Chapitre 5

Provenance et circulation des alliages ferreux

Stéphanie Leroy[1], Philippe Dillmann[1], Alexandre Disser[1], Maxime L'Héritier[3], Sylvain Bauvais[1], Philippe Fluzin[2]

1- LAPA : IRAMAT UMR5060 CNRS et SIS2M/NIMBE UMR3299 CEA/CNRS, CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette Cedex. stephanie.leroy@cea.fr
2- LMC IRAMAT UMR5060 CNRS, UTBM, 90110 Belfort Cedex
3- Université Paris 8, EA 1571, 2 rue de la Liberté, 93526 Saint-Denis cedex

5.1 Introduction

De la protohistoire aux périodes médiévales, la compréhension de l'usage, des échanges et de la circulation des matières premières et des matériaux ferreux (demi-produits, produits finis) revêt une importance majeure pour l'étude technico-économique des sociétés anciennes. Les données issues de l'archéométallurgie ont un fort potentiel informatif pour aborder ces problématiques. À titre d'exemple, l'examen systématique des déchets des activités de post-réduction, opération qui consiste à épurer le métal brut pour obtenir un demi-produit avant transformation en objet fini, a récemment permis de caractériser les modalités d'organisation de la production sur le site d'Entremont (Aix-en-Provence, Bouches-du-Rhône) [1]. L'étude suggère la circulation de demi-produits et l'importation de la matière première à l'échelle du site ainsi que la diffusion du métal sous forme brute à une échelle régionale. Les textes peuvent également fournir de précieuses informations et témoigner d'échanges de minerais et de produits sidérurgiques aux échelles locale, extra-régionale, voire internationale. Par exemple, pour les Pyrénées ariégeoises, au XIV^{e} siècle, les sources écrites témoignent, d'une part, d'échanges de la matière première et de produit ferreux au sein de l'espace de production ariégeois, d'autre part, de la diffusion de ces matériaux à des échelles plus lointaines comme Toulouse ou Carcassonne [2].

Si ce type de données était jusqu'à présent l'un des seuls moyens de saisir les conditions de distribution et de circulation des produits sidérurgiques, les recherches entreprises dans ces domaines restent néanmoins limitées dans la plupart des cas. En effet, les informations apportées par la lecture des déchets archéométallurgiques peuvent être insuffisantes et les mentions textuelles rares, voire inexistantes pour certaines périodes. Ce n'est que depuis récemment que les méthodes archéométriques peuvent contribuer

à la restitution de la circulation des produits ferreux à partir de l'étude de leur origine. En effet, les matériaux ferreux, hétérogènes, renferment des indications sur les actions humaines auxquelles ils sont liés, depuis leur fabrication jusqu'à leur abandon, en passant par leur usage. Nous verrons qu'au niveau de la matière sont enregistrées des informations uniques sur les techniques de production ainsi que l'empreinte géochimique du minerai initialement utilisé pour sa fabrication. Ces dernières années, les avancées tant méthodologiques qu'analytiques ont été significatives permettant d'extraire de l'ensemble des matériaux de la chaîne de production du fer (minerais, déchets, produit fini) les informations nécessaires pour appréhender de telles problématiques. Nous verrons également que ces apports de l'archéométrie confrontés aux indices historiques et archéologiques peuvent permettre d'aboutir *in fine* à la compréhension des réseaux de circulation dans le cadre de contextes chronologique, géographique et archéologique très bien définis. Cette avancée majeure n'est cependant possible que par la combinaison des connaissances historiques et techniques de la chaîne opératoire du fer, de la maîtrise des techniques d'analyse physico-chimique de pointe et de la mise au point de méthodologies de traitement des données adaptées et graduées.

5.2 Généralités sur les alliages ferreux anciens

5.2.1 Description des chaînes opératoires en sidérurgie ancienne

L'étude de l'origine d'un objet ferreux exige de connaître préalablement les conditions et les principes liés aux procédés utilisés dans les périodes anciennes. Le fer, n'existant pas à l'état natif, est obtenu à partir de la transformation de minerais qui sont des minéraux ferrifères (oxydes, oxyhydroxydes, sulfures et carbonates) associés à une gangue d'oxydes constituée d'autres éléments. Une première étape du processus sidérurgique consiste donc à réduire les oxydes de fer par les gaz issus de la combustion du charbon de bois et par le charbon lui-même. En Europe occidentale, depuis l'apparition des premiers procédés sidérurgiques et jusqu'au XIII^{e} siècle, la réduction du minerai de fer se faisait exclusivement selon le « procédé direct ». L'opération de réduction a lieu alors dans un bas fourneau sous la température de fusion du métal ($<$1536°C)[3-6]. Une partie des composés du minerai ne se réduit donc pas et forme les déchets de l'opération de réduction (scorie) qui ne se séparent pas totalement du fer métallique. Le produit de l'étape de réduction est alors une masse de fer ou d'acier (appelée loupe) fortement chargée en scories piégées dans le métal sous forme d'inclusions (figure 5.1) [6]. L'épuration par martelage de la loupe qui permet d'obtenir le produit fini n'étant jamais parfaite, les inclusions issues de la réduction sont toujours présentes dans l'objet.

Pendant les derniers siècles du Moyen Âge, l'usage de l'énergie hydraulique se développe pour la mécanisation d'une partie de la chaîne opératoire sidérurgique. Son utilisation pour la ventilation du fourneau est à l'origine d'une augmentation notable de la température [1] qui donne lieu à l'adoption progressive du « procédé indirect » entre le XII^{e} et le XVI^{e} siècle selon les régions [2]. Du fait de la température élevée,

1. Celle-ci, dans le fourneau, peut dépasser les 1500°C.
2. Cette diffusion n'est cependant pas un processus linéaire et les deux procédés peuvent se côtoyer pendant de longues périodes dans une même zone géographique.

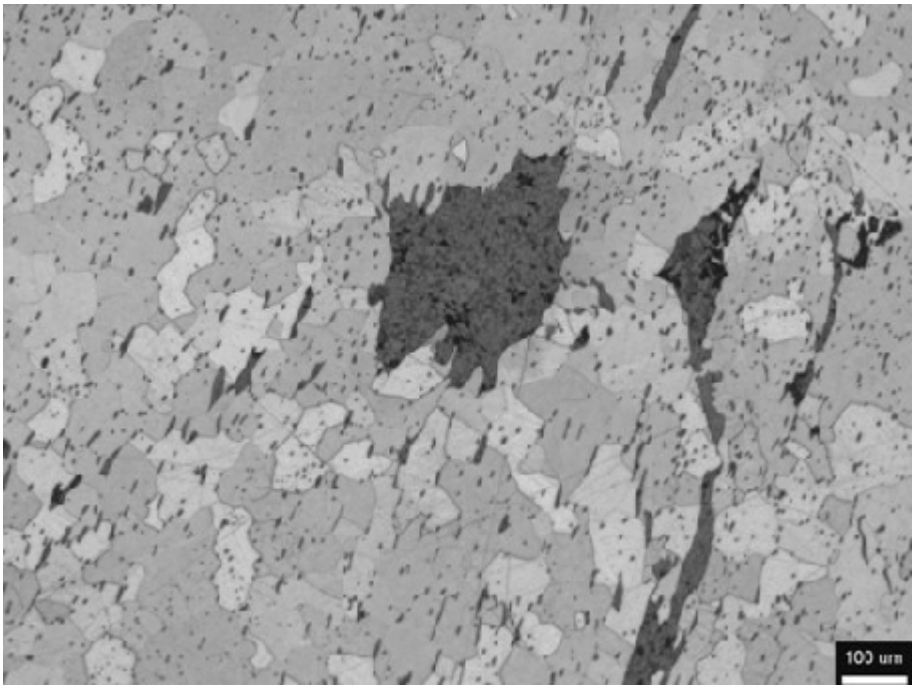


FIGURE 5.1 – Micrographie obtenue sur une coupe métallographique réalisée sur un fer issu du procédé direct. Les plages gris foncé correspondent à des inclusions de scories.

la diffusion du carbone dans le métal est facilitée et on obtient alors un alliage fer-carbone : la fonte (% C>2). L'alliage obtenu a alors un point de fusion inférieur à celui du fer pur [3] et sortira à l'état liquide de ce que l'on appelle « haut-fourneau ». Les composés du minerai qui ne sont pas réduits se séparent facilement par flottation et forment des déchets caractéristiques : les laitiers. La fonte obtenue est peu ductile et cassante en comparaison des alliages ferreux à plus faible teneur en carbone (fer et acier). 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 ». 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 métal obtenu à l'issue de l'affinage contient également des impuretés (issues principalement de l'oxydation de la fonte) qui se retrouvent dans la loupe finale sous la forme d'inclusions [3,5].

5.2.2 Comportement des éléments chimiques et héritage chimique

La répartition des éléments entre les composés (métal, scories, inclusions) au cours des différentes étapes de la chaîne opératoire implique le concept de filiation chimique du minerai à l'objet, concept qui est à l'origine des études de provenance. Nous verrons dans la suite que les éléments qui ont un comportement simple au cours de l'élabora-

3. 1135°C pour une fonte à 4,3 % de C.

tion du métal i.e. : (1) qui passent complètement dans la scorie (figure 5.2), ou (2) qui passent complètement dans le métal, permettent d'établir un lien de parenté direct entre le(s) matériau(x)parent(s) et l'objet fini qui en est issu. Les grandes tendances du comportement des éléments chimiques ont pu être appréhendées à partir de considérations thermodynamiques mais également d'observations faites lors de travaux de reconstitution expérimentale [8-12] :

— pour le procédé direct, lors de la transformation du minerai en métal, certains éléments chimiques présents initialement dans le minerai se logent majoritairement dans le métal (ex. : Co, Ni). Cependant la grande majorité des composés du minerai ne se réduit pas et migre dans la scorie. On retrouve donc ces éléments dans les inclusions de l'objet. La plupart du temps, il s'agit des alcalins, des alcalino-terreux, des terres rares, de certains actinides et des métaux de transition. Il reste donc toujours au sein du produit ferreux, à l'échelle du métal ou celle les inclusions, des marqueurs hérités du minerai.
— pour le procédé indirect, la majorité des éléments initialement présents dans le minerai migrent dans le laitier lors de l'étape de réduction. Une grande partie de ces éléments est donc éliminée dans le déchet de la réduction. La fonte ne contenant quasiment pas d'inclusions non métalliques, le marqueur hérité du minerai dans les inclusions est effacé [4]. Par conséquent, seuls les éléments retrouvés dans la matrice métallique du produit permettent de faire le lien chimique entre le minerai et le produit. Malheureusement, à ce jour, peu d'études ont été consacrées à ce cas spécifique. Dans la suite, nous nous focaliserons donc sur les alliages ferreux issus du procédé direct.

