux seront présentés.

① Pour le premier groupe, les résultats des projections observées dans le plan (LD1, LD2) sont reportés dans la Figure V.11. Même si de futures études seront nécessaires afin de mieux caractériser la variation éventuelle des signatures chimiques de l'Andorre (bleu) et de la Montagne Noire (vert), les domaines des projections semblent significativement éloignés de ces deux zones de production. Ceci démontre clairement que leurs signatures ne sont pas compatibles avec celles définies dans ce travail pour l'Andorre et la Montagne Noire. Aucun de ces objets ne semble avoir été ainsi élaboré avec ces types de minerai.

Nous pouvons aussi constater que l'analyse discriminante ne peut différencier nettement les observations attribuées aux objets MIR11, MIR9 et MdS29421 de celles des échantillons ariégeois dans le plan (LD1, LD2). De la même manière, les représentations du résultat de la projection dans les autres plans discriminants, reportées dans l'Annexe H, ne nous permettent pas d'exclure naturellement ces objets de l'espace ariégeois. Toutefois, les projections associées aux objets n'appartiennent pas, non plus clairement, au domaine ariégeois. Par conséquent, en se tenant à la méthodologie mise en place, nous ne pourrions conclure quant à leur provenance dans ce travail.

Les observations du fer d'équidé MdS29409 et du clou MIR2 sont en revanche nettement séparées du domaine de l'Ariège, ce qui semble exclure toute possibilité d'une élaboration dans cette zone de production. Aussi, ces deux objets ne peuvent donc être rattachés à aucune des régions testées.

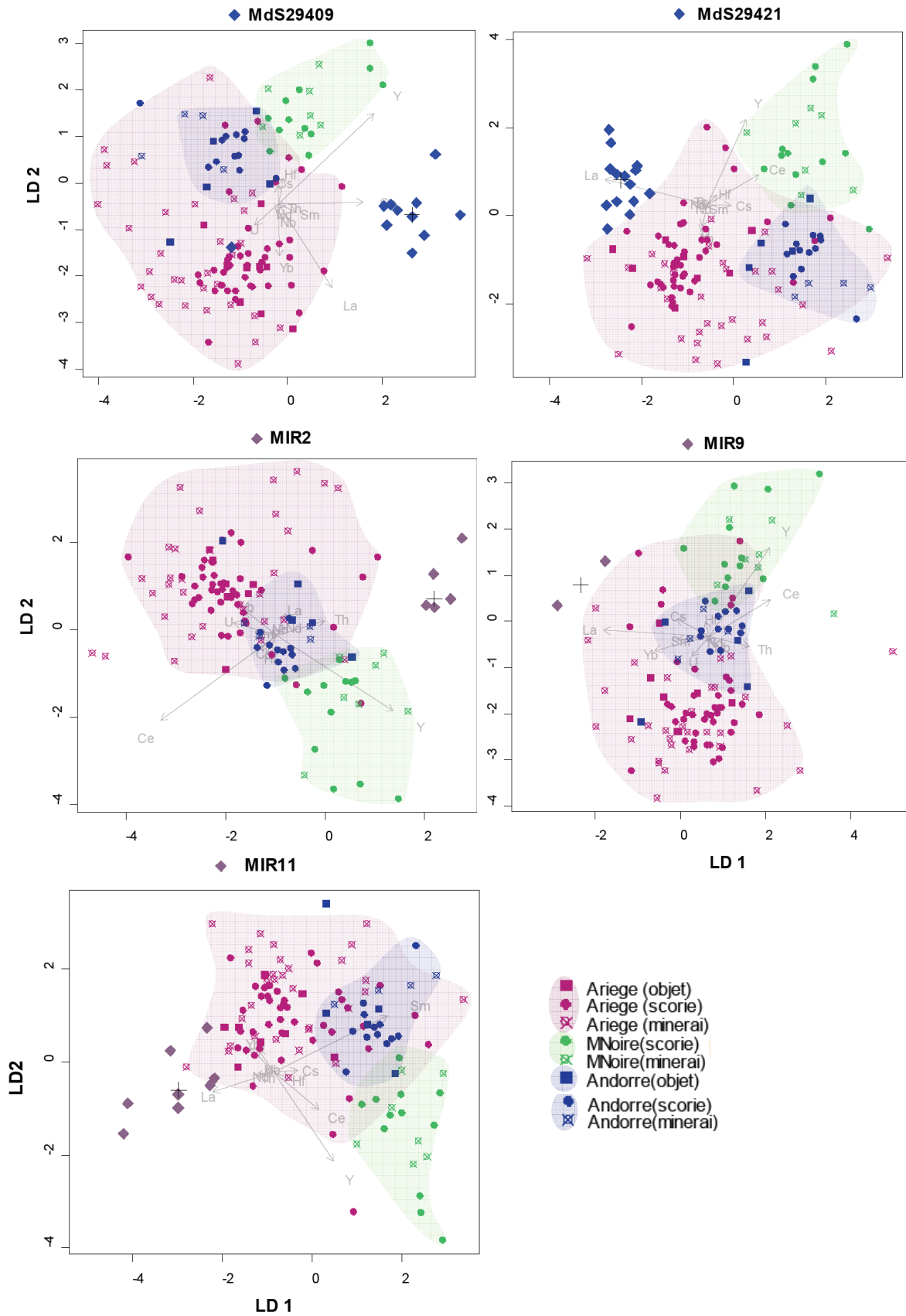
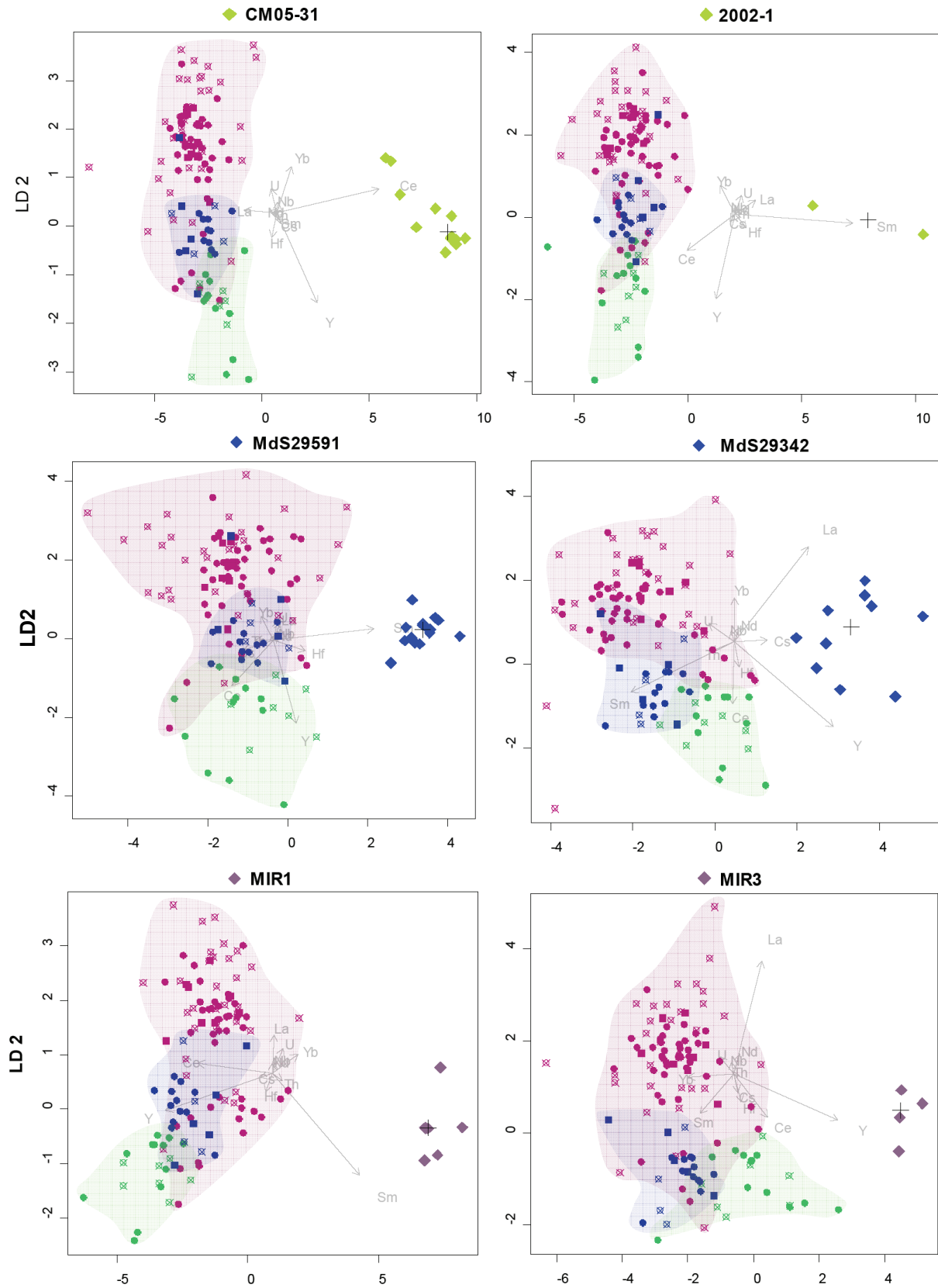


Figure V.11 – Analyse discriminante des X_{ij} des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire et des objets de compatibilité indéterminée avec l'Ariège. Projections sur le plan discriminant (LD₁, LD₂)

La même analyse est à présent effectuée sur les objets pour lesquels une provenance ariégeoise a pu être exclue. Sur la Figure V.12, est reporté l'ensemble des projections, sur le plan le plus discriminant, des données de l'Ariège, de la Montagne Noire, de l'Andorre, ainsi que celles de chaque objet de provenance non ariégeoise. Nous avons choisi de garder les variables ariégeoises pour augmenter le nombre de classes prises en compte dans l'analyse discriminante. La visualisation des discriminations qui se dégageront sur le plan de projection ne sera que plus significative.

Les domaines de projection associés aux objets sont nettement distincts de ceux associés aux espaces sidérurgiques dans le plan (LD1, LD2). La discrimination des domaines de projection observée dans un seul plan discriminant étant suffisante pour pouvoir exclure une hypothèse de provenance, il semble possible d'écarter toute production du métal de ces objets dans ces zones de production. A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que ces objets ne proviennent pas de la région ariégeoise, et vraisemblablement pas de la Montagne Noire et de l'Andorre. Il reste donc à éclaircir leur origine. Ce point sera discuté dans le Chapitre VI.



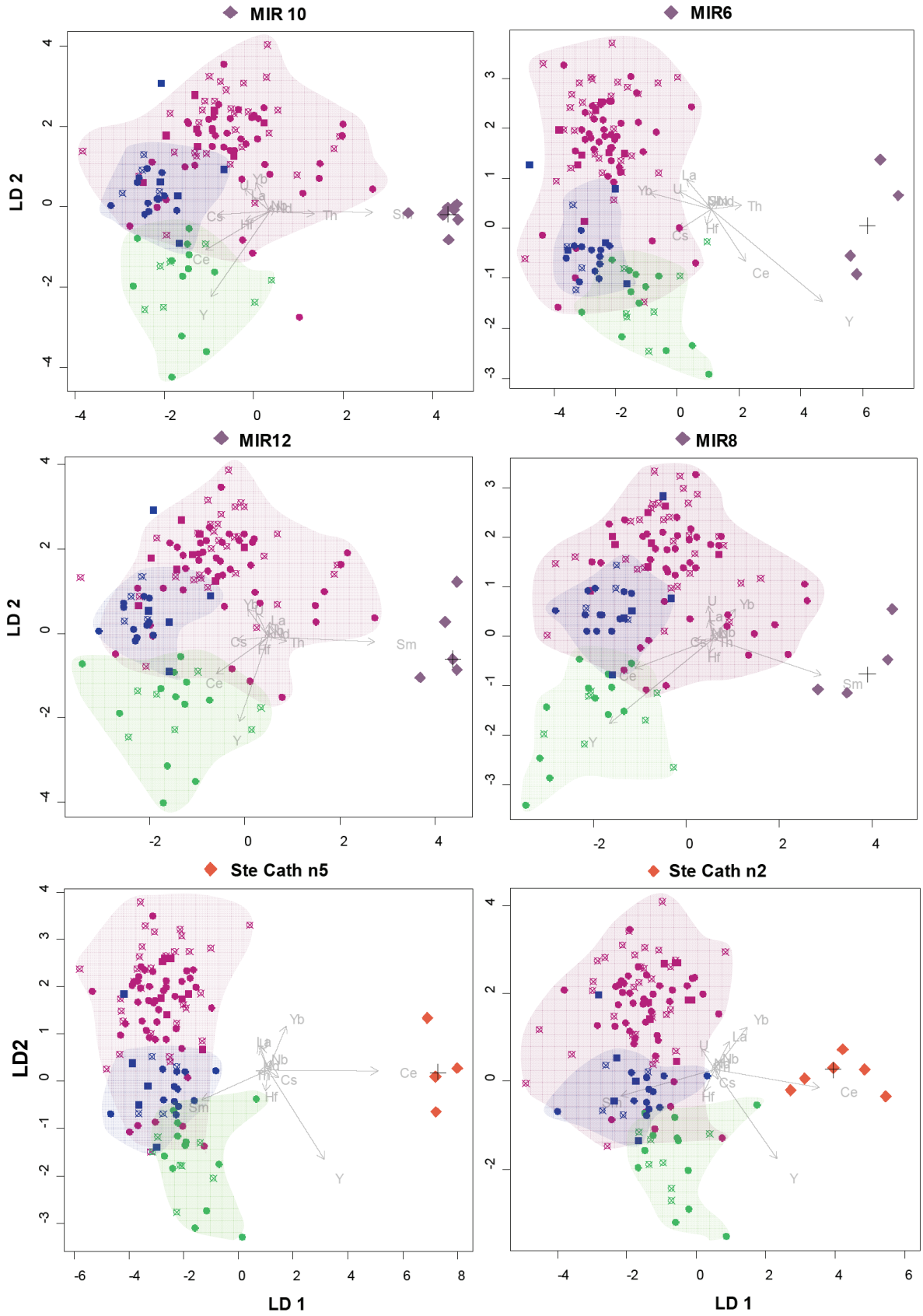


Figure V.12 – Analyse discriminante des X_{ij} des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire et des objets d'origine non ariégeoise. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)

② Enfin, pour le cas particulier des deux couteaux, MdS9297 et MdS8889, rappelons que cinq classes sont considérées dans l'analyse discriminante. Nous ne sommes donc pas dans les meilleures conditions pour visualiser les origines distinctes¹⁸⁸. Au regard des résultats obtenus, il apparaît cependant que les données des objets se séparent de chacune des classes liées aux espaces sidérurgiques (Figure V.13). Par conséquent, les deux couteaux seraient d'une origine différente des espaces sidérurgiques testés ici.

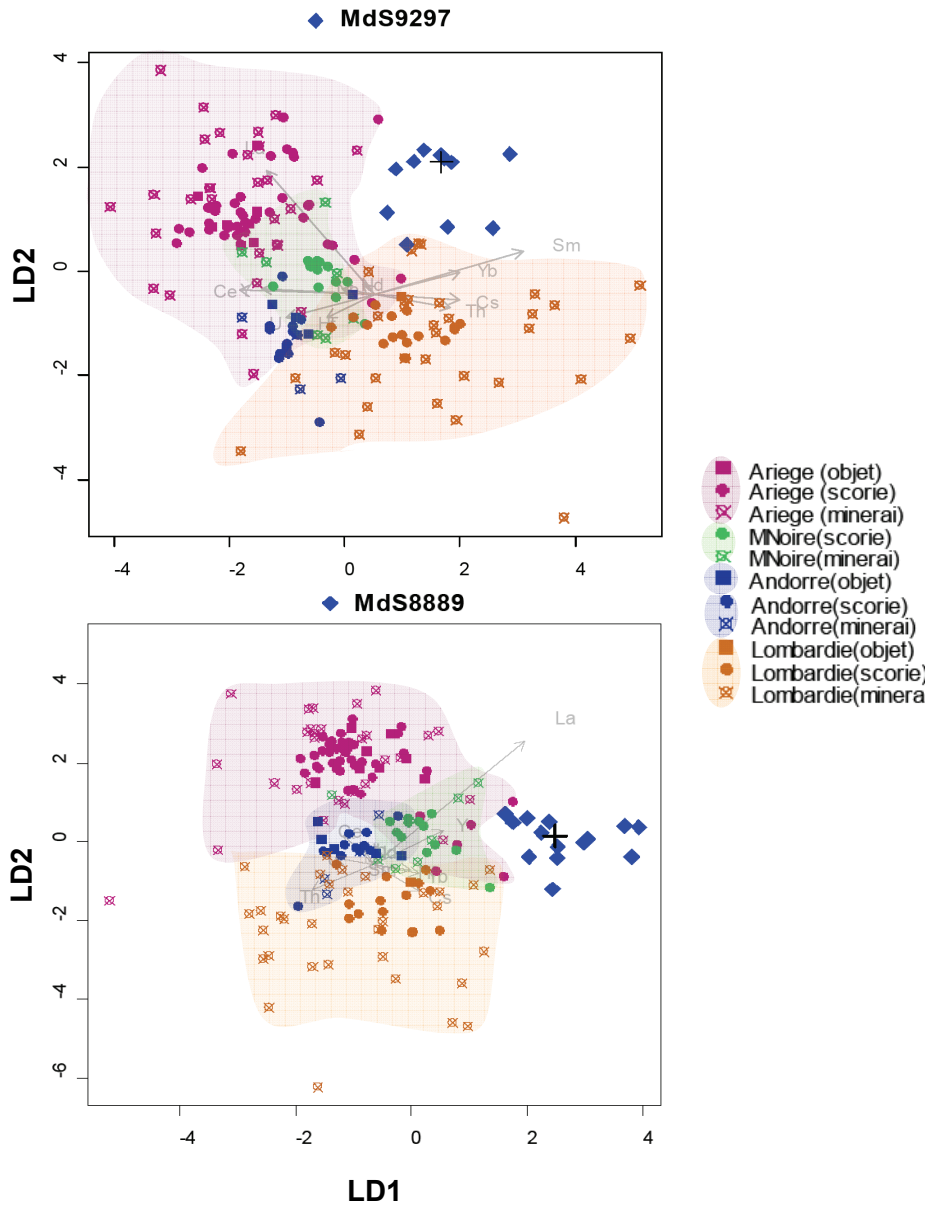


Figure V.13 – Analyse discriminante des X_{ij} des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire, la Lombardie et des deux couteaux de Montréal-de-Sos. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)

¹⁸⁸ Cf. Chapitre IV § IV.5.

I.4. FERS DE CONSTRUCTION DE LA COLLEGIALE ST ETIENNE DE CAPESTANG

Après avoir étudié l'origine d'objets archéologiques retrouvés au sein de l'espace local ariégeois, nous allons à présent considérer la provenance de matériaux ferreux situés en dehors de cette zone de production, à plus d'une centaine de kilomètres. En effet, outre le commerce local, il a été vu dans la revue bibliographique que le fer des moulins ariégeoises alimentait également le marché régional. Le « fer de Foix » était notamment réparti sur le marché à l'est où il se heurtait à la concurrence des fers du Roussillon, de la Montagne Noire et de Lacaune (Verna, 2001).

I.4.1. Échantillonnage

Aux environs de Narbonne, à Capestang, la collégiale St Etienne a été édifée au début du XIV^e siècle par le même architecte que celui de la cathédrale de Narbonne et sur demande de l'archevêque. Les éléments ferreux architecturaux de la collégiale gothique permettront donc d'étudier la présence éventuelle de fer originaire d'Ariège aux environs de Narbonne. Ainsi, nous pourrions vérifier si du fer arrivant du Comté de Foix à Narbonne a pu servir à la construction de cet édifice.

Les échantillons analysés correspondent à des prélèvements effectués sur des goujons du pinacle de la collégiale (Tableau V.8). Le lecteur trouvera dans l'Annexe P le détail de l'étude métallographique effectuée, dans le cadre de ce travail, sur ces prélèvements.

Tableau V.8 – Description du corpus des fers de construction de la collégiale St Etienne de Capestang

Echantillons	Localisation	Description	Métallographie	Datation
CAP1	Pinacle	Goujon	Hétérogène : aciéré de 0,1% à 0,8 % de C	Très probablement XV ^e
CAP2			Entièrement ferritique	
CAP3			Hétérogène : aciéré de 0,1% à 0,8 % de C	

I.4.2. Comparaison des signatures chimiques et provenance

Les pinacles subissent de nombreuses restaurations au cours des siècles. Les goujons qui servent à les consolider sont des pièces métalliques souvent refaites et certains peuvent être issus de phases de restaurations dans les siècles suivants. Aussi, ces fers sont susceptibles de

provenir des deux filières techniques de réduction (directe, indirecte). En utilisant l'abaque de Dillmann & L'Héritier (2007) (voir Chapitre II § III.3.2), nous avons donc vérifié le procédé à l'origine des goujons du pinacle de la collégiale (Figure V.14). Les résultats montrent que les échantillons CAP1 et CAP3 sont sans équivoque issus de la filière directe. En revanche, l'échantillon CAP2 ne contient pas des teneurs importantes de composés non réduits permettant d'effectuer un diagnostic sur le procédé de fabrication du fer¹⁸⁹. Dans l'hypothèse où cet échantillon est issu du procédé direct, son origine sera néanmoins examinée dans cette recherche.

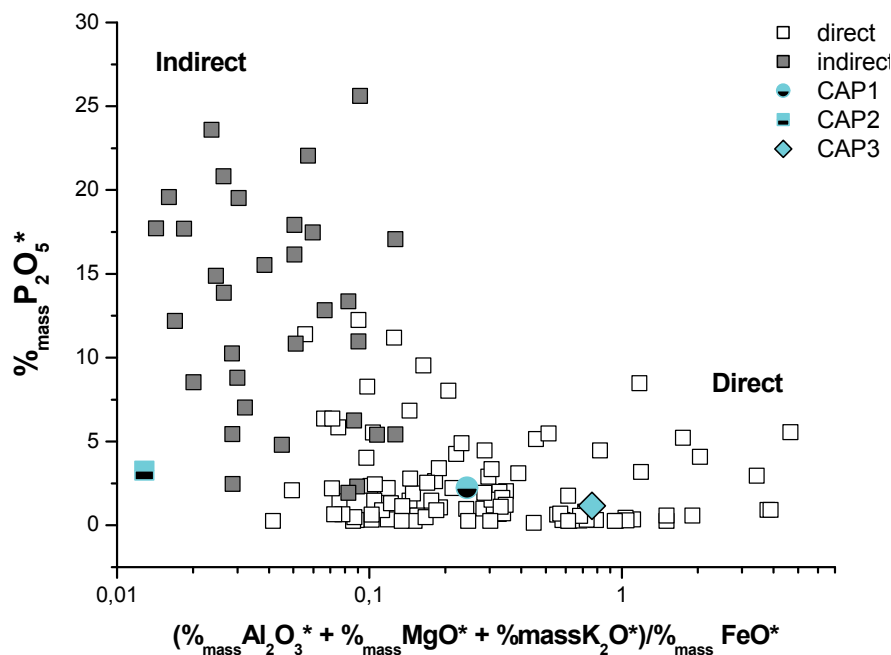


Figure V.14 – Discrimination des procédés pour les inclusions des goujons de la collégiale Saint-Etienne de Capestang (EDS)

Les teneurs moyennes pondérées en $P_2O_5^*$ et MnO^* dans les inclusions des goujons sont comparées aux teneurs présentes dans les échantillons ariégeois dans la Figure V.15. Les résultats montrent que CAP2 ne peut provenir d'Ariège, si sa filière de production est directe, car ses inclusions sont pauvres en manganèse. Les inclusions de l'individu CAP1 contiennent une teneur en phosphore légèrement plus élevée en comparaison de celles présentes dans les échantillons ariégeois. Toutefois, cet enrichissement n'est pas suffisamment important pour pouvoir l'exclure¹⁹⁰. Les deux échantillons CAP1 et CAP3 vont ainsi faire l'objet de l'étude par analyse multivariée toujours réalisée selon la démarche n°1 du

¹⁸⁹ Par ailleurs, la composition en éléments majeurs met en évidence une teneur particulièrement élevée en soufre ($\sim 2,5\%$ mass) pour cet échantillon. Même si le soufre peut être apporté par les cendres de charbon de bois (Cf. Desaulty (2008) p. 173), cette forte teneur indique que le minerai utilisé pour son élaboration est caractérisé en cet élément. Cette importante teneur est surprenante car le soufre est généralement éliminé lors de l'opération de grillage des minerais sulfurés.

¹⁹⁰ Pour une même réduction, un enrichissement en cet élément dans les inclusions par rapport à la scorie peut être perceptible (Vega *et al.*, 2002)

protocole mis en place. La représentation graphique des projections, sur l'axe discriminant LD1, des observations liées aux deux classes est consignée dans l'Annexe F.5.

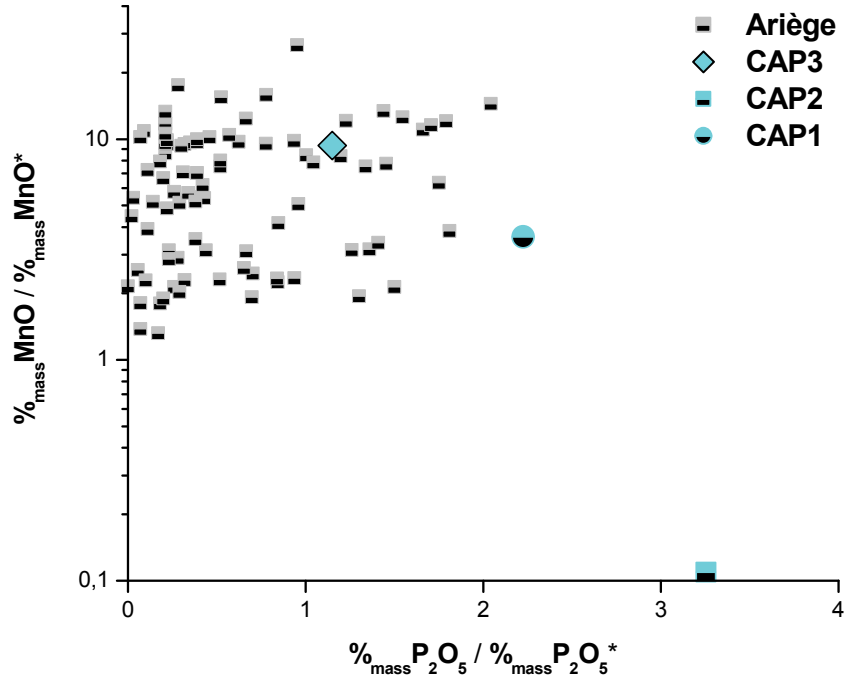


Figure V.15 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO*) et P₂O₅ (P₂O₅*) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des fers de construction de la collégiale Saint-Etienne de Capestang (EDS)

Les valeurs des distances médiane et quartile obtenues pour les Proj.X_{OI} sont rassemblées dans le Tableau V.9. Elles se situent nettement dans le domaine compatible avec une origine ariégeoise (Figure V.16). Ces échantillons ont donc une origine compatible avec celle de la zone ariégeoise et pourraient ainsi avoir été élaborés en Ariège.

Tableau V.9 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES,Ariège} sur l'axe LD1 pour CAP1 et CAP3

Echantillons	CAP1	CAP3
$\mathcal{D}_{méd.}$	0,09	-0,28
$\mathcal{D}_{quart.}$	-0,62	-0,47

$\mathcal{D}_{méd.}$: distance de la médiane des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES,Ariège}.

$\mathcal{D}_{quart.}$: distance du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES,Ariège}.

$\mathcal{D}_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.}$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.} < 1,16$	$\mathcal{D}_{méd.} \geq 1,16$
$\mathcal{D}_{quart.} \leq 0,01$	$\mathcal{D}_{quart.} < 0,01$	$0,01 < \mathcal{D}_{quart.} < 0,92$	$\mathcal{D}_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

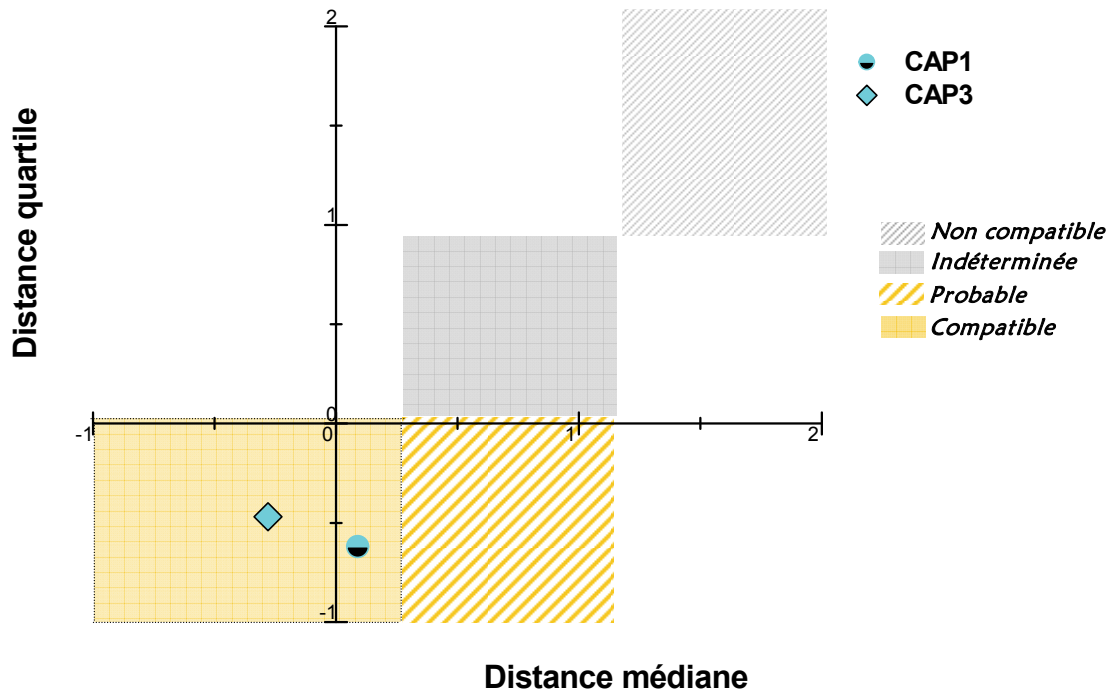


Figure V.16 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise pour les fers de construction CAP₁ et CAP₃ en fonction des distances médiane et quartile

II. ÉTUDE DE L'ORIGINE DU MÉTAL DANS LA CONSTRUCTION MONUMENTALE : LE PALAIS DES PAPES

De précédentes études ont montré que les grands chantiers du Moyen Âge faisaient appel à des régions productrices différentes. Il s'ensuit que les origines des fers mis en œuvre dans les bâtiments sont souvent diverses. Des recherches ont mis en évidence que ces matériaux semblent essentiellement provenir d'un apport local ou régional (L'Héritier, 2007). Se pose alors la question des zones de production qui ont permis de fournir ces grands chantiers.

A partir de ces observations et de précédents travaux (Dilmann & Bernardi, 2003 ; Dillmann *et al.*, 2004 ; Bernardi & Dillmann, 2005), ce travail de recherche nous a conduits à examiner l'approvisionnement en fer pour un grand bâtiment de la fin du Moyen Âge : le Palais des Papes d'Avignon. Ceci est d'autant plus pertinent que, comme cela a été détaillé dans le Chapitre I, cet édifice se situe à la périphérie de plusieurs grandes zones de production ainsi que dans l'aire de diffusion commune des fers pyrénéens et alpins.

II.1. ECHANTILLONNAGE

Le Palais des Papes, édifié à partir de 1335, est l'œuvre de deux papes bâtisseurs, Benoît XII et son successeur Clément VI. De précédentes études menées sur les tirants de fer du palais (Dillmann & Bernardi, 2003) ont mis en évidence des teneurs importantes en manganèse dans les inclusions de certains d'entre eux, liées à l'utilisation d'un minerai manganésifère.

De nombreuses pièces métalliques sont visibles à différents endroits du palais, ce qui met en évidence un très large recours à ce matériau pour la construction de l'édifice. Le corpus des échantillons du Palais des Papes sera constitué de trois tirants du Grand Promenoir, achevée en 1351, et trois tirants de la Galerie du Conclave, construite en 1360, d'un crampon de la Tour de Trouillas, achevée en 1347, et de six agrafes de la Tour des Latrines, construite et achevée en 1338¹⁹¹ (Figure V.17 et Tableau V.10). Pour ces différentes parties du Palais Vieux et du Palais Neuf, l'analyse architecturale a montré que le métal était présent dès leur construction et est donc également daté de la période du XIV^e siècle.

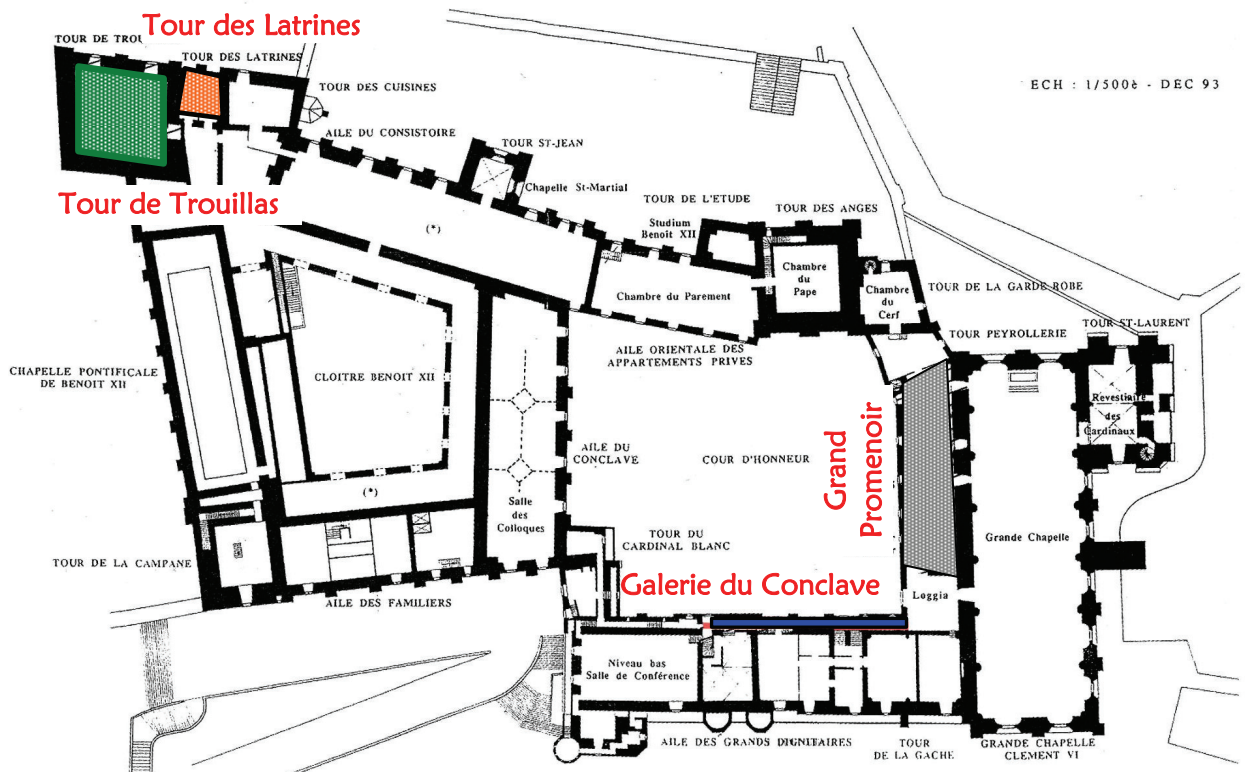


Figure V.17 – Localisation des bâtiments du Palais Vieux et du Palais Neuf dont les fers de construction ont été étudiés dans ce travail (plan de D. Repellin, A.C.M.H.)

¹⁹¹ L'ensemble des prélèvements a été effectué par Ph.Dillmann.

Tableau V.10 – Description du corpus des fers du Palais des Papes

Echantillons	Localisation	Description	Métallographie	Datation
AVT3	Galerie du Conclave (Palais Neuf)	Tirant	Acier hypoeutectoïde. De 0,3% à 0,5% de C	Milieu XIV ^e
AVT4	Galerie du Conclave (Palais Neuf)	Tirant	De 0,1% à 0,5% de C	Milieu XIV ^e
AVT5	Galerie du Conclave (Palais Neuf)	Tirant	De 0,1% à 0,5% de C	Milieu XIV ^e
GP3	Voûtes du Grand Promenoir (Palais Neuf)	Tirant	Homogène. Acier à 0,4% de C	Milieu XIV ^e
GP3.2	Voûtes du Grand Promenoir (Palais Neuf)	Tirant	Aciéré de 0,1% à 0,7% de C	Milieu XIV ^e
GP3.4	Voûtes du Grand Promenoir (Palais Neuf)	Tirant	Aciéré de 0,1% à 0,8% de C	Milieu XIV ^e
TRSud	Sommet de la tour des Trouillas (Palais Vieux)	Agrafe	Hétérogène. Ferrite et acier ferrito-perlitique	Milieu XIV ^e
Ec2	Corbeau C de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe ¹⁹²	Etude métallographique non réalisée dans ce travail	Milieu XIV ^e
Ec3	Corbeau C de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV ^e
Eg1	Corbeau G de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV ^e
Eg3	Corbeau G de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV ^e
Eg7	Corbeau G de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV ^e
Se1	Corbeau E de la tour des Latrines (Sud) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV ^e

¹⁹² Les dimensions de ces pièces sont diversifiées.

Pour l'ensemble de ces pièces métalliques, excepté pour le prélèvement GP3.4, les études métallographiques ont été réalisées par Dillmann & Bernardi (2003). Le détail de cette étude réalisée dans ce travail pour l'échantillon GP3.4 est consigné dans l'Annexe P.

II.2. COMPARAISONS DES SIGNATURES CHIMIQUES ET PROVENANCE

Différentes fournitures envisageables pour ces fers d'œuvre ont été décrites dans le Chapitre I § IV.6 et peuvent concerner celles de l'Ariège, la Lombardie, le Dauphiné et de la Montagne Noire. Afin de tester ces diverses pistes d'approvisionnement, leurs signatures chimiques¹⁹³ seront comparées à celles détectées dans les inclusions des différents fers de construction.

Nous avons vu, avec l'exemple de l'abbatiale de Capestang, que les fers de construction pouvant subir des restaurations au cours des siècles, certains peuvent être issus de la filière technique de réduction indirecte. Il est donc indispensable de vérifier le procédé à l'origine des fers étudiés dans le cadre de ce travail pour le palais. L'étude de Dillmann & L'Héritier (2007) a montré que les inclusions de ces échantillons sont liées au procédé direct. Il est donc possible d'effectuer ici une étude de provenance avec notre méthodologie. L'analyse des inclusions révèle qu'elles sont riches en manganèse (Figure V.18) à l'exception des deux échantillons issus de l'agrafe Eg7. Pour ces derniers, les hypothèses de provenance testées peuvent donc être écartées. L'agrafe Se1 (Se1A) de la tour des Latrines se distingue des autres fers par sa teneur en manganèse légèrement moins élevée que l'ensemble des autres échantillons ($\sim 1\%_{\text{mass}} \text{MnO}^*$). Les teneurs en oxydes de phosphore sont variables, particulièrement élevées pour les échantillons Ec3 ($\sim 2,6\%_{\text{mass}} \text{P}_2\text{O}_5^*$) et Eg3 ($\sim 3,3\%_{\text{mass}} \text{P}_2\text{O}_5^*$). Néanmoins, comme nous avons déjà eu l'occasion de le souligner, un enrichissement en phosphore peut être perceptible dans les inclusions par rapport à la scorie et les teneurs contenues dans les inclusions de ces fers ne sont pas suffisamment élevées pour exclure les deux pistes d'approvisionnement ariégeoise et lombarde. On peut également remarquer qu'elles sont nettement supérieures aux valeurs des échantillons de la Montagne Noire et du Dauphiné ($\%_{\text{mass}} \text{P}_2\text{O}_5 < 0,5$). Toutefois, rappelons que trop peu d'échantillons servent à définir la signature chimique de ces deux bassins dans ce travail et ne permettent donc pas d'appréhender au mieux la variation de composition éventuelle en oxydes de phosphore. Par conséquent, nous considérerons, dans une première approche, que les teneurs de ces éléments ne sont pas incompatibles avec celles des minerais et scories des zones sidérurgiques considérées. Seules l'étude en éléments traces et l'application de notre méthodologie nous permettront d'aller plus avant dans les observations.

¹⁹³ Rappelons que la signature chimique du Dauphiné est caractérisée par les scories et minerais mis au jour sur le site de la Pelouse (XVII^e siècle). Celui-ci appartient à l'ensemble sidérurgique et minier riche des environs d'Allevard, en exploitation depuis le Moyen Âge. Cf. Chapitre III § III.3.

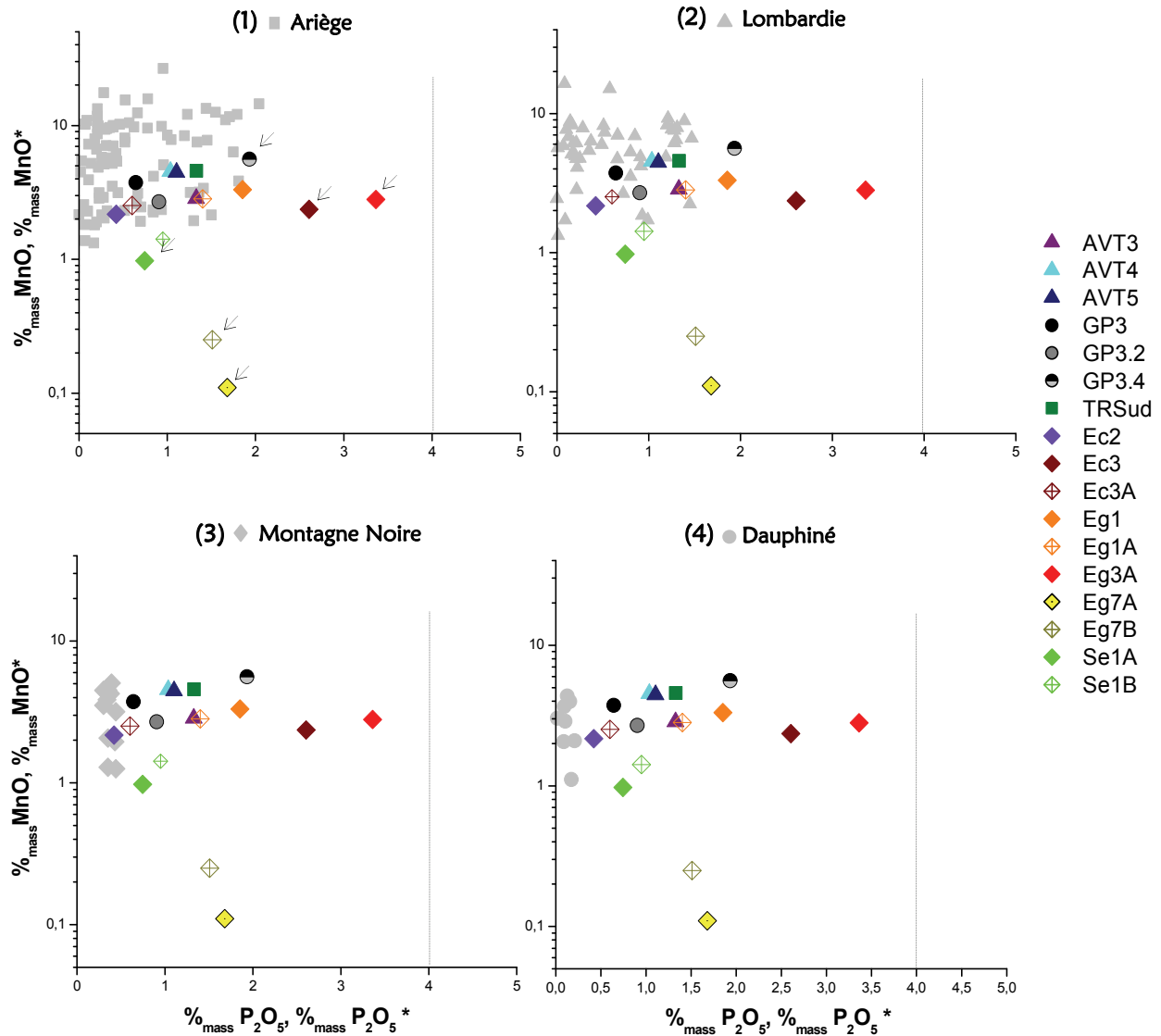


Figure V.18 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO^*) et P_2O_5 ($P_2O_5^*$) dans les inclusions des fers de construction du Palais des Papes et les échantillons définissant les signatures des zones de production (1) ariégeoise, (2) lombarde, (3) de la Montagne Noire, (4) dauphinoise (EDS)

Avec cette approche, nous choisissons donc de n'exclure aucune des régions considérées. Nous appliquerons donc le protocole développé dans le Chapitre IV selon, à présent, la démarche n°2 (voir Chapitre IV § V.2) à chacune des classes associées à ces bassins sidérurgiques et aux échantillons d'origine à identifier.

Préalablement à cette étude, une analyse discriminante est effectuée sur les données de chacune des classes associées à ces objets. Cette approche peut nous permettre de mettre en évidence les échantillons d'origines différentes. Elle peut, également, regrouper des échantillons en fonction de leur signature. Le nombre de classes considéré ici s'élevant à douze, il existe un nombre conséquent de représentations planes du résultat de la projection de

l'analyse discriminante dans l'espace multivarié. Ainsi, si des signatures d'échantillons sont regroupées dans un plan de projection, cela n'exclut pas qu'elles soient différenciées dans un autre plan de projection. C'est pourquoi, il semble délicat avec cette approche de mettre en évidence d'éventuelles provenances communes. Toutefois, en vérifiant que des signatures proches dans le plan de projection (LD1, LD2), le sont, au moins, également dans les autres plans de projection les plus discriminants, des signatures chimiques pourront, en première approche, être regroupées avant d'étudier leur origine. Cette démarche s'inscrit donc comme une étape de première analyse permettant, au minimum, de distinguer des approvisionnements divers.

Les résultats de l'analyse discriminante observés dans le plan (LD1, LD2) sont représentés dans la Figure V.19. Ils montrent que, dans ce plan de projection, les rapports élémentaires sont groupés pour les échantillons issus de la tour de Trouillas et de la galerie du Conclave (groupe 1). Les échantillons provenant du Grand Promenoir semblent avoir une provenance différente de celles des échantillons du groupe 1 et ne forment pas un groupe homogène entre eux (groupes 2 et 4). Deux provenances distinctes, au minimum, semblent donc coexister au sein de cette partie du palais, confirmant, par ailleurs, les observations obtenues avec les éléments majeurs Mn et P. Un des échantillons du Grand Promenoir, GP3.4, forme avec la majorité des agrafes de la tour des Latrines (à l'exception de l'échantillon Se1) un groupe pour lequel les signatures chimiques semblent assez proches (groupe 4). Les distinguer explicitement dans le plan (LD1, LD2) ne semble, en tout cas, pas manifeste. On note que les signatures semblent toutefois différer légèrement au sein de ce groupe. L'agrafe Se1, quant à elle, serait d'une origine différente par rapport à l'ensemble de ces groupes (groupe 3), car les observations qui lui sont associées sont nettement séparées des précédentes¹⁹⁴.

¹⁹⁴ A titre indicatif, cette constatation concernant l'échantillon Se1 est cohérente avec celle tirée des résultats obtenus avec les éléments majeurs (voir Annexe N.7). En effet, la comparaison des rapports des éléments majeurs ($\frac{\%_{\text{mass}}\text{K}_2\text{O}}{\%_{\text{mass}}\text{CaO}}$, $\frac{\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3}{\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2}$, $\frac{\%_{\text{mass}}\text{MgO}}{\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3}$) met en évidence une signature en ces éléments distincte de celles des autres fers du palais.

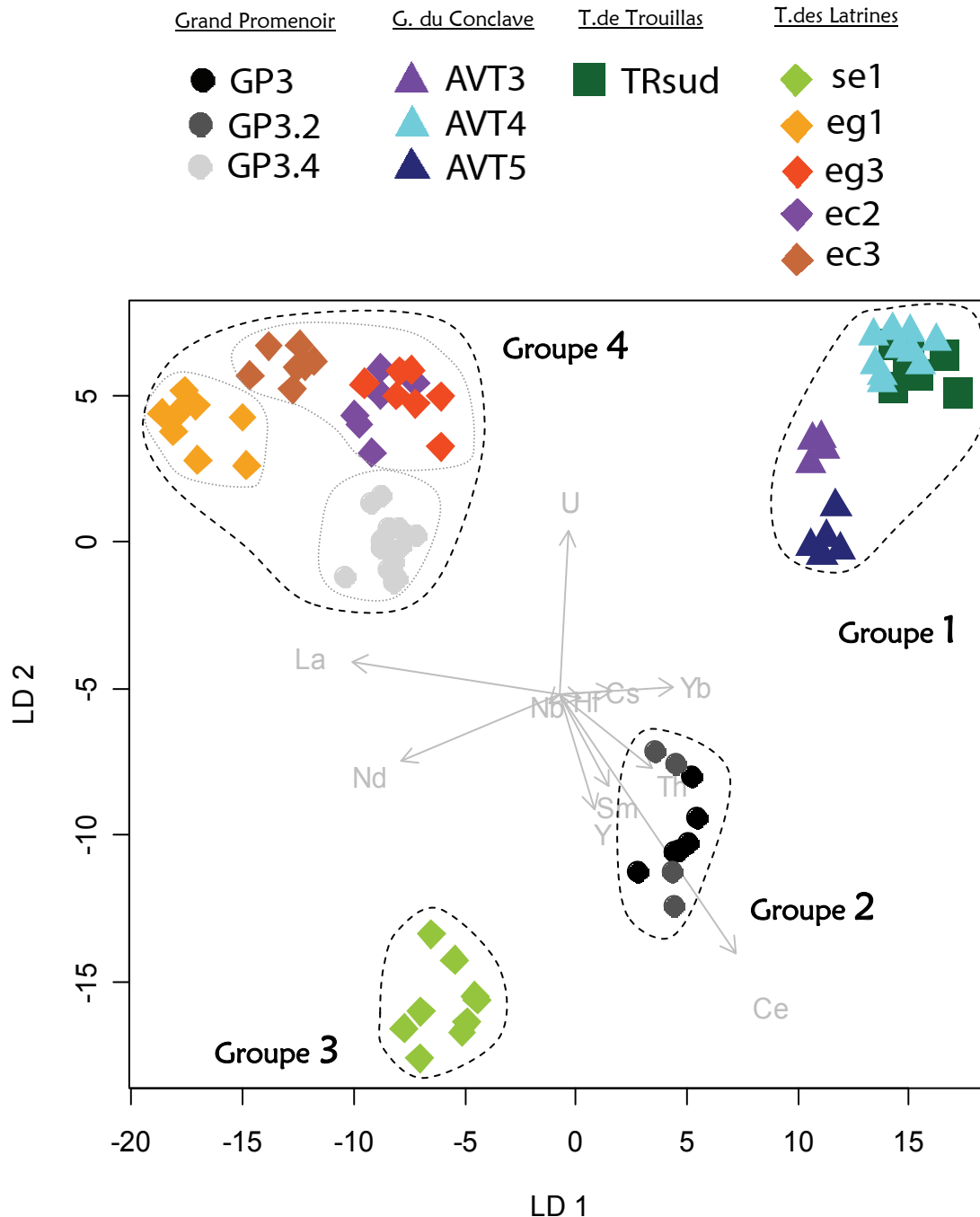


Figure V.19 – Analyse discriminante des X_{ij} des fers du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD₁, LD₂). Contour pointillés : mise en évidence de différents groupes de provenance

Les résultats mettent ainsi en lumière quatre groupes, au minimum, de signatures distinctes : un groupe comportant les données de la Tour de Trouillas et de la Galerie du Conclave (groupe 1), un des deux échantillons du Grand Promenoir (groupe 2), un constitué des données de l'isolat Se1 (groupe3), et un dernier groupe formé d'un échantillon du Grand Promenoir (GP3-4) et des autres agrafes de la tour des Latrines (groupe 4). A ce niveau de l'étude, des provenances variées peuvent donc être mises en évidence.

Nous devons à présent vérifier que les signatures qui sont proches dans le plan (LD1, LD2), au sein de chacun des groupes précédemment formés, le sont également dans les autres plans discriminants. Etant donné le nombre élevé de projections planes possibles dans l'espace multivarié, seuls les premiers plans de projection sont ici représentés (Figure V.20).

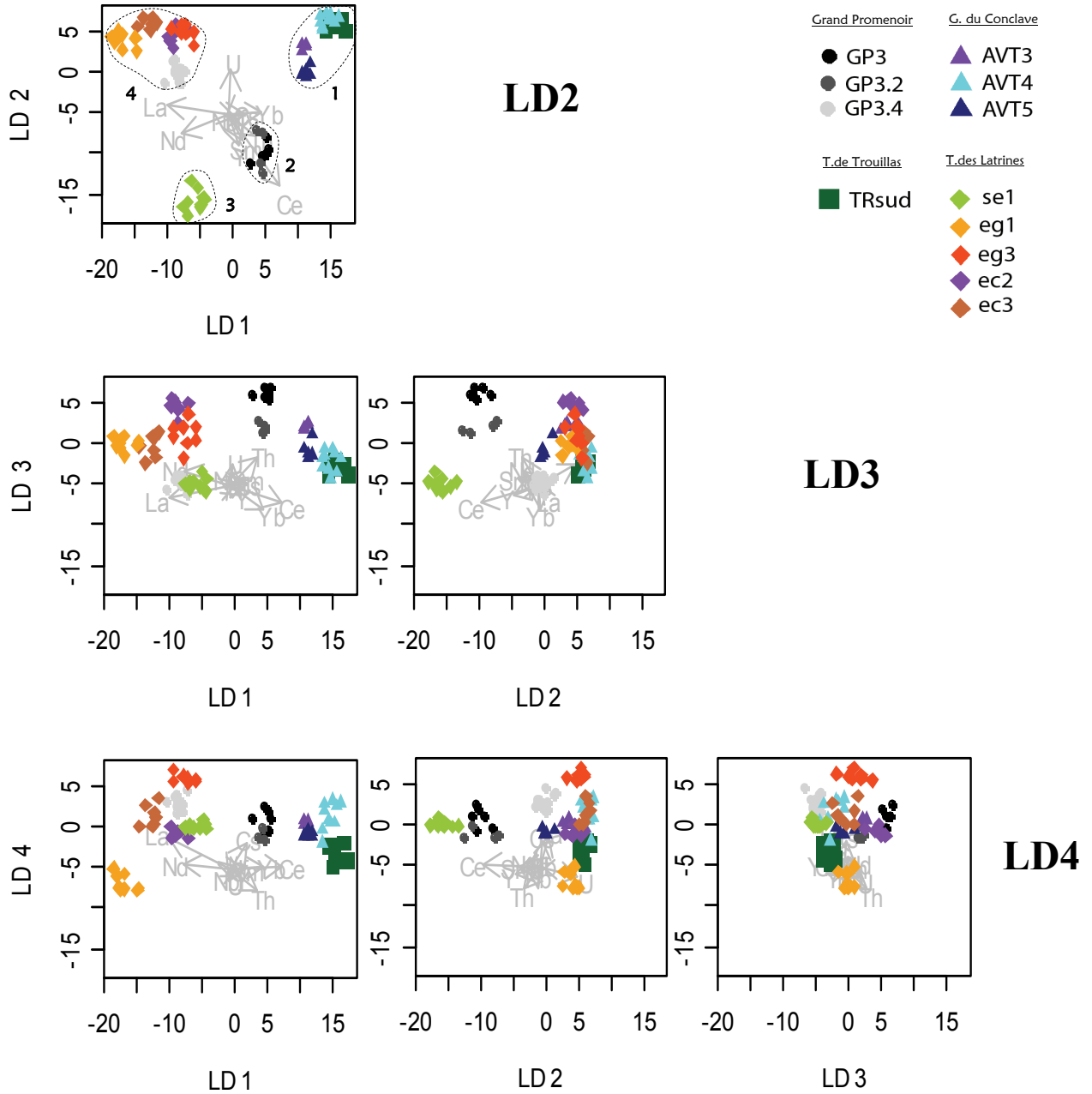


Figure V.20 – Analyse discriminante des X_{ij} des fers du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur les plans discriminants formés par les axes LD1, LD2, LD3 et LD4

On constate que les échantillons formant le groupe 1 dans le plan (LD1, LD2) sont toujours regroupés dans les autres plans de projection représentés dans la Figure V.20. Il semble possible d'avancer, avec une certaine prudence toutefois, l'hypothèse d'une provenance commune pour ces fers de construction. La suite de ce travail permettra de motiver ces observations. Le même constat peut être observé pour les échantillons du groupe 2. Il n'est donc pas exclu que ces fers soient issus d'un même espace sidérurgique. Pour le groupe 4, formé dans le plan (LD1, LD2), l'échantillon Eg1 semble se distinguer plus nettement des autres échantillons du même groupe dans le plan (LD1, LD4). Cet échantillon serait donc finalement d'une origine différente. De même, la signature de l'échantillon GP3.4 semble se différencier sensiblement dans les plans (LD1, LD3) et (LD2, LD3).

Nous allons examiner successivement les approvisionnements de chacun de ces fers de construction. Dans la mesure où plusieurs hypothèses de provenance sont envisageables, l'analyse multivariée sera effectuée par comparaison de plusieurs espaces sidérurgiques, c'est-à-dire selon la démarche n°2 de la méthodologie établie dans le Chapitre IV § V.2.

○ **Groupe 1**

Pour les quatre échantillons du groupe 1, la Figure V.21 représente les résultats de la projection résultante des variables X_{ij} observée dans le plan discriminant (LD1, LD2). Les projections qui concernent les fers de construction se séparent aisément de celles attribuées aux zones ariégeoise, lombarde et de la Montagne Noire. Leurs signatures sont donc suffisamment distinctes pour écarter une élaboration dans ces bassins sidérurgiques. En revanche, ils semblent systématiquement se rapprocher préférentiellement des projections de la zone dauphinoise dans ce plan. Les représentations planes du résultat de la projection associées aux autres plans discriminants sont consignées dans les Annexes I. Les observations qu'il est possible d'en tirer ne nous permettent pas de renseigner davantage les remarques précédentes. Notons, néanmoins, que les données inclusionnaires des fers d'origine inconnue n'appartiennent pas au domaine des projections des scories et minerais du Dauphiné. Il se peut que le nombre d'échantillons dauphinois considérés ici soit beaucoup trop insuffisant pour pouvoir définir la variation de la signature chimique de la zone de production. Il est également simplement envisageable que les fers de construction ne soient pas issus du Dauphiné.

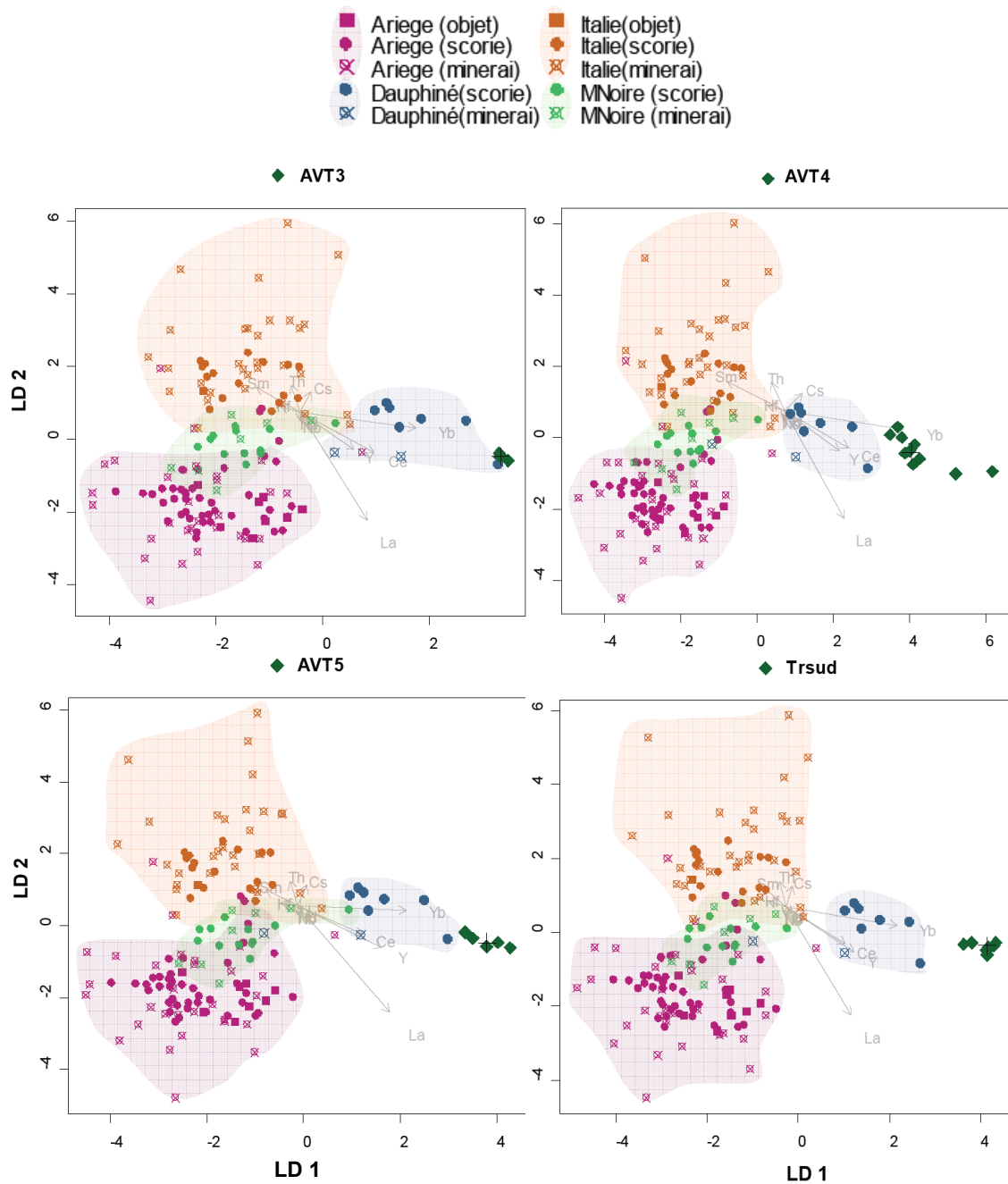


Figure V.21 – Analyse discriminante des X_{ij} des échantillons d’Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des fers du groupe 1 du Palais des Papes d’Avignon. Projections sur le plan le plus discriminant (LD₁, LD₂)

En définitive, d’après la démarche n°2 du protocole mis en place, nous sommes seulement en mesure, dans une première approche, de privilégier cette source d’approvisionnement plutôt que les autres ici testées. Il est donc nécessaire, dans une deuxième étape, de tester cette hypothèse de provenance par les projections, sur l’axe LD₁, des variables des échantillons du Dauphiné et des inclusions de ces fers. Cette étape ne peut toutefois pas être réalisée dans le cadre de ce travail en raison du faible nombre d’échantillons analysés pour en déterminer la

signature. Par conséquent, d'après le protocole établi et faute de données suffisantes, il ne nous est pas possible de pousser plus loin notre réflexion pour ces fers d'œuvre.

Des études futures devront être envisagées afin, d'une part, de caractériser la variation éventuelle de la signature chimique du Dauphiné, puis d'autre part, de déterminer les domaines de compatibilité avec une origine dauphinoise.

○ Groupe 2

Les résultats de l'analyse discriminante dans le plan (LD1, LD2) pour les éléments architecturaux du groupe 2 (éléments du Grand Promenoir GP3 et GP3.2) sont illustrés dans la Figure V.22. Les données se séparent, de manière explicite, des domaines de projections des espaces ariégeois, lombard, dauphinois et de la Montagne Noire.

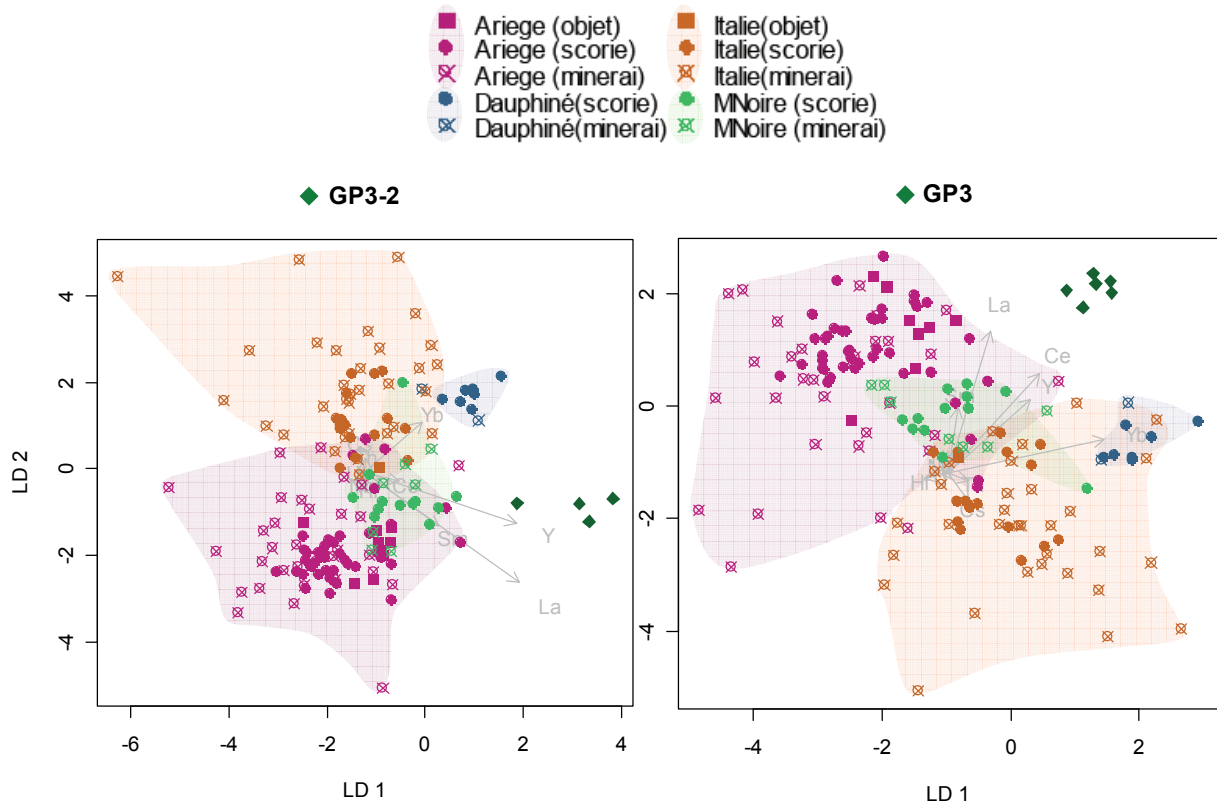


Figure V.22 – Analyse discriminante des X_{ij} des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des fers du groupe 2 du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD₁, LD₂)

Par conséquent, les résultats montrent que les signatures de ces deux fers ne sont pas compatibles avec les espaces sidérurgiques testés dans ce travail. Il semblerait qu'aucun d'entre eux n'ait été réalisé à partir de fer produit dans ces zones de production.

○ Groupe 3

L'échantillon Se1 de la tour des Latrines, d'une origine distincte des autres fers de construction, est clairement différenciable des espaces sidérurgiques du point de vue des signatures chimiques (Figure V.23). Une provenance de l'une de ces zones de production ne peut donc être évoquée ici.

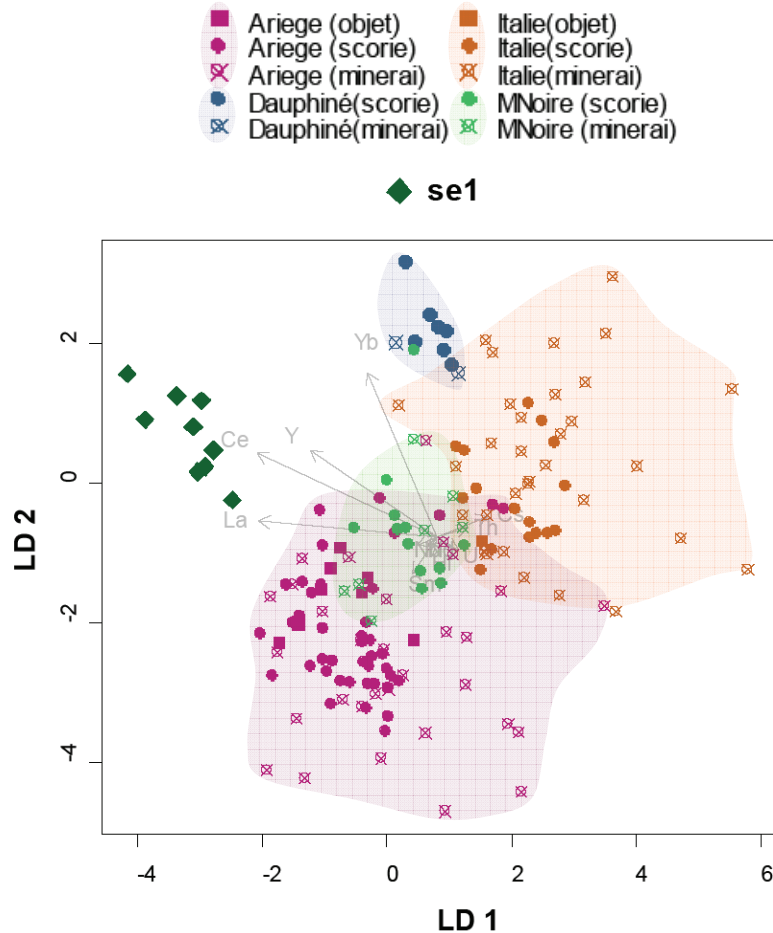


Figure V.23 – Analyse discriminante des X_{ij} des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et du fer se1 du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)

○ Groupe 4

Lorsque l'on représente les résultats de l'analyse discriminante dans le plan (LD1, LD2) (Figure V.24 et Figure V.25), la lecture des résultats révèle que les signatures des fers de construction du groupe 4 ne sont pas assimilables à celles de la Montagne Noire, de la Lombardie et du Dauphiné. Ces régions n'ont donc pu être à l'origine de leur métal.

Au contraire, le domaine des projections des échantillons est voisin du domaine définissant la signature de l'Ariège pour Eg1 et GP3.4 et se recouvrent partiellement pour Ec2, Ec3 et Eg3. De même, aucun autre plan de projection ne permet de différencier les fers de ce groupe des échantillons définissant l'espace ariégeois (Annexes I). Aussi, cette première étape de la méthodologie établie ne permet pas d'exclure une production ariégeoise pour ces échantillons.

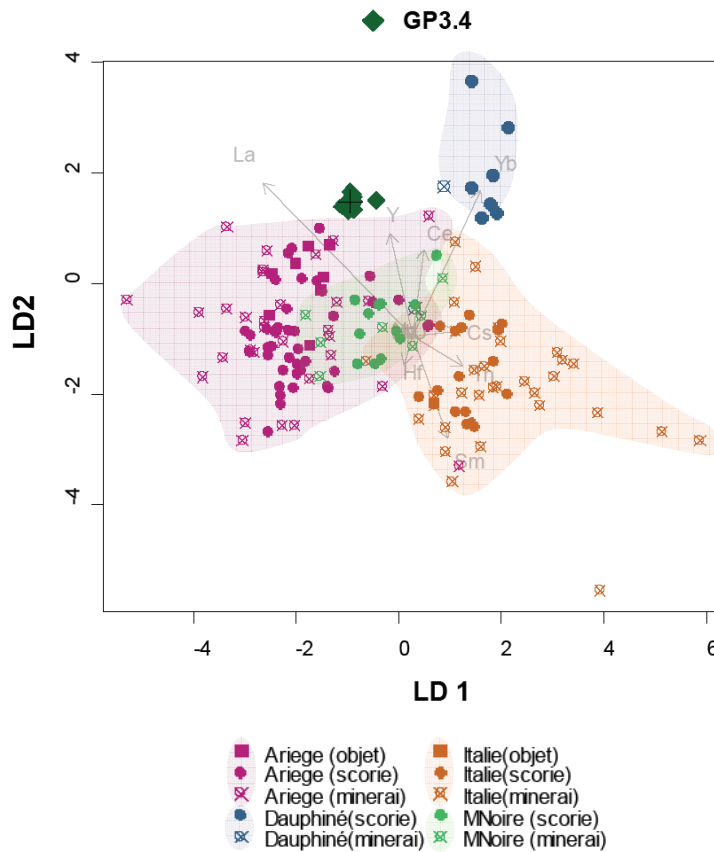


Figure V.24 – Analyse discriminante des X_{ij} des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et de l'échantillon GP3.4 du Grand Promenoir. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)

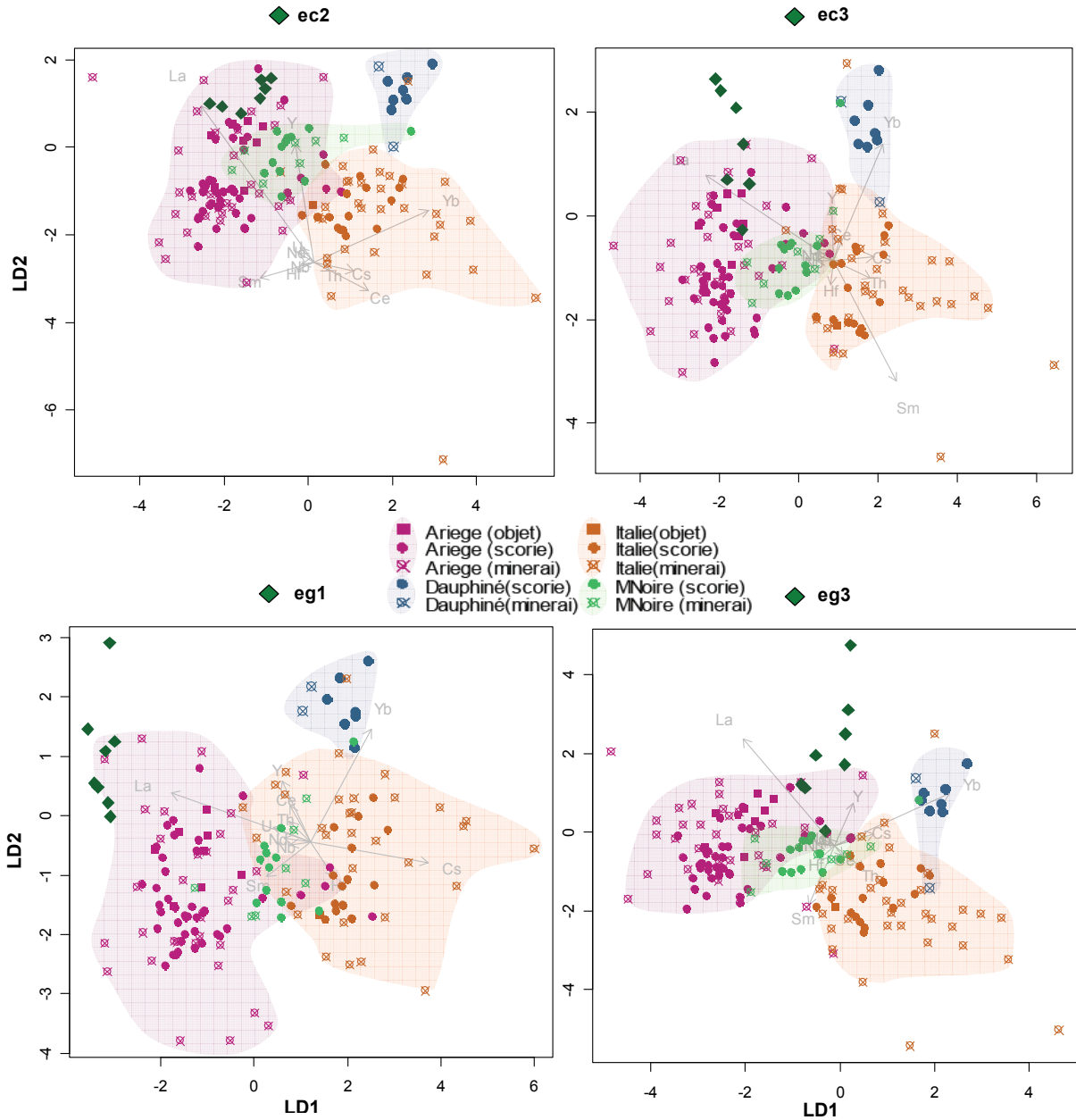


Figure V.25 – Analyse discriminante des X_{ij} des échantillons d’Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des échantillons de la tour des Latrines. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)

D’après la démarche n°2 du protocole, il nous faut donc comparer, dans une deuxième étape, leur signature chimique de manière plus précise par projection sur l’axe discriminant LD1, et ceci, dans le but de conclure sur une éventuelle provenance ariégeoise.