5.2.3 Relations chimiques minerai-scorie-objet pour le procédé direct

Si le comportement particulier de certains éléments permet d'envisager des études de provenance pour les alliages du procédé direct, les recherches entreprises dans ce domaine sont toutefois difficiles à mener car non seulement le nombre de minerais potentiellement à l'origine des matériaux ferreux est important, mais la chaîne opératoire est aussi complexe du point de vue de la thermochimie des éléments et des phénomènes de pollution qui peuvent en découler.

5.2.3.1 Influence chimique des matériaux parents

L'interaction physico-chimique à haute température entre les différents matériaux parents (incluant le minerai mais également les éléments de construction argileux du four, les cendres de charbon ou les ajouts éventuels de matériaux calcaires) peut influencer voire changer radicalement pour certains éléments la composition des scories et donc celle des inclusions par rapport à celle du minerai initial. On parle alors de phénomènes de pollution. La figure 5.2 donne un exemple des risques de pollution apportés 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 et de l'étude d'échantillons issus de plusieurs réductions expérimentales [11,12].

4. Ce comportement spécifique des éléments dans la filière indirecte a, en revanche, permis de mettre au point une méthode archéométrique pour distinguer les métaux ferreux issus de la filière directe et ceux de la filière indirecte. On pourra consulter utilement à ce propos [16] et [18].

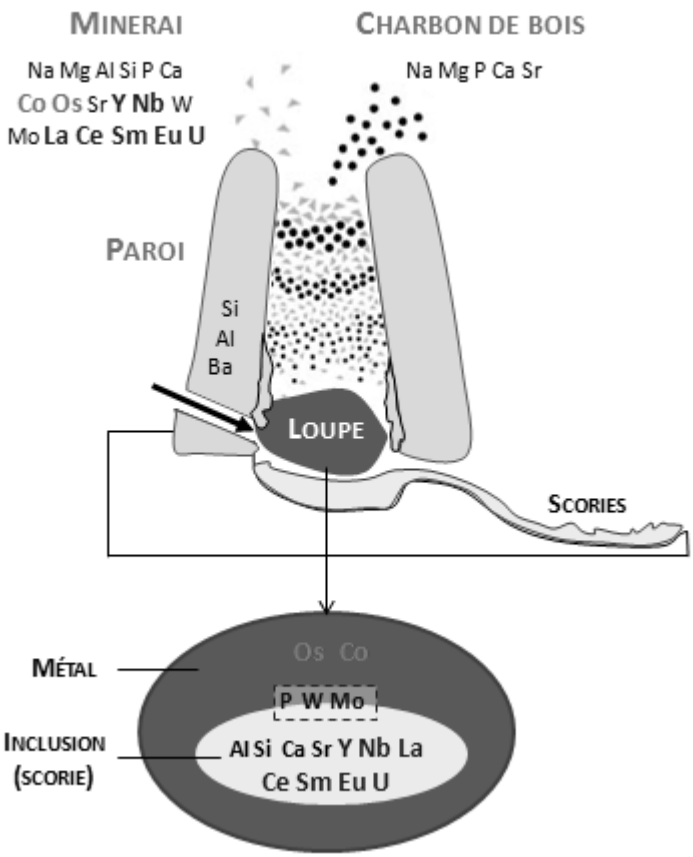


FIGURE 5.2 – Comportement des éléments et risques de pollution par les cendres du charbon de bois et les parois lors de l'étape de réduction du procédé direct.

L'influence d'une source de pollution sur un élément chimique dépendra non seulement de sa teneur initiale dans le minerai [5] mais aussi des conditions particulières utilisées pour la réduction. On comprendra alors que l'identification de l'origine doit être pleinement intégrée dans une démarche de compréhension de la chaîne opératoire afin de sélectionner les traceurs géochimiques du minerai adéquats pour remonter à l'origine d'un objet, c'est-à-dire dont les teneurs ne sont jamais contaminées [6,13]. Afin de préciser le comportement des différents éléments, une série de travaux s'est attachée à réaliser des réductions expérimentales de minerai pour lesquelles l'ensemble des compositions et proportions des matériaux parents étaient connues. Ces différentes réductions expérimentales ont montré que la majorité des éléments majeurs (Al, Si, Mg, Na, Ca, K) ainsi qu'une partie des éléments mineurs et traces (Ti, V, Ba, Sr, Zr...) peuvent avoir leurs concentrations considérablement modifiées par ces

5. Si un élément a une teneur faible dans le minerai, l'influence d'une pollution extérieure pour cet élément sera d'autant plus perceptible.

pollutions extérieures. La plupart du temps, les éléments chimiques qui ne seront pas pollués sont ceux présents à l'état de traces (terres rares essentiellement) dans le minerai d'origine. Il est cependant intéressant de noter que les scories archéologiques, issues de la réduction du minerai, intègrent toutes ces modifications. Elles constituent donc, pour un ensemble de production donné, un référentiel de comparaison chimique directement comparable aux inclusions de l'objet et ce, même pour les éléments ayant subi une pollution. On voit donc que tout autant que le minerai et voire plus, les ferriers de scories constituent des artefacts de première importance dans la constitution des référentiels de composition.

5.2.3.2 Ajouts de forge et recyclage : inclusions d'origines différentes

Pendant l'étape d'épuration destinée à transformer la loupe en demi-produit, de même que lors d'opération de forges plus avancées dans la chaîne opératoire, l'usage d'ajouts peut être nécessaire afin de réaliser des soudures ou d'éviter que le métal ne s'oxyde lors des différents replis de la matière sur elle-même [6]. Certaines inclusions présentes dans le métal sont donc issues de ces ajouts de forge et ne résultent pas de la réduction du minerai [14,16]. Ces dernières ne pourront évidemment pas être utilisées pour pister la signature du minerai. Par ailleurs, du fait que les inclusions sont microscopiques et issues de la fragmentation de la scorie initiale, certains effets d'enrichissement locaux peuvent être observés. Ici encore, il n'est pas possible d'utiliser ce type d'inclusions pour les études de provenance.

Il est ainsi indispensable de vérifier que les inclusions prises en compte dans l'étude sont issues de l'étape de réduction et de discriminer celles formées lors du forgeage ou celles présentant des effets d'enrichissement locaux. Pour ce faire, deux approches complémentaires doivent être mises en œuvre. La première est basée sur l'étude métallographique qui permet de localiser au sein de l'objet les lignes de soudures, contenant des inclusions formées par les ajouts, la seconde sur l'analyse chimique. Les ajouts sont essentiellement constitués de grains de sable (de silice), d'argile (silice, alumine principalement), ou de scories pilées. Il est alors possible de repérer leur forme caractéristique, notamment dans les lignes de soudure en microscopie optique (figure 5.3) [7]. De plus, les inclusions d'ajouts seront souvent polluées en SiO_2 et il sera alors possible de les discriminer grâce à l'analyse élémentaire (figure 5.3). À ce stade, des méthodologies spécifiques basées sur l'analyse de la composition en élément majeurs d'un très grand nombre d'inclusions, suivies de l'emploi de méthodes statistiques ont été développées ces dernières années [17,18].

Par ailleurs, une pratique décelée depuis l'origine de la métallurgie du fer consiste à recycler les matériaux anciens et, parfois, à souder ensemble des pièces de métal de diverses provenances afin de réaliser un objet. Cette pratique peut cependant être détectée dans le matériau par la mise en évidence de familles d'inclusions de composition différentes correspondant à la réduction.

6. Les ajouts en forge vont servir à éclater la couche d'oxyde afin de permettre les contacts intermétalliques.

7. Précisons que l'ensemble des analyses sur les objets se fait après réalisation d'une coupe transversale ou prélèvement d'un échantillon et préparation ad hoc. Pour les analyses chimiques, il conviendra de veiller à ce que ces préparations ne modifient pas la composition des zones analysées. Par exemple on évitera d'employer les réactifs d'attaque métallographique avant toute analyse de la composition des inclusions.

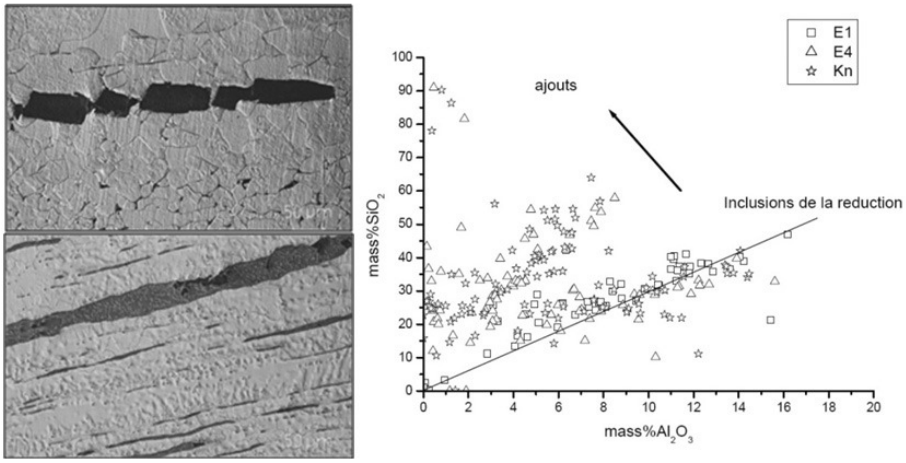


FIGURE 5.3 – (Gauche) : (haut) Micrographie d'inclusions de grain de sable issues d'ajouts de post-réduction ; (bas) Micrographie d'inclusions issues de la réduction du minerai (tiré de [19]). (Droite) Teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 dans les inclusions d'objets ferreux (E1, E4, Kn) forgés avec ajouts et issus de trois opérations de réduction expérimentales [16].

5.2.3.3 Protocole préliminaire à l'étude de la provenance

Une approche spécifique a ainsi été mise en place dans le but de comprendre les gestes techniques qui ont permis la fabrication de l'objet final et de détecter d'une part, les inclusions issues des ajouts de post-réduction, et d'autre part, les indices de recyclage. Elle est basée sur un protocole d'étude gradué, dont les différentes étapes sont systématiquement menées sur une coupe transversale polie de l'objet, permettant d'appréhender les hétérogénéités aux échelles microscopique et macroscopique et donc de cerner les différentes zones constitutives de l'objet. Nous nous contentons ici d'en donner un bref aperçu dans la figure 5.4, chacune de ces étapes étant largement détaillée dans [16] et [20].

En considérant l'ensemble des paramètres qui viennent d'être cités et en identifiant les éléments qui ont un comportement simple au cours de l'élaboration du métal, il est envisageable d'établir une signature géochimique indépendante du stade d'élaboration et de relier le minerai d'origine au produit fini.

5.3 Utilisation des traceurs élémentaires de la provenance

5.3.1 Principe

La mémoire géochimique des éléments non pollués, qui se fractionnent soit majoritairement dans la scorie, soit dans le métal, est rémanente. Cela signifie que leurs abondances relatives se retrouvent respectivement dans les inclusions ou dans la matrice métallique des objets qui conservent ainsi l'empreinte chimique du minerai initialement utilisé (figure 5.5).