Les représentations des projections des observations sur l’axe LD1 résultantes de cette analyse sont représentées dans les Annexes F.6 et F.8. Les valeurs des distances médiane et quartile résultantes de cette analyse sont consignées dans le Tableau V.11 et reportées dans le graphique

de la Figure V.26. Pour les trois fers, Ec2, Ec3 et Eg3, ces valeurs appartiennent sans ambiguïté au domaine « compatible » avec une origine ariégeoise, ce qui tend à montrer que ces échantillons peuvent provenir de cette zone de production. En revanche, il n'est pas possible d'apporter clairement des éléments de réponse pour la provenance du fer Eg1 dans la mesure où ses projections se situent dans le domaine de compatibilité indéterminée par rapport à une origine ariégeoise. Enfin, l'échantillon GP3-4 se situe à la limite du domaine « non compatible » avec une provenance ariégeoise. Il semble donc possible d'exclure une telle provenance pour ce fer de construction.

Ainsi, d'après notre méthodologie, trois échantillons de la tour des Latrines proviendraient de l'espace ariégeois. Une telle origine pour Eg1 n'est pas exclue mais nous ne pourrions confirmer ou infirmer une telle hypothèse dans ce travail. Au contraire, l'échantillon GP3-4 ne semble pas d'origine ariégeoise.

Tableau V.11 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège} sur l'axe LD₁ pour les échantillons du groupe 4 du Palais des Papes

Echantillons	Ec2	Ec3	Eg1	Eg3
$\mathcal{D}_{méd.}$	-0,06	0,01	0,90	-0,04
$\mathcal{D}_{quart.}$	-0,28	-0,19	0,67	-0,74
Echantillons	GP3-4			
$\mathcal{D}_{méd.}$	1,25			
$\mathcal{D}_{quart.}$	0,92			

$\mathcal{D}_{méd.}$: distance de la médiane des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège}.

$\mathcal{D}_{quart.}$: distance du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège}.

$\mathcal{D}_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.}$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.} < 1,16$	$\mathcal{D}_{méd.} \geq 1,16$
$\mathcal{D}_{quart.} \leq 0,01$	$\mathcal{D}_{quart.} < 0,01$	$0,01 < \mathcal{D}_{quart.} < 0,92$	$\mathcal{D}_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

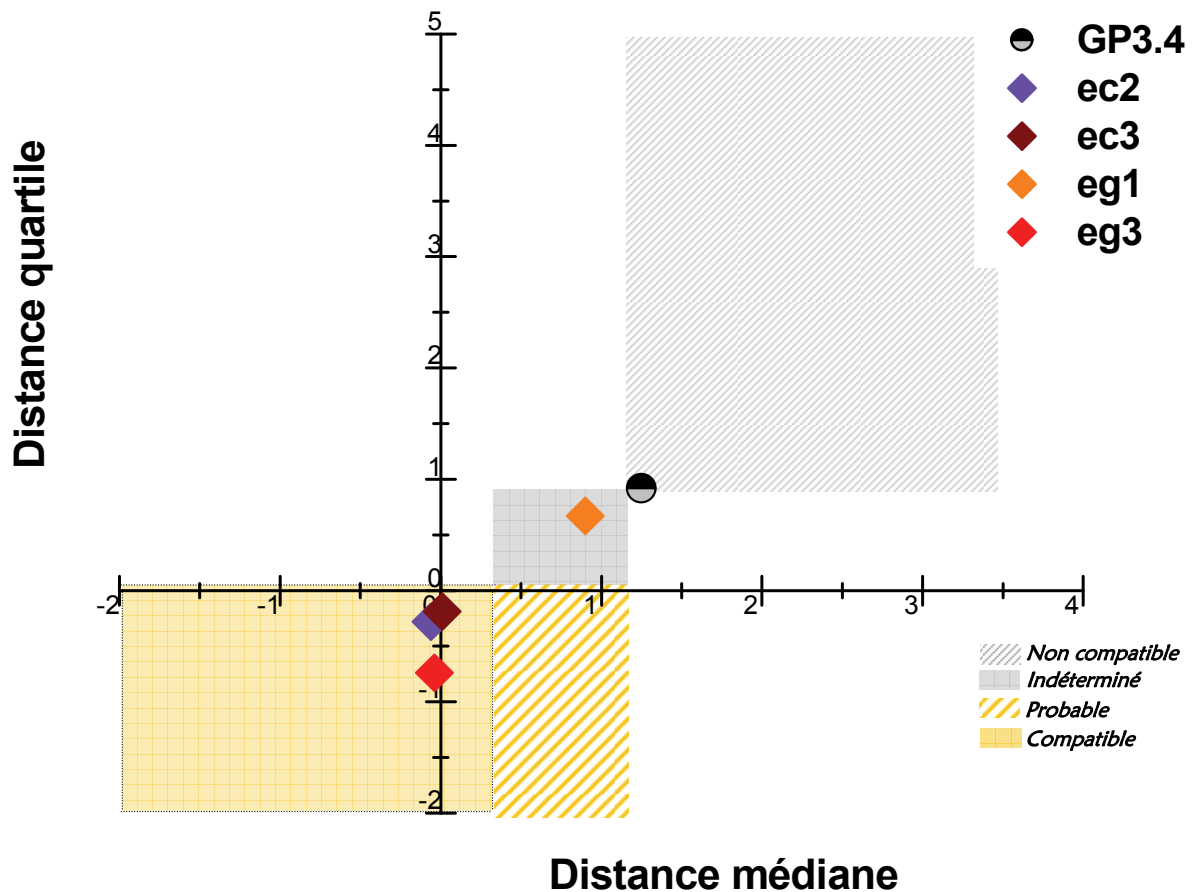


Figure V.26 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise pour les fers du groupe 4 du Palais des Papes en fonction des distances médiane et quartile

En définitive, nous pouvons dégager de ces résultats plusieurs conclusions quant aux approvisionnements en fer du Palais de Papes : les éléments métalliques de la tour de Trouillas et de la Galerie du Conclave (groupe 1) semblent avoir la même origine mais les données acquises dans ce travail n'ont pu la révéler. Toutefois, une provenance du Dauphiné serait une hypothèse à approfondir. Les pièces du Grand Promenoir (groupes 2 et 4) amènent à d'autres observations. Nous avons constaté qu'elles étaient issues de fers d'origines différentes par rapport à celle du groupe précédent et qu'elles ne proviennent ni du Dauphiné, ni d'Ariège, ni de Lombardie. Enfin, pour la tour des Latrines, il a pu être montré qu'une partie du fer semble arriver d'Ariège sur le chantier (cas des échantillons Eg3, Ec3 et Ec2). Une autre pièce métallique de cette partie du palais, Eg1, semble se différencier des échantillons précités du point de vue de sa signature chimique. L'agrafe Se1 est, quant à elle, d'une origine distincte des autres échantillons et aucune provenance n'a pu être proposée. Il s'ensuit que deux zones de production différentes, au minimum, ont approvisionné le chantier de la tour des Latrines sur une période de construction d'une année. Nous reviendrons sur ces différents points dans le chapitre suivant.

III. VÉRIFICATION D'UNE HYPOTHÈSE DE PROVENANCE : LES ARMURES DITES LOMBARDES

Comme cela a été développé dans le Chapitre I, la Lombardie fut un grand centre de fabrication d'armures. L'acier produit à Brescia est un produit marchand et, au milieu du XVI^e siècle, le pays bergamasque exportait plusieurs tonnes d'acier dont une partie allait sans doute fournir les ateliers d'armement de Bergame et de Milan. Ce matériel militaire est alors fourni à toute l'Europe occidentale.

Les armures ne sont pas toujours signées d'une marque de fabrication par les artisans. Ainsi, pour de nombreuses pièces, l'attribution d'une origine milanaise ou bresciane par les historiens repose uniquement sur des études stylistiques et techniques. Nous allons ici en confronter les interprétations à l'approche archéométrique et l'analyse par les éléments traces.

III.1. ECHANTILLONNAGE

Nous disposons de prélèvements d'armures confiés pour étude par la Wallace Collection¹⁹⁵. La plupart de ces armures ont fait l'objet d'études stylistiques consignées dans le catalogue du musée (Mann, 1961). L'ensemble des informations relatives à ces échantillons est résumé dans le Tableau V.12. Ces armures ont toutes été identifiées comme italiennes, à l'exception de l'armet W.C A.153 pour lequel a plutôt été proposée une origine espagnole. Pour ce dernier, certains autres historiens ont cependant attribué la marque de l'armurier aux frères Francesco et Gabriel Merate, fabricants d'armures à Milan (Mann, 1961). Il n'est donc pas exclu que cet armet ait été fabriqué à Milan pour le marché espagnol. En effet, au Moyen Âge, la péninsule ibérique était importatrice d'armures italiennes (Gaier, 1995). Il nous a donc paru intéressant d'ajouter cet échantillon au corpus d'étude.

Tableau V.12 – Corpus des armures de la Wallace Collection étudiées dans ce travail

Echantillons	Origine	Description	Métallographie ¹⁹⁶	Datation
WC A.235	Sans marque. Italie du Nord ? Style « Pisan »	Gorgière	Peu aciéré (~0,1% C). Ferrite et perlite	~1600
WC A.144	Sans marque. Italie (Milan ou Brescia) ?	Morion « espagnol ¹⁹⁷ »	Peu aciéré (~0,1% C). Ferrite et perlite	~1600-10
WC A.215	Sans marque. Italie du Nord ? Style italien	Plaque arrière	Aciéré (~0,3% C)	~1500-10

¹⁹⁵ Echantillons confiés pour étude par A. Williams (archéo-métallurgiste, The Wallace Collection, Londres, Grande Bretagne).

¹⁹⁶ Les études métallographiques ont été réalisées par A. Williams (Williams, 2003).

¹⁹⁷ Pour les morions espagnols, l'adjectif « espagnol » fait référence au style de l'armure mais en aucun cas à son origine.

Echantillons	Origine	Description	Métallographie	Datation
WC A.73	Sans marque. Italie (Milan). Style italien	Sallet	Hypoeutectoïde	~1500
WC A.143	Sans marque. Italie (Milan) ?	Morion « espagnol »	Peu aciéré (~0,1% C)	~1575-90
WC A.153	Avec Marque. Identifiée comme espagnole	Armet	Peu aciéré (~0,1% C)	~1500
WC A.180	Sans marque. Italie du Nord	Gorgière	Aciéré (0,3% C). Ferrite et perlite	~1635
WC A.148	Sans marque. Italie du Nord	Morion	Ferritique	~1570
WC A.152	Marque. Italie (Milan)	Armet	Hypoeutectoïde	~1440-60

III.2. SELECTION DES INCLUSIONS DE REDUCTION

Le travail de post-réduction réalisé sur les armures est plus intense qu'il ne peut l'être pour des objets de forme moins travaillée. Les contaminations apportées lors de ces étapes risquent d'être, par conséquent, plus importantes pour les échantillons d'armures et donc plus gênantes. Une première étape consiste donc à montrer que les inclusions des armures, ou au moins une partie, sont caractéristiques de la réduction. Dans ce but, rappelons que nous avons suivi la méthodologie développée par Dillmann & L'Héritier (2007) (voir Chapitre II § III.3.2).

Les analyses élémentaires en éléments majeurs montrent que les rapports entre les différents composés non réduits ($\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3$, $\%_{\text{mass}}\text{K}_2\text{O}/\%_{\text{mass}}\text{CaO}$ et $\%_{\text{mass}}\text{MgO}/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3$) sont conservés avec des coefficients de détermination R^2 compris entre 0,65 et 0,9 (Figure V.27). Pour ce type d'échantillons, ces rapports font preuve d'une constance assez remarquable¹⁹⁸.

Pour le prélèvement W.C A.235, les rapports observés sont plus dispersés. Une majorité d'inclusions présentent cependant un rapport constant et peuvent être considérées comme caractéristiques de la réduction. Les inclusions qui montrent des rapports divergents sont vraisemblablement le résultat d'ajouts de forge ou d'un « effet de pépite ». C'est pourquoi, seules les inclusions appartenant au groupe de rapports homogènes feront l'objet de l'analyse en éléments traces (Dillmann & L'Héritier, 2007).

¹⁹⁸ Toutefois, notons que W.C A.152 présente des inclusions en nombre limité. Cinq inclusions seulement ont pu être analysées par EDS.

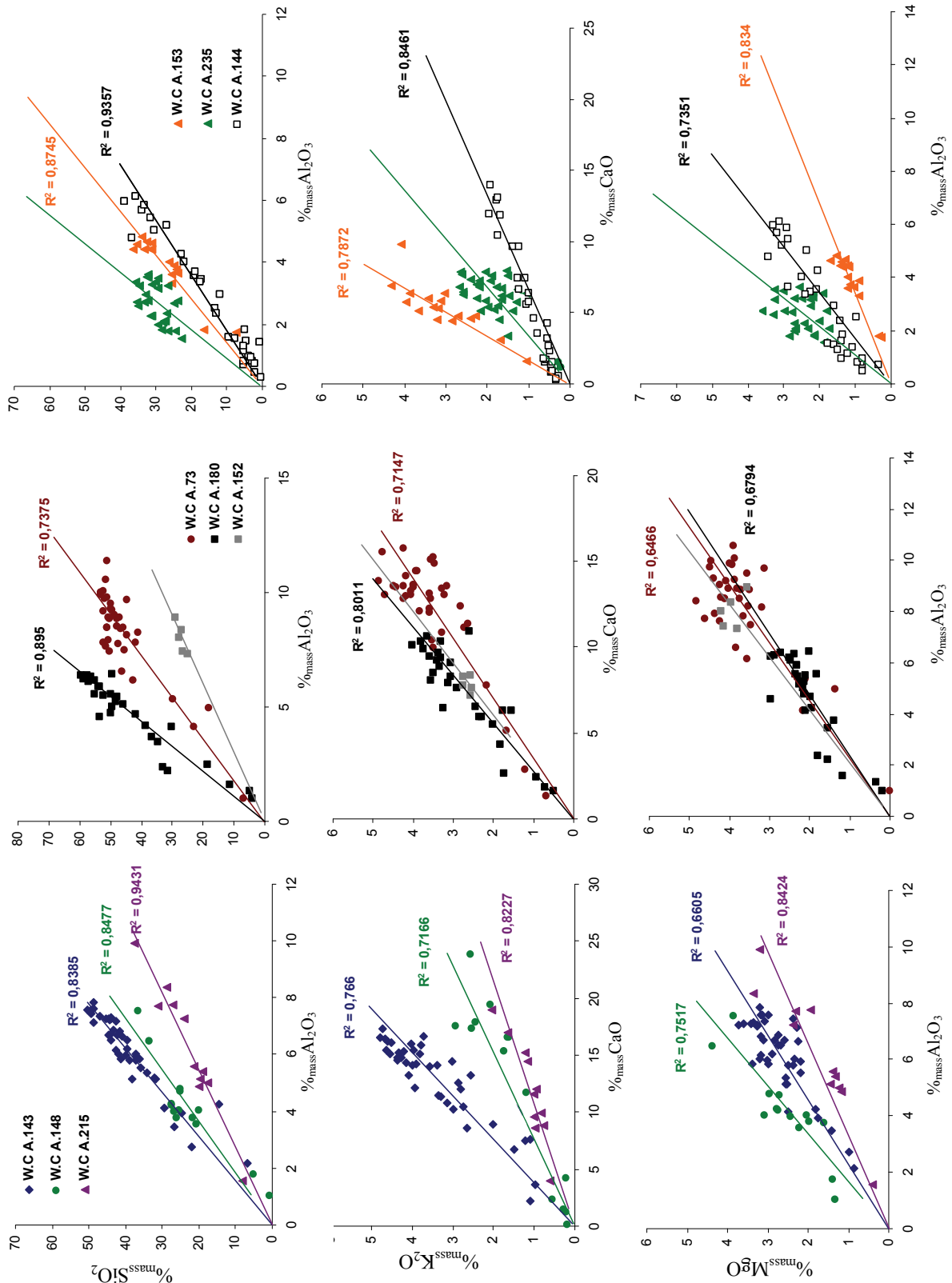


Figure V.27 – Mise en évidence de la constance des rapports des composés non réduits $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ et $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les inclusions des armures (EDS)

III.3. RESULTATS

Dans la mesure où ces armures sont datées du XV^e au XVII^e siècle, il est nécessaire d'identifier préalablement celles qui sont issues de la filière directe. Dans ce but, nous utilisons l'abaque proposé par Dillmann & L'Héritier (2007) permettant de distinguer les objets issus des deux filières. Les teneurs moyennes pondérées de la surface des inclusions des armures ont été reportées dans cet abaque de discrimination (Figure V.28 ; Gauche). Les résultats révèlent que la plupart des armures se placent dans le domaine du procédé direct. Il est donc envisageable d'examiner leur signature chimique pour discuter de leur origine. Toutefois, le morion W.C A.148 se place dans le domaine indéterminé. Même si cet échantillon se trouve en marge du domaine direct, cette pièce d'armure pourrait autant être issue de la filière directe qu'indirecte¹⁹⁹. Nous décidons néanmoins d'étudier sa signature. Notons que les conclusions qui pourront être tirées des résultats devront être cependant considérées avec prudence.

Dans la Figure V.28 (Droite) sont comparées les concentrations en oxydes de manganèse et phosphore contenues dans les inclusions des échantillons d'armures avec celles définissant l'espace lombard²⁰⁰. On voit que celles-ci sont compatibles, à l'exception de trois armures : W.C A.215, W.C A.153 et W.C A.148.

L'échantillon W.C A.215 contient moins de manganèse (~0,5% en MnO*) que les minerais et scories lombards étudiés dans ce travail. Il semble possible d'exclure une élaboration de cette armure à partir de ces minerais. Si tel est le cas, une étude en éléments traces permettra cependant d'écarter définitivement une origine lombarde. Les inclusions des deux armures W.C A.153 et W.C A.148 sont, quant à elles, caractérisées par des teneurs élevées en phosphore, bien supérieures à celles observées dans les échantillons lombards (~4 % et 7 % en P₂O₅* respectivement). Même si un enrichissement en éléments majeurs dans les inclusions par rapport à la scorie est possible, ces teneurs sont beaucoup trop importantes pour que le métal de ces armures provienne des vallées lombardes étudiées dans ce travail. Ces résultats iraient dans le sens de l'origine espagnole attribuée par les historiens pour l'armet W.C A.153. En revanche, il remet en question l'origine lombarde du morion W.C A.148 dans l'hypothèse où celui-ci est issu du procédé direct.

¹⁹⁹ Pour déterminer le procédé à l'origine de sa fabrication, nous pourrions, en plus, appliquer la méthode proposée par Desaulty (2008) qui utilise les teneurs de certains éléments traces (Cf. Desaulty (2008), p.266-268). 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. Desaulty montre que les ordres de grandeur des teneurs en ces éléments permettent de distinguer les deux procédés. Ces teneurs sont significativement plus faibles dans les inclusions issues de l'affinage que celles issues de la réduction directe. Pour appliquer cette méthode, il est donc indispensable d'avoir quantifié les concentrations de plusieurs éléments traces (Ce, Eu, Sm, Th, Y, Zr, ...) dans les inclusions de l'armure, résultat qui n'a pu être obtenu dans cette étude.

²⁰⁰ La comparaison des rapports des autres éléments majeurs ($\%_{\text{mass}}\text{K}_2\text{O}/\%_{\text{mass}}\text{CaO}$, $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$, $\%_{\text{mass}}\text{MgO}/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3$) pour l'ensemble des échantillons est consignée dans l'Annexe N.11.

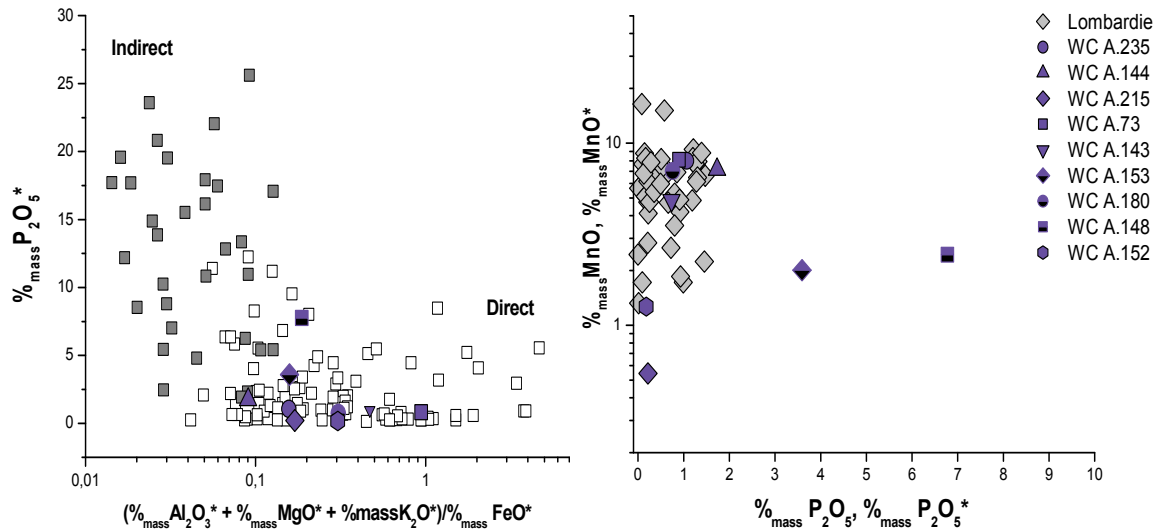


Figure V.28 – (Gauche): Discrimination des procédés pour les inclusions des armures. (Droite): Comparaison des teneurs absolues en oxydes de manganèse et de phosphore dans les inclusions des armures et des échantillons lombards (EDS)

A présent, confrontons ces premières observations aux résultats de l'analyse en éléments traces. Sur les sept armures compatibles avec les échantillons lombards, deux (W.C A.215 et W.C A.152) n'ont pu faire l'objet d'une telle analyse en raison de la taille insuffisante de leurs inclusions ($<6\mu m$). Pour les autres armures, un bilan des éléments qui ont pu être quantifiés dans les inclusions, par LA-ICP-MS ou par SR- μ XRF en géométrie confocale, est consigné dans le Tableau V.13.

Tableau V.13 – Résultats de l'analyse en éléments traces (teneurs brutes exprimées en ppm) des inclusions des armures. Case hachurée : teneur non mesurée ; case vide : teneur inférieure à la limite de détection

Echantillons	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Hf	Ta	Th	U	Sc	Ti	V	Cr	As	Be
	124	874	15	72			127	25	34											1910	89		335	
	115	932	17	87	9		124	14	37											1736	60	82	192	
	114	668	12	48			105	14	32											1306	40		396	
	110	627		64			100		39											1970	156		1626	
	113	725	10	82	11		913	14	26											1361	58	304		
	105	637	16	51	9		950	13	24	38					41					1028	72	398		
	134	937	13	95	8	6	131	20	56	17							14			1945	70	94	97	
	113	784	15	77			104	13	37											1567	80	137		
	44	355	6	36	4	2	444	8	14	8							2		3,49	730	19	13	23	
	41	305	5	32			388	5	13								4			612	34	37	172	
	65	498	10	51	5		641	9	19	17				11						938	25	43	125	
		564					533		33								61				178		2761	
	27	168	3	12	4		286	3	7	13										282	63	146	373	
	49	285	7	14			355		19					37						1335	85	496	329	
	109	751		59			829		24											1015	89		2828	
	93	810	16	84	10		916	18	37	15							7			1532	62	86	146	
	102	677	15	74	6	5	964	8	30	26							10			1568	109	124	271	
	102	909	11	81	9	4	113	14	33	20							7			1519	73	49	226	
	110	821		61			854	17	28	32		10								1304	120	183	602	
	67	525	14	33																				
	122	696		71																				
	49	204	10	24																				
	88	515	16																					
	110	689	11	49																				
	92	464	11	21																				
	57	468	13	39																				
	104	620	15	60																				
	11	65	<10	24																				
	13	59	<10	31																				
	5	37	<10	16																				
	31	125	<10	51																				
	<10	48	<10	10																				
	78	329	<10	125																				
	31	321	<10	108																				
	43	314	<10	101																				

W.C A.143

W.C A.73

Tableau V.14 – (Suite)

Echantillons	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Hf	Ta	Th	U	Sc	Ti	V	Cr	As	Bc	
W.C A.144	10	77	4	23	5	2	381	3	6				3							500	26	31	337		
	37	414	10	69			369	3	30						51					2434	280	358	1808		
	12	201	5	48			835	8	18	19					19					1438	495	359	1233		
	9	114		22			650	4	11					19				8		610	54		739		
	34	352	14	73	16		208	18	32	18				18	20					1995	157	148	1115		
	3	45	2	11	2		190	2	4											342	80	62	145		
	3	34		20	2		118	3						9						557	176	146	207		
	17	167	4	33																					
	7	72	<10	18																					
	0	4	<10	11																					
	7	68	<10	18																					
	1	10	<10	15																					
	6	56	<10	28																					
	4	45	<10	22																					
	55	552	<10	113																					
W.C A235	51	328	22	68			164	20	18											939	263	1138			
	58	177		58			177													254	2006	254			
	46	333		49	25		184	11	11										1167	243	770	6884			
	54	448	15	52			268	38	38										1051	40		1244	46		
	31	193	5	43	7	5	150	6	12							7				586	33	68	236		
	33	270	5	41	6	4	144	9	14											541	34	54	328		
	33	180	7	35			116	7	9											257			285	13	
	39	357	7																						
	35	323	<10	51																					
	31	270	<10	36																					
W.C A.180	15	134	14	10																					
	20	147	<10	16																					
	<10	77	8	57																					
	<10	53	5	39																					

Comme cela a été détaillé dans le Chapitre IV § IV.3, faute d'un nombre suffisant d'éléments traces détectés, la comparaison des teneurs absolues dans les inclusions des armures et dans les échantillons lombards est, dans certains cas, quasiment la seule approche possible pour confronter les signatures chimiques. La Figure V.29 représente cette comparaison des concentrations absolues.

Pour la majorité des éléments, ces teneurs sont sensiblement compatibles avec celles des échantillons lombards. On peut toutefois remarquer une particularité pour les éléments Yb, Hf et Th pour les deux armures : W.C A.144 et W.C A.143. Les teneurs observées dans les inclusions de ces armures sont équivalentes ou supérieures aux teneurs maximales contenues dans les échantillons lombards. Pour l'hafnium, on trouve des teneurs atteignant 41 ppm pour une teneur maximale de l'ordre de 6 ppm pour la Lombardie. La teneur maximale en ytterbium pour les échantillons lombards est de l'ordre de 13 ppm, tandis que les concentrations les plus élevées sont respectivement de 19 ppm et 37 ppm pour W.C A.144 et W.C A.143. Enfin, pour l'élément thorium, les teneurs quantifiées dans les inclusions de W.C A.143 sont comprises entre 4 et 14 ppm, à l'exception d'une seule inclusion (61 ppm). La valeur maximale pour la Lombardie est, quant à elle, de l'ordre de 7 ppm. Ces teneurs restent cependant du même ordre de grandeur que pour les scories et ne sont donc pas suffisamment discriminantes pour pouvoir écarter une élaboration à partir d'un minerai lombard. En effet, de telles variations de concentration peuvent être liées aux variations des rendements de réduction. De plus, ce résultat ne concerne que l'analyse de très peu d'inclusions. Par conséquent, pour l'hypothèse de provenance lombarde, aucune armure ne peut être écartée uniquement grâce au filtre des teneurs absolues en éléments traces.

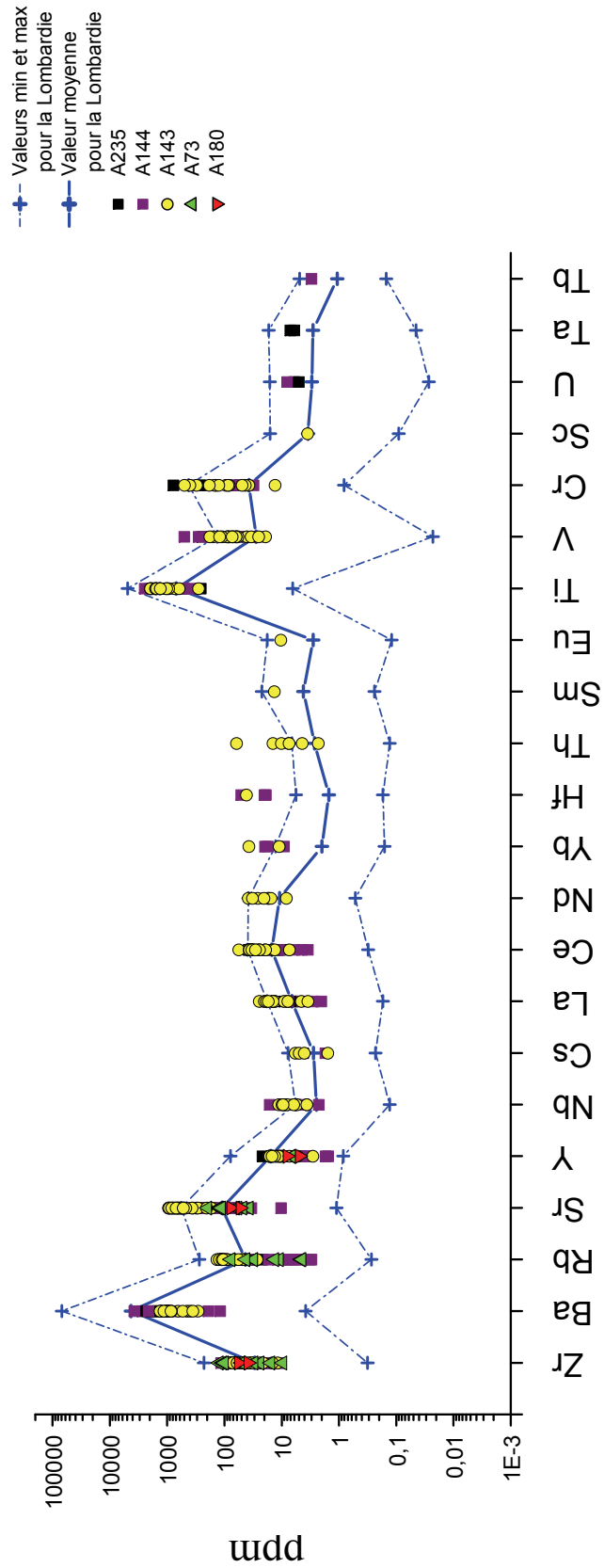


Figure V.29 – Comparaison des compositions en éléments traces des inclusions des armures avec celles des minerais et scories de Lombardie (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS, SR- μ XRF confocale)

Dans un deuxième temps, la comparaison des signatures s'effectuera de manière spécifique, adaptée au nombre d'éléments traces quantifiés par armure (voir Chapitre IV § IV.3) :

- Lorsque les teneurs des éléments Rb, Sr, Y et Zr, uniquement, ont pu être déterminées, seul le rapport Sr/Y sera observé. Nous avons vu, en effet, que les éléments Rb et Zr risquaient d'être apportés par les contaminants (paroi, charbon de bois, ajouts).
- Lorsque plusieurs éléments traces ont été dosés, nous comparerons plusieurs de leurs rapports. Ces rapports sont formés à l'aide des éléments dont les teneurs se situent au dessus de la limite de détection. Les éléments potentiellement pollués tels que Rb, Zr, Ti et V ne sont pas sélectionnés. L'étude que nous avons menée sur les sources de contamination des éléments majeurs et traces (Chapitre IV § I.2) nous a conduits à minimiser le risque de pollution des éléments Ba et Sr pour les scories produites à partir d'un minerai lombard. On peut donc, avec une certaine prudence, mettre en évidence une signature basée sur ces deux éléments traces pour l'espace de production lombard. Les rapports qu'il est finalement possible de former sont : Y/Yb, Nb/Hf, Nd/Y, Nb/Cs, Ba/Sr, Y/Sr, La/Yb, Y/La.

Nous considérerons successivement les résultats obtenus pour chacune des armures en appliquant les filtres de comparaison des rapports.

○ **W.C A.180**

Pour cet échantillon, seules les valeurs du rapport Sr/Y peuvent être comparées à celles des échantillons de la Lombardie (Figure V.30). W.C A.180 présente des valeurs de ce rapport qui ne se différencient pas significativement de celles de la région lombarde. Ce travail ne permettra donc pas d'infirmier son origine lombarde.

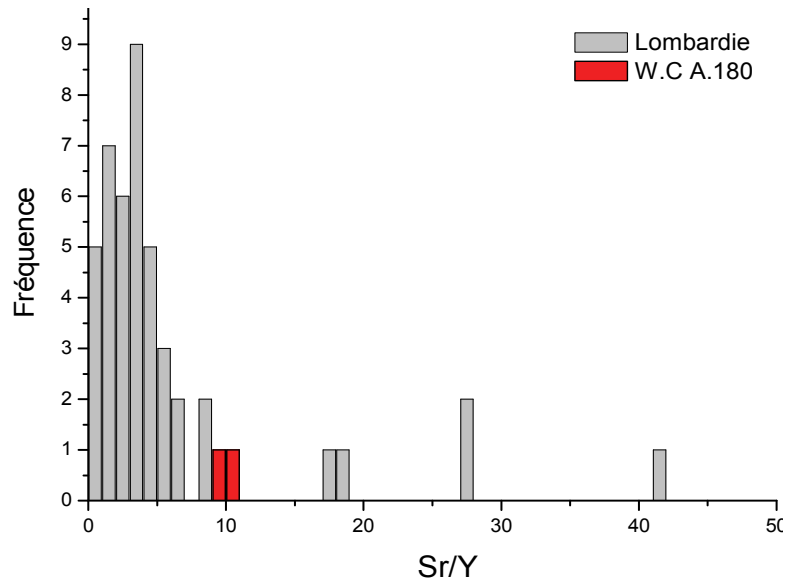


Figure V.30 – Distribution en fréquence des valeurs du rapport Sr/Y pour les échantillons lombards et les inclusions de l'armure W.C A180 (ICP-MS, INAA, SR- μ XRF confocale)

o W.C A.73

Les teneurs en yttrium pour l'armure W.C A.73 n'ont pu être quantifiées en raison d'une valeur en limite de détection de la SR- μ XRF pour cet élément, qui est d'environ 10 ppm. Les teneurs dans l'inclusion sont donc moins élevées que cette valeur et les valeurs minimales du rapport Sr/Y sont ainsi supérieures à Sr/10. Si l'on représente la valeur minimale possible de ce rapport dans la Figure V.31 (ligne vert clair), on constate que pour des teneurs en Y proches de la limite de détection bien qu'inférieures à celle-ci, le rapport Sr/Y peut être du même ordre de grandeur que ceux observés dans les échantillons lombards (zone verte) (Figure V.31). On ne peut donc exclure une origine lombarde pour l'armure W.C A.73.

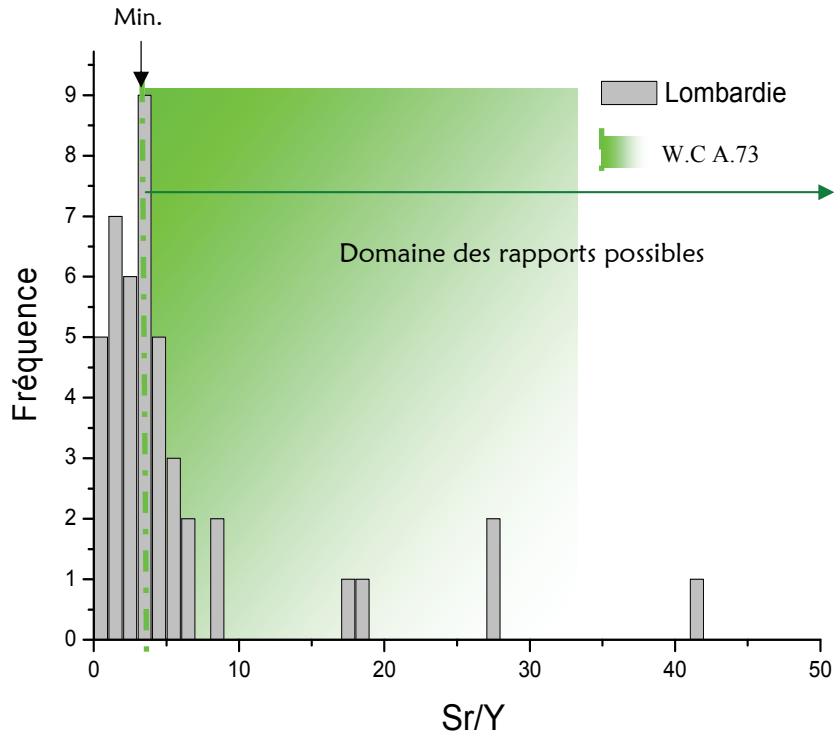


Figure V.31 – Distribution en fréquence des valeurs du rapport Sr/Y pour les échantillons lombards et les inclusions de l'armure W.C A.73 (ICP-MS, INAA, SR- μ XRF confocale)

○ **W.C A.235**

Pour cet échantillon, quatre rapports d'éléments traces (Ba/Sr, Y/Sr, Nb/Cs, Y/La) peuvent être considérés. Il apparaît, dans la Figure V.32, que les signatures inclusionnaires de l'échantillon W.C A.235 appartiennent au domaine définissant la signature lombarde. Par conséquent, la fabrication de cette armure à partir d'un minerai lombard ne peut être rejetée.

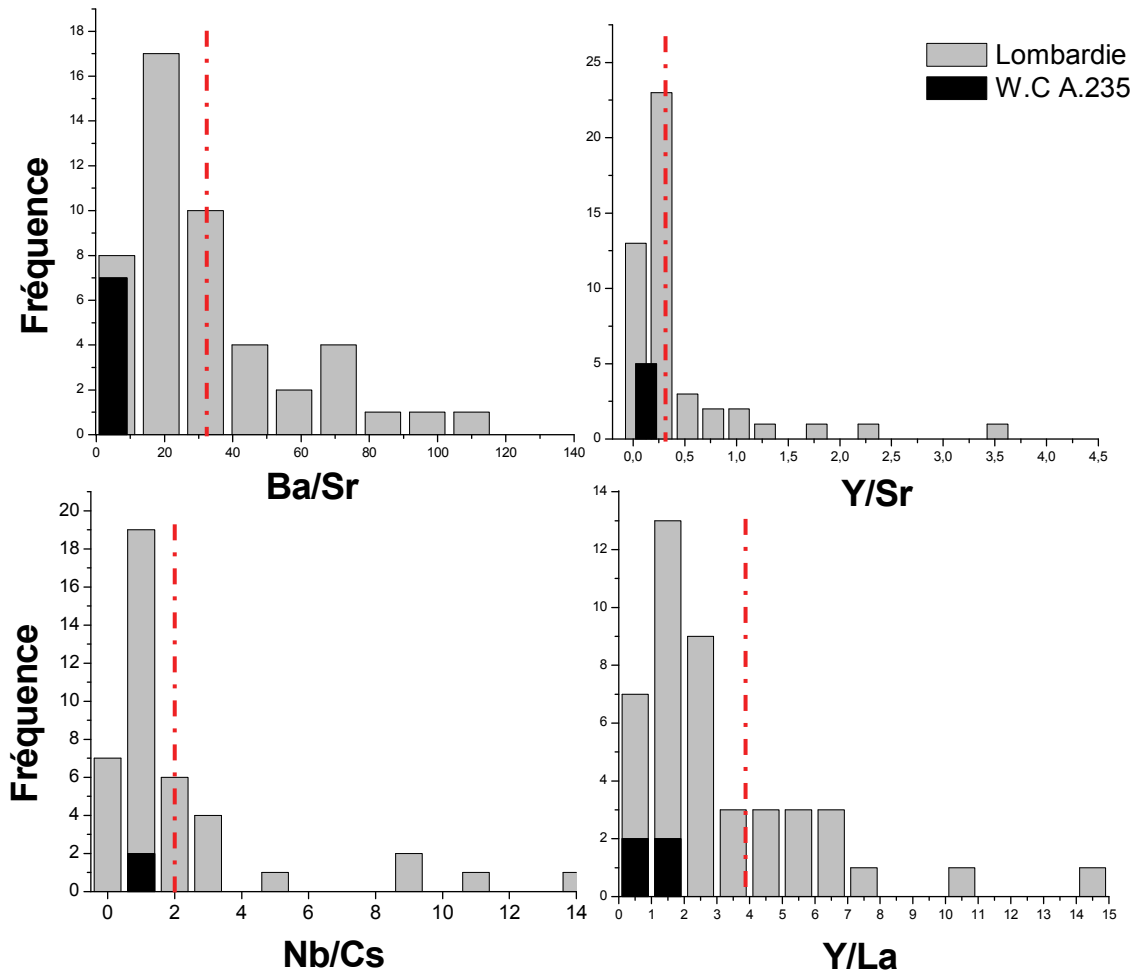


Figure V.32 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.235 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS). Trait rouge pointillés : valeur moyenne des rapports définissant la Lombardie

○ W.C A.144

Les résultats obtenus pour l'armure W.C A.144 sont exposés dans la Figure V.33 sous forme de graphiques en deux dimensions. La majorité des rapports étudiés appartiennent au domaine de définition de la signature lombarde. On constate cependant que pour le rapport Y/Yb la signature de l'armure se différencie nettement de celle de la Lombardie. Il a été montré que ces éléments ne sont pas susceptibles d'être pollués. Cette différence peut donc être considérée comme significative. Néanmoins, cette différenciation est obtenue avec les données d'une seule inclusion, la seule pour laquelle les teneurs ne se trouvaient pas en limite de détection ce qui nous incite à la prudence dans l'interprétation des résultats. Des analyses complémentaires, effectuées sur un plus grand nombre d'inclusions, seraient nécessaires pour confirmer cette tendance.

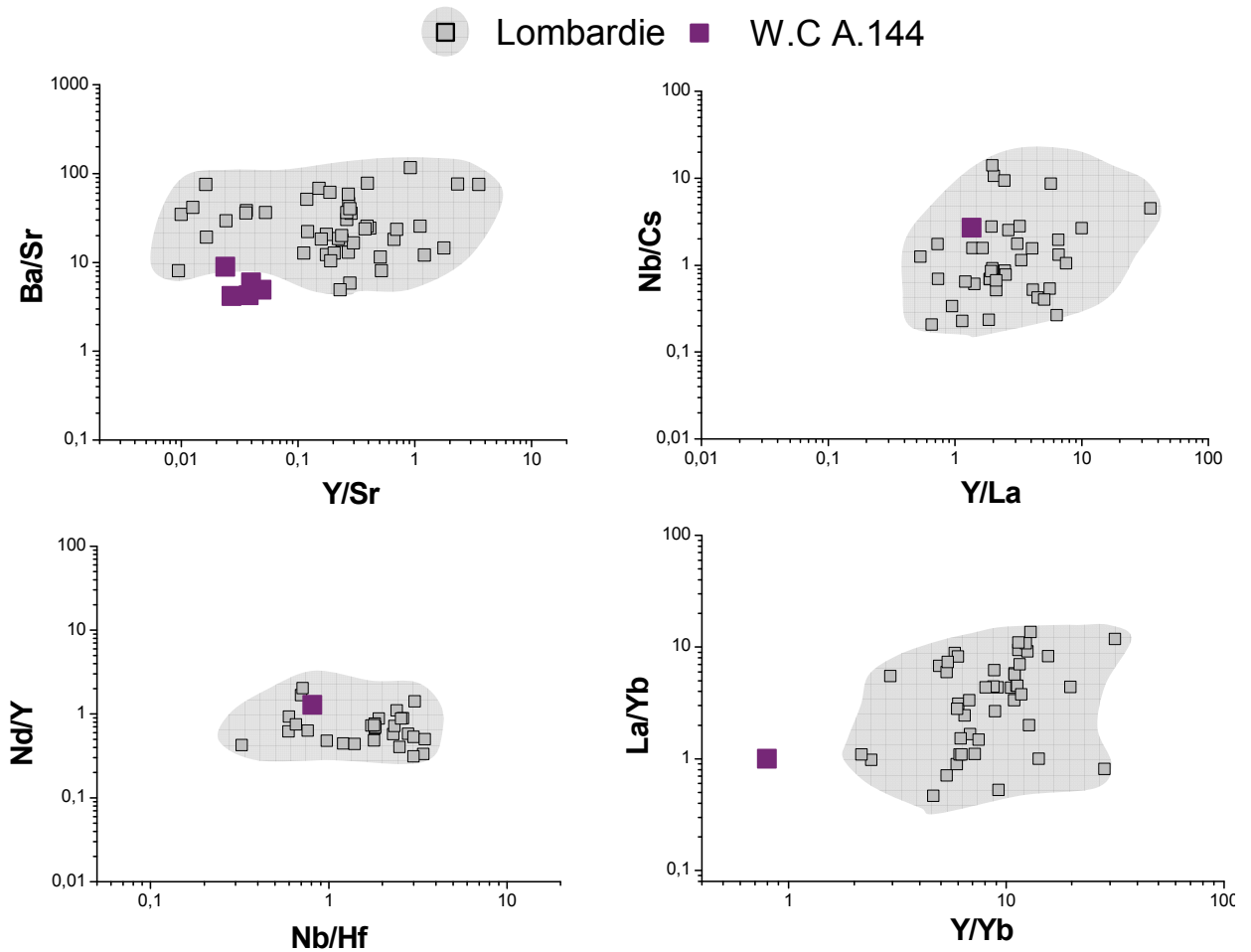


Figure V.33 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.144 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)

○ W.C A.143

Pour les inclusions de l'armure W.C A.143, plusieurs rapports formés d'éléments non pollués, Y/Yb et Nb/Hf, n'appartiennent pas au domaine représentant la signature lombarde et s'en différencient nettement (Figure V.34). Il semblerait donc que l'on puisse exclure une origine lombarde pour cette armure. Cependant, notons que peu de valeurs sont disponibles pour chacun des rapports (une à deux inclusions analysées).

Ces résultats sont corroborés pour un grand nombre d'inclusions par ceux obtenus avec le rapport Ba/Sr. Cette différence pourrait cependant être due à une pollution en strontium lors de l'élaboration du métal de l'armure. Il apparaît, toutefois, que la signature de l'armure W.C A.143 pourrait ne pas être compatible avec la signature lombarde étudiée dans ce travail.

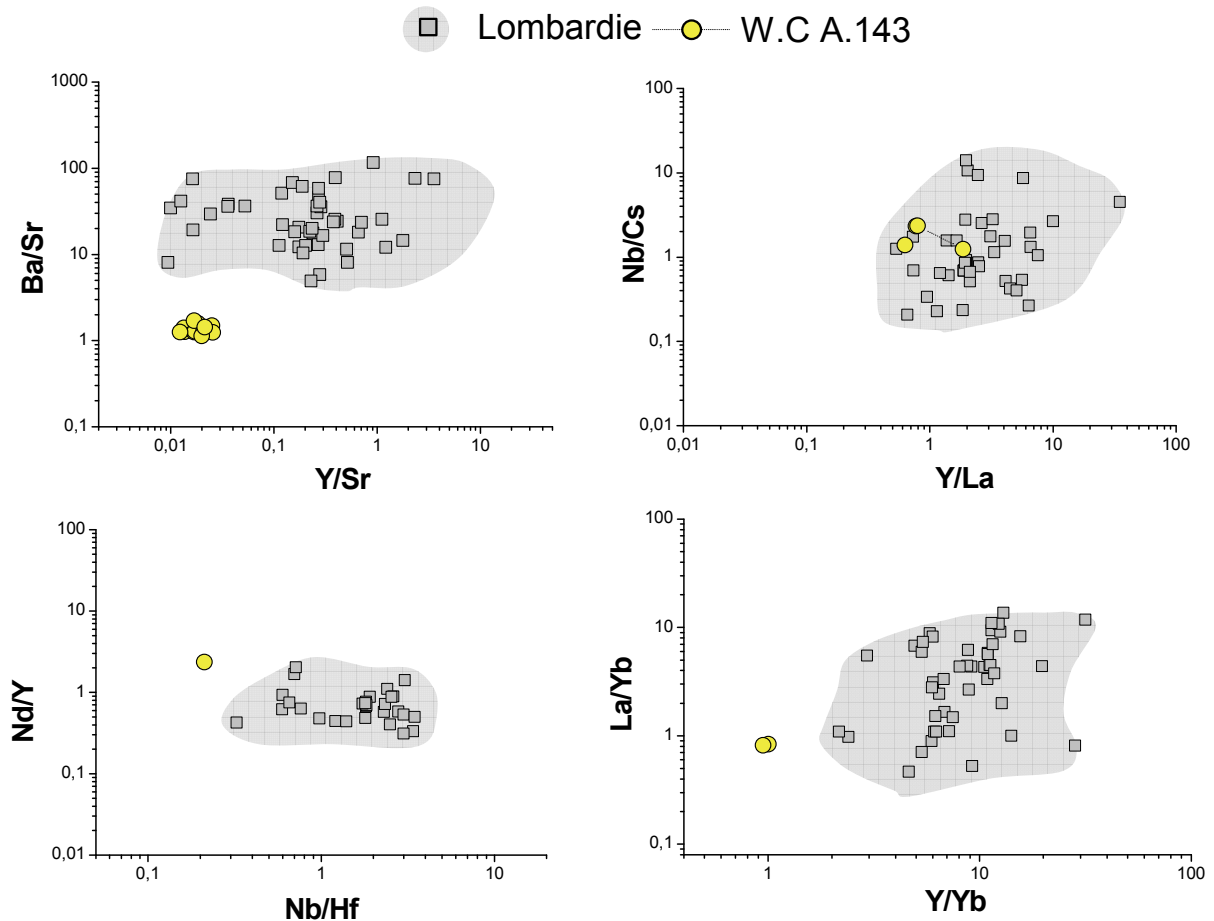


Figure V.34 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.143 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)

Ces observations amènent à questionner l'origine de ce morion. La possibilité d'exclure cette armure de l'espace lombard est un élément nouveau et mériterait d'être approfondie par des analyses complémentaires. La rareté des prélèvements d'armures constitue néanmoins un obstacle important à une telle perspective.

Un bilan de compatibilité avec une origine lombarde pour l'ensemble de ces armures sera tiré dans le Chapitre VI.

Chapitre VI :

**CIRCULATION ET FOURNITURE
DES MATÉRIAUX FERREUX.
BILAN ET PERSPECTIVES**

Chapitre VI

CIRCULATION ET FOURNITURE DES MATÉRIAUX FERREUX. BILAN ET PERSPECTIVES

DANS LE CHAPITRE PRECEDENT ont été présentés en détail les résultats obtenus à l'aide de la méthodologie basée sur l'approche multivariée mise en place dans ce travail ainsi que ceux relatifs au cas particulier des armures. Ces résultats ont permis de relier des matériaux ferreux à des espaces sidérurgiques ou d'exclure des hypothèses de provenance.

Nous allons à présent rassembler l'ensemble de ces résultats et les discuter, afin de dégager des éléments sur le commerce des matériaux ferreux liés aux espaces d'étude d'une part, et sur l'approvisionnement des chantiers de construction d'autre part. Nous discuterons aussi, de manière plus générale, de l'apport de ce travail aux études de provenance des matériaux ferreux selon différents points de vue méthodologiques.

I. LA CIRCULATION ET LE COMMERCE DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES DANS LE VICDESSOS ET LE COUSERANS

I.1. BILAN DES PROVENANCES : UNE DIVERSITE DES ORIGINES

En premier lieu, nous allons nous intéresser aux informations apportées par l'approche multivariée sur l'origine des objets trouvés sur les sites archéologiques du haut Sabarthès et du Couserans. Rappelons que les objets examinés n'ont pas une qualité spécifiquement élevée, à l'exception des lames de couteaux. Dans le Tableau VI.1, est dressé un bilan des indices de provenance de ces objets rassemblés dans le Chapitre précédent.

En considérant l'Ariège dans sa « globalité » et de manière diachronique, au moins 13 objets étudiés et prélevés sur des sites ariégeois (sur 34) ont été réalisés à partir du métal issu des moulins ariégeoises. Parmi ces fers, la majorité (12 sur 13) est issue de minerais du Mont Rancié (vallée du Vicdessos). Ces observations semblent confirmer la grande hégémonie de la mine de Rancié à l'époque médiévale pour les fournitures du minerai aux installations sidérurgiques au moins d'une partie du haut Sabarthès et du Couserans. Néanmoins, on remarque également qu'une part importante des objets ne provient pas de cette zone sidérurgique. Ces résultats montrent donc, qu'au sein d'une région de production de métal ferreux, on trouve également des objets réalisés à partir d'un fer non local. Il faut donc considérer le fait que d'autres zones de production, proches ou plus éloignées de l'Ariège, sont susceptibles d'avoir fourni du fer aux sites ariégeois et ont donc alimenté le marché du fer local.

On peut appliquer une lecture plus fine des résultats en examinant la localisation des sites archéologiques par rapport aux sources de minerais ainsi que leur nature (château, site de production, etc.), mais aussi le type d'objets d'une part et la chronologie d'autre part.

Tableau VI.1 – Récapitulatif des indices de provenance pour les objets mis au jour en Ariège

SITES	Nom objet	Ariège		Montagne- Noire	Andorre	Lombardie	Autres		Fonction	
		Rancié (Vicdessos)	Riverenert (Couserans)				Mn	Mn		
VICDESSOS	MONTREAL-DE-SOS	29522	X						fer de trait	
		29421		X ?				X ?	clou de charpente	
		29342						X		plaque
		29566	X							fer de trait
		29336	X							clou de charpente
		29431							X	clou
		29591						X		fer de trait
		29409		X ?				X ?		fer d'équidé -mulet
		8889						X		couteau
		9227						X		couteau
		8844	X							couteau
		8858	X							couteau
COUSERANS	CASTEL-MINIER	CM05-2-31					X		fer d'équidé ?	
		CM05-2-34	X						?	
		CM05-2-36	X						?	
		CM05-2-54	X						petite tige	
		CM05-2-59	X						anneau	
		CM06-2002-1					X		clou ?	
		CM07-2044	X						?	
		i10013	X						pointerolle	
COUSERANS	MIRABAT	MIR1					X		clou de charpente	
		MIR2					X		clou de charpente	
		MIR3					X		clou de charpente	
		MIR5					X(P)		clou de charpente	
		MIR6					X		clou de charpente	
		MIR7		X					clou de charpente	
		MIR8					X		clou de charpente	
		MIR9		X ?			X ?		clou de charpente	
		MIR10					X		clou de charpente	
		MIR11		X ?			X ?		clou de charpente	
		MIR12					X		clou de charpente	
		Ste- CATHERINE	Ste Cath n2						X	
Ste Cath n4	X								clou	
Ste Cath n5							X		clou	

(P) Minerai riche en phosphore

Autres ~~Mn~~ Autre région de production au minerai manganésifère
~~Mn~~ Autre région de production au minerai non manganésifère

I.2. INFLUENCE DE LA TYPOLOGIE DES OBJETS, DE LA LOCALISATION ET DE LA NATURE DES SITES

I.2.1. *Les sites de consommation*

I.2.1.1. Typologie des objets

Pour le site de Montréal-de-Sos, la moitié des objets étudiés, datés des XIII^e-XIV^e siècles, ont été produits à partir du minerai de la vallée du Vicdessos, vraisemblablement à partir de celui du Mont Rancié. Ces produits s'apparentent plutôt aux objets de consommation courante, clous et quelques couteaux. Ce type de production se retrouvait localement (Verna, 2001). Par ailleurs, deux fers de trait, liés à l'activité militaire intègrent également ce corpus ariégeois. Il n'est pas non plus étonnant de les retrouver parmi la production locale puisque, à la fin du XIII^e siècle, la zone de production confectionnait des armes telles que des arbalètes et des bassinets²⁰¹.

Les résultats révèlent aussi que la part du fer provenant d'autres régions n'est pas à négliger : exactement la moitié des objets analysés. Pour cinq échantillons, deux couteaux, une plaque de fer, un fer de trait et un clou, il est certain qu'une élaboration à partir du minerai du bassin de Vicdessos peut être rejetée. On peut penser que le mobilier militaire comme le fer de trait circule et peut provenir de zones plus lointaines

Enfin, d'autres objets sont d'une origine ariégeoise possible mais non confirmée : un clou de charpente et un fer de mulet. Même si la fonction du clou de charpente est liée à la consommation courante, il n'est pas exclu que le charpentier vienne d'ailleurs et l'apporte avec lui. De la même manière, une origine ariégeoise n'a pu être validée pour le fer de mulet MdS29409. Cet objet est d'usage courant mais circule également. Il ne serait pas étonnant qu'il provienne de régions sidérurgiques périphériques.

En définitive en ne considérant dans un premier temps que le facteur de la typologie des objets, il semblerait que pour ce site, quelque soit le type d'objets (clou, fer de trait, fer d'équidé, couteau), certains sont d'origine ariégeoise (5 sur 12), d'autres non (5 sur 12). Se dégage donc, à partir de l'archéométrie, un mélange des sources d'approvisionnement sur un site localisé dans le Vicdessos.

Pour les châteaux de Mirabat et de Sainte-Catherine, un seul type d'objet a été étudié. Le château de Mirabat a une occupation qui pourrait remonter à la première moitié du XIII^e siècle et les clous étudiés seraient datés de la fin du XIII^e-début XIV^e siècle. A la lumière des résultats, on peut voir que la grande majorité des clous analysés (8 sur 12) ne semblent pas

²⁰¹ Cf. Verna (2001), *op. cit.*, p. 152-156. La confection d'épées ou de lances exige un savoir-faire particulier de la part du forgeron. Ces armes, de facture délicate, étaient fournies par une région spécialisée dans leur production.

provenir ni du Vicdessos, ni du Couserans. Pour ces derniers, une provenance de la Montagne Noire ou de l'Andorre peut être également rejetée. Ainsi, un seul clou est vraisemblablement originaire de l'espace ariégeois (MIR7) et aurait, en outre, été réalisé à partir d'un minerai extrait certainement au niveau de la mine de Riverenert (Couserans). De plus une provenance du Couserans ou du Vicdessos ne peut, non plus, être totalement exclue pour deux autres échantillons.

Sur les quelques clous analysés pour le château de Ste-Catherine, datés de la fin du XIII^e - début XIV^e siècle, deux sur trois sont d'origine non ariégeoise sans qu'il soit possible d'en déterminer la provenance dans cette recherche. Un seul clou semble ainsi être ariégeois dans cette partie du bassin sidérurgique. Il faudrait assurément analyser un nombre plus significatif de clous pour pouvoir mettre en évidence la part d'objets provenant de la zone de production ariégeoise sur le site.

On peut se demander si les clous non ariégeois mis au jour à Mirabat sont homogènes entre eux du point de vue de leur signature chimique, d'une part, mais aussi avec ceux du château de Sainte-Catherine d'autre part. A l'aide de l'analyse discriminante, il apparaît en premier lieu que les sources d'approvisionnement pour les deux sites castraux n'étaient pas identiques, leurs clous possédant des signatures distinctes dans le plan de projections (LD1, LD2) (Figure VI.1). Plusieurs groupes de signatures se différencient également pour les clous du château de Mirabat. De plus, on peut émettre l'hypothèse que certains d'entre eux pourraient avoir la même origine. Il est en effet possible de former deux groupes spécifiques d'objets, dans le plan (LD1, LD2) pour lesquels les signatures chimiques seraient sensiblement proches au sein de chacun d'eux dans l'espace multivarié (contour pointillés dans la figure).

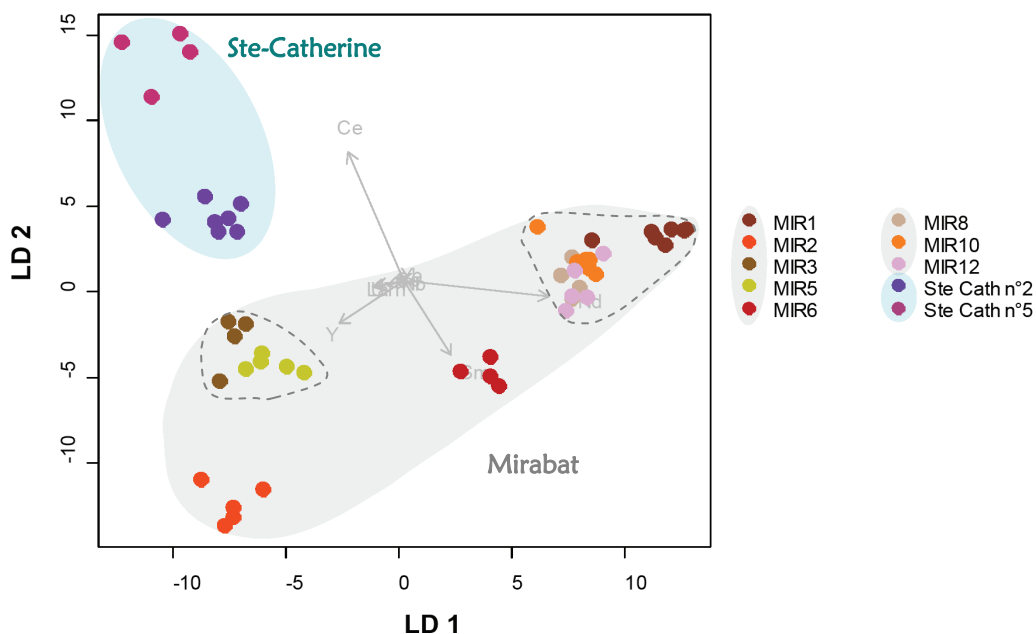


Figure VI.1 – Mise en évidence par analyse discriminante des provenances diverses pour les clous d'origine non ariégeoise retrouvés sur les sites castraux de consommation du Couserans. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2). Contour pointillés : groupe homogène de signatures chimiques

Dans le but de confirmer ces deux derniers groupes, le résultat de la projection dans les premiers plans discriminants est illustré dans la Figure VI.2. On constate que les représentations obtenues ne permettent pas de distinguer de façon suffisamment explicite les observations des clous les constituant, à l'exception de l'échantillon MIR1, dans le plan (LD1, LD3). Par conséquent, la possibilité d'une provenance commune pour les clous de ces deux groupes, à l'exception de MIR1, n'est pas à exclure.

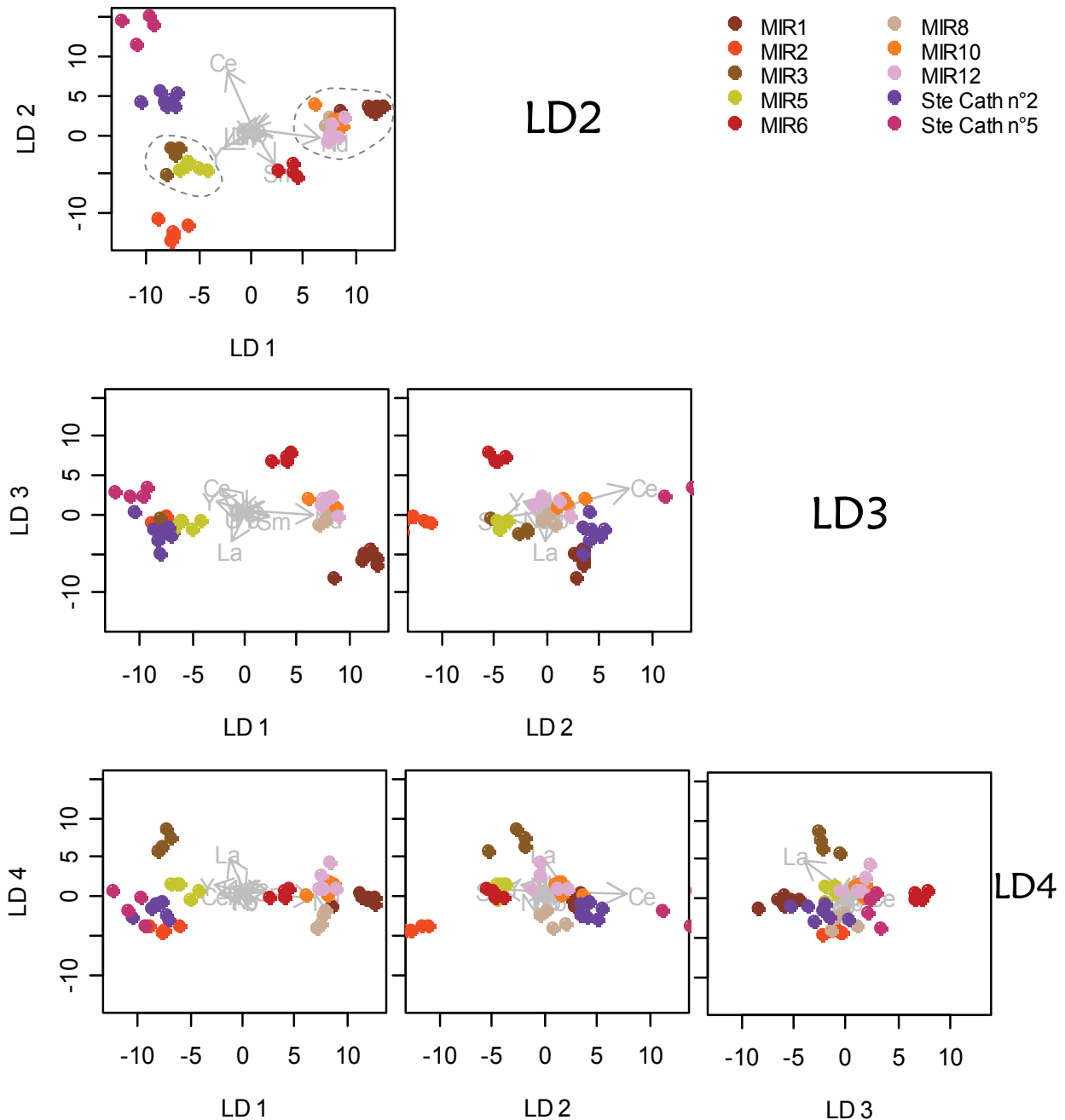


Figure VI.2 – Analyse discriminante des données des clous d'origine non ariégeoise retrouvés sur les sites castraux de consommation du Couserans. Projections sur les plans formés par les axes LD1, LD2, LD3, LD4

Les sources d'approvisionnement en fer pour les clous de charpente de Mirabat sont ainsi diverses, comme l'attestent les différents héritages chimiques détectés dans leurs inclusions. Les clous arrivent avec le charpentier ou sont achetés à part. Leur provenance peut dépendre de celle du charpentier. Les charpentiers en charge de la construction ou de l'entretien de la charpente auraient pu également se fournir en différentes sources. De plus, nous avons montré que ces sources se distinguent de celles du château de Sainte-Catherine.

Par ces résultats, une diversité des provenances est également mise en avant pour un seul type d'objets. Même si le marché de la clouterie peut être différent de celui des autres objets, nous constatons, à nouveau, un mélange des sources d'approvisionnement sur ces deux sites de consommation de l'espace ariégeois.

1.2.1.2. Localisation des sites

Le site de Montréal-de-Sos est situé à cinq kilomètres environ de la mine de Rancié. Nous avons vu que la moitié des objets étudiés ont été produits à partir du minerai de la vallée du Vicdessos, vraisemblablement à partir de celui du Rancié. Ce résultat confirme que la situation géographique du château de Montréal-de-Sos favorise l'achat de fer issu de la mine de Rancié. La fortification, bâtie par les comtes de Foix, était un ouvrage majeur dans leur géopolitique au XIII^e siècle (voir Chapitre III § I.3.2). Ainsi, même si le *castrum* est localisé à proximité de la mine de Rancié et s'il se trouve sous la suzeraineté des comtes de Foix, le fer produit localement n'était pas la seule consommation. Le site est également localisé à la périphérie de grands espaces sidérurgiques, ce qui laisse également supposer qu'il pouvait s'approvisionner en fer produit dans ces régions. Les résultats semblent montrer que proximité de la mine du Rancié et pouvoir économique se combinent. De plus, le site bénéficie d'un emplacement relativement facile d'accès, à proximité des routes de transit. Ainsi, le transport de produits sidérurgiques de diverses origines sur ces routes commerciales peut rendre propice la présence de fournitures extérieures au Comté de Foix sur le site Montréal-de-Sos.

Dans le Vicdessos, l'augmentation de la production à partir de la fin du XIII^e siècle, avec l'implantation de nombreuses moulins, se combine à une accélération des échanges du minerai et du fer, sous forme de demi-produits mais aussi d'objets en fer. Si les échanges concernent principalement le commerce local au XIII^e siècle, les sources écrites révèlent une ouverture vers des espaces plus vastes à partir du XIV^e siècle (Verna, 2001). Quelques détails nous sont donnés sur ce commerce. Les ferratiers de Toulouse viennent s'approvisionner en fer du comté dans des villes où s'organise la vente de la production locale (par exemple à Tarascon et Foix) ou alors, le fer est directement chargé par les transporteurs sur les lieux de production. Si le fer du comté est ainsi exporté, ces lieux d'échange sont aussi des places où la vente de fer provenant d'autres zones de production est attestée. Le haut Sabarthès alimenté par la mine de Rancié n'est donc pas uniquement un espace de production. Il est tout autant un espace de marché ouvert où circulent des produits de différentes provenances. Les résultats

obtenus sur la provenance des objets examinés dans ce travail semblent ainsi illustrer la complexité du marché du fer dans le haut Sabarthès du point de vue économique.

Pour les objets d'une origine différente à l'Ariège, les zones de production de la Montagne Noire et de l'Andorre ont pu être écartées. Il faudra s'intéresser principalement aux fers du Minervoïs qui concentrent également des lieux d'extraction et de transformation du fer. D'après les sources écrites, du fer provenant de cette région, mais dont la forme n'est pas précisée, était importé dans le comté jusqu'en 1450²⁰². Le fer catalan, produit en majorité sur les versants du mont Canigou, en haut Vallespir et en Conflent, ainsi que le fer des monts de Lacaune sont deux autres hypothèses de provenance. Ces espaces étaient des bassins majeurs de l'industrie sidérurgique médiévale réduisant des minerais manganésifères (voir Chapitre I § IV.3 et § IV.5). Enfin, un seul échantillon (MdS29431) semble avoir une provenance plus lointaine, ses inclusions ne contenant pas de manganèse. Dans la mesure où aucun élément majeur n'est caractéristique d'un minerai particulier, la question de la provenance pour cet objet, issu de la filière directe, demeure ouverte.

Le château de Mirabat se situe à l'est du Couserans, dans le haut Salat. Il est plus éloigné des zones de production et non localisé dans le Vicdessos. Contrairement à la fortification de Montréal-de-Sos située dans le Vicdessos, il est plus difficile d'attester la présence de fer réalisé à partir du minerai du Rancié pour un site établi dans cette zone du Couserans. On remarque ainsi que nombre de clous d'une provenance extérieure à l'Ariège constituent la majeure partie du corpus (8 sur 12). Nous avons vu que l'unique origine ariégeoise mise en évidence pour les clous de Mirabat serait alors le minerai exploité à Riverenert (MIR7). Seule une quinzaine de kilomètres séparent les deux sites. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat :

1- En première approche, ces résultats peuvent illustrer, d'une manière cohérente, l'éloignement du château par rapport aux sites de production approvisionnés en minerai du Mont Rancié. A ce titre, rappelons que seules certaines moulins du Couserans, des vallées d'Ercé et de Massat, sont alimentées en minerai de la mine en vertu d'un traité d'échange établi au XIV^e siècle (voir Chapitre I § IV.1.3). Néanmoins, un point majeur à noter est que ce traité n'est conclu qu'à partir du milieu du XIV^e siècle.

2- Du point de vue chronologique, il se peut donc que certains clous analysés ici soient datés d'avant la période de l'accord du traité, c'est-à-dire avant que les moulins des vallées d'Ercé et de Massat soient alimentées par le minerai de Vicdessos. Dans ce cas, le faible nombre de clous de provenance ariégeoise peut aussi restituer l'usage presque exclusif du minerai de la mine de Rancié par les moulins du Vicdessos. Les mines de fer dans le Couserans (à Riverenert et Ustou) ne s'imposant pas par leur puissance et leur nombre, ces résultats

²⁰² Cf. Verna (2001), *op. cit.*, p. 214.

pourraient alors témoigner que le travail du fer dans cette partie de l'Ariège ne soit pas développé avant l'accord de 1347-1348.

3- Enfin, ce résultat pourrait également témoigner d'une ouverture du marché dans la région du Couserans. Néanmoins, il faut garder toute la prudence nécessaire car un seul type d'objet (clou) a été ici examiné.

Même si le Couserans est un secteur cloisonné par les cols, les échanges avec les secteurs limitrophes existent (Verna, 2001). Le château de Mirabat se situe à proximité des hauts cols du versant sud qui communiquaient avec le Pallars (Espagne). De plus, un nouveau pouvoir est mis en place dans cette zone du Couserans au XII^e siècle, la vicomté de Couserans, et le château de Mirabat a sans doute été édifié entre la fin du XII^e siècle et le XIII^e siècle par les vicomtes du Couserans (Lasnier, 2007). Dès la création de la vicomté, les relations commerciales et les échanges vers le sud avec le Pallars sont intensifiés²⁰³. Cet espace où est attestée la pratique de la réduction directe a occupé une place majeure dans l'économie du fer médiéval de la région²⁰⁴. Les gisements en minerai de cette région comportent également un fort pourcentage de manganèse. Il n'est donc pas exclu que certains clous puissent avoir été réalisés à partir du fer du Pallars. Néanmoins, même si la documentation est lacunaire à ce sujet, notons que la large fourchette de datation des clous s'insère également dans le contexte politique d'hostilité qui oppose les vicomtes de Couserans au comté de Pallars au début du XIV^e siècle (Lasnier, 2007). Ce contexte historique particulier pourrait par conséquent amener à considérer d'autres hypothèses d'approvisionnement.

Le château de Sainte-Catherine, également localisé dans le Couserans, se situe quant à lui dans le castillonnais (zone ouest du Couserans). Alors qu'un seul clou semble avoir été élaboré à partir d'un minerai de la mine de Rancié (Ste Cath n4), aucun n'est fabriqué à partir du minerai de la mine de Riverenert. D'après les sources écrites, du « fer de Foix » pouvait être acheminé vers le Comminges à partir de Foix²⁰⁵. Cependant, ce témoignage ne concerne que le XV^e siècle. Il n'est pas, non plus, exclu que ce clou provienne de la production d'une mouline située dans le haut Salat, ravitaillée en minerai du Rancié.

Le château de Sainte-Catherine est localisé aux confins de l'Ariège, près du Comminges à l'ouest. Le col reliant la vallée avec le haut Comminges a été une voie de communication privilégiée. Dans cette région, les activités d'extraction et de réduction sont attestées, surtout dans l'Aspet, et l'existence de moulins est mentionnée (Verna, 2001). Le site de Sainte-Catherine dépend également politiquement du comté du Comminges aux XIII^e- XIV^e siècles (Lasnier, 2007). Cette intégration politique²⁰⁶ pourrait donc également être une ouverture pour

²⁰³ Certes, le commerce du fer est modeste en comparaison des échanges consacrés aux produits alimentaires et aux draps par exemple, mais ce produit circule également. Verna (2001), *op.cit.*, p141.

²⁰⁴ Cf. Verna (2001). *op.cit.* p.64.

²⁰⁵ En passant par la Bastide-de-Sérou. Cf. Verna (2001), *op.cit.*, p.217.

²⁰⁶ Même si celle-ci est estompée en raison du traité organisant l'échange entre le minerai de la vallée de Vicdessos et le charbon de bois du Couserans.

des échanges avec le Comminges mais aussi la Gascogne. Le fait que les clous puissent provenir de cette région est donc une hypothèse à vérifier.

En définitive, il semble que la majorité des clous aient une provenance extérieure au bassin ariégeois (Videssos, Couserans). Si les grandes voies de transport du fer ariégeois, plus spécifiquement du fer de Foix, sont bien déterminées, certains échanges en profondeur, dans le Couserans, sont plus difficiles à reconstituer.

1.2.2. Le site de production de Castel-Minier

Le minerai de la vallée du Videssos, au XIV^e siècle, approvisionnait la mouline de Castel-Minier localisée dans le Couserans (voir Chapitre IV § III.3). Nous nous sommes intéressés à l'origine d'objets reliés à la forge du site ou au château. Contrairement aux objets précédemment examinés, la fourchette de datation s'étale ici du XIV^e au XV^e siècle. Sur les huit objets collectés, six semblent avoir été produits à partir du minerai du Mont Rancié. Une grande majorité des objets est donc issue d'un minerai de la vallée du Videssos.

Deux objets n'ont cependant pas été réalisés à partir de fer local (CM05-2-31 et CM06-2002-1). La forme et la taille de l'échantillon CM05-2-31 supposent un fragment de fer d'âne²⁰⁷. A cette époque, le transport des marchandises était surtout effectué grâce aux animaux de bât, l'âne et le mulet, qui voyagent. Ceci pourrait expliquer que l'échantillon ne soit pas issu d'un minerai du Videssos. Pour l'échantillon CM06-2002-1, il est délicat d'apporter une hypothèse car sa forme ne nous permet pas de lui attribuer une fonction particulière.

Ainsi, dans ce cas précis, les résultats mettent en exergue un paysage complètement différent par rapport aux autres sites. Nous avons vu que la zone géographique où se situe le site est soumise au délicat problème de l'approvisionnement en minerai, le Couserans ne pouvant répondre aux besoins en minerai de ses moulins. A partir de l'accord signé en 1347-1348, la mouline de Castel-Minier, localisée à proximité du Videssos, fait partie de celles approvisionnées en minerai du Rancié. Ce minerai ne sort pas librement de la vallée de Videssos mais résulte d'une distribution surveillée et donc d'une politique de rétention. La production de la mouline de Castel-Minier est totalement dépendante de cette fourniture. Les résultats obtenus ici sont ainsi le reflet du contrôle politique de l'approvisionnement en minerai et non celui d'un marché.