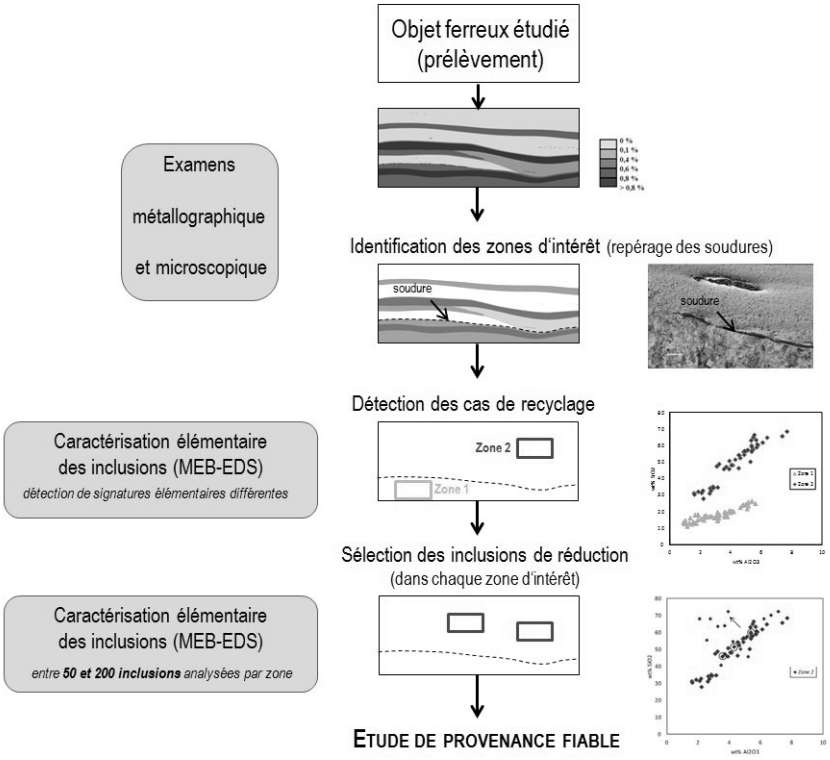


FIGURE 5.4 – Protocole d'étude gradué appliqué sur une coupe transversale de l'objet afin de sélectionner les zones et inclusions d'intérêt pour étudier la provenance d'un objet.

Cette propriété a favorisé l'émergence de plusieurs études qui ont cherché à corréler les caractéristiques élémentaires de référentiels de production (espaces sidérurgiques, régions) [8] très bien définis archéologiquement à celles de l'objet archéologique étudié [6,11,20-23] afin de remonter à sa provenance. L'appartenance de l'objet (ou son exclusion) à ces ensembles de production est alors basée sur la comparaison des similitudes (ou des différences) dans les empreintes chimiques des deux ensembles [21-23].

5.3.2 Constitution des signatures géochimiques

5.3.2.1 Traceurs élémentaires du minerai au métal

Comme nous l'avons dit, parmi les éléments présents initialement dans le minerai, un faible nombre passe majoritairement dans le métal : Co, Ni, As, Sb, Cu [11,12]. C'est pourquoi, pour l'objet, l'étude du métal se limite ici à comparer très peu de rapports élémentaires (par exemple : Cu/As, Co/Ni) pour remonter à son origine. L'utilisation de ces couples élémentaires a été suggérée par certains auteurs [21,26].

8. La notion d'espace sidérurgique ou de région de production étant directement tributaire des problématiques et des contextes historiques et archéologiques, nous lui préférons le terme plus général d'ensemble ou de référentiel de production.

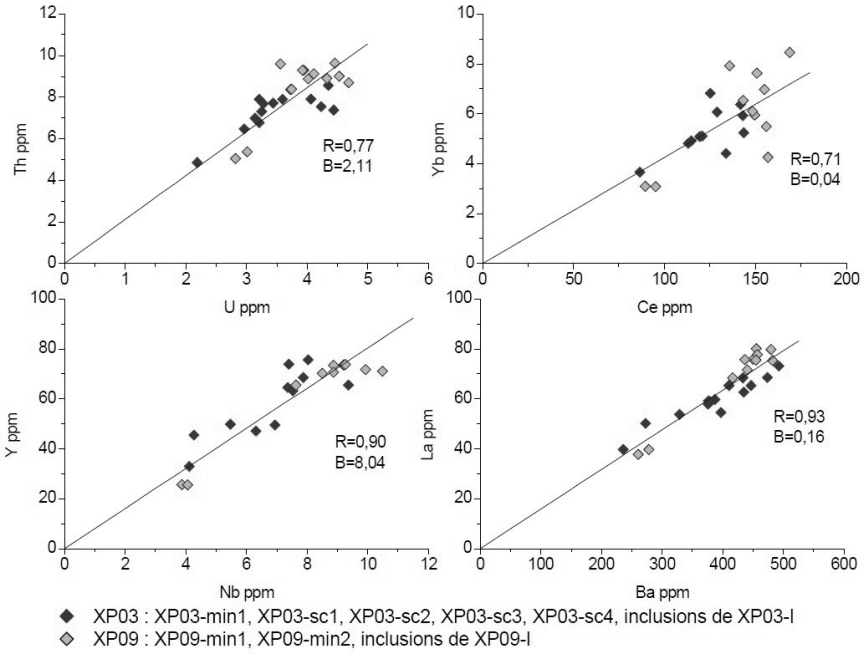


FIGURE 5.5 – Comparaison des rapports d'éléments du minerai (XP-min) jusqu'aux inclusions de la loupe pour deux expérimentations (XP03 et XP09) utilisant deux minerais du Pays de Bray réduits dans des conditions de réduction différentes [21].

Néanmoins, le pouvoir discriminant de cette approche est très limité, le nombre de variables considérées pour tracer la provenance demeurant très faible (figure 5.6).

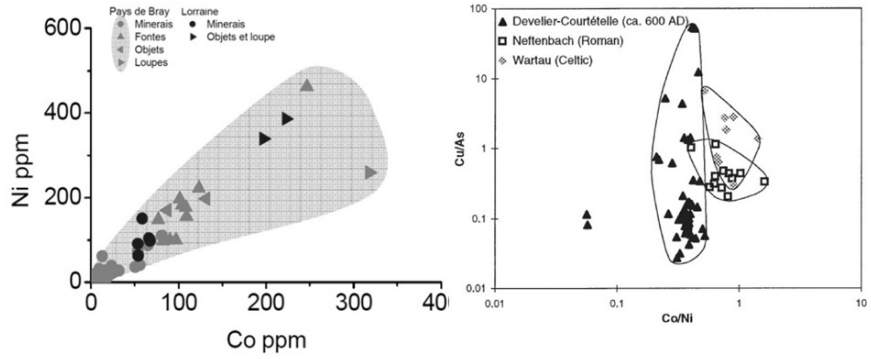


FIGURE 5.6 – Rapports d'éléments traces qui se fractionnent majoritairement dans le métal pour les minerais et fragments métalliques d'origine différente. (Gauche) Comparaison des signatures des productions du Pays de Bray et de la Lorraine [21]. (Droite) Comparaison des signatures des productions de Develier-Courtételle, Neftenbach et Wartau [26]. Il n'est pas possible de discriminer très clairement les différentes provenances.

De plus, le choix par certains auteurs de considérer les éléments As et Ni est discutable. Des études ont en effet montré leur distribution assez hétérogène au sein du métal [27]. Se pose également la question de la migration de ces éléments lors des opérations de forge et de leur concentration le long des lignes de soudure [27,28]. En conséquence, la conservation de ces rapports élémentaires au sein du métal et leur potentialité à signer une provenance devrait être étudiée d'avantage pour des objets ayant subi un travail de forgeage important. Ceci rend compte de la difficulté de tracer l'héritage chimique du minerai en analysant uniquement le métal des objets. Cette approche reste peu concluante à ce jour pour examiner la provenance d'un objet.

5.3.2.2 Traceurs élémentaires du minerai à la scorie

Les éléments chimiques retenus en tant que traceurs élémentaires du minerai et qui sont piégés dans la scorie (et donc les inclusions de l'objet) sont plus nombreux et permettent de considérer un grand nombre de rapports élémentaires [20]. La détermination d'une signature en éléments traces spécifique, mesurée dans la scorie, va donc s'imposer comme le moyen communément utilisé pour la recherche de l'origine. Les contraintes que l'on rencontre alors avec cette approche sont de plusieurs ordres.

L'adéquation entre un seul rapport élémentaire mesuré dans les inclusions de l'objet et celui d'un minerai potentiel n'est pas une preuve absolue de relation. De nombreux rapports élémentaires peuvent en effet être identiques pour des échantillons d'origines différentes posant ainsi un problème de définition de signature chimique pour les référentiels testés. Ainsi, il convient d'être très circonspect à propos des études démontrant des liens entre des ensembles de production et des objets en ne considérant que peu de rapports élémentaires. Par exemple, on voit sur la figure 5.7 que les rapports des éléments mesurés dans les scories et minerais pour la Montage Noire sont également compris dans les valeurs observées pour les scories et minerais de l'Ariège. Un échantillon dont les inclusions présentent des valeurs de rapports compatibles avec la Montagne Noire pour ces éléments peut tout aussi bien provenir d'Ariège si on se limite à la considération de ces quelques rapports [9]. Le contexte archéologique et historique peut donner des bases d'interprétations supplémentaires mais il convient de rester prudent. Une solution à cette limite est de considérer simultanément le plus d'éléments possible, ce qui permet de préciser d'autant plus les signatures chimiques de chaque ensemble et d'augmenter les chances de discrimination. Il est donc nécessaire de comparer l'ensemble des rapports qu'il est possible de former.

De plus, la recherche de l'origine nécessite une approche basée sur un échantillonnage à valeur statistique (le nombre d'échantillons peut dépasser la centaine), d'abord afin de définir et appréhender le plus précisément possible la variabilité de l'ensemble de production d'un point de vue géochimique. Ensuite, et toujours afin d'augmenter la valeur statistique des études, il est préférable, dans le cadre d'une problématique archéologique et historique de s'intéresser à un nombre suffisamment représentatif d'objets. Enfin, sur un objet, le nombre d'inclusions analysé pour les éléments majeurs et afin de discriminer les inclusions issues de la forge de celle de la réduction est de

9. Cette remarque s'applique également à l'utilisation des rapports isotopiques, la considération d'un faible nombre de rapports, quel que soit l'isotope considéré (voir plus bas) limitera grandement les chances de discrimination des ensemble de production sidérurgiques.

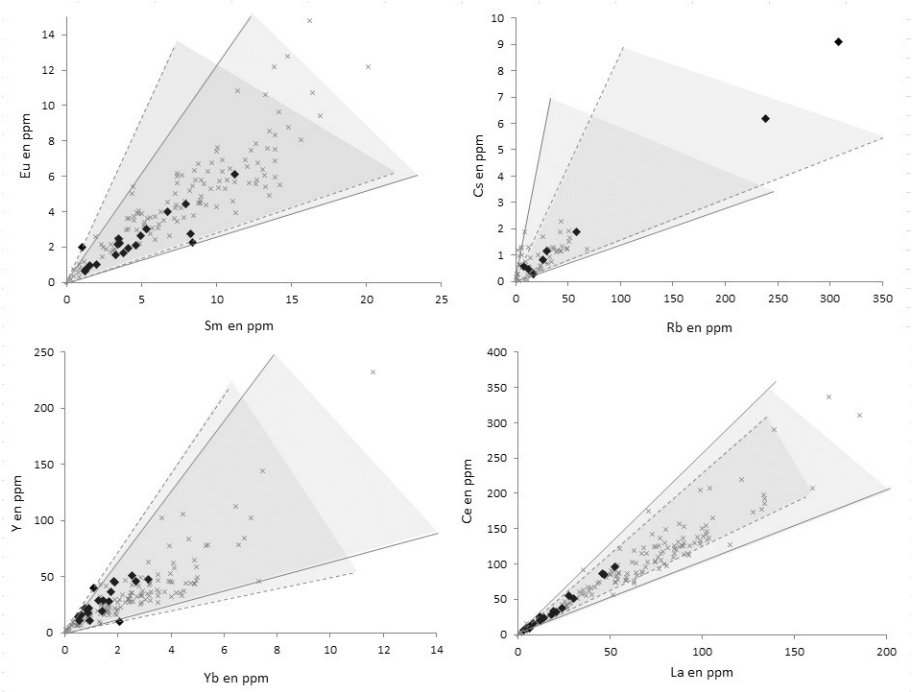


FIGURE 5.7 – Comparaison de rapports d'éléments traces sélectionnés pour caractériser les signatures chimiques des référentiels « Montagne Noire » [22,23] et « Ariège » [20]. L'éventail pointillé représente le domaine de variation des rapports élémentaires définissant l'espace ariégeois ; l'éventail ligne pleine celui de la Montagne Noire.

l'ordre de quelques centaines (une fois cette sélection faite il se réduit à quelques dizaines pour les éléments présents à l'état de trace).

Le nombre de variables considérées ainsi que le nombre statistique d'échantillons pris en compte dans l'analyse produit alors un grand nombre de données. À ce niveau, l'un des problèmes méthodologiques majeurs dans la détermination d'origine est alors la comparaison des compositions chimiques de ces ensembles de données formés d'une part, par le référentiel de production et, d'autre part, par les objets de provenance inconnue pour tester la compatibilité des empreintes géochimiques. Depuis récemment, l'apport de méthodologies basées sur un traitement de données basé sur l'utilisation des outils de l'analyse statistique et multivariée s'est révélé crucial [20].

5.3.3 Approche statistique de la comparaison des contextes géochimiques

5.3.3.1 Traitement des données

La méthodologie consiste dans un premier temps à faire intervenir un traitement spécifique des données pour pouvoir non seulement prendre en compte le grand nombre d'éléments chimiques sélectionnés pour chaque échantillon (minerai, scorie, inclusion dans l'objet) mais aussi et surtout ne garder que les marqueurs de composition hérités du minerai et s'affranchir des effets d'enrichissement liés à la réduction (diminution

de la proportion de fer dans la scorie par rapport à celle dans le minerai). Une telle représentation invariante par mise à l'échelle des concentrations élémentaires initiales est obtenue en divisant chacune des concentrations par la concentration d'un élément servant alors de standard interne. Le standard interne choisi peut également être la moyenne géométrique des éléments les mieux mesurés [10] afin de diminuer l'influence des incertitudes sur les mesures de concentration. La formule qui suit donne un exemple du type de normalisation qui peut être effectué sur les teneurs élémentaires. Dans le cas présent, celle-ci permet de s'affranchir des effets d'enrichissement. D'autres types de normalisation peuvent également être utilisées et on pourra en trouver un exposé détaillé et une discussion des avantages et limites respectives de chacune des méthodes dans divers articles de revues d'archéométrie ou de géologie traitant de la normalisation des données [20,24]. Pour chaque élément est calculée une valeur X_E qui sera utilisée ensuite à la place de la composition mesurée :

$$X_E = \log([E]) - \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\log([E_k]) \tag{5.1}$$

où les (E_k) sont les N éléments les mieux mesurés. L'utilisation de l'échelle logarithmique permet d'obtenir des valeurs et des erreurs absolues comparables pour les différents éléments, même si, initialement ils présentent des teneurs mesurées très différentes. On parle alors de mise à l'échelle des données. Ainsi, chaque échantillon analysé (minerai, scorie, inclusion dans l'objet) est caractérisé par une observation elle-même définie par l'ensemble des X_E de chacun des éléments chimiques sélectionnés pour l'étude de provenance.

Enfin, grâce aux outils de l'analyse statistique, la répartition des observations de l'étude dans l'espace multivarié peut être étudiée. C'est la distribution (proximité, éloignement) de ces observations dans l'espace de représentation qui permet d'évaluer les relations des données entre elles et donc, de donner des indices de provenance : origine différente ou commune. Plusieurs approches sont envisageables à ce stade. Elles correspondent aux divers questionnements archéologiques et historiques possibles :

- comparaison d'objets : il est possible dans un premier temps de comparer entre elles les signatures de différents objets. Cette méthode ne permet pas, bien sûr, de déterminer la provenance mais elle offre la possibilité de distinguer des groupes d'objets de provenance commune.
- comparaison d'ensembles de production : il est également possible de comparer différents ensembles de production (minerai et scories) afin de déterminer si leur signature chimique peut être distinguée l'une de l'autre, et par quels éléments. Cette démarche essentielle peut amener à redéfinir la pertinence les différents ensembles en fonction des résultats obtenus.
- comparaison d'un ensemble de production (minerai et scories) avec un objet ou un groupe d'objets. Ici la question de la provenance est explicitement posée. Cette dernière étape bénéficiera pleinement des deux premières.

10. Étant jamais, ou rarement sous la limite de détection.

Afin de procéder à ces comparaisons, plusieurs approches et méthodes statistiques sont disponibles. Elles constituent en quelque sorte une boîte à outil. La pertinence de l'utilisation de chaque outil dépend fortement du type de comparaison (voir ci-dessus). La nature des outils employés influencera également fortement le type de réponse apportée à la question de provenance (inclusion, exclusion, probabilité, etc.). Nous allons tout d'abord passer sommairement en revue les méthodes statistiques les plus courantes qu'il est possible d'utiliser. Le but n'est pas ici d'en présenter les principes (dont on trouvera un exposé détaillé dans les ouvrages généraux largement disponibles) mais de mentionner dans quels cas de figure celles-ci peuvent être utilisées de manière pertinente.

5.3.3.2 Approches non supervisées

Le premier type de méthodes implique qu'aucune information *a priori* sur les échantillons n'est prise en compte [11]. C'est le cas notamment de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et de la Classification Hiérarchique (CH). Il est également possible de combiner les deux méthodes en réalisant une CH sur les résultats de la PCA, en ne prenant en compte que les composantes exprimant le plus de variance. Cette approche est exploratoire. Elle permet de visualiser des groupes de composition proches. Notons que les résultats prennent toute leur force quand des groupes ayant un sens archéologique se forment sans indication *a priori*. Il faut cependant garder à l'esprit la relativité des résultats obtenus par rapport à la variance totale.

Dans le cas de la comparaison d'objets entre eux, le fait que les inclusions appartenant à un même objet restent proches dans les différents plans de projection est un bon élément de validation de la qualité des mesures. Dans ce cas il est possible d'identifier des objets se regroupant ou, au contraire, clairement séparés, ce qui suggère dans le premier cas une origine commune, dans le second, des provenances différentes. Ces premières observations peuvent ensuite être confrontées à des approches supervisées (voir plus bas).

Dans le cas de la comparaison d'un ou plusieurs objets avec des ensembles de production, cette approche reste encore à visée exploratoire. Il conviendra toujours de vérifier les compatibilités observées en croisant avec une approche supervisée. En revanche, si la séparation des observations faites sur les objets avec celle des différents ensembles est suffisamment explicite, il est alors possible de rejeter l'hypothèse de provenance testée. Par exemple, la figure 5.8 montre que les barres du triforium de la cathédrale de Beauvais (trif 12, 13 et 14) ne peuvent avoir été réalisées dans la région du Pays de Bray, pourtant voisin de Beauvais et dont les scories ont été analysées [11].

Cependant, la dispersion des teneurs en éléments chimiques du référentiel de production testé et des inclusions dans l'objet ne permet pas toujours une distinction claire avec les techniques non supervisées. Ces méthodes imposent différentes contraintes pour obtenir une séparation explicite de différentes origines : chaque ensemble géochimique devant être le plus homogène possible et les ensembles devant être les plus différents possibles entre eux. On pourra donc se douter que dans le cas de signa-

11. Ni d'une part, pour un groupe d'inclusions, du point de vue de l'appartenance à un objet, ni, d'autre part, du point de vue de l'appartenance de minerai ou scories à un ensemble de production.

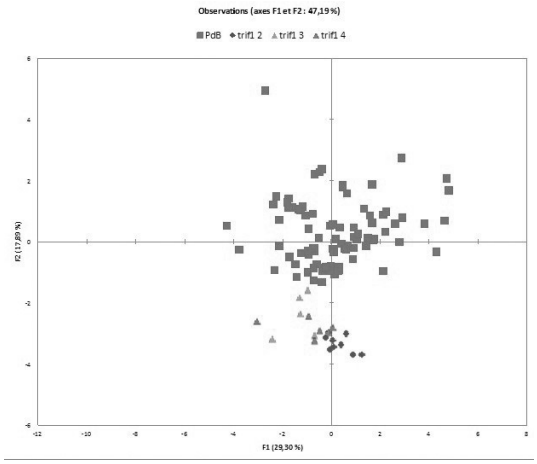


FIGURE 5.8 – Comparaison des signatures chimiques des inclusions des barres de renfort du triforium de la cathédrale de Beauvais (trif) avec la signature chimique des scories et minerai du Pays de Bray (PdB). ACP sur X_E. Projection sur les deux premières composantes principales.

tures géochimiques faiblement structurées du point de vue des données, ces outils de classification sont limités.

5.3.3.3 Approches supervisées

C'est pourquoi, un effort significatif a été porté sur la mise au point et l'utilisation de méthodes d'analyses statistiques multivariées, de type « apprentissage supervisé » qui présentent également l'avantage de pouvoir comparer des ensembles de données (ou classes) de densité très inégale, comme c'est le cas dans ce type d'étude pour l'ensemble représentant les données objet (une dizaine d'observations sur les inclusions) et celui de l'ensemble de production (une centaine d'observations sur les scories et minerais).