Cette étude semble donc montrer que les hommes du château, notamment, forgeaient et utilisaient le métal produit à proximité. La présence de la mouline voisine influence

²⁰⁷ Aucune étampure carrée ou crampon n'est visible. De plus, l'observation macroscopique, souligne la mauvaise qualité de l'échantillon (très mauvaise propreté inclusionnaire) d'un point de vue métallurgique, signe d'une réalisation peu soignée. Mais le déplacement de ce type d'objet pourrait expliquer une signature différente de celle de la région.

directement les fournitures en fer, ce qui n'était le cas pour aucun des sites de consommation précédemment examinés. A cela, s'ajoute le fait que le site se situe en fond de vallée, ce qui rend la présence de fournitures extérieures beaucoup plus rares à Castel-Minier qu'elles ne pouvaient l'être à Montréal-de-Sos, château par ailleurs lui-même localisé à proximité des moulins de la vallée du Vicdessos. Les deux objets qui n'ont pas été réalisés à partir du minerai du Mont Rancié ne sont ici qu'une exception. Sur le lieu de Castel-Minier, quel que soit le type, clou, anneau, mais aussi une pointerolle retrouvée dans la galerie des Anciens des mines d'argent du site, l'objet est manufacturé à partir du fer de la mouline.

In fine, deux aspects peuvent être mis en lumière :

- Les échanges contrôlés entre le charbon du Couserans et le minerai de la vallée du Vicdessos dans le cadre du traité pour cette partie du Couserans.
- L'isolement géographique du site de Castel-Minier : les hommes du château forgeaient uniquement le fer de la mouline.

I.3. PROVENANCE ARIEGEOISE DES FERS DE CONSTRUCTION DE LA COLLEGIALE SAINT-ÉTIENNE DE CAPESTANG

Les exportations des produits métallurgiques ariégeois ont été pressenties par les sources écrites. Nous avons considéré la présence de fer de Foix aux environs de Narbonne à Capestang. Pour cela, la provenance de fers de construction de la collégiale Saint-Etienne de Capestang, potentiellement approvisionnée par la production du Comté de Foix, a été examinée. Dans le Tableau VI.2, nous avons recensé les résultats de provenance obtenus dans le chapitre précédent.

Tableau VI.2 – Récapitulatif des indices de provenance pour les fers de construction directs de la collégiale Saint-Etienne de Capestang

SITES	Nom objet	Ariège	Lombardie	Montagne- Noire	Dauphiné	Autres	
		(Vicdessos)				Mn	Mn
Collégiale (Capestang)	CAP1	X					
	CAP3	X					

Autres Mn Autre région de production au minerai manganésifère
~~Mn~~ Autre région de production au minerai non manganésifère

La filière à l'origine des fers de construction CAP1 et CAP3 étant celle du direct, leur provenance a pu être étudiée. Ces fers semblent avoir été produits à partir d'un minerai ariégeois, sans doute à partir de celui du Vicdessos. Il est donc possible d'attester la présence

du fer de Foix dans la construction de la collégiale. Dans une première approche, ce constat viendrait confirmer que la ville de Narbonne pouvait recevoir du Comté de Foix, du fer produit dans le Vicdessos (voir Chapitre I § IV.1.3). Le fait qu'on le retrouve également à Capestang est un résultat davantage intéressant car sa présence n'est pas documentée par les sources. Nous discuterons dans le paragraphe suivant de la qualité de ce produit (fer ou acier).

I.4. RESTITUTION ET SYNTHÈSE DES VOIES DE CIRCULATION

Trois sites castraux, non directement liés à une mouline, ont été examinés : un château dans le Vicdessos, à proximité de la mine du Rancié (Montréal-de-Sos); deux châteaux dans le Couserans, l'un proche de la mine de Riverenert (Mirabat) et l'autre du Comminges (Sainte-Catherine). Les résultats obtenus sur la provenance des objets, qui s'inscrivent dans la période des XIII^e-XIV^e siècles, témoignent de la complexité du commerce du fer à l'échelle de l'espace de production ariégeois.

La provenance d'objets ferreux retrouvés sur un quatrième site, Castel-Minier, localisé dans le Couserans, a également été étudiée. Ce site isolé de fond de vallée, constitue une « entité » distincte des autres sites du point de vue chronologique et de l'approvisionnement. Les objets ont en effet été réalisés à partir du fer produit dans la mouline voisine, approvisionnée en minerai du Mont Rancié dans le cadre du traité d'échange.

L'ensemble des résultats obtenus permet de restituer certaines voies de circulation, dans le Couserans et le Vicdessos, empruntées par le minerai de la mine de Rancié et les produits sidérurgiques. Nous avons vu que les résultats obtenus sur les provenances des objets analysés diffèrent en fonction du site. La Figure VI.3 résume la provenance des objets étudiés, et plus largement, les axes de circulation mis en évidence dans ce travail. Nous les confrontons ici aux apports des sources écrites.

Notons que nous avons fait coexister les deux périodes, XIII^e-XIV^e et XIV^e-XV^e siècles, sur la carte. Il faut souligner que le commerce du minerai et des produits sidérurgiques a certainement évolué au cours de ces trois siècles²⁰⁸. Néanmoins, les voies de circulation traditionnelles mises en évidence aux XIII^e-XIV^e siècles persistent et se perpétuent au-delà du XV^e siècle (Verna, 2001). Sur la carte, les dates sont précisées pour chaque axe de circulation.

Des diagrammes circulaires permettent de visualiser la provenance des objets pour chaque site archéologique. Pour ces derniers, les chiffres représentent le nombre d'objets associés à chaque catégorie de provenance.

²⁰⁸ D'autant plus qu'une période de crise, de 1356 jusqu'à la fin du XIV^e siècle, perturbe l'industrie sidérurgique dans la région. A ce sujet, voir les chapitres « L'émergence d'une économie de guerre » et « Le commerce marqué par la guerre » dans Verna (2001), *op. cit.*, p.197-213. Notons que les axes de circulation traditionnels sont maintenus pendant et après la crise. Les sources écrites révèlent surtout de nouvelles conditions de distribution du « fer de Foix ». Cependant, celles-ci pourraient également être imputées à l'augmentation de la documentation qui éclaire davantage le commerce du « fer de Foix » à la fin du XIV^e siècle.

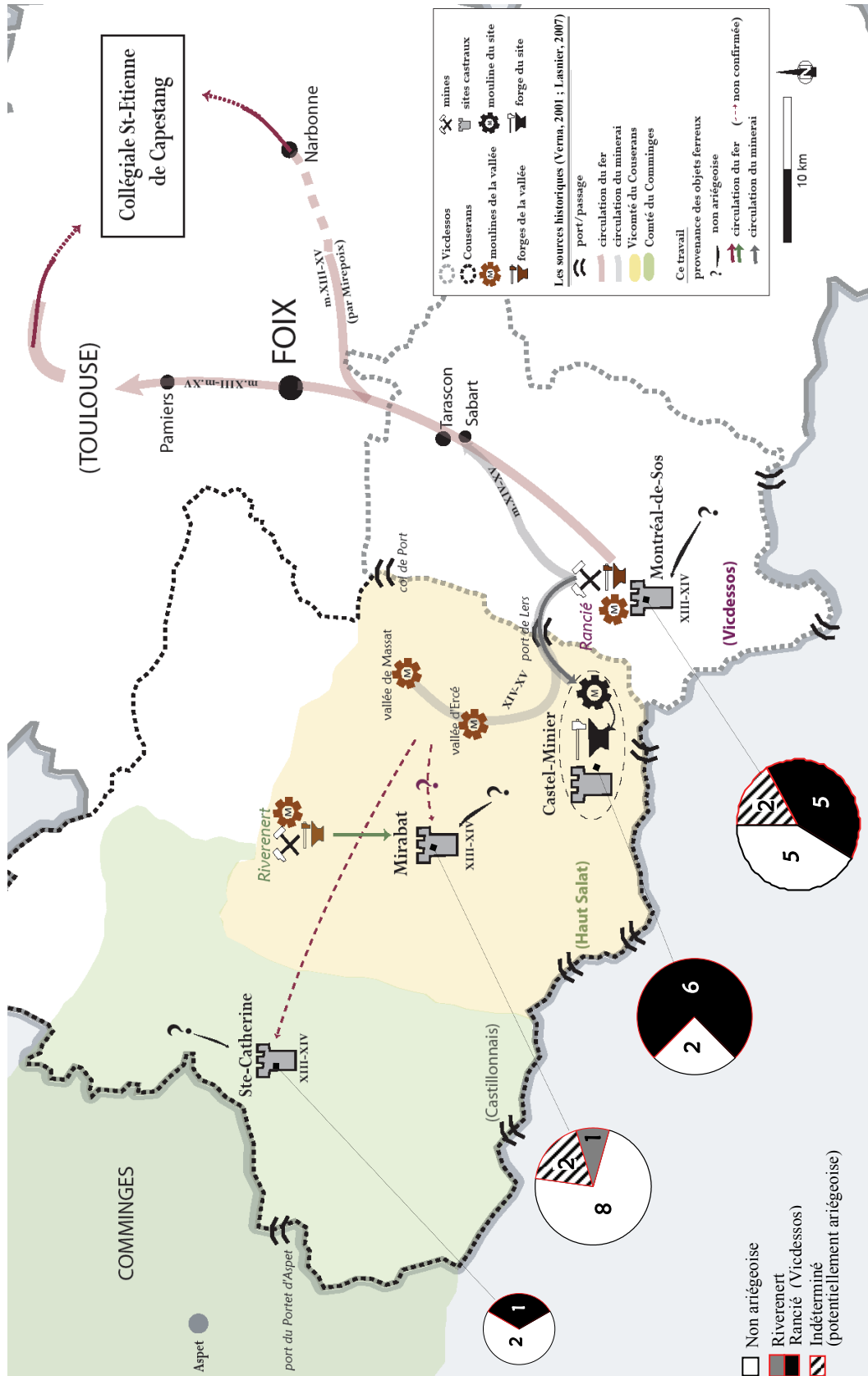


Figure VI.3 – Carte de la circulation des minerais et produits sidérurgiques dans le Couserans et le Vicdessos (XIII^e-XV^e). Diagrammes circulaires : provenance des objets pour chaque site étudié. Chiffres dans les diagrammes : nombre d'objets associés à chaque catégorie de provenance

Pour terminer, à partir des observations relevées dans cette partie ainsi que dans le Chapitre IV, la Figure VI.4 présente les autres hypothèses de provenance proposées pour les objets mis au jour sur les sites archéologiques du Vicdessos et du Couserans et qui sont d'une origine non ariégeoise.

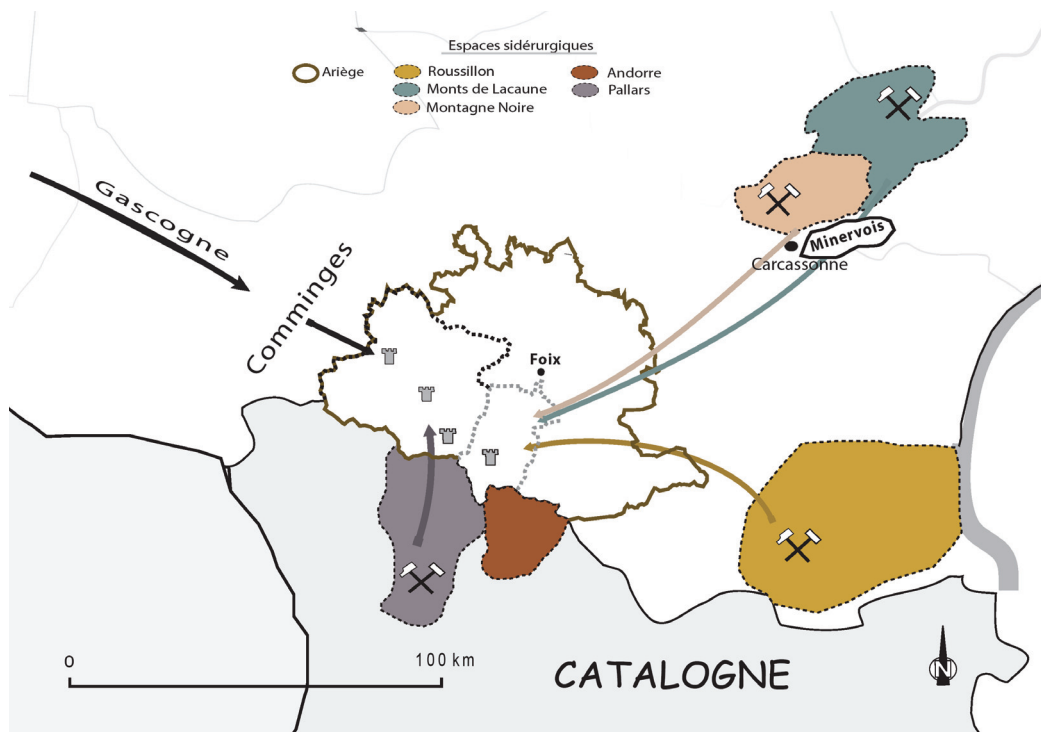


Figure VI.4 – Autres hypothèses de provenance pour les objets d'origine non ariégeoise retrouvés dans le Vicdessos et le Couserans. Bassins sidérurgiques avoisinants l'espace ariégeois

I.5. NATURE DU FER ARIÉGEOIS

Jusqu'alors, nous n'avons pas considéré la nature du matériau. Or, on sait que plusieurs auteurs ont mis en évidence la production d'alliages particulièrement carburés en Ariège probablement en lien avec l'utilisation d'un minerai riche en manganèse (voir Chapitre I § IV.1). Il apparaît donc intéressant de mettre en relation la composition des alliages ferreux étudiés dans le présent travail avec leur origine. Nous proposons d'examiner les informations apportées par l'analyse métallographique pour les objets mis au jour sur les sites ariégeois¹, et les fers de construction de la collégiale St-Etienne.

Il nous a paru intéressant de considérer les objets dont la fonction ne nécessite pas *a priori* une carburation particulière. Tout d'abord, il s'agit pour la grande majorité d'objets communs

²⁰⁹ Les objets du site de Montréal-de-Sos n'ont pas fait l'objet d'une étude métallographique. Ils n'ont donc pas été associés à cette partie.

comme les clous, petits éléments métalliques dont on sait qu'un fer aciéré ne semble pas adapté et qu'un alliage ferritique (ferrite ou acier doux) est la plupart du temps plus adéquat, sans toutefois en exclure la possibilité d'une production marginale plus aciérée (Pagès, 2009). Nous pouvons leur associer des tirants et goujons dont les nombreuses études sur ce type de produit, et sur différents monuments, n'ont révélé aucune carburation particulière²¹⁰ (Figure VI.5) (L'Héritier, 2007) ainsi que de corps d'outil (pointerolle)²¹¹. Pour ces derniers, de nombreuses études métallographiques ont révélé que cette partie de l'outil est généralement réalisée en alliage ferritique ou peu carburée afin de conjuguer leurs propriétés avec la dureté de la pointe en acier (Guillot & Fluzin, 1987 ; Guillot *et al.*, 1991; Guillot *et al.*, 1995). Les traitements conférés aux fers de trait sont variés. L'étude métallographique réalisée sur de nombreuses pièces par V. Serdon, dans le cadre d'une thèse sur l'armement de trait au Moyen Âge, montre une grande hétérogénéité du taux de carbone (de l'acier doux à l'acier eutectoïde) dans le métal de ce type d'objets (Serdon, 2003). Néanmoins, l'usage auquel ces fers de trait sont destinés laisse penser que des traitements spécifiques (trempe, cémentation de la pointe) peuvent avoir été réalisés par les artisans du Moyen Âge afin d'en améliorer leur résilience. Nous avons donc préféré prendre en compte cette éventualité.

Nous avons ainsi pris soin d'éviter tout objet (ou partie d'objet) dont la fonction exige d'être carburé et qui, quelle que soit son origine, le sera par ajout d'acier, par soudure ou cémentation.

Les objets sélectionnés sont souvent hétérogènes du point de vue de la distribution en carbone. Afin d'exprimer un degré de carburation, nous avons utilisé la typologie métallographique mise au point par Pagès (2009) qui tient compte de la proportion des différents types d'alliages par rapport à la surface totale²¹². Cette typologie considère deux paramètres, la proportion des zones aciérées et la teneur en carbone pondérée :

²¹⁰ « Sur l'ensemble des bâtiments sur lesquels des analyses ont été publiées, il semble que le fer mis en oeuvre dans la construction monumentale médiévale soit en général un matériau très ordinaire, produit en masse et qui, après une épuration plutôt peu poussée, n'a ni fait l'objet d'un tri, ni reçu de traitements thermo-chimiques spécifiques à la forge afin de lui conférer des propriétés particulières. Une seule exception s'est à ce jour présentée avec l'exemple des tirants du Grand Promenoir du Palais des Papes d'Avignon pour lesquels l'emploi d'un acier relativement homogène a été mis en évidence » (L'Héritier, 2007).

²¹¹ Seul le corps de la pointerolle i10013 a été ici considéré, car la pointe des pointerolles est usuellement faite en acier.

²¹² Notons qu'initialement cette typologie est proposée pour le classement de demi-produits issus de la métallurgie directe. Cf. Pagès (2009), p.208-209.

Tableau VI.3 – Typologie métallographique pour les produits issus de la métallurgie directe (Pagès, 2009)

Qualification	ferritique	hétérogène	aciéré composite	aciéré
% de zones aciérées (à plus de 0,2% de C) (% de zone ferritique)	0 – 20 (80 – 100)	20 – 40 (60 – 80)	40 – 70 (30 – 60)	70 – 100 (0 – 30)
teneur pondérée en carbone	< 0,3%	< 0,6%	< 0,8%	< 0,8%

M. L’Héritier a utilisé cette méthodologie pour caractériser les alliages ferreux de tirants et goujons de la cathédrale d’Auxerre. A titre de comparaison aux résultats de notre étude, les données de ses analyses sont illustrées sous forme de graphique dans la Figure VI.5. On constate que très peu de fers d’œuvre (3 sur 23) sont de nature aciérée (acier composite et acier) tandis que la majorité est fait d’un alliage ferritique (18 sur 23). Ces résultats illustrent ce qui a été précédemment soulevé sur la nature des matériaux ferreux des monuments, à savoir qu’aucune carburation particulière ne semble manifeste pour ce type de produits.

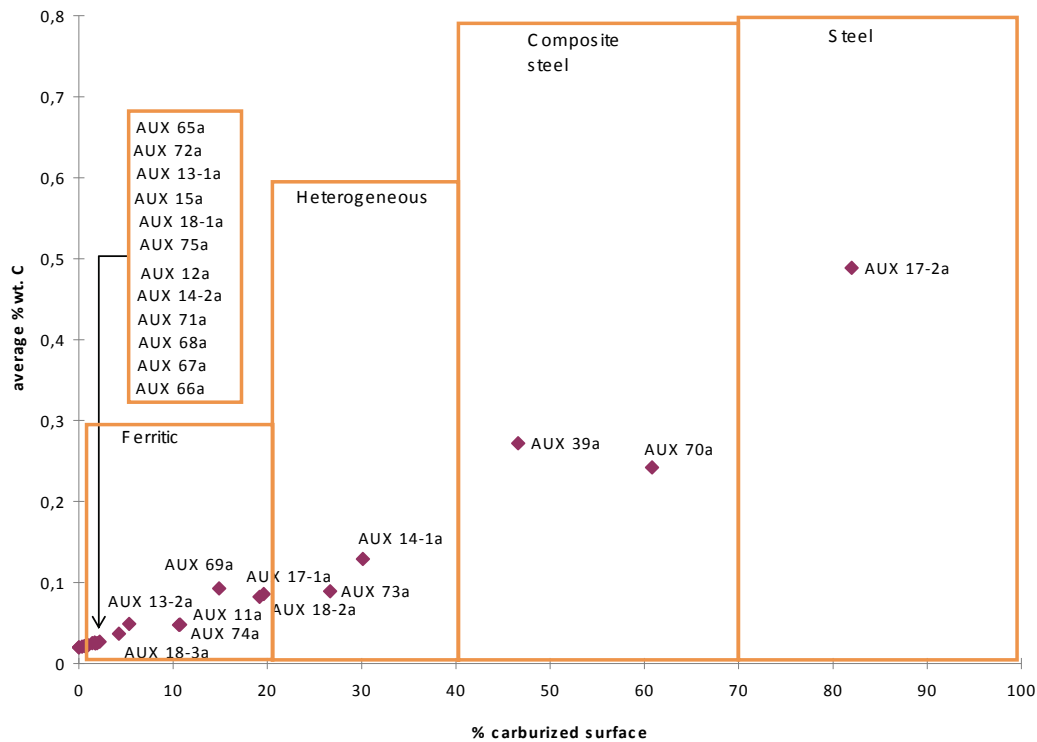


Figure VI.5 – Rapport entre le % de carbone pondéré et la proportion des zones aciérées dans les faces polies des fers de construction de la cathédrale d’Auxerre (M. L’Héritier)

Sur ce graphique, sont repérés les domaines des quatre classes proposées par Pagès : ferritique, hétérogène, composite et aciéré. On peut observer que, pour plus d'un tiers des objets, le métal se classe dans la catégorie « ferritique ». Un point majeur à noter est qu'un seul objet d'origine ariégeoise peut être classé dans cette catégorie. Ensuite, la nature du métal de trois objets (Ste Cath n°4, MIR7 et MIR10) est attribuée à la catégorie des alliages « hétérogènes ». Ce lot regroupe à la fois des objets d'origine ariégeoise et non ariégeoise (« Autre »). Enfin, les deux derniers types d'alliages ferreux, acier composite et acier, sont constitués par la moitié, quasiment, des échantillons analysés (11 sur 25). Dans le groupe « acier composite », les échantillons sont composés en moyenne de 41% à 53% de zones carburées. Dans le groupe « acier », les zones aciérées sont plus carburées. La teneur pondérée en carbone est supérieure à 0,4% de carbone, mais certaines phases renferment plus de 0,6% de carbone pouvant même atteindre l'eutectoïde (CM05-2-34). Dans cette famille d'objets, la majorité ne contient pas de ferrite mais est uniquement composée de plusieurs zones aciérées. Dans ces deux dernières classes d'alliages ferreux, on trouve principalement des objets réalisés à partir de fer ariégeois. Ainsi, seuls trois objets ne sont pas issus de l'Ariège.

Afin d'illustrer ces observations, nous avons classé dans un histogramme (empilé) les objets en fonction de leur origine (« Ariège », « Autre ») et des différentes classes d'alliages. Les objets à tendance ferritique (classes « ferritique » et « hétérogène ») ont été rassemblés ainsi que ceux à tendance aciérée (classes « aciéré composite » et « aciéré ») (Figure VI.7).

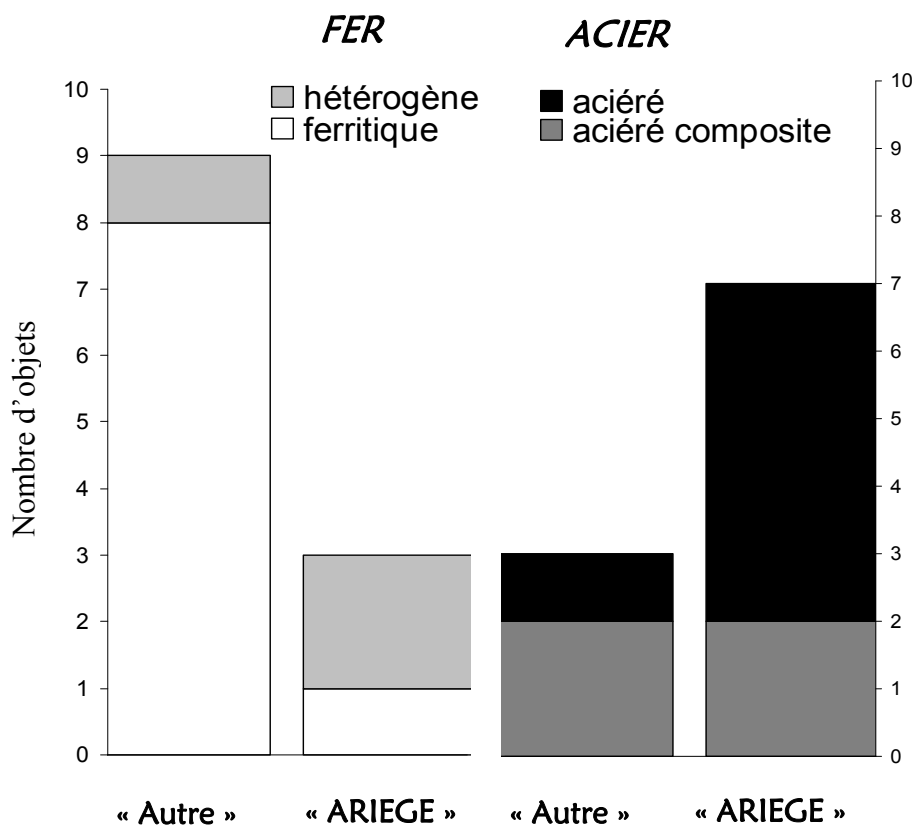


Figure VI.7 – Histogramme empilé de répartition du type d'alliage ferreux en fonction de la provenance du matériau (« Ariège », « Autre »)

Il est possible de constater que les objets à tendance ferritique n'ont, en majorité, pas été réalisés à partir de fer ariégeois (9 échantillons sur 12 au total). Seuls trois d'entre eux ont une origine ariégeoise et deux contiennent, de plus, une partie carburée (type « hétérogène»). Au contraire, la plus grande partie des objets à tendance aciérée sont issus de l'espace ariégeois (7 sur 10 au total).

Le corpus analytique n'est évidemment pas suffisant pour tirer des conclusions générales, mais à ce niveau d'observation, force est de constater qu'une tendance significative se dégage. Les objets ariégeois sont réalisés à partir d'un métal plutôt aciéré en comparaison de ceux qui ne proviennent pas d'Ariège. On peut rapprocher ces observations de celles des sources historiques qui indiquent que le fer produit dans les moulins ariégeoises est désigné comme un métal hétérogène (*merlaria*) comprenant des fers et des aciers résultant de différents degrés de carburation à l'intérieur du bas fourneau (Verna, 2001). Cette production d'acier naturel est une des caractéristiques de la production de l'Ariège²¹⁴. On retrouverait donc dans ces résultats la spécificité du fer ariégeois²¹⁵.

Pour la collégiale St-Etienne de Capestang, le métal des échantillons d'origine vraisemblablement ariégeoise est aciéré (classe « acier »). Les résultats ainsi obtenus montrent que la ville de Narbonne recevait du Comté de Foix un type d'acier. L'Héritier & Dillmann (sous presse) ont mis en évidence qu'il n'y avait en aucun cas recherche de l'obtention d'un matériau aux caractéristiques particulières dans la construction gothique pour plusieurs églises médiévales du nord du royaume de France, en particulier pour la construction à Rouen, à Troyes et Auxerre. Des analyses réalisées sur d'autres bâtiments médiévaux, comme le donjon du château de Vincennes (Juhin, 2005) ou la cathédrale de Beauvais (Robin & Ternon, 1994), permettent d'aboutir à la même conclusion. Nous verrons que c'est également le cas avec la grande majorité des fers de construction du Palais des Papes, exception faite de barres d'acier mises en œuvre dans la galerie du Grand Promenoir. Hormis quelques cas qui demeurent à ce jour exceptionnels, la présence d'acier dans la matrice des fers de construction médiévaux n'est donc pas volontaire. Par conséquent, les pièces de la collégiale ne nécessitaient pas, semble-t-il, de qualité particulière du matériau pour la réalisation de travaux délicats. On peut donc légitimement supposer que ces alliages ferreux sont l'image de la production ordinaire du Vicdessos, c'est-à-dire un matériau hétérogène relativement aciéré.

²¹⁴ Cf. Chapitre I § IV.2 et Annexe B.

²¹⁵ A ce sujet, rappelons que pour la production de la mouline de Castel-Minier, nous sommes en présence d'une filière acier (voir Chapitre III § I.2.1).

II. L'APPROVISIONNEMENT DES CHANTIERS DU PALAIS DES PAPES D'AVIGNON








Dans cette partie, la problématique de provenance concerne l'approvisionnement en fer du Palais des Papes d'Avignon. Ce monument se prête particulièrement à cette étude puisqu'il est localisé dans l'aire de diffusion commune des espaces sidérurgiques d'intérêt. En effet, nous avons souligné qu'il était possible de suivre le « fer de Foix » jusqu'en Provence. Du fer italien importé par le facteur Datini était également présent à Avignon²¹⁶. Dans cette ville transitaient des fers de provenances diverses : fers italiens, alpins et bourguignons notamment. C'est pourquoi, à Avignon, un choix de marchés du fer se présentait aux artisans du travail du fer.

Nous allons différencier les groupes de provenance pour le Palais des Papes en affinant la vision pour les objets contenant des inclusions à forte teneur en manganèse par une comparaison à des hypothèses de provenances précises : les espaces sidérurgiques étudiés précédemment. Ici, le propos s'attache donc à documenter les sources d'approvisionnement de ces fers. Les renseignements collectés dans le Chapitre IV permettent d'apporter plusieurs éléments de réponse sur leur origine. Les résultats obtenus sur les fers de chantiers du Palais Vieux et du Palais Neuf (Galerie du Conclave, Tour de Trouillas, Grand Promenoir et tour des Latrines) sont recensés dans le Tableau VI.4.

²¹⁶ Cf. Chapitre I § IV.6.

Tableau VI.4 – Récapitulatif des indices de provenance pour les fers de construction du Palais des Papes d'Avignon issus de la Galerie du Conclave, la tour de Trouillas, le Grand Promenoir et la tour des Latrines. Encadrés : mise en évidence d'une origine vraisemblablement commune

Chantiers	Nom échantillon	Ariège	Lombardie	Montagne- Noire	Dauphiné	Autres	
		(Vicdessos)				Mn	Mn
Galerie du Conclave	AVT3				X ?	X ?	
	AVT4				X ?	X ?	
	AVT5				X ?	X ?	
Tour de Trouillas	TRSud				X ?	X ?	
Grand Promenoir	GP3					X	
	GP3.2					X	
	GP3.4					X	
Tour des Latrines	Ec2	X					
	Ec3	X					
	Eg3	X					
	Eg1	X ?				X ?	
	Eg7 (Eg7A, Eg7B)						X
	Se1					X	

	Provenance 1		Provenance 2		Provenance 3		
	Provenance 4		Provenance 5?		Provenance 6		Provenance 7
Mn	Autre région de production au minerai manganésifère						
Mn	Autre région de production au minerai non manganésifère						

Les barres employées dans la Galerie du Conclave et la Tour de Trouillas semblent être caractérisées par une même source d'approvisionnement (Provenance 1). Ce constat est intéressant car les dates de la construction de la tour de Trouillas (achevée en 1347) et de la Galerie du Conclave (construite en 1360) ne sont pas contemporaines. Nous avons donc confirmé le fait que les régions d'approvisionnement peuvent changer en fonction des différentes campagnes de construction d'un édifice²¹⁷. Les fers du Grand Promenoir forment deux autres groupes différents du précédent découlant de l'utilisation de minerais distincts (provenances 2 et 3). Pour la tour des Latrines, du fer de « Foix » aurait servi à façonner certaines des agrafes renforçant le corbeau C (Ec2 et Ec3) et l'une des agrafes issues du corbeau G (Eg3). Pour ce dernier corbeau (G), une troisième agrafe (Eg1) pourrait également provenir du Comté de Foix, toutefois cette origine reste incertaine, tandis que l'agrafe Eg7 a, sans aucun doute, une origine distincte des précédentes puisque ces inclusions ne contiennent pas de manganèse. Enfin, la seule agrafe du corpus issue de la partie sud de la tour des Latrines (Se1) a été réalisée à partir d'un fer différent des autres matériaux ferreux du même chantier. Rappelons que cette partie de la tour des Latrines a été construite en une année (1338) et que, même en un temps aussi court, notre travail montre par conséquent que plusieurs origines de fer servaient à approvisionner le chantier.

En conclusion, c'est donc au minimum six provenances qui peuvent être différenciées pour quatre chantiers du palais neuf. De plus, sur un même chantier (tour des Latrines et Grand Promenoir), plusieurs origines de fer sont attestées. Ces résultats confirmeraient que la Chambre apostolique recevait du « maître des ferrures », le fournisseur exclusif du palais, des productions d'origines diverses et donc que ce dernier achetait du fer de différentes provenances à des marchands urbains ou directement au producteur. Il reste à expliquer la raison de ces choix de fournisseurs (économique ou politique ?).

Aucun de ces groupes n'aurait une origine lombarde ou de la Montagne Noire. Au contraire, ce travail rend compte de la présence de fers provenant d'autres zones de production au minerai manganésifère, vraisemblablement le haut Sabarthès et hypothétiquement le Dauphiné :

1- L'origine qui est privilégiée pour les fers d'œuvre de la tour de Trouillas et la Galerie du Conclave, parmi les provenances testées dans le cadre de ce travail, est celle du Dauphiné. Celle-ci reste néanmoins à être prouvée et il n'est pas exclu qu'un autre espace de production au minerai manganésifère non étudié ici ait réalisé le métal de ces matériaux. Il sera donc indispensable d'entreprendre des travaux analytiques sur d'autres échantillons de la zone sidérurgique du Dauphiné afin de caractériser le plus justement possible sa signature chimique. Nous serions alors en mesure de valider, ou non, cet espace de production en tant que source d'approvisionnement éventuel en fer du Palais des Papes à Avignon au XIV^e siècle.

²¹⁷ A ce sujet, se reporter aux travaux de M L'Héritier sur l'emploi du fer dans la construction monumentale (L'Héritier *et al.*, 2007).

2- La question de l'origine des tirants des voûtes du Grand Promenoir (provenances 2 et 3) reste plus mystérieuse puisqu'il n'a pas été possible de mettre ces fers en lien avec une provenance particulière. L'enquête reste donc ouverte pour déterminer leur provenance. Les échantillons de cette partie du palais se différencient des autres fers pour leur qualité, faits essentiellement d'acier et de bonne propreté inclusionnaire pour les fers GP3 et GP3.2. Notons que l'échantillon GP3.4 est également fait d'acier mais de moins bonne propreté inclusionnaire (voir Annexe P). La qualité de ces matériaux n'est donc pas comparable à celle observée pour les fers de provenance 1²¹⁸, ce qui est conforme au fait qu'ils ont une origine distincte. Les tirants du Grand Promenoir ont peut-être nécessité un matériau de qualité particulière car soumis à des contraintes spécifiques, notamment lors de la construction de la Grande Chapelle attenante. Ce faisant, leur origine distincte de celles des fers employés dans les autres parties du palais pourrait être la conséquence d'une volonté d'utilisation d'un matériau aux qualités mécaniques supérieures. A ce titre, Philippe Bernardi a mis en relation ce résultat avec la commande en avril-mai 1351, et la mise en œuvre ponctuelle, de barres pour les voûtes de la Grande Chapelle qui auraient coûté deux fois et demi le prix de barres de fer « standard » à la Chambre apostolique (Bernardi & Dillmann, 2005).

3- Enfin, les résultats de ce travail de recherche révèlent que les fournitures pour les éléments architecturaux de la tour des Latrines, construite en 1338, sont diverses et que l'une d'entre elles semble être le fer de Foix. Ce résultat revêt une importance certaine car on ne trouve aucune mention écrite de la présence du fer de Foix à Avignon. Cependant, nous avons la preuve, par les textes, que du fer de Foix était employé dans la Tour du Lion à Arles, situé à proximité d'Avignon²¹⁹ (Verna, 2001).

A Avignon, les marchés des fers provenant d'autres régions se font concurrence. Les maîtres d'œuvre avaient par conséquent un large choix pour se fournir en matériaux ferreux et ne manquaient pas de ressources pour se prodiguer le fer dans les constructions. Dans le but de saisir l'importance de l'approvisionnement en fer de Foix pour cette partie du palais, des agrafes renforçant d'autres corbeaux de la tour doivent être examinées.

Nous proposons de résumer l'ensemble des résultats relatifs à l'approvisionnement en fer des chantiers du Palais des Papes dans la Figure VI.8.

²¹⁸ Voir l'étude métallographique réalisée par Dillmann & Bernardi (2003) pour ces échantillons.

²¹⁹ Le fer de Foix est employé dans les travaux de réfection de la Tour du Lion en 1486.

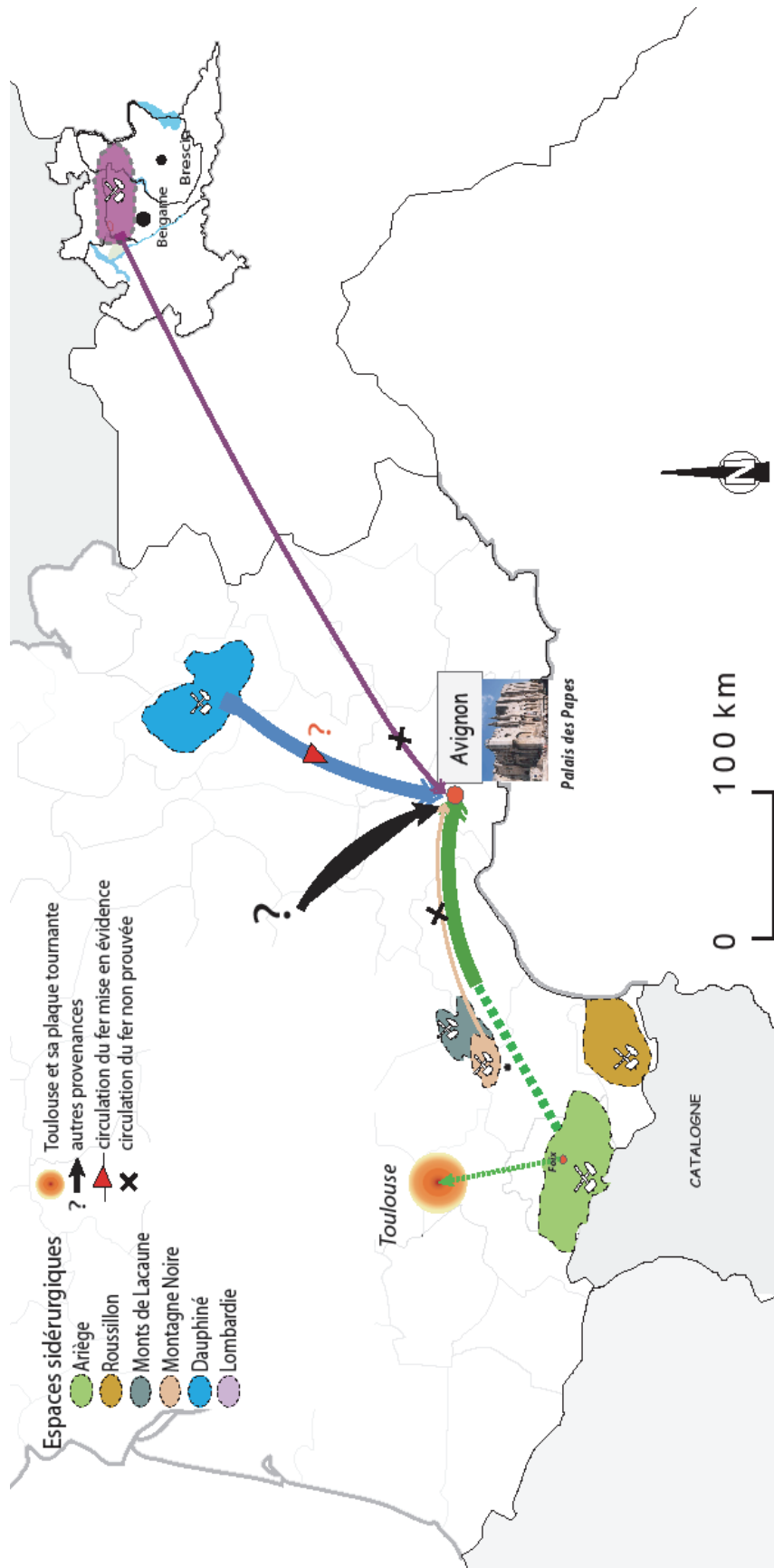


Figure VI.8 – Carte de l’approvisionnement en fer mis en évidence dans ce travail pour quatre chantiers du Palais des Papes d’Avignon (Galerie du Conclave, Tour de Trouillas, Grand Promenoir, Tour des Latrines)

III. COMPATIBILITÉ DES ARMURES AVEC UNE ORIGINE LOMBARDE

Dans un troisième temps et parallèlement à l'étude du commerce des produits sidérurgiques ariégeois, nous nous sommes intéressés à vérifier l'hypothèse d'une provenance lombarde pour des pièces d'armures de la Wallace Collection. Rappelons que cette étude n'a pu être réalisée avec la méthodologie mise en place par approche multivariée mais qu'il a été possible de vérifier, en partie, la compatibilité des signatures inclusionnaires des armures avec celle de la Lombardie à l'aide d'une sélection de rapports élémentaires. Dans le Tableau VI.5, sont rassemblés les différents indices de compatibilité ou d'incompatibilité de ces pièces avec une origine lombarde.