Il est possible de différencier les signatures chimiques de différents ensembles de production en utilisant l'Analyse Discriminante Linéaire (ADL). Cette méthode permet, à la fois de regrouper entre elles les données de chaque ensemble géochimique et de mieux séparer chacun des différents ensembles. Elle permet en conséquence de pallier les effets de dispersion des données au sein d'un ensemble. Celle-ci pourra être également utilisée de manière prédictive pour déterminer la compatibilité des inclusions d'un objet avec les classes correspondant aux ensembles de production considérés. Il est en revanche important de souligner que la capacité discriminante de l'ADL est fortement influencée par le nombre d'ensembles traités simultanément. Par exemple la figure 5.9 montre qu'il est possible avec cette méthode de discriminer de manière plus ou moins efficace certains ensembles de production mais également et surtout de vérifier rapidement si un objet ou non est compatible avec ces ensembles. En effet, le principe de l'ADL étant de séparer le plus possible chaque classe de données, si un objet ne peut être différencié d'un ensemble avec cette méthode, la compatibilité avec cet ensemble est probable. Cependant, afin d'attribuer de manière certaine un objet

d'origine inconnue à un ensemble de production dont on connaît l'origine il convient de les comparer deux à deux.

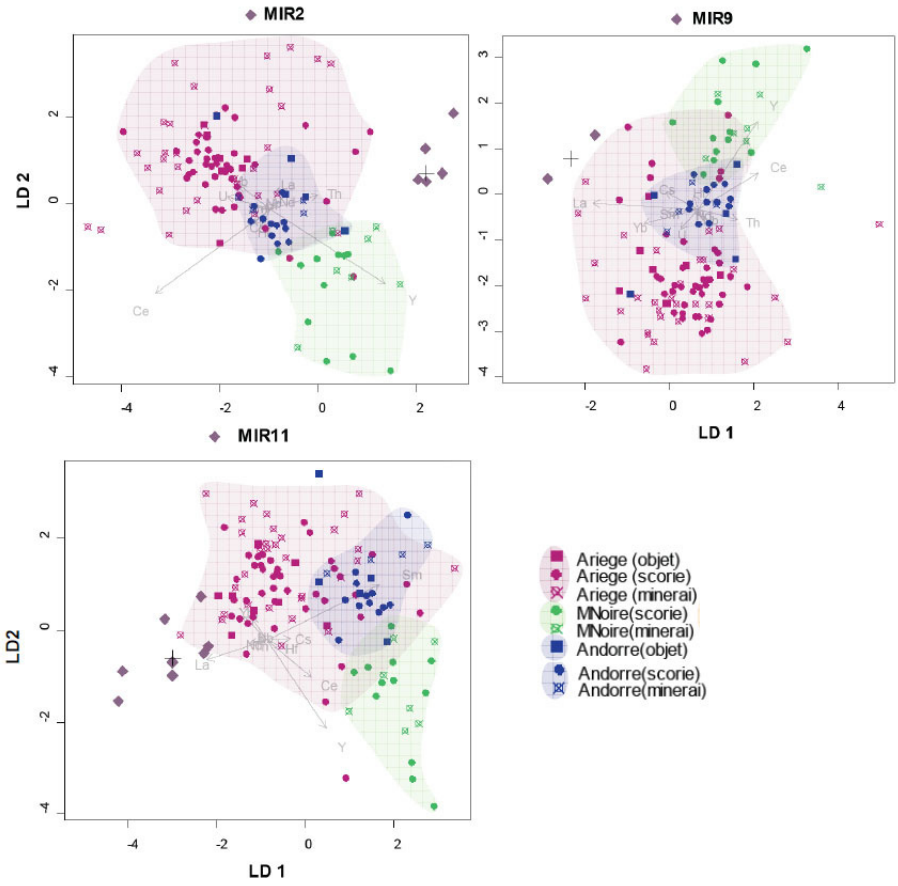


FIGURE 5.9 – Analyse discriminante des X_E des données correspondant aux ensembles de productions définis par des scories et minerais de l'Andorre, la Montagne Noire et l'Ariège. Compatibilité avec les inclusions de différents objets (MIR2, MIR9, MIR11) [25].

Le principe sera alors de séparer autant que possible les données des deux classes : provenant d'une part des inclusions de l'objet d'origine inconnue (OI) et d'autre part d'échantillons définissant un ensemble de production référence dont on connaît l'origine (Ref). Le problème à résoudre consiste alors à déterminer sous quelles conditions le groupe de données OI peut être considéré comme faisant partie du groupe (Ref), c'est-à-dire peut provenir ou non de la région référence testée. On touche alors ici à une question récurrente dans la problématique de détermination de l'origine et des bornes qui définissent l'appartenance ou non.

Pour définir les relations qui existent entre les deux classes de données (OI et Ref), on peut utiliser l'ADL et étudier la séparation des projections des données sur l'axe de plus grande discrimination (LD1) entre les deux classes [20]. Le calcul des res-

semblances ou des dissemblances peut alors se traduire par le calcul de la distance séparant les classes sur cet axe de projection. Considérer les valeurs des distances résultantes est alors un moyen de mesurer les différences dans les compositions géochimiques. Si l'objet ne provient pas de l'origine testée, la projection sépare nettement les deux classes de données. Cependant, la grande dimension du problème permet généralement à l'analyse discriminante linéaire de séparer (bien que de manière moins nette) des matériaux de même contexte géochimique [12]. Il est donc possible de trouver des distances qui ne sont pas nulles entre des matériaux de même origine [13]. Pour calibrer les valeurs seuils des distances d'appartenance ou d'exclusion, des mesures sont effectuées sur des objets d'origine connue, soit appartenant à l'ensemble testé, soit non. On obtient ainsi un seuil de compatibilité et un seuil d'exclusion, avec entre ces deux seuils une région d'incertitude. Un exemple d'une telle démarche est représenté sur la figure 5.10 [14].

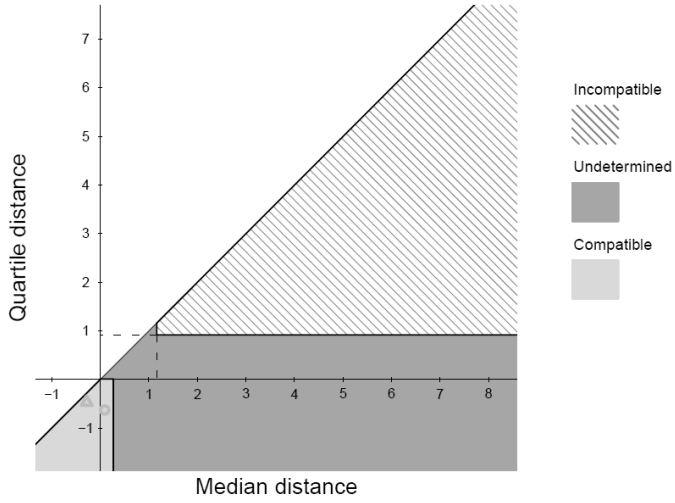


FIGURE 5.10 – Diagramme de compatibilité : suivant les valeurs obtenues pour D_{med} et D_{quart}, le matériau ferreux peut être compatible, exclu ou la question peut rester indéterminée.

12. Ceci est dû à l'existence de faibles variations de composition, même au sein d'ensembles homogènes.

13. La valeur de ces distances dépend également directement du nombre statistique de données pris en compte dans le groupe référence.

14. Ici, les distances sont celles de la médiane et du premier quartile de la distribution de OI sur LD1 par rapport à la plus proche valeur mesurée définissant Ref.

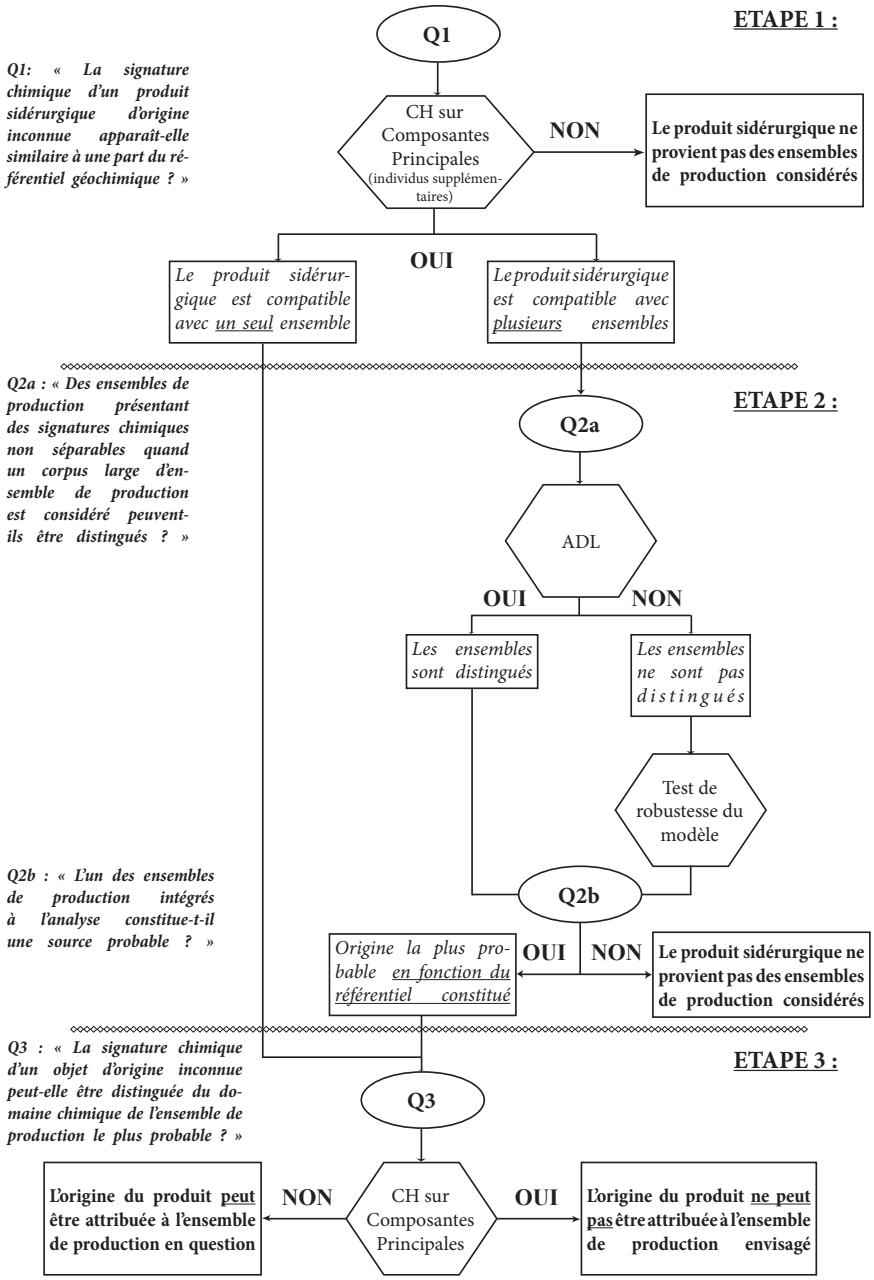


FIGURE 5.11 – Exemple de démarche de test de provenance pour un contexte particulier.