Tableau VI.5 – Tableau bilan des indices de compatibilité avec une origine lombarde pour les armures. Case grisée : étude qui n'a pu être effectuée dans ce travail

Indice de compatibilité avec une origine lombarde	% _{mass} P ₂ O ₅	% _{mass} MnO	Rapports d'éléments traces non pollués	Rapports d'éléments traces potentiellement pollués	Procédé	Compatible avec une origine lombarde
Armure						
WC A.235	C.	C.	C.	C.	D.	OUI
WC A.144	C.	C.	NON C. ?	C.	D.	NON ?
WC A.215	C.	NON C. ?			D.	NON ?
WC A.73	C.	C.		C.	D.	OUI
WC A.143	C.	C.	NON C.	NON C.	D.	NON
WC A.180	C.	C.		C.	D.	OUI
WC A.148	NON C.	C.			D. ? I.?	NON si D.
WC A.152	C.	C.			D.	OUI
WC A.153	NON C.	C.			D.	NON

C. : compatible, NON C. : non compatible, D.: direct, I.: indirect

Au regard de ces résultats, certaines provenances lombardes peuvent être remises en question. Il s'agit de celles des armures W.C A.144, W.C A.215, W.C A.143 et W.C A.148. De même, l'armure W.C A.153 ne peut être lombarde, ce qui irait dans le sens d'une origine espagnole attribuée par les historiens pour cet échantillon spécifiquement.

Cependant, du fait surtout que très peu d'inclusions (et d'éléments) ont été analysées pour chaque échantillon, il nous faut garder toute la prudence nécessaire quant aux interprétations sur les provenances de ces pièces d'armures. En effet :

- Comme nous l'avons soulevé dans le Chapitre V § III.3, la pièce W.C A.148 pourrait aussi bien être issue de la filière directe qu'indirecte. Si le procédé est effectivement celui de l'indirect, les conclusions apportées ne sont plus valables. Aussi, pour confirmer ce résultat, il serait indispensable de trancher sur son procédé de fabrication.
- Pour l'armure W.C A.215, uniquement analysée en éléments majeurs, les teneurs en oxydes de manganèse contenues dans les inclusions sont détectables ($\sim 0,5\%_{\text{mass}}$ MnO*) mais inférieures à celles des minerais et scories issues de Lombardie. Une étude en éléments traces serait cependant nécessaire pour écarter définitivement une origine lombarde.
- Pour le cabasset (ou morion « espagnol ») W.C A.144, l'analyse des éléments traces pourrait permettre de rejeter une provenance lombarde. Cependant, ce constat ne concerne que le résultat obtenu à partir d'une seule inclusion, ce qui est largement insuffisant pour conclure définitivement. Nous remettons en question l'origine lombarde de cette pièce, mais une étude effectuée sur un nombre plus important d'inclusions doit être effectuée.
- Pour le cabasset (ou morion « espagnol ») W.C A.143, c'est également l'analyse en éléments traces qui permet de questionner son origine lombarde.

Le fait que ces armures puissent ne pas être lombardes peut être expliqué relativement aisément. En effet, l'Italie du Nord était certes renommée pour sa production d'armures et leur exportation à l'échelle internationale, mais à partir du XV^e siècle, d'autres régions²²⁰ deviennent également des centres de fabrication d'armures. Par exemple, il apparaît que les armures de l'Allemagne du Sud commencent à faire une dangereuse concurrence à celles d'Italie (Gaier, 1995). De plus, bien que l'Angleterre et la France importaient majoritairement une grande partie des armures réputées d'Italie mais aussi d'Allemagne, ils possédaient également des centres de productions actifs. En Angleterre, par exemple, le principal centre anglais de production d'armures fut Londres avant d'être supplanté par les Ateliers Royaux de Greenwich établis par Henri VIII en 1515-1517 (Williams & de Reuck, 1995 ; Williams, 2003). A ce titre, on a des preuves que ces centres londoniens fabriquaient des imitations (Williams, 2003). Les armures étudiées ici auraient pu être vendues sous le couvert d'une fausse provenance italienne, car cette dernière était gage de qualité. Les cabassets auraient pu être des contrefaçons mises sur le marché par ces centres concurrents.

²²⁰ En Allemagne, en Flandres, à Liège. Cf. Gaier (1995), p. 242-250.

IV. BILAN ET PERSPECTIVES

Les observations apportées tout au long de ce travail de thèse vont nous permettre de dresser un bilan, sous les angles successifs de la méthodologie basée sur l'analyse multivariée, la méthodologie analytique, et la représentativité du corpus d'étude.

IV.1. APPORTS AUX ETUDES DE PROVENANCE

IV.1.1. Méthodologie basée sur l'analyse multivariée

IV.1.1.1 Caractéristiques de l'approche

L'un des objectifs de ce travail de thèse était d'établir une méthodologie capable de traiter un grand nombre de données et de contribuer ainsi au développement méthodologique des études de provenance. Nous avons choisi de mettre en oeuvre une approche par analyse multivariée, établie en deux étapes : transformation logarithmique des rapports élémentaires, que nous avons en conséquence appelés « X_{ij} », et application de l'analyse discriminante sur ces « X_{ij} ». Cette approche constitue en soi un des résultats importants de ce travail.

Cette approche impose :

- Qu'un nombre significatif d'éléments (majeurs, mineurs et traces) soit considéré. Ceci demande de pouvoir mettre en oeuvre une approche analytique adaptée, permettant la quantification d'un nombre important d'éléments traces.
- Que seuls les éléments lithophiles non pollués (majeurs, mineurs et traces) soient utilisés. La notion de pollution est relative. En fonction des teneurs initiales contenues dans le minerai, les éléments pollués considérés peuvent varier d'un espace sidérurgique à l'autre. Il semble cependant rester une base commune à toutes les régions.
- Ainsi, lors de la comparaison de plusieurs espaces sidérurgiques, qu'une base commune d'éléments soit sélectionnée, ce qui amène à ne pas tenir compte des spécificités pour chacune des régions.
- Que les teneurs absolues ou, *a minima*, les valeurs des rapports élémentaires soient comparables d'une technique analytique à l'autre. Il convient donc de ne pas sélectionner les éléments dont le dosage est entaché d'une erreur plus importante avec une technique analytique donnée (exemple du scandium en LA-ICP-MS).
- De considérer les problèmes liés aux limites de détection.

A partir de tout ce qui précède, nous avons pu sélectionner, *in fine*, douze éléments sur plus d'une quarantaine initialement capables de répondre à ces critères.

De plus, cette méthode demande à effectuer deux études préalables :

- ▶ traitement des données élémentaires²²¹ afin de rechercher l'expression des X_{ij} la plus efficace possible pour caractériser la signature des zones sidérurgiques (Chapitre IV § II),
- ▶ définition des conditions de compatibilité de provenance avec les espaces sidérurgiques (Chapitre IV § IV).

Nous avons établi une méthodologie pratique qui présente l'avantage de pouvoir décrire un grand nombre de données. Une fois les conditions de compatibilité de provenance avec les espaces sidérurgiques caractérisées, cette approche par analyse multivariée s'avère être opérationnelle, efficace et rapide pour traiter les données et observer des comportements. Conformément aux objectifs exposés, nous avons pu confirmer ou infirmer certaines hypothèses de provenance. Nous avons démontré, à travers les résultats et la discussion relative, que cette approche permet de répondre aux exigences des études de provenance.

Pour les futures études sur la provenance d'objets ferreux, il serait intéressant de poursuivre cette approche multivariée en essayant :

- ▶ d'optimiser la discrimination entre les signatures des différents espaces sidérurgiques. Ce résultat peut être obtenu à l'aide d'une procédure de sélection de variables élémentaires. Celle-ci permettrait de sélectionner un minimum de variables tout en obtenant la meilleure discrimination possible. D'un point de vue analytique, cette approche peut s'avérer pratique.
- ▶ de caractériser les erreurs associées aux X_{ij} qui présentent plusieurs éléments en limite de détection. L'étendue du domaine des signatures chimiques des espaces sidérurgiques serait par conséquent mieux caractérisée.

IV.1.1.2 Compatibilité de provenance

Un abaque, distance quartile en fonction de la distance médiane, a été établi pour permettre de tester une hypothèse de provenance. Celui-ci illustre différents domaines de compatibilité de signature avec un espace sidérurgique : compatible, probable, indéterminé et non compatible. Les conditions d'appartenance ou d'exclusion à ces domaines sont déterminées à partir de valeurs seuils des distances du quartile et de la médiane. Ces dernières sont calculées à l'aide d'objets dont la provenance est connue par l'archéologie. En effet, nous avons vu que pour les objets issus de l'espace sidérurgique concerné, la séparation des observations de l'objet par rapport à celles de l'espace sidérurgique sur l'axe discriminant LD1 est systématiquement moins importante que pour les objets originaires d'autres espaces sidérurgiques.

²²¹ Recherche notamment des éléments qui n'ont pas de teneurs en limite de détection, pour le dénominateur commun dans l'expression des X_{ij} .

Ainsi, l'étendue du domaine compatible avec l'espace sidérurgique est caractérisée par les valeurs obtenues à l'aide d'objets originaires de l'espace considéré, celle du domaine incompatible à l'aide d'objets d'une origine différente.

Il faut donc souligner que l'abaque repose sur des valeurs seuils basées sur l'ensemble des mesures utilisées dans ce travail. Ces valeurs, qui ne sont pas définitives, seront sans doute amenées à être affinées au fur et à mesure que des teneurs élémentaires pourront être incorporées dans notre connaissance statistique des bassins miniers. En effet, entre ces deux domaines existe un domaine défini comme « indéterminé » pour lequel il ne nous est pas possible de répondre sur la compatibilité avec l'espace sidérurgique. Par conséquent, pour qu'il soit le plus efficace possible, ce graphique doit être complété de sorte à réduire l'étendue du domaine indéterminé. Dans de futures études, il sera donc essentiel d'alimenter l'abaque de valeurs de distances médiane et quartile obtenues par des tests de provenance réalisés sur des objets dont la provenance est connue par l'archéologie.

IV.1.2. Méthodologie analytique

La démarche analytique utilisée repose sur une complémentarité des méthodes permettant d'obtenir le maximum d'informations sur la composition élémentaire des échantillons macroscopiques (minerais, scories) et des inclusions microscopiques piégées dans le métal des objets. Elle nous a semblé cohérente pour mener à bien cette étude.

La détermination de la teneur des éléments traces dans les inclusions est l'analyse la plus délicate à effectuer. L'ICP-MS par ablation laser est un moyen accessible, tout à fait adapté à l'analyse d'une majorité des inclusions. Cependant, cette méthode n'est pas suffisamment efficace pour l'analyse des plus petites d'entre elles. C'est la raison pour laquelle nous avons fait appel à la microfluorescence X en géométrie confocale sous rayonnement synchrotron et mis en place une méthodologie de travail adaptée à l'étude de pièces d'armures. Cette approche a permis de quantifier les teneurs de quelques éléments traces pour certains échantillons d'armures. Le nombre d'éléments traces lithophiles et non pollués détectés n'est toutefois pas suffisant pour permettre de confirmer une origine et, encore moins, d'appliquer notre méthodologie basée sur l'analyse multivariée. Ce constat est dû aux effets de matrice qui sont difficiles à gérer dans le cas de la fluorescence X. Toutefois, nos résultats ont dégagé le fait que, dans les cas les plus favorables, cette approche pourrait permettre d'infirmer une hypothèse de provenance.

Pour dresser un bilan de la méthodologie analytique appliquée au domaine des études de provenance des matériaux ferreux, le dosage d'un nombre significatif d'éléments traces pour les plus petites inclusions (< 30 μm environ) est encore un objectif à atteindre. Il conviendrait donc de tester d'autres moyens analytiques, permettant le dosage d'un nombre plus significatif

d'éléments traces dans une matrice riche en fer, avec un faisceau de taille inférieure à la trentaine de micromètres :

- La spectrométrie d'émission optique sur plasma induit par laser (LIBS pour *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), permettant d'atteindre un faisceau de l'ordre de 5 micromètres, peut être employée en ce but. Des effets de matrice sont également perceptibles avec cette méthode. Toutefois, celle-ci pourrait se révéler prometteuse pour l'analyse inclusionnaire.
- L'analyse par microfluorescence X à dispersion de longueur d'onde sous rayonnement synchrotron est également une démarche qui mériterait d'être testée.

IV.2. REPRESENTATIVITE DU CORPUS D'ETUDE

○ *Etude du marché ariégeois*

Pour que notre démarche soit significative, nous avons travaillé sur un corpus de fers représentatif de deux zones de l'Ariège, la région du Couserans et celle du Vicdessos, mais aussi sur des matériaux ferreux retrouvés à une distance plus lointaine avec l'exemple de la collégiale Saint-Etienne à Capestang. Les résultats qui ont été obtenus permettent d'avoir un aperçu de la circulation des produits sidérurgiques dans cette région. Pour une compréhension plus fine de ces échanges, l'analyse d'un nombre plus conséquent d'objets mériterait d'être poursuivie et de s'intégrer dans une étude plus globale.

Les résultats obtenus sur les clous des châteaux élevés dans le Couserans, qui ont mis en évidence une diversité des provenances, devront être confirmés par une étude concentrée sur un vaste corpus d'un seul type d'objets. Il conviendrait donc de continuer cette étude sur les clous par exemple, qui sont des témoignages des échanges sur les marchés.

Afin de continuer l'étude de la diffusion des produits ariégeois et élargir la zone de recherche, des travaux analytiques pourraient être menés sur des fers de construction d'édifices proches de l'espace ariégeois (églises de Toulouse, le Palais des rois de Majorque à Perpignan, le château de Fenouillet).

La compréhension du commerce des produits sidérurgiques au sein de l'espace ariégeois, surtout dans la vallée du Couserans, pourra être affinée en augmentant la statistique pour les châteaux déjà examinés et en s'intéressant aux autres zones de production identifiées par les sources historiques comme alimentant éventuellement la vallée. Des minerais et des scories issus de sites sidérurgiques du Comminges et du Pallars devront notamment être analysés. Pour la vallée de Vicdessos, dans le but de déterminer la provenance des objets d'origine non

ariégeoise, il faudrait caractériser les signatures chimiques des espaces limitrophes à l'Ariège, à l'est : la Montagne Noire²²², le Roussillon, et les Monts de Lacaune.

○ *Approvisionnement du Palais des Papes*

Une partie des échanges permettant de fournir la quantité de métal présente dans la construction du Palais des Papes d'Avignon est un point qui a pu être éclairci.

Pour évaluer la possibilité d'une provenance du Dauphiné pour certains fers de construction du palais (Galerie du Conclave, tour de Trouillas), il sera nécessaire d'analyser un plus vaste corpus d'échantillons issus de la région alpine afin de caractériser la dispersion de la signature chimique de l'espace dauphinois.

Enfin, nous avons montré la présence de fer de Foix dans la structure de la tour des Latrines. Il faudra donc s'intéresser à d'autres pièces métalliques issues de cette même partie du palais afin de mettre en évidence l'importance du recours à ce matériau pour cette partie du chantier.

²²² Rappelons que seule la signature du site Les Martyrs représentait la signature de la Montagne Noire dans ce travail.

Conclusion

Conclusion

CETTE THESE AVAIT DEUX OBJECTIFS PRINCIPAUX. Ce travail de recherche avait d'abord pour but de réaliser une étude de provenance centrée sur le Moyen Âge et portée sur une aire géographique comprenant le sud de la France et la Lombardie. Nous nous sommes intéressés à la circulation et la diffusion d'objets issus de filières spécifiques liées à l'usage de minerai manganésifère. Nous avons dégagé trois problématiques historiques et archéologiques pour lesquelles une approche d'étude spécifique a été adaptée:

- Etudier la circulation des produits sidérurgiques ariégeois au sein de la zone de production, mais aussi à proximité, afin de contribuer à la compréhension de l'organisation du marché du fer en Ariège ;
- Etudier l'approvisionnement en fer dans la construction du Palais des Papes situé aux confins de plusieurs espaces sidérurgiques dont la Lombardie et l'Ariège ;
- Vérifier l'origine lombarde qui a été attribuée à des pièces d'armures dites lombardes par les études stylistiques.

Pour traiter ces problématiques à caractère historique, il a été nécessaire de mettre au point une nouvelle méthodologie combinant l'analyse des éléments traces à une approche d'analyse multivariée capable de traiter le nombre conséquent de données analytiques.



Afin de répondre à ces objectifs, nous avons dû, en premier lieu, mettre en place un corpus représentatif de la signature chimique des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard. Il se

composait à la fois d'échantillons de minerais archéologiques et géologiques, de scories et de demi-produits issus de différents sites archéologiques de ces zones de production. Des échantillons obtenus à partir d'une reconstitution expérimentale ont complété le corpus ariégeois.

Notre travail a ensuite consisté à mettre en place une approche analytique multi-technique (analyses des éléments majeurs et des éléments présents à l'état de traces) et multi-échelle (analyses macroscopique et microscopique) ce qui nous a permis de déterminer la composition de l'ensemble des échantillons. C'est pourquoi, en plus de la méthode d'analyse usuellement employée qu'est l'EDS couplée au MEB pour la quantification des éléments majeurs, nous avons été amenés à utiliser des méthodes expérimentales plus spécifiques adaptées à l'analyse des éléments traces : l'ICP-MS et l'INAA pour les minerais et les scories, ainsi que des techniques de caractérisation microscopique pour les inclusions dans les objets : l'ICP-MS par ablation laser et la micro-fluorescence X en géométrie confocale sous rayonnement synchrotron. L'utilisation de l'ICP-MS, pour l'analyse globale des éléments traces dans les scories et les minerais, a nécessité de développer un protocole de minéralisation adapté à la composition des scories manganésifères. Enfin, pour les inclusions, l'analyse élémentaire non destructive des très petites inclusions (<30 μ m) n'avait pas encore fait l'objet d'études approfondies. Aussi, nous avons mis en avant l'intérêt de l'utilisation de la micro-fluorescence X confocale sous rayonnement synchrotron. Cette méthode, rendue nécessaire pour l'analyse des inclusions dans les armures, a demandé non seulement de développer une méthodologie de travail adaptée mais aussi de mettre au point une stratégie de quantification pour les éléments traces détectés. Celle-ci a permis d'obtenir des résultats satisfaisants qui ont été validés par ICP-MS par ablation laser. Nous avons montré les potentialités et les limites de cette technique analytique dans le cadre de nos études et exposé les possibilités d'autres méthodes à tester.



L'un des deux objectifs cités a consisté à établir une méthodologie basée sur l'approche multivariée afin de caractériser la signature chimique des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard, et de la pister dans les inclusions des objets archéologiques. Elle doit tenir compte uniquement des éléments qui passent totalement dans la scorie et qui ne sont pas pollués au cours des différentes étapes de la chaîne opératoire directe. La méthodologie que nous avons ainsi mise en place consiste à :

- 1. sélectionner, dans une première approche, les éléments discriminants. Pour ce travail, douze éléments ont été pris en compte dans l'analyse multivariée.
- 2. transformer les données élémentaires en logarithmes de rapports que nous avons appelés « X_{ij} ».

- 3. appliquer l'analyse discriminante à ces logarithmes de rapports associés aux variables définissant les espaces sidérurgiques et les objets d'origine inconnue. Cette méthode de statistique multivariée, supervisée, permet de comparer les signatures chimiques des zones de production avec celles des objets. Ce travail est effectué de deux manières différentes : lorsque la signature d'un objet est comparée à celle d'un unique espace sidérurgique ou lorsque plusieurs hypothèses de provenances sont évaluées.

Dans le cas où deux classes seulement sont considérées dans l'analyse discriminante (classe objet et classe espace sidérurgique), la détermination de l'origine de l'objet est basée sur un abaque de compatibilité de provenance établi à partir des valeurs absolues des projections des variables sur l'axe discriminant (LD1). Ce graphique, qui exprime la distance quartile en fonction de la distance médiane des projections des objets à l'observation la plus proche qui définit l'espace sidérurgique, met en exergue différents domaines de compatibilité de signature avec la zone de production (compatible, probable, indéterminé et non compatible) et permet subséquemment de tester une hypothèse de provenance. Les valeurs frontières de ces domaines ont été établies pour l'Ariège et la Lombardie, les deux principales zones de production considérées dans notre étude. Les différents domaines de compatibilité sont délimités à partir de valeurs seuils des distances médiane et quartile déterminées expérimentalement. Ces dernières pourront être affinées à la suite de l'analyse d'autres objets issus de l'espace considéré et ceux d'une origine différente.

Dans le cas où plus de deux classes sont prises en compte (plusieurs provenances sont par conséquent envisagées), une analyse visuelle permet, dans un premier temps, de privilégier une provenance spécifique sur les plans de projection formés par les axes discriminants de l'analyse. Cette dernière est ensuite comparée de manière individuelle avec les variables de l'objet d'origine inconnue.

Ce travail nous a ainsi permis d'élaborer un outil efficace qui a été appliqué à nos données. Celui-ci a permis de développer une méthodologie de travail générale pour comparer les signatures chimiques des espaces sidérurgiques étudiés avec celles des objets d'origine inconnue potentiellement issus de ces espaces :

- *Le premier filtre des teneurs absolues*

Dans une première étape, l'observation des teneurs absolues en manganèse sert de premier filtre pour l'exclusion d'objets archéologiques produits à partir d'un minerai ne présentant pas ces signatures fortes.

- *L'utilisation de l'analyse multivariée : application de l'analyse discriminante linéaire*

L'approche multivariée est appliquée de deux manières spécifiques selon que l'on cherche à comparer la signature chimique de l'objet avec celle d'un seul espace sidérurgique ou plusieurs espaces (voir paragraphe précédent).

- *Cas particulier : l'application de filtres spécifiques pour les très petites inclusions (de l'ordre de 10 à 30 μ m)*

Si la microfluorescence X en géométrie confocale sous rayonnement synchrotron est utilisée pour l'analyse inclusionnaire, le nombre d'éléments autorisés pour caractériser une signature chimique est faible et l'analyse multivariée ne peut être appliquée. Par conséquent, les teneurs absolues en éléments traces dans les inclusions des objets sont dans un premier temps confrontées à celles contenues dans les échantillons de l'espace sidérurgique, puis les rapports des éléments traces lithophiles non pollués sont comparés.



Comme nous l'avons vu, l'autre objectif de ce travail, à caractère historique, était triple. Il s'agissait d'appliquer notre méthodologie à la problématique de provenance, articulée autour des trois cas d'études à caractère historique.

- Nous avons reconstitué certaines caractéristiques de la circulation des produits sidérurgiques ariégeois à partir de l'étude de l'origine d'objets mis au jour sur différents sites archéologiques du Vicdessos et du Couserans, et en se fondant sur l'abaque de compatibilité avec une provenance ariégeoise. Dans un premier temps, les résultats ont confirmé la grande hégémonie de la mine de Rancié à l'époque médiévale pour les fournitures du minerai des moulins du Vicdessos et de certaines installations du Couserans. Dans un second temps, il a pu être montré qu'une part importante des objets analysés et trouvés en Ariège n'a vraisemblablement pas été réalisée à partir d'un fer local et que les sources d'approvisionnement sont diverses. Nous avons pu illustrer le fait que l'Ariège, en plus d'être une région de production, est tout autant un espace de marché où circulent des produits de différentes provenances. L'examen critique des résultats, en association avec les données historiques, permet de dégager trois aspects de ce marché :

- Dans le Vicdessos, la complexité du marché du point de vue économique à travers l'analyse des objets mis au jour sur un site situé à proximité du mont Rancié (Montréal-de-Sos). Elle est liée à la localisation de ce site non loin de routes commerciales.
- Dans le Couserans, l'éloignement des châteaux par rapport aux sites de production ravitaillés en minerai du Rancié ou, d'un point de vue politique, l'image d'une zone non encore approvisionnée en ce minerai, aux XIII^e-XIV^e siècles, avant que son exportation soit autorisée vers le Couserans au milieu du XIV^e siècle.
- De manière opposée, le reflet du contrôle politique de l'approvisionnement en minerai du mont Rancié dans les vallées du Couserans voisines du Vicdessos (vallées d'Ercé et de Massat) aux XIV^e-XV^e siècles, et non celui d'un marché libre.

Enfin, un résultat important de notre travail met en évidence que du fer ariégeois est présent dans la collégiale St-Etienne de Capestang ce qui attesterait de la diffusion du fer de Foix jusqu'à Capestang, comme cela a été montré par l'analyse des sources historiques pour d'autres produits.

- Dans le sud de la France, le choix du Palais des Papes d'Avignon pour étudier les sources d'approvisionnement en fer d'un chantier médiéval s'imposait. Il était d'autant plus justifié dans cette étude qu'il est situé à la confluence des deux zones de commercialisation des produits ariégeois et lombards. Nous avons montré qu'au moins cinq groupes de provenance peuvent être différenciés pour quatre chantiers du palais neuf. Ces résultats confirmeraient que la Chambre apostolique, qui était le fournisseur exclusif du palais, achetait auprès du « maître des ferrures » des productions d'origines diverses. Les fournitures pour les éléments architecturaux de la tour des Latrines, construite en une seule année, sont également diverses. L'une d'entre elles est compatible avec une production en Ariège. L'origine qui est privilégiée pour les fers d'œuvre de la tour de Trouillas et de la Galerie du Conclave est celle du Dauphiné. Cette dernière hypothèse reste néanmoins à confirmer par la réalisation d'un corpus plus représentatif de l'espace sidérurgique. En revanche, de façon intéressante, il n'a pas été possible de mettre les fers du Grand Promenoir en lien avec une provenance particulière.

- L'étude des armures dites lombardes n'a pu être réalisée avec une approche multivariée. A partir de la comparaison des teneurs absolues et des rapports des éléments traces non pollués quantifiés dans les inclusions, nous avons montré que certaines provenances lombardes attribuées à des armures de la Wallace Collection peuvent être remises en question pour trois, voire quatre, d'entre elles.



En conclusion, ce travail a eu une double dimension.

Du point de vue méthodologique, nous avons établi une approche basée sur l'analyse multivariée adaptée à la description d'un grand nombre de données et qui répond aux exigences des études de provenance. Nous avons montré, qu'en se plaçant autour d'une problématique dont le cadre historique et archéologique est bien documenté, les résultats obtenus sont convaincants. A ce titre, les résultats archéométriques acquis pour l'étude du marché du fer en Ariège ont révélé une cohérence avec les données historiques disponibles. Par cet intermédiaire en particulier, nous avons pu montrer la validité de l'approche.

Pour les techniques expérimentales, nous avons contribué au développement de la micro-fluorescence X en géométrie confocale mettant en jeu le rayonnement synchrotron pour nous permettre d'analyser de manière non destructive les inclusions de petite taille (de l'ordre de 10

à 30 μ m). Cette méthode demande toutefois à être confortée par la quantification d'un nombre plus conséquent d'éléments.

Du point de vue des thématiques historiques, nous avons contribué à la compréhension du marché du fer ariégeois et révélé des sources d'approvisionnement dans la construction du Palais des Papes en Avignon qui demeuraient à ce jour inconnues. Enfin, l'étude sur les échantillons d'armures offre l'occasion de remettre en cause l'origine lombarde de certaines pièces.

L'ensemble de ces résultats montre toute l'importance des moyens offerts par l'archéométrie pour envisager fournir des réponses aux études à caractère historique des métaux anciens.



Ce travail offre plusieurs perspectives pour les recherches à venir.

L'abaque de compatibilité avec une provenance ariégeoise et lombarde proposé ici doit être affiné, en particulier pour la Lombardie, afin de réduire l'étendue du domaine « indéterminé ». Pour cela, de nouvelles données analytiques doivent être collectées sur des objets issus de l'espace étudié mais aussi d'une origine différente. De plus, afin d'améliorer la discrimination entre les signatures des différents espaces sidérurgiques, une étude spécifique sur une sélection de variables élémentaires notamment est à envisager.

L'examen de nouveaux objets sur la zone ariégeoise permettrait également d'approfondir la problématique relative à la circulation des produits sidérurgiques en Ariège en envisageant un échantillonnage à deux niveaux sur les sites archéologiques : en sélectionnant d'une part un type d'objet livré en série à la fouille dans l'objectif de saisir la diversité des fournitures, et d'autre part, différentes variantes des produits ferreux afin d'identifier d'éventuelles spécificités d'approvisionnement. De façon concomitante à ce travail, il faudra s'intéresser à d'autres zones de production identifiées par la documentation écrite et l'archéologie comme fournitures potentielles du fer en Ariège (la Catalogne, le Minervois, le Comminges, le Roussillon) pour identifier l'ampleur des contacts entre l'Ariège et ces zones de production. Sous un autre angle, afin d'appréhender la diffusion du fer ariégeois et étudier le commerce de proximité, plus lointain, voire à longue distance, l'examen de fers issus de bâtiments édifiés en dehors de la zone de production ariégeoise et dans des régions distinctes, est capital.

Si entre les XVII^e et XIX^e siècles, les ressources propres en minerai présentes en Andorre permirent le développement d'une activité sidérurgique dans cette zone pyrénéenne, les vallées andorranes n'étaient en revanche pas tournées vers une production de fer significative à la période médiévale contrairement à ses vallées voisines ariégeoises. Néanmoins, au Moyen

Âge, l'existence d'ateliers sidérurgiques est attestée dans cet espace. Les historiens l'attribuent non pas à une production locale de fer mais plutôt au travail du fer qui ne peut s'expliquer que par le commerce du fer en Andorre. Les fonds documentaires et les preuves archéologiques conduisent alors à penser qu'à cette période, la zone andorrane achetait son fer qui provenait du nord de la Principauté, grâce aux cols qui constituaient alors des routes commerciales. Ainsi, la production du Sabarthès serait exportée vers l'Andorre. Il pourrait par conséquent être intéressant de vérifier que le fer andorran à l'époque où aucune production n'est attestée dans les vallées andorranes soit en partie originaire d'Ariège. En ce sens, une étude sur l'origine des fers mis en œuvre dans les constructions médiévales en Andorre, qui constitue par ailleurs l'une des perspectives à ce travail les plus réalistes du point de vue des moyens à mettre en œuvre, peut être envisagée dans le but de suivre la commercialisation des produits sidérurgiques ariégeois dans cette zone pyrénéenne.

Les études menées ici n'ont pas permis de caractériser une grande partie des échantillons prélevés à ce jour sur le Palais des Papes d'Avignon. Il serait intéressant, d'une part pour confirmer certaines hypothèses de fournitures et d'autre part afin de quantifier la diversité des sources d'approvisionnement, d'élargir les prélèvements à un plus grand nombre de fers d'œuvre du palais. Il sera également indispensable d'analyser un plus vaste corpus d'échantillons issus du Dauphiné dans l'objectif de confirmer cette hypothèse de provenance.

L'analyse de composition non destructive des inclusions de petites tailles présentes dans des échantillons manufacturés et précieux revêt une importance primordiale pour l'étude de leur provenance. Des études complémentaires devront être réalisées en microfluorescence X confocale, en particulier à basse énergie, afin de détecter un nombre plus significatif d'éléments traces lithophiles et non pollués. Ainsi, la quantification de l'élément baryum pourrait s'avérer être particulièrement intéressante afin de caractériser la signature des échantillons d'origine lombarde. De plus, d'autres méthodes analytiques, telles que le LIBS, pourraient éventuellement permettre d'atteindre ce but.

Enfin, nous souhaitons mettre l'accent sur la volonté de mettre à disposition les résultats issus de la caractérisation des signatures chimiques des espaces ariégeois et lombard. A ce titre, pour permettre à la communauté archéologique et archéométrique, intéressée par les problématiques de provenance des objets ferreux, de bénéficier de ces résultats et de tester des hypothèses de provenance, il pourrait être envisageable de rendre accessible l'utilisation des abaques de compatibilité de provenance proposés ici ainsi que d'importantes bases de données qui ont pu être réalisées. Ce type d'abaque qui constitue une base concrète pour permettre la poursuite de ces recherches pourrait ainsi bénéficier d'une utilisation plus systématique de la part de la communauté.

Bibliographie

Références bibliographiques

- AITCHISON, J., BARCELO-VIDAL, C. & PAWLOWSKY-GLAHN, V. (2002), *Some comments on compositional data analysis in archaeometry, in particular the fallacies in Tangri and Wright's dismissal of logratio analysis*. *Archaeometry*. **44**(2), p. 295-304.
- ARNOUX, M. (2001), *Innovation technique, intervention publique et organisation du marché : aux origines du district sidérurgique de la Valtelline (XIII^e-XIV^e siècles)*, In Ph. BRAUNSTEIN (dir.), *La sidérurgie alpine en Italie (XII^e-XVII^e siècles)*, Rome, Ecole Française de Rome, 2001, p. 215-251.
- BARRALIS, J. & MAEDER, G. (1993), *Précis de métallurgie*. 6^{ème} édition. Paris: AFNOR/Nathan. 185 p.
- BAUVAIS, S. (2007), *Evolution de l'organisation des activités de forge dans le nord du Bassin parisien au second âge du fer. Etudes pluridisciplinaires de la chaîne opératoire en métallurgie du fer*. Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, Université de Franche-Comté, sous la direction de P. Fluzin, 3 vol., 1369 p.
- BAXTER, M.J. (1994), *Exploratory Multivariate Analysis in Archaeology*. Edinburgh University Press., Edinburgh, 307 p.

- BAXTER, M.J. (2001), *Statistical Modelling of Artefact Compositional Data*. Archaeometry. **43**, p. 131-147.
- BAXTER, M.J. (2003), *Statistics in Archaeology*. ed. B. Everitt., Hodder Arnold., 292 p.
- BAXTER, M.J. (2008), *Mathematics, statistics and archaeometry: the past 50 years or so*. Archaeometry. **50**(6), p. 968-982.
- BAXTER, M.J., BEARDAH, C.C., COOL, H.E.M. & JACKSON, C.M. (2005), *Compositional data analysis of some alkaline glasses*. Mathematical Geology. **37**(2), p. 183-196.
- BAXTER, M.J. & FREESTONE, I.C. (2006), *Log-ratio compositional data analysis in archaeometry*. Archaeometry **48**(3), p. 511-531.
- BEAUCHEMIN, D., GREGOIRE, D.C. & GUNTHER, D. (2000), *Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry*. ed. Elsevier Science & Technology, 594 p.
- BECKHOFF, B., KANNGIEßER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R. & WOLFF, H. (2006), *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, ed. Springer, 897 p.
- BELHOSTE, J.-F. (2000), *Martinetus et fusina dans la sidérurgie alpine aux XIII^e et XIV^e siècles*, In Il Ferro Nelle Alpi, Actes du colloque Iron in the Alps, Desposits, mines and metallurgy from antiquity to the XVI century. Biennio 2000. ed. Biennio: Tizzoni, C.C. and Tizzoni, M , (dir.), p.146-151.
- BELHOSTE, J.-F. (2001), *Mutations techniques et filières marchandes dans la sidérurgie alpine entre XIII^eet XV^e siècle*, In Ph. BRAUNSTEIN (dir.), La sidérurgie alpine en Italie (XIIe-XVIIe siècles), Rome, Ecole Française de Rome, 2001, p. 515-592.
- BELHOSTE, J.-F., LECHARBONNIER, Y. & ARNOUX, M. (1991), *La métallurgie normande XIIe-XVIIe siècles. La révolution du haut fourneau*. Cahiers de l'Inventaire. Vol. 14., Paris, 322 p.
- BELHOSTE, J.-F., CLAERR-ROUSSEL, C., LAUSS, F., PHILLIPE, M. & VION-DELPHIN, F. (1994), *La métallurgie comtoise XV^e-XIX^e siècle*, Besançon, l'Inventaire, 1994, p. 20-21 et p. 49-50.

- BENOIT, P. (1994), *L'industrie cistercienne (XIIIe -première moitié du XIVe siècle)*, dans HETZLEN, Ch., VOS, R. de, Monachisme et technologie dans la société médiévale du Xe au XIIIe siècle, Actes du colloque scientifique international, Cluny, 4-6 septembre 1991, Cluny, E.N.S.A.M., p. 51-108.
- BENOIT, P. & BERTHIER, K. (1998), *L'innovation dans l'exploitation de l'énergie hydraulique d'après le cas des monastères cisterciens de Bourgogne, Champagne et Franche-Comté*, dans P. BECK (dir.), *L'innovation technique au Moyen Age*, Actes du VIe Congrès international d'Archéologie médiévale, Paris, p. 58-66.
- BERNARDI, Ph. & DILLMANN, Ph. (2005), *Stone skeleton or iron skeleton: The provision and use of metal in the construction of the Papal Palace at Avignon in the 14th century*, In R. BORK (dir.), *De Re Metallica. The uses of metal in the Middle Ages*, Ashgate, p. 297-315.
- BERRANGER, M. (2009), *Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VII^e au I^{er} av. J.-C.. Approches interdisciplinaires*. Thèse de doctorat de l'Université Paris 1, Panthéon-Sorbonne. Vol. 1, 320 p.
- BONHÔTE J., CANTELAUBE, J. & VERNA, C. (1999), *De la mouline à la forge à la catalane : six siècles de sidérurgie directe dans les Pyrénées ariégeoises (XIII^e-XIX^e siècles)*, In *Les hommes et leur patrimoine en Comminges, Identités, espaces, cultures, aménagement du territoire*, Actes du 52^e Congrès de la Fédération Historique des Pyrénées, Saint-Gaudens, juin 1999, Saint-Gaudens, 2000, p. 749-792.
- BRAUNSTEIN, Ph. (2001), *La sidérurgie alpine en Italie (XIIIe - XVIIe siècle)*, ed. Ph. BRAUNSTEIN. Vol. 290, Rome, Ecole Française de Rome, 624 p.
- BRAUNSTEIN, Ph. (2003), *Travail et entreprise au Moyen Âge*, ed. De Boeck Université, 523 p.
- B.R.G.M., *Carte des gîtes minéraux de la France à 1/500 000^e*, feuille de Marseille, Epinal, 1984.
- BRUNO-DUPRAZ, J. & PEYRE, Ph. (1988), *Site de la Pelouse, commune de Pinsot (Isère). Industrie de fer XVII^e siècle*. Rapport de sondage 1988, 52 p.
- BUCHWALD, V.F. & WIVEL, H. (1998), *Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects*. *Materials Characterization*, **40**, p. 73-96.

- CANTELAUBE, J. (1995), *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*. Symposi internacional sobre la Farga catalana. 1993. Ripoll, p. 27-36
- CANTELAUBE, J. (2000), *De la forge à bras à la forge à la catalane : évolution du bas fourneau de réduction directe du minerai de fer dans les Pyrénées ariégeoises*. In 6è curs d'arqueologia d'Andorra 2000. L'obtenció del ferro pel procediment directe entre els segles IV i XIX. Andorra, p. 9-28.
- CANTELAUBE, J. & CODINA, O. (2008) *La réduction directe et l'acier : le cas à la catalane (XVIIe - XIXe siècle)*. In *L'acier en Europe avant Bessemer*. Colloque international, Paris, Conservatoire national des arts et métiers (Cnam, Iramat, Université de Paris VIII), Cnam décembre 2005, CNRS).
- CHARLTON, M. (2007), *Ironworking in Northwest Wales: An Evolutionary Analysis*. Unpublished PhD Thesis, University College London.
- CHAUSSIN, C. & HILLY, G. (1962), *Elaboration des métaux*, Métallurgie, t.2., ed. Dunod, 267 p.
- CHAUVEL, J.-J (2006) *Analyse des produits de la réduction directe- Expérimentation 2002*, In *Vents et fours en paléoméallurgie du fer. Du minerai à l'objet*. Programme Collectif de Recherche –SRA Bretagne, Rapport final, p. 142-157.
- CHEVALIER, M. (1956), *La vie humaine dans les Pyrénées ariégeoises*, Paris, 1061 p.
- CHOPELAS, A. (1991), *Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite*. *American Mineralogist*, Volume 76, p.1101-1109.
- CODINA, O. (2000), *L'extraction du minerai de fer en Andorre au XVIIe - XIXe. Les mines de la Collada dels meners (alt. 2723 m.)*, In *Les mines en Europe du Moyen Age au XXe siècle*, Colloque organisé par l'I.C.P. et l'université Paris I, Paris, janvier 2000.
- CODINA, O., BOSCH, J. M. & VILA, T. (2001a), *Le dernier bas fourneau. L'obtention du fer par le système direct à la fin du XIXème siècle*. In *Le fer dans les Alpes du Moyen-Age au XIX^e siècle*. Actes du colloque international de saint-Georges-d'Hurtières, 1998. Col. Temps modernes.p. 155-166.

- CODINA O., BOSCH J. M. & VILA, A. (2001b), *La farga Rossell, el zenit de l'obtenció del ferro pel procediment directe*. Col. Monografies del Patrimoni Cultural d'Andorra, Ed. Govern d'Andorra, Andorra, 131 p.
- CODINA, O., BOSCH, J.M. & VILA, A. (2003), *La production du fer en Andorre au Moyen-Âge. Du mythe à la réalité des documents historiques*. In Etudes Roussillonaises, Revue d'histoire et d'archéologie méditerranéennes, t.XX, p. 53-60.
- CONDET, F. & REYNAUD, A. (2009), *Atlas métallographique des fontes*, ed. Techniques des Industries de la Fonderie, 205 p.
- COUSTURES, M.-P., BEZIAT, D. & TOLLON, F. (2003), *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. **45**(4), p. 599-613.
- COUSTURES, M.-P., RICO, C., BEZIAT, D., DJAOUI, D., LONG, L., DOMERGUE, C. & TOLLON, F. (2006), *La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône). Etude archéologique et archéométrique*. In Gallia, **63**, p. 243-261.
- CREW, P. (1991), *The Experimental Production of Prehistoric Bar Iron*. Historical Metallurgy, 25, 12, extrait 16 p.
- CREW, P. (2000), *The Influence of Clay and Charcoal Ash on Bloomery Slags*. In Il Ferro Nelle Alpi, Actes du colloque Iron in the Alps, 2000. ed. Bienno: Tizzoni, C.C. and Tizzoni, M., (dir.), p. 38-48.
- CREW, P. & CHARLTON, M. (2007), *The anatomy of a furnace and some of its ramifications*, In Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy, ed. S La Niece, D Hook, and P Craddock, London Archetype Publications, p. 219-225.
- CUCINI, C. & TIZZONI, M. (2006), *Gli Scarti Della Produzione Siderurgica*, In Alle origini della siderurgia lecchese. Ricerche archeometallurgiche ai Piani d'Erna, M. Tizzoni, C. Cuccini, and M. Ruffa, Lecco, 2006, p.95-128.
- CUCINI TIZZONI, C. (1999), *Ponte di Val Gabbia I e II : i bassofuochi di Età Longobarda*, In La miniera perduta. Cinque anni di ricerche archeometallurgiche nel territorio di Bienno: Breno, 1999, p. 141-182.

- DAUBRÉE, A (1868), *Aperçu historique sur l'exploitation des métaux dans la Gaule*, Revue archéologique, 17, p.289-313.
- DEGRYSE, P., SCHNEIDER, J., KELLENS, N., WAELKENS, M. & MUCHEZ, Ph. (2007), *Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos (south-west Turkey): a combined lead and strontium isotope study on iron artefacts and ores*. Archeometry, **49**(1), p. 75-86.
- DESAULTY, A.-M. (2008), *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application des études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*. Université Technologique de Belfort-Montbéliard, 306 p.
- DESAULTY, A.-M., MARIET, C., DILLMANN, P., JORON, J.L., FLUZIN, P. (2008), *The study of provenance of iron objects by ICP-MS multi-elemental analysis*. Spectrochimica Acta Part B. (**63**), p. 1253-1262.
- DESAULTY, A.M., DILLMANN, Ph., L'HÉRITIER, M., MARIET, C., GRATUZE, B., JORON, J.L. & FLUZIN, P. (2009) *Does it come from the Pays de Bray? Examination of an origin hypothesis for the ferrous reinforcements used in French medieval churches using major and trace element analyses*. Journal of Archaeological Science. **36**(10), p. 2445-2462.
- DEVOS, W., SENN-LUDER, M., MOOR, C. & SALTER, C. (2000), *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. 366, p. 873–880.
- DIEUDONNÉ-GLAD, N., PARISOT, J., DUPONT, E., GAUTTIER, W. & WISSLER, D. (2001) *Metallography of five flat iron bars with socket from the river Saône (France)*. Historical Metallurgy, **35**(2), p. 67-73.
- DILLMANN, Ph. (1998), *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 indirect)*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France, 300 p.

- DILLMANN, Ph. (2006), *Etude des alliages ferreux anciens : élaboration, utilisation, altération. Apport des techniques microfaisceau*. Habilitation à diriger des recherches, 101 p.
- DILLMANN, Ph. (2007), *Les matériaux ferreux dans les monuments historiques avant le XIX^e siècle, structure et propriétés des matériaux*. Monumental, semestriel 2, p.92-97.
- DILLMANN, Ph. (2009), *De Soissons à Beauvais: le fer des cathédrales de Picardie, une approche archéométrique*. In Timbert, A. ed. *L'Homme et la Matière: l'emploi du plomb et du fer dans l'architecture gothique*. Picard, Paris, p. 93–112.
- DILLMANN, Ph. (2009), *Pour une expérimentation archéométrique. Réflexions sur une approche spécifique de la reconstitution de la chaîne opératoire du fer*. In Nouvelles de l'Archéologie n°116. Archéologie expérimentale du bas-fourneau, 64 p.
- DILLMANN, Ph. & BALASUBRAMANIAM, R. (2001), *Characterization of ancient Indian iron and entrapped slag inclusions using electron, photon and nuclear microprobes*. Bull. Mater. Sci. **24**(3), p. 317-322.
- DILLMANN, Ph., FLUZIN, Ph. & CHEVALLIER, P. (2002), *Determination of ironmaking processes using synchrotron microprobe*. British Archaeological Reports International Series. **1043**(II), p. 327-344.
- DILLMANN, Ph. & BERNARDI, Ph. (2003), *Premiers résultats métallographiques sur les tirants de fer du Palais des Papes d'Avignon. Eléments de réflexion sur la qualité et la provenance des matériaux ferreux utilisés dans la construction monumentale au Moyen-Age*, In Au delà de l'écrit. Les hommes et leurs vécus matériels au Moyen Âge à la lumière des sciences et des techniques. Nouvelles perspectives, I.P. J.-P. Sosson, ed. BREPOL, Louvain-la Neuve. p. 241-279.
- DILLMANN, Ph., BERNARDI, Ph. & FLUZIN, Ph. (2004), *Iron in medieval monuments. Metallographic analysis of irons coming from the Palais des Papes in Avignon*. La Revue d'Archéométrie, 2003. **27**, p. 183-192.
- DILLMANN, Ph., TEREYGÉOL, F., & VERNA, C. (2006), *Premières analyses métallographiques des produits sidérurgiques trouvés sur le site médiéval de Castel-Minier (Aulus-les-Bains, 09)*. La Revue d'Archéométrie. **29**, p. 7-14.

- DILLMANN, Ph. & L'HÉRITIER, M. (2007), *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. *Journal of Archaeological Science*. **34**(11), p. 1810-1823.
- DISSER, A. (2009), *Analyse des inclusions pour les études de provenance des objets ferreux archéologiques. Le cas des crampons en fer du pont médiéval de Dieulouard-Scarponna (Meurthe-et-Moselle)*. Master 2 Recherche Matériaux du Patrimoine Culturel, Bordeaux 3, 97 p.
- DOMERGUE C. (dir) (1993), *Un centre sidérurgique romain dans la Montagne Noire. Le domaine des Forges (Les Martyrs, Aude)*, 27e Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise, CNRS, Paris.
- DOSWALD, C. (1994), *Les lingots de fer protohistoriques en Europe occidentale : problématique générale*. In ed. Mangin M., *La sidérurgie ancienne de l'Est de la France, dans son contexte européen : archéologie et archéométrie*, Actes du Colloque International de Paléométaballurgie de Besançon, 9-13 nov. 1993. *Annales littéraires de l'Université de Besançon*, 536, Paris, les Belles Lettres, p. 333-343.
- DUBOIS, Cl. (1990) *Archéologie de l'environnement forestier en milieu métallurgique et minier en l'Ariège : orientation de recherches diachroniques*, D.E.A Université de Provence, 303 p.
- DUBOIS, Cl. (1996), *Métallurgie du fer en Ariège de l'Antiquité au XVII^e siècle : le point sur les données archéologiques*. Actes du Symposium Paléométaballurgie du fer et cultures, Belfort, ed. Vulcain, Paris, p. 387-396.
- DUBOIS, Cl. (2000), *Elements sur l'origine de la production du fer en Ariège : le site de Lercoul*. In 6^e curs d'arqueologia d'Andorra 2000. L'obtencio del ferro pel procediment directe entre els segles IV i XIX. Andorra, p.176-188.
- DUMAS, J.-B (1833), *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4, Béchét Jeune, 744 p.
- ESCHENLOHR, L & SERNEELS, V. (1991), *Les bas fourneaux mérovingiens de Boécourt, les Boulies (Jura, Suisse)*, Porrentruy, 144 p.
- FALKENBERG, G., DIETSCH, R. , FITTSCHEN, U., SIMON, R. , WEISSBACH, D. (2007), *A new approach to free standing thin film reference samples for micro XRF analysis*. 19th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, ICXOM 2007.

- FELLS, S (1983), *The Structure and Constitution of Ferrous Process Slags*. Unpublished PhD thesis, University of Aston in Birmingham.
- FISET, M., CHOUINARD, A., MOUSSETTE, M. & AUGER, R. (2001), *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 n°10, Série archéométrie n°1. 10, p. 33-49.
- FLUZIN, Ph. (1983), *Notions élémentaires de sidérurgie*. In *Métallurgies Africaines, nouvelles contributions*, N. ECHARD (dir.), Mémoire de la Société des Africanistes, n°9, Paris, p. 13-44.
- FLUZIN, Ph. (1994), *Interprétation des études métallographiques des scories ; recherches d'éléments discriminatoires*. In ed. Mangin M., *La sidérurgie ancienne de l'Est de la France dans son contexte européen : archéologie et archéométrie*, Actes du colloque international de paléométaballurgie de Besançon, 1993, Les Belles Lettres, p.24-30.
- FLUZIN, Ph. (1998), *Ponte di Val Gabbia III (Bienna). Les premiers résultats des études métallographiques*. Actes du colloque Iron in the Alps, Desposits, mines and metallurgy from antiquity to the XVI century. Bienna 2000. ed. Bienna: Tizzoni, C.C. and Tizzoni, M (dir.), p.24-29.
- FLUZIN, Ph. (2006), *Premiers résultats des études métallographiques concernant les masses de métal brutes*. In *Alle origini della siderurgia lecchese. Ricerche archeometallurgiche ai Piani d'Erna*, M. Tizzoni, C. Cuccini, and M. Ruffa, Lecco, 2006, p. 129-146.
- FLUZIN, Ph. & LECLÈRE, D. (1998), *Etat de l'interprétation des scories sidérurgiques à partir d'investigations métallographiques*. In DIEUDONNÉ-GLAD, N., NICOLINI, G., *Les métaux dans l'Antiquité : travail et conservation*. Actes du Colloque International de Poitiers, 28-30 sept. 1995, monographies *Instrumentum*, 6, Montagnac, ed. M. Mergoil, p. 135-144.
- FLUZIN, Ph., PLOQUIN, A. & SERNEELS, V. (2000), *Archéométrie des déchets de production sidérurgique. Moyens et méthodes d'identification des différents éléments de la chaîne opératoire directe*, Gallia, n° 57, p. 101-121.
- FLUZIN, Ph., PLOQUIN, A. & DABOSI, F. (2004), *Approches métallographiques et archéométriques*. In *Le fer*, M. MANGIN (dir.), Paris, ed. Errance, p. 113-173.

- FRANÇOIS, J. (1843), *Recherches sur les gisements et le traitement direct des minerais de fer dans les Pyrénées et tout particulièrement dans l'Ariège, suivies de considérations historiques, économiques et pratiques sur le traitement du fer et de l'acier dans les Pyrénées*. Paris, 2 Vol.
- GAIER, C. (1995), *Armes et combats dans l'univers médiéval*. De Boeck Université, Bibliothèque du Moyen Âge, 418 p.
- GALE, N.H., BACHMANN, G., ROTHENBERG, B., STOS-GALE, Z.A. & TYLECOTE, R.F. (1990), *The adventitious production of iron in the smelting of copper*. In *The ancient metallurgy of copper: archaeology, experiment, theory*, ed. B. Rothenberg, p. 182-191.
- GIUSSANI, B., MARELLI, M., RECCHIA, S., COLPANI, F., ANGELINI, I. & ARTIOLI, G. (2007), *Tracing the provenance of ancient copper objects : A multivariate data analysis approach*. Proceedings of the 2nd International Conference on Archaeometallurgy in Europe. Aquileia, Italy, 17-21 June 2007.
- GORDON, A.D. (1999), *Classification (2nd edition)*. ed. C.e. Hall/CRC. London, 272 p.
- GRATUZE, B. (1999), *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*. **26**, p. 869-881.
- GRATUZE, B., BLET-LEMARQUAND, M. & BARRANDON, J.-N. (2001), *Mass spectrometry with laser sampling: A new tool to characterize archaeological materials*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **247**(3), p. 645-656.
- GRIMBERT, L. (dir.) (2006), *Savignac-les-Ormeaux, un atelier sidérurgique moderne (XVI^e-XVIII^e s.)*. DFS, INRAP, 2005, 360 p.
- GROLIMUND, D., SENN, M., TROTTMANN, M., JANOUSCH, M., BONHOURE, I., SCHEIDEGGER, A.M. & MARCUS, M. (2004), *Shedding new light on historical metal samples using micro focused synchrotron X ray fluorescence and spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B*. **59**, p. 1627-1635.
- GUILLOT, F. (dir.) (2006), *Rapport intermédiaire de fouilles programmées 2005, Montréal-de-Sos*, 2005, 300 p.

- GUILLOT, F. (dir.) (2007a), *Rapport intermédiaire de fouilles programmées 2006, Montréal-de-Sos*, 2006, 300 p.
- GUILLOT, F. (dir.) (2007b), *Rapport intermédiaire de fouilles programmées 2007, Montréal-de-Sos*, 2007, 300 p.
- GUILLOT, F. (dir.) (2008), *Rapport final de fouilles programmées triennales, Montréal-de-Sos-Ariège*, 352 p.
- GUILLOT, I. & FLUZIN, Ph.(1987), *Interprétation structurale de l'élaboration et de l'utilisation d'outils miniers*. Bulletin de la société Préhistorique Française. **84**(8), p. 248-256.
- GUILLOT, I., FLUZIN, Ph., BENOIT, P. & BÉRANGER, G. (1991), *Etudes paléométallurgiques comparatives d'outils miniers du XV^e et du XVI^e s.* In Symposium Archäometallurgie von Kupfer und Eisen, Mainz, 1986. Jahrbuch des Römisch-Germanischen Museums Mainz, p.641-655.
- GUILLOT, I., BERTIN, F., FLUZIN, Ph., BENOIT, P. & BÉRANGER, G. (1995), *La Pointerolle, outil des mineurs du XVI^e siècle : synthèse des études métallographiques*. In, BENOIT (P.), FLUZIN (Ph.) (dir.), Paléométallurgie du fer et Cultures, symposium international du comité pour la sidérurgie ancienne, 1990, ed. Vulcain, Belfort, p.509-524.
- HAGEMANN, R. & TREUIL, M. (1998), *Introduction à la géochimie et ses applications*. Ed. CEA. Vol. 1. 445 p.
- HEDGES, R.E.M. & SALTER, C.J. (1979), *Source determination of iron currency bars through the analysis of slag inclusions*. Archaeometry. **21**, p. 161-175.
- HESSE, J.-Ph. (1964), *Les mines roussillonnaises de 1300 à 1550*. Centre d'Etudes et de recherches catalanes des Archives, n° 25, 26 et 27, p. 251-266, 297-310 et 17-26.
- HØRST-MADSEN, L. & BUCHWALD, V.F. (1999), *The characterisation and provenancing of ore, slag and iron from the Iron Age settlement in Snorup*. The Journal of the Historical Metallurgy Society. **33**(2), p. 57-67.
- JANSSENS, K., PROOST, K., & FALKENBERG, G. (2004), *Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB microfocuss beamline: characteristics and possibilities*. Spectrochimica Acta Part B. 59, p. 1637-1645.

- JARRIER, C., (1993), *Minéralogie, pétrologie, et géochimie des résidus sidérurgiques gallo-romains (Ariège et Montagne Noire) ; comparaison avec les résultats des essais in situ de réduction directe du fer*. Thèse multigraphiée, 2 Vol., université Paul-Sabatier, Toulouse III, 400 p.
- JARRIER, C., DOMERGUE, C., PIERAGGI, B., PLOQUIN, A. & TOLLON, F. (1995), *Caractérisation minéralogique, géochimique et métallurgique des résidus de réduction directe, d'épuration et de forge du centre sidérurgique romain des Martys (Aude, France)*. *Revue d'Archéométrie*, **19**, p. 49-61.
- JARRIER, C., DOMERGUE, C., PIERAGGI, B., PLOQUIN, A. & TOLLON, F. (1996) *Archéologie et archéométrie de la sidérurgie romaine dans la Montagne Noire au 1er siècle avant J.-C. le cas des Martys (Aude)*. *Bulletin de la Société d'Etudes Scientifiques de l'Aude*, XCVI, p. 11-22
- JORON, J.L., TREUIL, M., & RAIMBAULT, L. (1997), *Activation analysis as a geochemical tool: Statement of its capabilities for geochemical trace element studies*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **216**(2), p. 229-235
- JUHIN, A. (2005), *Structure métallographique et comportement mécanique des tirants de fer du donjon du château de Vincennes*. Mémoire de M2 de Science des matériaux et nano objets, Universités Paris 6 Pierre et Marie Curie et Paris-Sud 11, 129 p.
- KANNGIEßER, B., MANTOUVALOU, I., MALZER, W., WOLFF, T. & HAHN, O. (2008), *Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **23**, p. 814-819.
- KNAU, H.L., HORSTMANN, D. & SONNECKEN, M. (1996), *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, ed. Errance, p. 152-159.
- KRONZ, A. (2003), *Ancient iron production compared to medieval techniques in Germany: Fayalitic slag and elemental mass balances*. In *Archeometallurgy in Europe*. Milan, Vol.1, p. 555-564.
- L'HÉRITIER, M. (2007), *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. Thèse d'archéologie de l'université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, Paris, 5 Vol., 1285 p.

- L'HÉRITIER, M., DILLMANN, Ph. & BENOIT, P. (2007), *L'emploi du fer dans la construction monumentale à la fin du Moyen Age : production et utilisation*, dans Medieval Europe, Paris.
- L'HÉRITIER, M., DESAULTY, A.-M., DILLMANN, Ph., LEROY, S. & GRATUZE, B. (2008), *Tracing the diffusion of smelting processes and the origins of construction iron through the study of slag inclusions*. In ISA 2008, 37e International Symposium of Archaeometry: Sienna (Italie).
- L'HÉRITIER, M. & DILLMANN, Ph. (sous presse), *Fer ou acier ? Caractérisation des alliages ferreux utilisés dans la construction des églises gothiques au Moyen Âge et à la période moderne. L'exemple de Troyes et de Rouen*, dans Colloque ACIER, Paris.
- LASNIER, T. (2006), *Le château de Mirabat, Rapport de sondage et de dégagement de bâti 2006*, 2 Vol., p.17-26.
- LASNIER, T. (dir.) (2007), *Les fortifications médiévales en Haut Couserans. Prospection thématique*, Rapport 2007, vol.1, 235 p.
- LECHEVALLIER, G., DILLMANN, Ph., BENOÎT, P. & FLUZIN, Ph. (2000), *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. Antibes: APDCA, p. 171-183.
- LEROY, M. (1997), *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, p. 41-56.
- LEROY, M., en collaboration avec Casarotto J.-Th. et Hamon B. (1998), *Autour de la minette, la perdurance de la production du fer en bas fourneau en Lorraine à la fin du Moyen Age*. In P. BECK (dir.) L'innovation technique au Moyen Age, actes du VI^{ème} congrès International de la Société d'Archéologie Médiévale (Dijon, octobre 1996), Paris, éd. Errance, 1998, p. 145-150.
- MC DONNELL, J (1984), *The Crafts of the Blacksmith*. In ed. B.G. Scott, H. Cleere , UISPP, Belfast, p. 87- 89.

- MAGNUSSON, G. & LAPPHYTTAN, G. (1985), *An example of medieval iron production*. In *Medieval Iron in Society*. Stockholm: Jernkontoret and Riksantikvarieambetet, p. 21-57.
- MAHÉ-LE-CARLIER, C. (1997), *Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle*. Thèse de doctorat de sciences appliquées de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 395 p.
- MAHÉ-LE CARLIER, C., DIEUDONNE-GLAD, N. & PLOQUIN, A. (1998), *Des laitiers obtenus dans un bas fourneau ? Etude chimique et minéralogique des scories du site d'Oulches (Indre)*, *Revue d'Archéométrie*, 22, p. 91-101.
- MAHÉ-LE CARLIER, C. & PLOQUIN, A. (1999), *Typologie et caractérisation des scories de réduction de la métallurgie du fer*. *La Revue d'Archéométrie*. 23, p. 59-69.
- MALZER, W. & KANNGIEßER, B. (2005), *Spectrochim. Acta, Part B*, 60, p. 1334-1341.
- MANGIN, M. (2004), *Le Fer*. Paris, ed. Errance, 239 p.
- MANN, J.G. (1961), *Catalogue of European Arms and Armour in the Wallace Collection*, London, 2 Vol.
- MANTOUVALOU, I., MALZER, W., SCHAUMANN, I., LUHL, L., DARGEL, R., VOGT, C. & KANNGIEßER, B. (2008), *Reconstruction of Thickness and Composition of Stratified Materials by Means of 3D Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy*. *Analytical Chemistry* **80** (3), p. 819-826.
- MARIET, C., BELHADJ, O., LEROY, S., CARROT, F. & MÉTRICH, N. (2008), *Relevance of NH₄F in acid digestion before ICP-MS analysis.*), *Talanta* (**77**), p. 445-450
- MENANT, F. & CUCINI TIZZONI, C. (2001), *Aspects de l'économie et le société dans les vallées lombardes aux derniers siècles du Moyen Age - Dieci anni di ricerca sulla siderurgia lombarda : un bilancio*. In Ph. BRAUNSTEIN (dir.), *La sidérurgie alpine en Italie (XIIe-XVIIe siècles)*, Rome, Ecole Française de Rome, 2001, p. 2-48.
- MONTASER, A. (1998), *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. ed. J. Wiley, 1004 p.

- MORINEAU, A. & ALUJA-BANET, T. (1998), *Analyse en composantes principales*. ed. CISIA-CERESTA, 142 p.
- MUSSY (1869), *Description de la constitution géologique et des ressources minérales du canton de Vicdessos et spécialement de la mine de Rancié*, Annales des Mines, p. 57-112.
- NEFF, H., (1995), *A Role for « sourcing » in Evolutionary Archaeology*, In ed. TELTSER, P.A., *Evolutionary Archaeology: Methodological Issues*, p. 69-112.
- PAGÈS, G., LONG, L., FLUZIN, P. & DILLMANN, P. (2008), *Réseaux de production et standards de commercialisation du fer antique en méditerranée : les demi-produits des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France)*. Revue archéologique de Narbonnaise. n°41, p. 261-283.
- PAGÈS, G. (2009), *La métallurgie du fer en France méditerranéenne de l'Antiquité au début du Moyen Âge : jalons d'une approche interdisciplinaire*, Thèse de doctorat de l'université Paul Valéry, Montpellier 3, 3 Vol., 815 p.
- PAYNTER, S. (2006), *Regional variations in bloomery smelting slag of the iron age and romanobritish periods*. *Archaeometry*. **48**(2), p. 271–292.
- PELET, P.-L. (1993), *Une industrie reconnue. Fer, Charbon, Acier dans le Pays de Vaud*. Cahier d'archéologie romande, **60**, 142 p.
- PHILIPPEAU, A. (1986), *Comment interpréter les résultats d'une analyse en composantes principales ?*. ed. Lavoisier, 63 p.
- PIASKOWSKI, J. (1969), *Metallographische Untersuchungen der Eisenerzeugnisse in der Hallstattzeit im Gebiet zwischen Oder und Weichsel*. In *Beiträge zur Lausitzer Kultur*, Dresden-Berlin, p. 179-210.
- PIASKOWSKI, J. (1971), *Le problème des débuts de la métallurgie de fer sur les territoires de la Pologne*. *Przeglad Archaeologiczny* 20/21, p. 37-49.
- PIRIOU, B. & Mc MILLAN, P. (1983), *The high-frequency vibrational spectra of vitreous and crystalline orthosilicates*. *American Mineralogist*, Volume **68**, p. 426-443.
- PLEINER, R. (1968), *Schmiedetechnik der Hallstattzeit im Lichte der Untersuchung des Hortfundes von Schlöben*, *Archaeologické rozhledy* **20**, p. 33-42.

- PLEINER, R. (1969), *Iron Working in Ancient Greece*. National Technical Museum, 1969, Prague.
- PLEINER, R. (2000) *Iron in archaeology. The european bloomery smelters*. Proka, Archeologicky ustav AV CR (Ed.), 400 p.
- PLEINER, R. (2006), *Iron in archaeology. Early european blacksmiths*. Prague, ed. Archeologicky ustav AV CR, 384 p.
- PLOQUIN, A. (1993), *L'analyse chimique en paléosidérurgie*. In La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéométrie. Besançon, p. 16-23.
- PLOQUIN, A. (1994), *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: Les Belles Lettres, p. 83-84.
- PLOQUIN, A. (2000), *Une introduction à la pétrographie des scories paléosidérurgiques*. In Actes del 6è curs d'Arqueologia d'Andorra. L'obtenció del ferro pel procedimen directe entre els segles IV i XIX, p. 289-334.
- PLOQUIN, A. (2004), *La réduction: du minerai au métal. Les déchets de réduction indirecte*, In *Le fer*, M. MANGIN (dir.), Paris, ed. Errance, p. 72-73.
- PLOQUIN, A., MAHE, C., LEROY, M., DIEUDONNE-GLAD, N. & JARRIER, C., (1996), *Reconstitution of iron-making procedure : a progress report about petrographical studies of slaggy wastes from archaeo-ironmaking sites*, In *The Importance of Ironmaking, Technical Innovation and Social Change*, Actes du colloque international de Norberg, May 1995, V.11, p. 105-119.
- POLLARD, A.M. (1986), *Multivariate methods of data analysis*, In *Greek and Cypriot pottery: a review of scientific studies*, R.E. Jones, ed. British School at Athens, Athens. p. 56-83.
- PROOST, K., VINCZE, L., JANSSENS, K., GAO, N., BULSKA, E., SCHREINER, M. & FALKENBERG, G. (2003), *Characterization of a polycapillary lens for use in micro- XANES experiments*. X-ray Spectrometry. 32, p. 215-222.

- RENOUX G., PAILLER, J.M. & DABOSI, F. (2001), *Première étude paléométallurgique des armes de fer du Puy d'Issolud (Lot)*. La Revue de métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux, p. 1147-1158.
- ROBIN, R. & TERNON, E. (1994), *Étude mécanique d'éléments métalliques de la cathédrale gothique de Beauvais*. UVTX de l'université de Compiègne sous la direction de P. Benoit, n.p.
- ROMESTAN, G. (1974), *Les relations commerciales entre Perpignan et la Ligurie aux XIV^e et XV^e siècles*. Dans Atti del I Congresso storico liguria-catalogna, octobre 1969, Bordighera, p. 361-375.
- ROUCH, Ph. (2005), *Château de Sainte-Catherine (Balaguères), Rapport de prospection-inventaire 2005*, 35 p.
- ROUCH, Ph. (2006), *Rapport de sondage et de dégagement de bâti, Sainte-Catherine 2006*.
- SARAH, G. (2008), *Caractérisation de la composition et de la structure des alliages argent-cuivre par ICP MS avec prélèvement par ablation laser. Application au monnayage carolingien*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2 Vol., 772 p.
- SCHWAB R., HEGER, D., HÖPPNER, B. & PERNICKA, E. (2006), *The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach*. Archaeometry. **48**(3), p. 433-452.
- SCLAFERT, Th. (1926), *L'industrie du fer dans la région d'Allevard au Moyen Âge*. Revue de Géographie Alpine n°14, Grenoble, p. 239-355.
- SENN, M., GFELLER, U., GUÉNETTE-BECK, B., LIENEMANN, P. & ULRICH, A. (2009), *Tools to qualify experiments with bloomery furnaces*. Archaeometry **52** (1), p. 131-145.
- SERDON, F., FLUZIN, P. (2002), *Étude paléométallurgique des fers de traits du Moyen Âge, contribution à l'histoire des techniques*. Revue d'Archéométrie, **26**, p. 209-218.
- SERDON, V. (2003), *Étude archéologique de l'armement de trait au Moyen Âge (XI^e - XV^e siècle)*. Thèse de doctorat de l'université Lumière Lyon II, 4 Vol., ed. sous le titre *Armes du diable. Arcs et arbalètes au Moyen Âge*, Presses Un. de Rennes, 2005, 335 p.

- SERNEELS, V. (1993), *Archéométrie des scories de fer. Recherche sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale*. Thèse de l'Université de Lausanne, Faculté des Sciences. Lausanne: C.d.A. Romande, 240 p.
- SERNEELS, V. (1998), *La chaîne opératoire de la sidérurgie ancienne*. In Recherches sur l'économie du fer en Méditerranée nord-occidentale, M. FEUGÈRE, V. SERNEELS (Dir.), Montagnac, monique mergoil (ed.), p. 7-44.
- SERNEELS, V. (1999), *Les laitiers du haut fourneau de Carena TI. Premiers résultats*. Minaria Helvetica. 19b, p. 24-40.
- SERNEELS, V. (2000), *Apport des analyses chimiques à l'étude des vestiges sidérurgiques*. In Actes del 6è curs d'Arqueologia d'Andorra. L'obtenció del ferro pel procedimen directe entre els segles IV i XIX. (Andorra 2000) ed. Govern d'Andorra, Andorra 2002, p. 268-288.
- SERNEELS, V. (2002), *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. Diputacion Foral de Gipuzkoa - European community: San Sebastian, p. 93- 121.
- SERNEELS, V. & CREW, P. (1997), *Ore-slag relationship from experimentally smelted bog-iron ore*. In Early ironworking in Europe. Archaeology and experiment. Plas tan y Bwlch, p. 78-82.
- SHENNAN, S. (1997), *Quantifying Archaeology*. Edinburgh University Press. Edinburgh, 433 p.
- SIMON, R., BUTH, G. & HAGELSTEIN, M. (2003), *The X-ray fluorescence facility at ANKA, Karlsruhe: Minimum detection limits and micro probe capabilities*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. Vol. 199, p. 554-558.
- SOLÉ, V.A., PAPILLON, E., COTTE, M., WALTER, Ph. & SUSINI, J. (2007), *A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra*, Spectrochim. Acta Part B. 62, p. 63-68.
- SPEAKMAN, R.J. & NEFF, H. (2005), *Laser Ablation ICP-MS in Archaeological Research*. University of New Mexico Press, Mexico, 200 p.

- STEINBERG, M., TREUIL, M. & TOURAY, J.C. (1979) *Géochimie principes et méthodes II Cristallochimie et éléments traces*. Vol. 2. Paris, Doin, 320 p.
- TÉREYGEOL, F. (dir.) (2005). *Le Castel-Minier (Aulus-les-Bains, 09)*. Rapport intermédiaire de fouilles programmées 2005, DFS, 65 p.
- TÉREYGEOL, F. (dir.) (2008). *Rapport final de fouilles programmées triennales- Castel-Minier (Aulus-les-Bains, 09)*. 2008, 60 p.
- TIZZONI, C.C. (2000), *La miniera perduta. Cinque anni di ricerca archeometallurgiche nel territorio di Bienno: Bienno*, p. 93-137.
- TOLLON, Fr. (1964), *Etude minéralogique de la région de Vicdessos (Ariège)*. Thèse de l'Université des Sciences de Toulouse, 155 p.
- TRUFFAUT, E. (1994), *Contribution du manganèse au développement historique de la sidérurgie : aspects techniques*. La Revue de Métallurgie-CIT, p.1703-1719.
- TUBB, A., PARKER, A.J. & NICKLESS, G. (1980), *The analysis of Romano-British pottery by atomic absorption spectrophotometry*. Archaeometry **22**, p. 153-171.
- TYLECOTE, R.-F. (1987), *The early history of metallurgy in Europe*. London, Longman (Ed.), 391 p.
- TYLECOTE, R.-F. (1990), *Oxidation enrichment bands in wrought iron*. Journal of the Historical Metallurgy Society, **24**(1), p. 33-38.
- VEGA, E., DILLMANN, P. & FLUZIN, P. (2002), *Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne*. La revue d'Archéométrie. **26**, p. 197-208.
- VERNA, C. (2000), *De la forge au marché des fers : les espaces emboîtés de la réduction directe*. In 6è curs d'arqueologia d'Andorra 2000. L'obtencio del ferro pel procediment directe entre els segles IV i XIX. Andorra. p. 63-78.
- VERNA, C. (2001), *Le temps des Moulins. Fer, technique et société dans les Pyrénées centrales (XIIIe - XVIe siècles)*. Paris: Publications de la Sorbonne, 425 p.
- VERNA, C. (2008), « Moulin à fer », *L'Héritage de Bertrand Gille*. In Jeux d'eau. Moulins, meuniers et machines hydrauliques, XIe-XXe siècle, Etudes offertes à Georges Comet, ed. Aline Durand, Aix-en-Provence, 2008, p. 273-286.

- VERNA, C. (2009), *Industries et pouvoirs (Haut-Vallespir, XV^e siècle)*. Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Paris I.
- VERNA, C. & BENOIT, P. (1991), *La sidérurgie de Clairvaux au Moyen Âge (XII^e-XV^e siècles)*. dans Actes du Colloque, Histoire de Clairvaux, Bar-sur-Aube, 1990, p. 90-92.
- VINCZE, L., VEKEMANS, B., E.BRENKER, F., FALKENBERG, G., RICKERS, K., SOMOGYI, A., KERSTEN, M. & ADAMS, F. (2004), *Three-Dimensional Trace Element Analysis by Confocal X-ray Microfluorescence Imaging*. Analytical Chemistry. **76**(22), p. 6786-6791.
- WILLIAMS, A.R. (1991), *Slag inclusions in armour*. The Journal of the Historical Metallurgy Society. **24**(2), p. 69-80.
- WILLIAMS, A. (2003), *The Knight and the Blast Furnace. A History of the Metallurgy of Armour in the Middle Ages and Early Modern period*. ed. Brill, History of Warfare. Vol 12, 946 p.
- WILLIAMS, A.R. & DE REUCK, A. (1995), *The Royal Armoury at Greenwich, 1515-1649: A history of its technology (Royal Armouries Monograph)*. Trustees of the Royal Armouries, 140 p.
- YALCIN, U. & HAUPTMANN, A. (1995), *Archäometallurgie des Eisens auf der Schwäbischen Alb*. In Beiträge zur Eisenverhüttung auf der Schwäbischen Alb, Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Wurtemberg, 55, Stuttgart, Theiss, p. 269-309.