Les hypothèses de provenance ainsi construites s'appuient directement sur l'ensemble des données archéologiques et statistiques à disposition pour parvenir à des conclusions prudentes et fiables. Un aspect non négligeable de cette approche est donc la nécessité d'intégrer de façon systématique, pour chaque hypothèse de provenance, les données issues d'échantillons dont on sait qu'ils proviennent de la région testée.

Le cadre du test statistique peut être mieux défini, en modélisant la loi de probabilité pour la mesure de séparation des classes. Des méthodes telles que la régression logistique permettent cette approche. La limite de telles méthodes réside cependant dans le fait que des ensembles de production possibles et inconnus existent et qu'ils ne sont pas pris en compte dans le modèle. Cette approche est aujourd'hui développée dans le cadre de différents travaux qui permettent d'ajuster les bases méthodologiques de la provenance et de les appliquer à des contextes géochimiques et archéologiques différents. Elle devrait être complétée dans un futur proche par une approche probabiliste complète basée sur l'expression d'une fonction de vraisemblance.

À l'issue de cette brève revue des méthodes statistiques disponibles, il apparaît que c'est une démarche de va-et-vient entre ces différents outils qui permet de s'adapter à la particularité de chaque questionnement de provenance. En effet, le nombre d'espaces comparés, leur ressemblance ou dissemblance géochimique, les contextes historiques et archéologiques amènent à développer dans chaque cas des stratégies de tests différentes et adaptées au contexte. La figure 5.11 illustre l'une de ces démarches possibles, qui propose une approche graduée afin de répondre à différentes questions autour de l'appartenance ou non à une série d'ensembles de production sidérurgiques, d'abord testés simultanément à l'aide de méthodes non supervisées (étape 1) puis, de méthodes supervisées (étape 2) et enfin, de manière individuelle à l'aide de méthodes non supervisées (étape 3).

5.3.4 Exemples d'application

5.3.4.1 Observations à l'échelle d'un espace de production

Pour illustrer l'utilisation de l'ADL, on évoquera une étude réalisée sur le marché du fer ariégeois entre les XIII^{e} et XV^{e} siècles [20,25]. La détermination de la provenance de plusieurs objets retrouvés sur des sites de consommation du fer dans la région mais aussi à une distance plus lointaine a permis de contribuer à la compréhension des réseaux d'échanges de ces matériaux en Ariège particulièrement difficiles à saisir du fait d'un marché complexe et dynamique pressenti par les sources historiques à cette période médiévale [2]. La mise en commun des approches précédemment exposées a conduit à définir la signature chimique de l'espace sidérurgique de production ariégeois à la période médiévale. Un diagramme de compatibilité a pu être proposé pour évaluer la compatibilité des objets d'origine inconnue avec une provenance issue de l'espace de production ariégeois tel qu'il a été défini dans l'étude. L'examen critique des résultats archéométriques obtenus en association avec les données historiques à disposition ont permis de dégager de nombreuses caractéristiques de la circulation des produits sidérurgiques (figure 5.12 et 5.13).

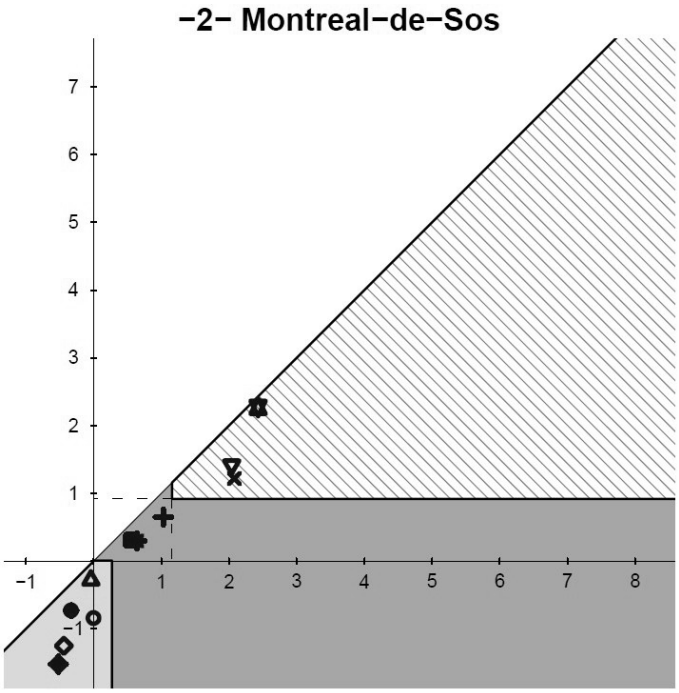


FIGURE 5.12 – Abaque de compatibilité avec une provenance ariégeoise appliqué aux objets du château de Montréal-de-Sos (croix noires dans l'abaque).

En révélant une cohérence avec les données historiques, cette étude a pu montrer qu'en répondant à des problématiques archéologiques et historiques précises, les résultats archéométriques sont convaincants. Ce travail a été le premier à mettre au point de tels outils dans le domaine de la détermination d'origine des fers anciens.

5.3.4.2 Différenciation des provenances sur un site donné (monument)

Les recherches de ces quinze dernières années ont montré que des quantités importantes de métal pouvaient être mises en œuvre pour la construction des monuments gothiques. Outre leur intérêt pour la compréhension de l'organisation des grands chantiers du Moyen Âge et des pratiques de construction, ces éléments métalliques sont des témoins privilégiés de l'organisation de la production de fer pour ces périodes. Ainsi, étudier les réseaux d'approvisionnement des chantiers pour ces matériaux est un point essentiel. Pour traiter cette question, quand les sources écrites sont limitées (ce qui est la plupart du temps le cas), les études archéométriques s'avèrent d'un intérêt majeur.

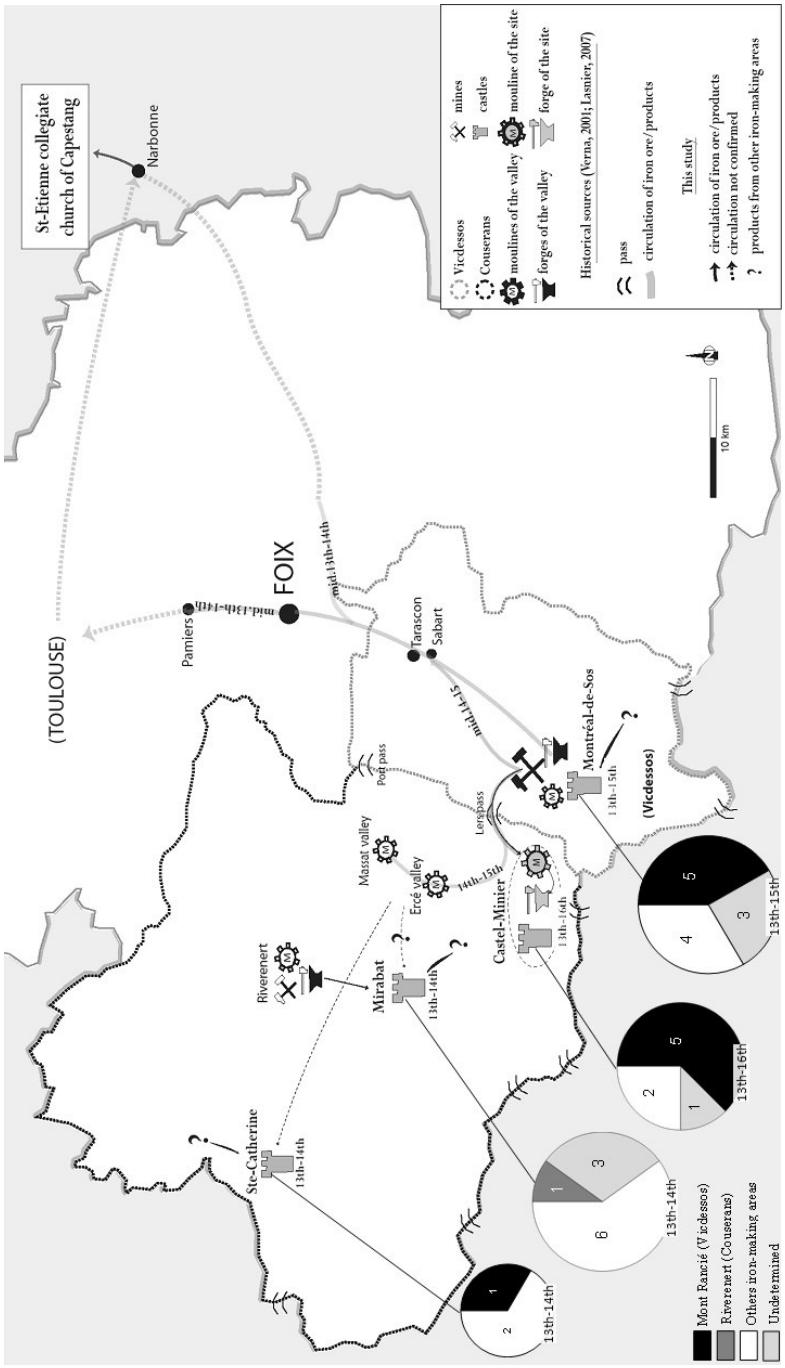


FIGURE 5.13 – Carte des axes de circulation des fers et minerais ariégeois mis en évidence grâce à l'application de l'approche multivariée de la provenance [20].

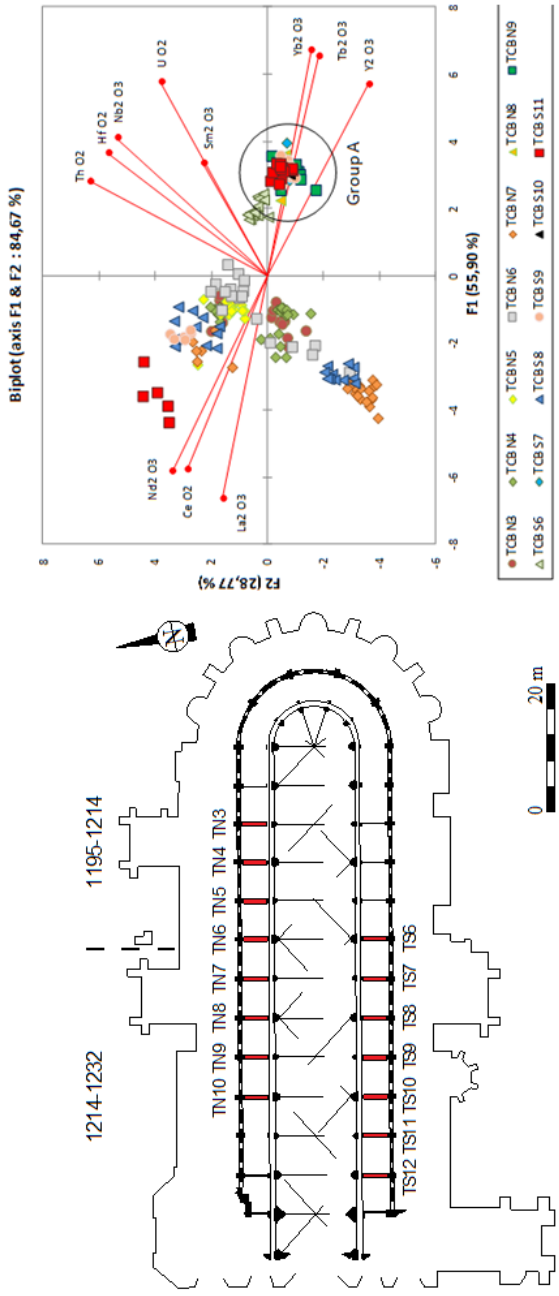


FIGURE 5.14 – (Bas) Localisation des tirants de la cathédrale de Bourges (plan du triforium). (Haut) Résultats d'une ACP réalisée sur plusieurs prélèvements de ces tirants [25].