Table des figures

Chapitre I - PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE

Figure I.1 – Courbes d'équilibre de Chaudron pour la réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone	28
Figure I.2 – Comportement des éléments lors du procédé direct (Desaulty, 2008)	36
Figure I.3 – Comportement des éléments lors du procédé indirect (Desaulty, 2008)	37
Figure I.4 – Deux types d'inclusions issues du procédé direct. (a) : inclusions contenant des dendrites de wüstite dans une matrice fayalitique. (b) : inclusions vitreuses contenant une faible teneur en FeO (Dillmann & L'Héritier, 2007)	39
Figure I.5 – Comportement des éléments et risques de pollution par les cendres du charbon de bois et les parois lors de l'étape de réduction du procédé direct (Desaulty, 2008)	40
Figure I.6 – Compositions des scories et du métal de la loupe normalisées à celle du minerai utilisé pour l'expérimentation XP03. Valeur du coefficient d'enrichissement modal (E_{sc}^m modal) (WDS, EDS, ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS) (tiré de Desaulty, 2008)	42
Figure I.7 – Comparaison des rapports d'éléments du minerai jusqu'aux inclusions de la loupe pour deux expérimentations (XP09 et XP03) utilisant deux minerais du Pays de Bray réduits dans des conditions différentes (Desaulty, 2008)	43
Figure I.8 – Exemples de rapports d'éléments illustrant le phénomène de pollution lors de deux réductions expérimentales XP03 et XP09 (Desaulty, 2008).	44
Figure I.9 – 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 (Dillmann & L'Héritier, 2007)	45
Figure I.10 – (Gauche) : Composition des inclusions dans un clou du site des Oulches (EDS). (Droite) : Variation du rapport $\%_{mass}Al_2O_3/\%_{mass}SiO_2$ en fonction de la taille des inclusions sur l'échantillon LUDRESF629 (tiré de Dillmann, 2006)	46
Figure I.11 – Teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 dans les inclusions d'objets ferreux (E1, E4, Kn) forgés avec ajouts et issus de trois opérations de réduction expérimentales (Dillmann & L'Héritier, 2007)	47
Figure I.12 – Rapports Al_2O_3/CaO et K_2O/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) (Buchwald & Wivel, 1998)	50
Figure I.13 – Comparaison de quelques teneurs et rapports d'éléments majeurs dans les échantillons issus de différentes régions. Mise en évidence de la dispersion de certains rapports élémentaires (Desaulty et al., 2009)	52
Figure I.14 – Comparaison des rapports élémentaires Al_2O_3/TiO_2 et CaO/MgO dans les scories et les inclusions des «Currency bars» de Beckford (Herefordshire) et de Gretton (Northamptonshire) (Paynter, 2006)	54
Figure I.15 – Mise en évidence par la comparaison des rapports Al_2O_3/SiO_2 , et K_2O/CaO de différents groupes d'inclusions de barres à douille BAD1 (Berranger, 2009)	56
Figure I.16 – Mise en évidence par la comparaison des rapports des éléments majeurs Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , MgO et CaO de provenances différentes pour les fers de construction de la cathédrale de Rouen (Dillmann & L'Héritier, 2007)	57
Figure I.17 – (Gauche) : Diagramme des teneurs Cr vs. V pour les différents types de minerais allemands. (Droite) : Diagramme des teneurs TiO_2 vs. Zr pour les différents types de minerais allemands	59
Figure I.18 – Diagrammes de variation de concentration en éléments trace (Coustures et al., 2006)	61
Figure I.19 – Distributions en fréquence des rapports d'éléments traces définissant la signature chimique du Pays-de-Bray (Desaulty et al., 2009)	63
Figure I.20 – Rapports isotopiques du Pb dans (Gauche) : les minerais et les objets collectés à Manching (Schwab et al., 2006) ; (Droite) : les minerais et les objets analysés par Degryse et al. (2007)	65
Figure I.21 – Exemple de construction d'un dendrogramme dans le cas de la classification hiérarchique ascendante (noir) et descendante (bleu) : (a) : construction de l'« arbre hiérarchique » appliquée à un nuage de point ; (b) : représentation plane et synthétique de cet arbre appelée dendrogramme	68

<i>Figure I.22 – Classification hiérarchisée des pièces retrouvées aux Forges du Saint-Maurice selon les éléments contenus dans la matrice métallique (Fiset et al., 2001)</i>	70
<i>Figure I.23 – Comparaison de la composition chimique des éléments contenus dans la matrice métallique des pièces formant le groupe B (noir) avec celles formant le groupe principal A (gris) des Forges du Saint-Maurice (Fiset et al., 2001)</i>	70
<i>Figure I.24 – Analyse en composantes principales d'un ensemble de données normalisées. (Gauche) : projections sur le plan de plus grande variabilité (PC1, PC2). (Droite) : représentation graphique des corrélations de variables avec les axes principaux PC1 et PC2 (Baxter, 2003)</i>	74
<i>Figure I.25 – Analyse en composantes principales des teneurs élémentaires dans les scories issues de trois réductions expérimentales : XP93, XP94 et XP95. Bleu = XP93 ; Vert = XP94 ; Violet = XP95 (Charlton, 2007)</i>	75
<i>Figure I.26 – Analyses en composantes principales des teneurs élémentaires dans les échantillons de (a) scories de réduction et (b) minerais, de trois régions de Suisse. Rouge = Mormont ; Bleu = Montcherand ; Noir = Salève (Charlton, 2007)</i>	76
<i>Figure I.27 – Rapport d'éléments traces permettant de séparer les scories de la région de Rennes et les minerais, scories et laitiers du Pays de Bray (Desaulty, 2008)</i>	77
<i>Figure I.28 – Analyse en composantes principales des scories provenant du Pays de Bray et de la région de Rennes pour les variables Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb (Desaulty, 2008)</i>	78
<i>Figure I.29 – Recherche des deux premiers axes discriminants, LD1 et LD2, combinaisons linéaires des variables descriptives (centrées), pour trois groupes d'échantillons. LD1, dont la variance inter-classe est maximale, passe par l'origine. LD2 est perpendiculaire à LD1 et de variance inter-classe maximale</i>	80
<i>Figure I.30 – Le bassin sidérurgique formé par le Comté de Foix (haut Sabarthès), le Couserans et la Seigneurie de Mirepoix et organisé autour de la mine de Sem. Localisation des sites et zones géographiques en Ariège.</i>	83
<i>Figure I.31 – Commerce des minerais et des produits sidérurgiques du milieu du XIII^e au milieu du XIV^e siècle d'après Verna (2001)</i>	88
<i>Figure I.32 – Les trois grands bassins sidérurgiques : le bassin alimenté par la mine de Rancié, celui formé par la Montagne Noire et les monts de Lacaune et celui construit autour des mines du Canigou (fin XIII^e- XV^e siècle) (d'après Verna (2000))</i>	90
Chapitre II - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, PROTOCOLES ANALYTIQUES	
<i>Figure II.1 – Démarche analytique appliquée à chaque type échantillon</i>	103
<i>Figure II.2 – Courbes d'intercomparaison entre les teneurs des éléments traces déterminées par ICP-MS à l'ALS Chemex et ICP-MS/INAA au LPS. Pour une comparaison détaillée entre les teneurs ICP-MS et INAA obtenues au LPS, se référer à notre publication Mariet et al. (2008)</i>	106
<i>Figure II.4 – Rapport silice/alumine pour les inclusions d'un objet lombard (SCH01). Discrimination entre les inclusions issues de l'étape de réduction et les ajouts. Mise en évidence d'un enrichissement local</i>	111
<i>Figure II.5 – Abaque pour la discrimination des procédés de réduction (Dillmann & L'Héritier, 2007)</i>	113
<i>Figure II.6 – Schéma de principe d'un ICP-MS couplé à un dispositif d'ablation laser (B.Gratuze)</i>	114
<i>Figure II.7 – Image en microscopie optique d'une inclusion biphasée (wüstite, fayalite) ablatée. Le cratère d'ablation est de 80µm. Mise en évidence de la représentativité du prélèvement à l'échelle des phases pour cette taille d'ablation</i>	117
<i>Figure II.8 – Photographie d'un prélèvement effectué sur un morion (W.C A.144) et inclusions de type fayalitique présentes dans le métal de l'échantillon</i>	118
<i>Figure II.9 – Schéma du principe du montage confocal (d'après Mantouvalou et al., 2008)</i>	119
<i>Figure II.10 – Schéma du montage expérimental de microfluorescence X de la ligne FLUO (ANKA)</i>	120
<i>Figure II.11 – Environnement de l'échantillon pour un montage en géométrie confocale sur la ligne FLUO</i>	120
<i>Figure II.12 – Courbe de transmission d'une feuille de Cr de 20µm d'épaisseur</i>	121
<i>Figure II.13 – Spectre de microfluorescence X obtenu en géométrie confocale sur une référence de scorie lombarde (TIZ033) excitée à 22 keV (temps de pose : 3600 s). La partie du spectre du bas a été déconvoluée avec le logiciel PyMCA</i>	122
<i>Figure II.14 – Schéma détaillant l'intersection des deux faisceaux au point focal lorsque les optiques focalisantes sont alignées à 90° l'une de l'autre dans le même plan horizontal. Mise en évidence de d_{FWHM}. PC1 : optique focalisante à l'incidence ; PC2 : optique focalisante en détection (tiré de Janssens et al., 2004)</i>	124

Figure II.15 – Profils d'intensité de fluorescence X des éléments V, Mn, W, Zr et Mo pour une énergie d'excitation de 22 keV. Symboles: données expérimentales ; Lignes : modélisation par la gaussienne	125
Figure II.16 – Détermination expérimentale de la profondeur du micro-volume d'analyse à une énergie d'excitation de 22 keV. (Haut) : Représentation graphique de d_{FWHM} en fonction de l'énergie détectée. (Bas) : Résultats du calcul des valeurs de d_{FWHM} à une énergie de détection donnée dans le cas de l'expérience n°1	126
Figure II.17 – Micrographies optiques de deux inclusions et cartographies de microfluorescence X associées. (Haut) : répartition de l'élément manganèse sur la surface de l'échantillon (Bas) : répartition de la somme des intensités ($K_{\alpha}Mn + K_{\beta}Cr$) et du rapport des intensités ($K_{\alpha}Mn + K_{\beta}Cr$)/ $K_{\alpha}Cr$	127
Figure II.18 – Courbe représentant la longueur d'atténuation (μm) du rayonnement X en fonction de l'énergie (eV) dans une matrice fayalitique. Mise en évidence de l'atténuation du signal du fer sur un trajet de longueur de 20 μm . E_{exc} : énergie d'excitation utilisée sur la ligne FLUO	128
Figure II.19 – Deux types de profil d'intensité de l'élément manganèse lorsque l'échantillon est déplacé selon l'axe z. (Gauche) : le métal n'est pas excité ; modélisation du profil par une gaussienne. (Droite) : le métal est excité à une profondeur donnée ; présence d'un point d'inflexion dans la montée du profil	129
Figure II.20 – Profil d'intensité de l'élément manganèse en fonction de la position en profondeur et cartographies de fluorescence X du manganèse associées à différentes profondeurs	130
Figure II.21 – Schéma de l'arrangement instrumental, à une énergie donnée, pour (a) la situation réellement observée en μXRF confocale ; (b) la situation modélisée dans le logiciel PyMCA. La comparaison met en évidence une différence dans la géométrie des unités d'excitation et de détection	133
Figure II.22 – Principe du calcul, mis en place dans ce travail, du coefficient de transmission à une profondeur et une énergie données. Comp 1 : composition de l'échantillon référence déterminée par le logiciel PyMCA ; Comp réf : composition connue de l'échantillon référence	135
Figure II.23 – Coefficient d'efficacité en fonction de l'énergie de fluorescence calculé à différentes profondeurs dans les échantillons de référence Incl1, TIZ0033 et VerreB	136
Figure II.24 – Principe de la quantification, mis en place dans ce travail, des éléments traces Rb, Sr, Y, Zr pour les analyses en SR- μXRF confocale. Comp 1 : composition de l'échantillon référence déterminée par le logiciel PyMCA ; Comp réf : composition connue de l'échantillon référence ; Comp 1 éch : composition de l'inclusion de l'échantillon archéologique déterminé par le logiciel PyMCA	137
Figure II.25 – Ecart relatif en % entre la valeur théorique et la valeur calculée en μXRF confocale à partir de la calibration expérimentale développée pour plusieurs échantillons de références aux différentes profondeurs	138
Figure II.26 – Comparaison des teneurs en éléments traces déterminées en μXRF confocale et en LA-ICP-MS pour les échantillons de référence et pour quelques inclusions d'armures. Barres d'erreur : incertitude relative associée à chaque méthode d'analyse (12% : LA-ICP-MS ; 20% : μXRF confocale) ; Droite en pointillés : bissectrice d'équation $y=x$	140
Figure II.27 – Bilan des analyses réalisées sur une inclusion en fonction de sa taille. L'élément chimique entre parenthèses indique le standard interne utilisé pour la quantification des éléments traces	141

Chapitre III - DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

Figure III.1 – Coupe des mines du Mont Rancié et localisation des prélèvements des minerais sur le versant ouest effectués pour ce travail (d'après François, 1843 ; Mussy, 1869 ; les archives du Service des Mines, 1900-1920)	147
Figure III.2 – Carte géologique de la partie centrale de la Haute Ariège et localisation des exploitations (Tollon, 1964)	148
Figure III.3 – Compositions en éléments majeurs des minerais géologiques prélevés sur le Mont Rancié ; barres bleutées : versant ouest du Rancié ; barres orangées : versant est-sud-est du Rancié (Lercoul) (EDS)	149
Figure III.4 – Compositions en éléments traces des minerais géologiques prélevés sur le Mont Rancié ; symboles bleutés : flanc ouest du Rancié ; symboles orangés : flanc est-sud-est du Rancié (Lercoul) (ICP-MS, INAA)	150
Figure III.5 – Carte d'implantation des zones de fouilles. Cercles pointillés : localisation des zones de prélèvements des échantillons étudiés (Téreygeol, 2008)	153

Figure III.6 – Compositions en éléments majeurs et traces des minerais archéologiques mis au jour sur le site de Castel-Minier (EDS, ICP-MS, INAA)	155
Figure III.7 – Différents types de scories mises au jour sur le site de Castel-Minier. (a) : scorie coulée à surface cordée ; (b) : scorie peu dense ; (c) : scorie coulée très poreuse au centre entraînant une cassure ; (d) : fragment d'un culot	157
Figure III.8 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Castel-Minier. Pour les éléments majeurs, les barres associées aux bâtons des histogrammes indiquent l'écart type (σ) à la teneur moyenne (EDS, ICP-MS, INAA)	159
Figure III.9 – Métallographies de fragments de loupe et de gromps (CM06-2002-3 et CM06-2003-2). (Haut) : Matrice de lédéburite (mélange hétérogène d'austénite et cémentite primaire) et fonte blanche à majorité eutectique. (Bas) : Partie moins carburée (acier hypereutectoïde) dans une matrice de lédéburite	160
Figure III.10 – Produits semi-finis mis au jour à Castel-Minier. (a) : Lingot ; (b) : Fragments et objets en cours d'élaboration, ébauche, tôles, etc. (clichés F.Téreygeol)	161
Figure III.11 – Structure métallographique des sections réalisées sur deux produits semi-finis et une ébauche d'outil prélevés sur le site de Castel-Minier. (a) : Acier eutectoïde à 0,8% de carbone (CM06-2002-2) ; (b) : structure hétérogène avec matrice très aciée (0,7% de carbone) et zones moins aciérées (0,3% de carbone) (CM06-2002-2) ; (c) : zone homogène d'un acier à 0,7% de carbone (CM06-2004-1)	162
Figure III.12 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Lercoul (Base PalSid, ICP-MS)	164
Figure III.13 – Scories mises au jour à Riverenert et analysées dans ce travail (clichés de droite : M-P. Coustures)	165
Figure III.14 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Riverenert (EDS, ICP-MS)	166
Figure III.15 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Savignac-les-Ormeaux (EDS, ICP-MS)	167
Figure III.16 – Situations des châteaux étudiés en Vicdessos et en Couserans	168
Figure III.17 – Produit de la réduction expérimentale XP07	171
Figure III.18 – Localisation des mines de fer et des sites archéologiques échantillonnés en Lombardie	173
Figure III.19 – Compositions en éléments majeurs des minerais collectés dans les Alpes italiennes. Chaque couleur correspond à une zone géographique donnée de la Lombardie (EDS)	174
Figure III.20 – Compositions en éléments traces des minerais collectés dans les Alpes italiennes. Chaque profil de concentration correspond à une zone géographique donnée de la Lombardie (ICP-MS, INAA)	176
Figure III.21 – Photo de la pièce métallique (ébauche d'outil ?) mise au jour sur le site de Schilpario	178
Figure III.22 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories collectées sur les sites de Schilpario et Val Gabbia II. Rectangle bleu : scories de Schilpario. Rectangle violet : scories de Val Gabbia II (EDS, ICP-MS, INAA)	180
Figure III.23 – Différents types de scories mises au jour sur les Farga Areny et Farga Rossell et analysées dans ce travail : (FA ss Cntx) : fragment de la sole du bas foyer, scorie compacte ; (FA9101) : partie d'une coulée du chio ; (FR641) : scories coulées très poreuses (clichés O.Codina)	182
Figure III.24 – Compositions en éléments majeurs des scories et minerais collectés sur les Farga Rossell et Farga Areny. Rectangle rouge : échantillons de scories. Rectangle noir : échantillons de minerais (EDS)	183
Figure III.25 – Compositions en éléments traces des scories et minerais collectés sur les Farga Rossell et Farga Areny. Rectangle rouge : échantillons de scories. Rectangle noir : échantillons de minerais (ICP-MS, INAA)	184
Figure III.26 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories et minerais du site de la Pelouse (Allevard). Rectangle violet : échantillons de scories. Rectangle rouge : échantillons de minerais (Base PalSid, ICP-MS)	186
Figure III.27 – Comparaison des compositions en éléments traces des échantillons issus de l'Ariège, de la Lombardie, de la Montagne Noire et du Dauphiné (INAA, ICP-MS)	188

**Chapitre IV - COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE AVEC LES ESPACES
SIDÉRURGIQUES LOMBARDE ET ARIÉGEAIS. MISE EN PLACE D'UNE
MÉTHODOLOGIE BASÉE SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE**

Figure IV.1 – Comparaison des compositions en éléments majeurs, mineurs et traces du charbon de bois et du minerai. Nombre d'échantillons analysés : un pour chaque matière première (EDS, ICP-MS, INAA)	193
Figure IV.2 – Comparaison des compositions en éléments majeurs et traces de la paroi du bas fourneau et du minerai. Nombre d'échantillons analysés : deux pour la composition en éléments majeurs de la paroi et un pour les éléments traces ; un échantillon pour la composition en éléments majeurs et traces du minerai (EDS, ICP-MS, INAA)	195
Figure IV.3 – (Haut) : Composition moyenne des scories normalisée à celle du minerai et valeur de \mathcal{E}_{sc}^m modal pour l'expérimentation XP07. (Bas) : Fréquence des valeurs \mathcal{E}_{sc}^m pour la détermination de \mathcal{E}_{sc}^m modal (EDS, ICP-MS, INAA)	196
Figure IV.4 – Distribution en fréquence de dix rapports d'éléments traces pour le minerai, les scories et les inclusions de l'expérimentation XP07. Nombre de mesures : une mesure de minerai, 2 mesures de scories, 5 mesures d'inclusions. Trait rouge pointillé : valeur moyenne des rapports ; σ : écart-type (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)	202
Figure IV.5 – Comparaison des compositions en éléments susceptibles d'être pollués dans les cendres de charbons de bois et les minerais ariégeois et lombards (EDS, ICP-MS, INAA, XRF). Teneurs exprimées soit en %, soit en ppm. Zone hachurée : variation de composition des charbons de bois de la littérature. Carrés gris : minerais analysés dans ce travail	204
Figure IV.6 – Comparaison des compositions en éléments susceptibles d'être pollués dans les parois et les minerais ariégeois et lombards (EDS, ICP-MS, INAA). Teneurs exprimées soit en %, soit en ppm. Zone hachurée : variation de composition des parois de la littérature. Carrés gris : minerais analysés dans ce travail	205
Figure IV.7 – Distribution en fréquence des X_{ij} des données ariégeoises. Influence de la présence d'éléments en limite de détection dans le calcul de la moyenne. Tableau : quantification de la dispersion des X_{ij} (intervalle compris entre le minimum et le maximum) en fonction des éléments qui interviennent dans la moyenne, pour les éléments Nd, Y, La, Ce, Sm, Eu	211
Figure IV.8 – Constance des X_{ij} des éléments intervenant dans l'analyse multivariée pour les minerais et scories ariégeois. Losanges rouges : X_{ij} pour lesquels les teneurs élémentaires sont en limite de détection	213
Figure IV.9 – Dispersion à $\pm \sigma$ des variables X_{ij} des éléments intervenant dans l'analyse multivariée pour les minerais et scories ariégeois	215
Figure IV.10 – Principe de traitement des données brutes (concentrations élémentaires) mis en place dans ce travail pour l'application de l'analyse multivariée	216
Figure IV.11 – Classification hiérarchisée des variables X_{ij}' obtenues sur les données de l'Ariège. Mise en évidence de l'influence du type d'échantillons sur la variation des X_{ij}'	220
Figure IV.12 – Classification hiérarchisée des variables X_{ij}' obtenues sur les données de la Lombardie. Mise en évidence de l'influence du type d'échantillons sur la variation des X_{ij}'	224
Figure IV.13 – Classification hiérarchisée des variables X_{ij}' obtenues sur les données de l'Ariège. Mise en évidence de l'influence de l'origine archéologique et géographique des échantillons sur la variation des X_{ij}'	228
Figure IV.14 – Classification hiérarchisée des variables X_{ij}' obtenues sur les données de la Lombardie. Mise en évidence de l'influence de l'origine archéologique et géographique des échantillons sur la variation des X_{ij}'	230
Figure IV.15 – (Gauche) : Analyse discriminante linéaire appliquée aux X_{ij} de l'Ariège et aux inclusions des produits d'origine ariégeoise. Projections du premier axe discriminant LD1. (Droite) : Représentation de la courbe de distribution cumulée des Proj. $X_{ES,Ariège}$. Chaque point représente un échantillon. La « boîte » des BoxPlot représente les valeurs des Proj. X_{Oj} comprises entre le premier et troisième quartile, le trait intérieur la médiane et les barres verticales les valeurs extrêmes	236
Figure IV.16 – Deux exemples de projections du premier axe discriminant LD1 des X_{ij} de l'espace sidérurgique et des inclusions de l'objet. Représentation détaillée du Box Plot et des distances médianes et quartiles au domaine des Proj. X_{ES} . $D_{quart.}$: distance du troisième quartile au domaine des Proj. X_{ES} ; $D_{méd.}$: distance de la médiane au domaine des Proj. X_{ES}	237
Figure IV.17 – Analyse discriminante des variables X_{ij} obtenues sur les données des objets non ariégeois et celles définissant l'Ariège. Projections du premier axe discriminant LD1	240
Figure IV.18 – Analyse discriminante linéaire appliquée aux données de la Lombardie et à celles de l'échantillon SCHmet1. Projections du premier axe discriminant LD1	242

Figure IV.19 – Analyse discriminante des variables X_{ij} obtenues sur les données des objets non lombards et celles définissant la Lombardie. Projections du premier axe discriminant LD1	243
Figure IV.20 – Graphique de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile des Proj. X_{O1}	247
Figure IV.21 – Graphique de compatibilité avec une origine lombarde en fonction des distances médiane et quartile des Proj. X_{O1}	248
Figure IV.22 – Analyse discriminante des variables X_{ij} de l'Ariège, la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Aires colorées : domaines des Proj. $X_{ES,Ariège}$ et des Proj. $ES,MNoire$. Croix noires : barycentres des projections de chaque classe	250
Figure IV.23 – Analyse discriminante des variables X_{ij} de l'Ariège, des Alpes italiennes, de la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	251
Figure IV.24 – Analyse discriminante des variables X_{ij} de l'Ariège, des Alpes italiennes, de la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Projections sur les plans discriminants (LD1, LD3) et (LD2, LD3)	252
Figure IV.25 – Analyse discriminante des variables X_{ij} de l'Ariège, la Montagne Noire, la Lombardie, le Dauphiné et des échantillons Mimet et Loupe lorraine. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	255
Figure IV.26 – Comparaison des teneurs des oxydes MnO et P_2O_5 dans les échantillons issus des espaces étudiés dans ce travail et ceux de la région du Pays de Bray	256
Figure IV.27 – Méthodologie générale basée sur l'approche multivariée mise en place dans ce travail	258

Chapitre V - PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX.

APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES ET HISTORIQUES

Figure V.1 – Objets du site de Castel-Minier non directement associés à la chaîne opératoire de production	265
Figure V.2 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO^*) et P_2O_5 ($P_2O_5^*$) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des objets des sites de Montréal-de-Sos et de Castel-Minier (EDS)	270
Figure V.3 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO^*) et P_2O_5 ($P_2O_5^*$) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des objets des sites de Mirabat et de Sainte-Catherine (EDS)	271
Figure V.4 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Castel-Minier. Le type d'objet est reporté sous la notation : A pour Anneau, Cl pour Clou, T pour Tige, P pour Pointerolle, E pour fer d'Equidé et ? pour non identifié	273
Figure V.5 – Rapport formé par les éléments Eu et Ce permettant de discriminer l'objet CM05-2-31 de l'espace de production ariégeois (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS)	274
Figure V.6 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Montréal-de-Sos. Le type d'objet a été reporté sous la notation : C pour Couteau, T pour fer de Trait, Cl pour Clou, P pour Plaque, et E pour fer d'Equidé	275
Figure V.7 – Rapports formés par les éléments Ce/Sm et La/Sm permettant de discriminer respectivement les objets Mds9297 et Mds29591 de l'espace de production ariégeois (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS)	276
Figure V.8 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les clous du site de Mirabat	277
Figure V.9 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Sainte Catherine	279
Figure V.10 – Classification hiérarchisée des X_{ij} de l'Ariège et des objets pouvant être originaires de l'Ariège	281
Figure V.11 – Analyse discriminante des X_{ij} des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire et des objets de compatibilité indéterminée avec l'Ariège. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	284
Figure V.12 – Analyse discriminante des X_{ij} des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire et des objets d'origine non ariégeoise. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)	287
Figure V.13 – Analyse discriminante des X_{ij} des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire, la Lombardie et des deux couteaux de Montréal-de-Sos. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)	288

Figure V.14 – Discrimination des procédés pour les inclusions des goujons de la collégiale Saint-Etienne de Capestang (EDS)	290
Figure V.15 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO*) et P ₂ O ₅ (P ₂ O ₅ *) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des fers de construction de la collégiale Saint-Etienne de Capestang (EDS)	291
Figure V.16 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise pour les fers de construction CAP1 et CAP3 en fonction des distances médiane et quartile	292
Figure V.17 – Localisation des bâtiments du Palais Vieux et du Palais Neuf dont les fers de construction ont été étudiés dans ce travail (plan de D. Repellin, A.C.M.H.)	293
Figure V.18 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO*) et P ₂ O ₅ (P ₂ O ₅ *) dans les inclusions des fers de construction du Palais des Papes et les échantillons définissant les signatures des zones de production (1) ariégeoise, (2) lombarde, (3) de la Montagne Noire, (4) dauphinoise (EDS)	296
Figure V.19 – Analyse discriminante des X _{ij} des fers du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2). Contour pointillés : mise en évidence de différents groupes de provenance	298
Figure V.20 – Analyse discriminante des X _{ij} des fers du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur les plans discriminants formés par les axes LD1, LD2, LD3 et LD4	299
Figure V.21 – Analyse discriminante des X _{ij} des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des fers du groupe 1 du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)	301
Figure V.22 – Analyse discriminante des X _{ij} des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des fers du groupe 2 du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	302
Figure V.23 – Analyse discriminante des X _{ij} des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et du fer sel du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	303
Figure V.24 – Analyse discriminante des X _{ij} des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et de l'échantillon GP3.4 du Grand Promenoir. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	304
Figure V.25 – Analyse discriminante des X _{ij} des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des échantillons de la tour des Latrines. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	305
Figure V.26 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise pour les fers du groupe 4 du Palais des Papes en fonction des distances médiane et quartile	307
Figure V.27 – Mise en évidence de la constance des rapports des composés non réduits SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , K ₂ O/CaO et MgO/Al ₂ O ₃ dans les inclusions des armures (EDS)	310
Figure V.28 – (Gauche) : Discrimination des procédés pour les inclusions des armures. (Droite) : Comparaison des teneurs absolues en oxydes de manganèse et de phosphore dans les inclusions des armures et des échantillons lombards (EDS)	312
Figure V.29 – Comparaison des compositions en éléments traces des inclusions des armures avec celles des minerais et scories de Lombardie (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS, SR-μXRF confocale)	316
Figure V.30 – Distribution en fréquence des valeurs du rapport Sr/Y pour les échantillons lombards et les inclusions de l'armure W.C A180 (ICP-MS, INAA, SR-μXRF confocale)	318
Figure V.31 – Distribution en fréquence des valeurs du rapport Sr/Y pour les échantillons lombards et les inclusions de l'armure W.C A.73 (ICP-MS, INAA, SR-μXRF confocale)	319
Figure V.32 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.235 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS). Trait rouge pointillés : valeur moyenne des rapports définissant la Lombardie	320
Figure V.33 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.144 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)	321
Figure V.34 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.143 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)	322

Chapitre VI - CIRCULATION ET FOURNITURE DES MATÉRIAUX FERREUX. BILAN ET PERSPECTIVES

Figure VI.1 – Mise en évidence par analyse discriminante des provenances diverses pour les clous d'origine non ariégeoise retrouvés sur les sites castraux de consommation du Couserans.

<i>Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2). Contour pointillés : groupe homogène de signatures chimiques</i>	329
<i>Figure VI.2 – Analyse discriminante des données des clous d’origine non ariégeoise retrouvés sur les sites castraux de consommation du Couserans. Projections sur les plans formés par les axes LD1, LD2, LD3, LD4</i>	330
<i>Figure VI.4 – Autres hypothèses de provenance pour les objets d’origine non ariégeoise retrouvés dans le Vicdessos et le Couserans. Bassins sidérurgiques avoisinants l’espace ariégeois</i>	338
<i>Figure VI.5 – Rapport entre le % de carbone pondéré et la proportion des zones aciérées dans les faces polies des fers de construction de la cathédrale d’Auxerre (M. L’Héritier)</i>	340
<i>Figure VI.6 – Rapport entre le % de carbone pondéré et la proportion des zones aciérées dans les faces polies des échantillons mis au jour en Ariège et des fers de construction de la collégiale St-Etienne de Capestang. « Ariège » : objets d’origine ariégeoise ; « Autre » : objets d’origine non ariégeoise ; « Indéterminé » : objets d’origine ariégeoise non confirmée</i>	341
<i>Figure VI.7 – Histogramme empilé de répartition du type d’alliage ferreux en fonction de la provenance du matériau (« Ariège », « Autre »)</i>	342
<i>Figure VI.8 – Carte de l’approvisionnement en fer mis en évidence dans ce travail pour quatre chantiers du Palais des Papes d’Avignon (Galerie du Conclave, Tour de Trouillas, Grand Promenoir, Tour des Latrines)</i>	348

Table des tableaux

Chapitre I - PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE

Tableau I.1 – Typologie chimico-minéralogique des déchets de réduction de la filière directe	31
Tableau I.2 – Exemples de la contribution des différents composés de la charge à la formation de 100g de scorie pour le procédé direct (Crew, 2000)	34
Tableau I.3 – Ensemble de données associées à l'analyse en composantes principales de la figure I.24. Analyses chimiques réalisées sur des poteries romaines (Tubb et al., 1980)	73
Tableau I.4 – Exemples de compositions de minerais ariégeois retrouvés à Rancié, Auzat et Riverenert (base PalSid)	85
Tableau I.5 – Classification des principaux minerais de fer des mines de Rancié, du Massif du Canigou et de la Montagne Noire (Mussy, 1868 ; Tollon, 1964 ; Mangin, 2004)	90
Tableau I.6 – Exemples de compositions de minerais lombards (Piazza-lunga) (Tizzoni, C.C., 2000)	91

Chapitre II - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, PROTOCOLES ANALYTIQUES

Tableau II.1 – Bilan des éléments analysés avec les limites de détection (ppm) pour les minerais et les scories	108
Tableau II.2 – Tableau récapitulatif des isotopes des éléments dosés par LA-ICP-MS	116

Chapitre III - DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

Tableau III.1 – Phases identifiées dans les minerais géologiques du Mont Rancié (DRX)	151
Tableau III.2 – Phases identifiées dans les minerais archéologiques mis au jour sur le site de Castel-Minier (DRX)	156
Tableau III.3 – Échantillons de référence issus de la réduction expérimentale XP07	171
Tableau III.4 – Phases identifiées dans les minerais prélevés en Lombardie (DRX)	177

Chapitre IV - COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE AVEC LES ESPACES SIDÉRURGIQUES LOMBARDE ET ARIÉGIOIS. MISE EN PLACE D'UNE MÉTHODOLOGIE BASÉE SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE

Tableau IV.1 – Bilan du comportement des éléments analysés lors de l'expérimentation XP07 comparé à celui observé par Desauty (2008) (XP03, XP05, XP09)	199
Tableau IV.2 – Éléments analysés dans cette étude susceptibles de caractériser la signature chimique d'un espace sidérurgique par une constance des rapports	201
Tableau IV.3 – Critères de détectabilité pour chaque élément sur l'ensemble des données des échantillons ariégeois et lombards (minerais et scories)	210
Tableau IV.4 – Bilan des éléments qui interviennent dans l'analyse multivariée. Zone grisée : éléments qui n'interviennent pas dans l'expression de la moyenne	212
Tableau IV.5 – Teneurs des éléments sélectionnés pour l'approche multivariée associées aux échantillons appartenant aux groupes de minerais les plus éloignés par rapport au groupe principal pour l'Ariège. Teneurs exprimées en ppm	222
Tableau IV.6 – Teneurs des éléments sélectionnés pour l'approche multivariée associées aux échantillons appartenant aux groupes les plus éloignés pour la Lombardie. Teneurs exprimées en ppm	225
Tableau IV.7 – Distance du troisième quartile et de la médiane des Proj. X_{O_i} au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine ariégeoise. Valeur négative : incluse dans le domaine Proj. $X_{ES,Ariège}$; valeur positive : en dehors du domaine Proj. $X_{ES,Ariège}$	238
Tableau IV.8 – Distance du troisième quartile et de la médiane des Proj. X_{Objet} au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine non ariégeoise	241

<i>Tableau IV.9 – Distance du premier quartile et de la médiane des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Lombardie} sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine non lombarde</i>	244
<i>Tableau IV.10 – Les trois principaux domaines de compatibilité d'un objet d'origine inconnue avec une provenance des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard définis en fonction des distances médiane et quartile</i>	246

Chapitre V - PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX. APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES ET HISTORIQUES

<i>Tableau V.1 – Corpus du mobilier ferreux du site de Montréal-de-Sos étudié dans ce travail (d'après N. Portet, Le mobilier de Montréal-de-Sos, rapport 2007)</i>	266
<i>Tableau V.2 – Description du corpus des clous du château de Mirabat étudiés dans ce travail</i>	268
<i>Tableau V.3 – Corpus des clous du château de Sainte Catherine étudiés dans ce travail</i>	268
<i>Tableau V.4 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège} sur l'axe LD1 pour les objets du site de Castel-Minier</i>	272
<i>Tableau V.5 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège} sur l'axe LD1 pour les objets du site de Montréal-de-Sos</i>	275
<i>Tableau V.6 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège} sur l'axe LD1 pour les objets du site de Mirabat</i>	277
<i>Tableau V.7 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège} sur l'axe LD1 pour les objets du site de Sainte-Catherine</i>	278
<i>Tableau V.8 – Description du corpus des fers de construction de la collégiale St Etienne de Capestang</i>	289
<i>Tableau V.9 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège} sur l'axe LD1 pour CAPI et CAP3</i>	291
<i>Tableau V.10 – Description du corpus des fers du Palais des Papes</i>	294
<i>Tableau V.11 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X_{OI} au domaine des Proj.X_{ES.Ariège} sur l'axe LD1 pour les échantillons du groupe 4 du Palais des Papes</i>	306
<i>Tableau V.12 – Corpus des armures de la Wallace Collection étudiées dans ce travail</i>	308

Chapitre VI - CIRCULATION ET FOURNITURE DES MATÉRIAUX FERREUX. BILAN ET PERSPECTIVES

<i>Tableau VI.1 – Récapitulatif des indices de provenance pour les objets mis au jour en Ariège</i>	327
<i>Tableau VI.2 – Récapitulatif des indices de provenance pour les fers de construction directs de la collégiale Saint-Etienne de Capestang</i>	335
<i>Tableau VI.3 – Typologie métallographique pour les produits issus de la métallurgie directe (Pagès, 2009)</i>	340
<i>Tableau VI.4 – Récapitulatif des indices de provenance pour les fers de construction du Palais des Papes d'Avignon issus de la Galerie du Conclave, la tour de Trouillas, le Grand Promenoir et la tour des Latrines. Encadrés : mise en évidence d'une origine vraisemblablement commune</i>	345
<i>Tableau VI.5 – Tableau bilan des indices de compatibilité avec une origine lombarde pour les armures. Case grisée : étude qui n'a pu être effectuée dans ce travail</i>	349

UNIVERSITE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBELIARD

Doctorat

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Stéphanie Leroy

**CIRCULATION AU MOYEN AGE DES MATERIAUX FERREUX
ISSUS DES PYRENEES ARIEGEOISES ET DE LA LOMBARDIE.
APPORT DU COUPLAGE DES ANALYSES EN ELEMENTS
TRACES ET MULTIVARIEES**

ANNEXES

Thèse soutenue publiquement le 7 avril 2010

Membres du Jury :

M. PHILIBERT Jean
M. DILLMANN Philippe
M. BERTRAND Loïc
M. FLUZIN Philippe
M. BEZIAT Didier
M. GUILLOT Ivan
M. REHREN Thilo
Mme VERNA Catherine

Professeur émérite, Université Paris 11, Président
Chercheur CNRS, IRAMAT, Directeur de thèse
Chercheur, Synchrotron SOLEIL, Co-directeur de thèse
Directeur de Recherche CNRS, IRAMAT, Co-directeur de thèse
Professeur, Université Toulouse 3, Rapporteur
Professeur, Université Paris 12, Rapporteur
Professeur, University College London (G.-B.), Examineur
Professeur, Université de Paris 8, Examineur