Déjà, à l'échelle d'un monument, il s'avère intéressant de pister l'homogénéité des fournitures en métal. Dans ce contexte et comme expliqué plus haut, une approche spécifique peut être suivie.

Il est possible d'appliquer l'ACP uniquement sur les données de chacune des classes correspondant aux différents éléments métalliques étudiés. Dans ce cas, le nombre de classes considérées dans l'analyse est supérieur à 2. Il existe donc un nombre conséquent de représentations planes du résultat de la projection de l'analyse dans l'espace multivarié. En vérifiant que des signatures qui sont proches dans le premier plan de projection, le sont également dans les autres plans de projection, celles-ci pourront être regroupées ou différenciées en fonction. Cette démarche s'inscrit alors comme une étape de première analyse permettant de distinguer les différents approvisionnements. Les groupes ainsi isolés peuvent ensuite être un à un comparés à la signature chimique d'ensembles de production possibles. Par exemple, la figure 5.14 montre les résultats d'une ACP obtenue sur des échantillons prélevés sur des tirants de fer renforçant les combles des bas côtés de la cathédrale de Bourges [29]. Les projections résultantes mettent en évidence un groupe d'échantillons avec une composition qui se distingue des autres tirants (« Group A »). Cette différence de composition illustre un approvisionnement d'une provenance différente pour ces tirants. Dans un second temps, la comparaison avec la signature chimique de régions de production voisines a permis de montrer qu'au moins une partie du fer provenait de la forêt d'Alligny et de l'abbaye de Noirlac dans la région de Nozières.

5.3.5 Éléments traces : considérations analytiques

De nos jours, les techniques d'analyse les plus couramment utilisées pour déterminer les teneurs des éléments traces dans les minerais et les scories restent l'analyse par activation neutronique (voir le chapitre « Activation Neutronique » dans cet ouvrage) et la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). Ces techniques permettent de déterminer un grand nombre d'éléments appropriés pour la détermination de provenance [11,20].

Pour l'analyse inclusionnaire, l'ICP-MS par ablation laser demeure l'outil principal pour caractériser la composition en éléments traces (voir le chapitre « Application de la spectrométrie de masse à plasma avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS) à l'étude des recettes de fabrication et de la circulation des verres anciens ») [29]. Si cette analyse est bien maîtrisée pour l'étude d'inclusions de taille suffisante (>80 micromètres), elle reste limitée pour les inclusions de plus petite taille dues à un travail de martelage poussé pour les produits manufacturés. Le développement constant de procédures analytiques permet d'obtenir aujourd'hui de nouvelles informations sur des objets qui exigent parfois des contraintes d'analyse spécifiques, comme le besoin d'une analyse non destructive dans le cas de prélèvements uniques ou une analyse microscopique pour des inclusions de petite taille (<20 micromètres). Pour ce cas spécifique, une méthodologie basée sur l'utilisation de la micro-fluorescence X à géométrie confocale sous rayonnement synchrotron (RS-confocal microXRF) a récemment été élaborée pour appréhender la chimie de quelques éléments traces d'intérêt dans les inclusions [30]. Néanmoins, le nombre d'éléments traces quantifiés demeure insuffisant avec cette approche pour pouvoir confirmer une origine. Elle peut cependant

permettre d'infirmer une hypothèse de provenance dans certains cas favorables. À ce niveau, un effort de développement méthodologique doit encore être réalisé.

Enfin, notons que la recherche de provenance est fortement tributaire de la qualité de la banque de données géochimiques initiales. Il est donc indispensable que les résultats des différentes techniques analytiques employées, parfois dans des laboratoires différents, soient constamment inter-comparés et calibrés.

5.4 Utilisation des traceurs isotopiques de la provenance

5.4.1 Principe

S'il existe des fractionnements chimiques intervenus depuis la source jusqu'à l'échantillon qui en est issu, les traceurs radiogéniques des éléments lourds, à l'inverse, possèdent la propriété de ne pas être fractionnés au cours des processus physico-chimiques liés à la réduction du minerai. De manière générale, la composition isotopique d'échantillons secondaires reflète fidèlement la composition chimique et donc le lien avec leurs matériaux parents. Le traçage isotopique pourrait donc permettre de s'affranchir des effets de fractionnements chimiques qui interviennent depuis le minerai de fer non traité jusqu'au produit. De plus, les signatures isotopiques des différentes sources peuvent être différenciées par suite de fractionnements chimiques anciens qui se sont traduits avec le temps, en variation du rapport isotopique concerné. Cette propriété peut donc permettre de discriminer d'un point de vue géochimique les minerais de fer, et donc les différentes origines possibles.

Les traceurs isotopiques utilisant les isotopes radiogéniques des éléments lourds sont fréquemment utilisés pour remonter à la source potentielle d'autres matériaux que le fer. Ils sont par exemple utilisés pour tracer l'origine des marbres [31], du verre [32-34] et également du bronze [35]. On pourra consulter utilement les autres chapitres de cet ouvrage. Les principaux traceurs isotopiques utilisés sont mentionnés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Les principaux traceurs isotopiques radiogéniques de longues périodes fréquemment utilisés pour le traçage isotopique.

Fractionnement chimique mis en jeu	Couple radionucléide père/ isotope radiogénique	Traceur isotopique
Rb/Sr	^{87}Rb→ ^{87}Sr	^{87}Sr/^{87}Sr
Sm/Nd	^{147}Sm→ ^{143}Nd	^{143}Nd/^{144}Nd
U/Pb	^{238}U→ ^{206}Pb	^{206}Pb/^{204}Pb
	^{235}U→ ^{207}Pb	^{207}Pb/^{204}Pb
Th/Pb	^{232}Th→ ^{208}Pb	^{208}Pb/^{204}Pb
Lu/Hf	^{176}Lu→ ^{176}Hf	^{176}Hf/^{177}Hf
Re/Os	^{187}Re→ ^{187}Os	^{187}Os/^{188}Os

Certains de ces traceurs radiogéniques possèdent cependant des propriétés particulières qu'il convient de soulever ici :

— Système Sm/Nd : ces deux éléments possèdent des propriétés chimiques très voisines. Cela signifie que le rapport Sm/Nd n'est pas sensiblement modifié (fractionné) au cours des processus de formation des minerais (érosion, diagénèse, métamorphisme, ...). Il présentera donc une relative constance dans les minerais et, de manière générale, dans tous les matériaux de la croûte continentale. Par conséquent, le traceur isotopique $^{143}Nd/^{144}Nd$ qui en découle ne permet pas de différencier les minerais d'histoires géologiques différentes.
— Système Lu/Hf : à l'instar du couple Sm/Nd, le traceur isotopique $^{176}Hf/^{177}Hf$ ne permet pas de différencier les signatures isotopiques pour les matériaux de la croûte continentale.

En revanche, les autres systèmes (Rb/Sr ; U/Pb et Th/Pb ; Re/Os) offrent la possibilité de remonter à la source du minerai utilisé si tant est qu'il soit possible de discriminer les signatures isotopiques des sources potentielles. Le potentiel d'une telle approche n'a été que très peu exploré jusqu'à présent pour le cas des alliages ferreux.

Le traçage isotopique consiste alors à comparer, comme pour les rapports élémentaires, le rapport isotopique caractéristique du produit ferreux au moment de sa formation à celui des sources de minerais potentielles. Il est cependant nécessaire d'appréhender, préalablement à toute étude de provenance, les variations des rapports isotopiques qui reflètent les ensembles de production. Nous allons passer en revue chacun de ces systèmes qui ont été testés jusqu'à présent sur les alliages ferreux.

5.4.2 Systèmes U/Pb et Th/Pb

Les isotopes du plomb ($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$), largement utilisés afin de retracer la provenance des minerais métalliques, ont été très peu employés pour les matériaux ferreux en raison notamment de la faible teneur en Pb retrouvée dans la matrice des objets suite à son partage entre le métal et la phase silicatée de la scorie lors de la réduction [36,37]. Il s'agit ici d'une limite sévère de l'application des isotopes de plomb comme traceurs pour le fer archéologique. De plus, les rares études publiées sur ce système [37,38] ont montré une très grande variabilité de ces rapports isotopiques ne permettant pas de discriminer nettement les signatures isotopiques de groupes de minerais spécifiques (figure 5.15). La grande variabilité des rapports isotopiques du Pb est un problème récurrent pour les études de provenance d'objets ferreux. Une telle approche ne semble donc pas d'une grande utilité pour tracer la provenance de fer.

5.4.3 Système Rb/Sr

Le système Rb/Sr a également été testé avec le couple isotopique : $^{87}Sr/^{86}Sr$. Les valeurs de ce traceur isotopique obtenues sont beaucoup moins dispersées permettant ainsi de distinguer les différentes sources d'exploitation [37,38]. Cet outil semble donc être plus performant que les isotopes du Pb. Toutefois, notons que le strontium peut être apporté au système en quantité importante par les sources de pollution (cendre de charbons de bois, ajouts calciques). Cette pollution a par ailleurs été récemment

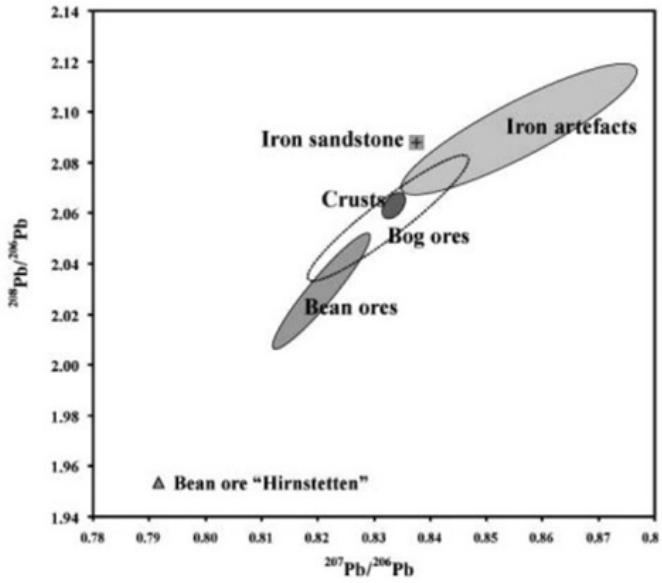


FIGURE 5.15 – Rapports isotopiques du Pb observés dans différents types de minerais collectés dans le Bade-Würtemberg (Allemagne). Les rapports sont très dispersés pour des minerais de même type mais aussi pour un seul objet [37].

démontrée par Brauns *et al.* [39]. Cet outil ne peut donc être utilisé que pour des cas particuliers, lorsque le minerai est riche en cet élément.

5.4.4 Système Re/Os

Ce n'est que très récemment que l'utilisation des isotopes de l'osmium a été développée et testée par l'équipe allemande du Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie [39]. L'osmium est l'un des rares éléments qui a une composition isotopique variable en raison de la décroissance radioactive du ^{187}Re en ^{187}Os et du ^{190}Pt en ^{186}Os, ce qui peut en faire un bon indicateur de l'environnement géochimique des minerais de fer. Notons que les faibles abondances des isotopes ^{190}Pt et ^{186}Os ainsi que la très lente décroissance rendent très difficile l'utilisation du couple ^{190}Pt/^{186}Os. C'est pourquoi, l'application de ce traçage isotopique pour l'application de provenance repose uniquement sur le système ^{187}Re/^{187}Os. Aucun phénomène de pollution en ces éléments lors de la réduction du fer ne semble devoir être soulevé.

Dans le cadre d'une réduction expérimentale, Brauns *et al.* [39] ont montré que les rapports isotopiques ^{187}Os/^{188}Os peuvent être suivis du minerai jusqu'au métal de l'objet offrant ainsi des perspectives inédites sur le traçage isotopique de la provenance. Si le système Re/Os peut apporter des applications nouvelles dans le domaine du traçage isotopique de la provenance des matériaux ferreux, cette approche n'en est encore qu'à ces débuts et n'est pas sans ambiguïté. Tout d'abord, les variations du rapport ^{187}Os/^{188}Os détectées au sein des différents gisements et ensembles de production doivent être évaluées afin d'étudier la possibilité de discriminer leurs si-

gnatures isotopiques avant d'envisager toute étude de provenance. Comme pour le cas des traceurs élémentaires, nous sommes ensuite confrontés aux mêmes écueils liés aux critères d'exclusion ou d'appartenance à un référentiel et donc à une provenance précise. Précisons que comme pour les études en éléments traces, si le nombre de rapport isotopiques considéré est faible, cela diminue d'autant le potentiel discriminant de la méthode, plusieurs ensembles de production d'histoire géologique similaire pouvant présenter des rapports isotopiques proches.

5.4.5 Considérations analytiques

L'utilisation des isotopes est aujourd'hui possible grâce aux efforts portés sur le développement de nouvelles méthodes analytiques, tant au niveau de la séparation chimique qu'au niveau spectrométrique.

Notons cependant que plusieurs difficultés sont liées à l'analyse de l'osmium :

- la faible teneur en cet élément dans les minerais de fer et les roches de la croûte continentale de manière générale (de 30 à 50 ppt) peut rendre l'analyse de cet élément difficile,
- l'osmium sous sa plus haute forme d'oxydation (OsO_4) est volatil pouvant engendrer des difficultés pour les étapes d'extraction ainsi que l'estimation de sa concentration.

La spectrométrie de masse à ionisation négative thermique (NTIMS) est la technique la plus couramment utilisée pour obtenir les données isotopiques du Sr, du Pb et de l'Os. Les rendements d'ionisation par NTIMS ont permis d'abaisser significativement les quantités nécessaire pour une analyse isotopique. Le développement de cette technique a permis la mesure précise d'un très grand nombre de matériaux dont les alliages ferreux. Le descriptif de l'approche analytique (techniques de mise en solution, mesure, ...) développée pour l'étude des matériaux ferreux a été publiée dans Brauns [40]. D'autres méthodes, plus sophistiquées, permettent aujourd'hui de mesurer les isotopes du Pb avec une meilleure précision par la spectrométrie de masse avec ionisation par plasma à couplage inductif à multi-collection (MC-ICP-MS pour *Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*).

5.5 De l'importance des référentiels

On a pu voir dans ce chapitre que quelle que soit l'approche choisie (élémentaire ou isotopique), le principe est de comparer une signature liée à un ensemble de production à celle de l'objet considéré. L'ensemble de production peut être défini de différentes manières : il peut être lié à une zone géographique mais également à une ou plusieurs périodes ayant utilisé, par exemple, le même minerai. Les considérations de provenance ne peuvent donc se faire que sur une base historique et archéologique sûre.

Ainsi, il apparaît crucial de réaliser des référentiels chimiques et isotopiques de qualité, basés sur des approches archéologiques fortes et rigoureuses, qu'elles soient liées à des prospections ou à des fouilles de sites de production. Ces approches archéologiques sont les seules qui permettront de collecter des échantillons représentatifs des ensembles de production. Les résultats de leur analyse (chimique et/ou isotopique) se

devront d'être rassemblés au sein de bases de données dont les thésaurus doivent permettre de restituer les contextes archéologiques de la manière la plus précise possible.

Il est également important de souligner qu'au vu de la variabilité des compositions des échantillons définissant un ensemble sidérurgique il est nécessaire, pour chacun de ces ensembles, de multiplier les analyses. Nous avons vu qu'une centaine d'échantillons peuvent être nécessaires pour définir correctement un ensemble donné. On mesure alors l'ampleur de la tâche qui est d'ores et déjà entreprise au sein de plusieurs laboratoires français (LAPA IRAMAT UMR5060 et NIMBE/SIS2M UMR3299, TRACES UMR5608, etc.) ou internationaux (University College London, Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie, etc.) mais qui devra être intensifiée de manière collaborative dans les années à venir.

5.6 Conclusion

Nous avons pu montrer que l'extraction des informations enregistrées au niveau de la matière permet d'obtenir des informations cruciales pour les problématiques de la circulation des matériaux et des objets ferreux quand les contextes et les problématiques archéologiques et historiques sont clairement posés. Pour obtenir des résultats pertinents, un protocole très rigoureux doit être suivi, en commençant par les observations classiques de l'archéométrie. Leur mise en œuvre permet de comprendre l'ensemble des gestes techniques qui ont permis leur fabrication. L'application des techniques d'analyses extrêmement fines (analyse des éléments traces et des isotopes) associées à un traitement des données basé sur des méthodes statistiques et multivariées offre aujourd'hui de nouvelles possibilités dans le domaine de la provenance d'objets en fer.

Cependant que ce soit pour les approches basées sur l'analyse élémentaire ou pour celles qui considèrent les rapports isotopiques il est crucial de disposer d'un grand nombre d'éléments (ou de rapports) discriminants. Ceci augmente d'autant les chances de distinguer différents ensembles de production et d'associer de manière exclusive une origine à un objet. Soulignons encore une fois que toute considération de provenance basée sur un faible nombre de rapports élémentaires ou isotopiques à très peu de chance d'être efficace pour attribuer de manière sûre une origine aux objets ferreux.

Dans le futur, deux défis sont posés aux archéomètres. Le premier a trait à l'amélioration des inférences statistiques pour émettre des probabilité d'appartenance. On peut imaginer que les approches probabilistes et bayésiennes utilisées en chronologie puisse être transposées à des problématiques spatio-temporelles dans les prochaines années. Ceci permettra de prendre en compte dans une démarche intégrée l'ensemble des paramètres geochimiques, archéologiques et historiques qui conditionnent l'interprétation de la provenance. Le second défi porte sur la constitution de référentiels chimiques et isotopiques définissant les ensembles de production. Si des avancées significatives ont été réalisées dans ce domaine ces dernières années, il apparaît vital que les efforts des laboratoires concernés dans les différents pays européens se rejoignent pour, à terme, mettre en place une base de donnée accessible à tous et de qualité certifiée.

5.7 Bibliographie

[1] M. Berranger, Ph. Fluzin, Organisation de la chaîne opératoire en métallurgie du fer aux IIe-Ier siècle av. J.-C. sur l'oppidum d'Entremont (Aix-en-Provence, Bouches-du-Rhône) : la circulation du métal. Revue d'Archéométrie. 31, 7-22, 2007.

[2] C. Verna, Le temps des Moulines. Fer, technique et société dans les Pyrénées centrales (XIII^{e} - XVI^{e} siècles), Éditions Publications de la Sorbonne, Paris, 425 pages, 2001.

[3] R.F. Tylecote, The early history of metallurgy in Europe, Éditions Longman, London, 391 pages, 1987.

[4] V. Serneels, « La chaîne opératoire de la sidérurgie ancienne » dans Recherches sur l'économie du fer en Méditerranée nord-occidentale, eds. M. Feugère, V. Serneels, Monographie Instrumentum 4, Montagnac. p. 7-44, 1998.

[5] R. Pleiner, Iron in archaeology. The european bloomery smelters, Éditions Archeologicky ustav AV CR, Prague, 400 pages, 2000.

[6] R. Pleiner, Iron in archaeology. Early european blacksmiths, Éditions Archeologicky ustav AV CR, Prague, 384 pages, 2006.

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

[8] A. Ploquin, « L'analyse chimique en paléosidérurgie » dans La sidérurgie de l'Est de la France dans son contexte européen, Archéologie et Archéométrie : actes du colloque international, eds. M. Mangin, Les Belles Lettres, Besançon. p. 16-23, 1994.

[9] V. Serneels, P. Crew, « Ore-slag relationship from experimentally smelted bog iron ore » dans Early ironworking in Europe. Archaeology and experiment. Plas tan y Bwlch, 78-82, 1997.

[10] Ph. Dillmann, « 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 de l'Université de Technologie de Compiègne, 1998.

[11] A.M. Desaulty, Ph. Dillmann, M. L'Héritier, C. Mariet, B. Gratuze, J.L. Joron, Ph. Fluzin, 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), 2445-2462, 2009.

[12] S. Leroy, C. Colliou, « An archaeometric approach of the experimentation : study of the chemical elements behaviour from the ore to the slag inclusions in iron object for provenance issues » dans Comprendre les savoir-faire métallurgiques antiques et médiévaux, eds. F. Téreygeol, Errance, Paris. p. 37-50, 2012.

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

[14] G. Renoux, J.M. Pailler, F. Dabosi, Première étude paléométallurgique des armes de fer du Puy d'Issolud (Lot). La Revue de métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux. 1147-1158, 2001.

[15] V. Serdon, Ph. Fluzin, Étude paléométallurgique des fers de traits du Moyen Âge, contribution à l'histoire des techniques. Revue d'Archéométrie. 26, 209-218, 2002.

[16] Ph. Dillmann, M. L'Héritier, Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings : supply of materials and diffusion of smelting processes. Journal of Archaeological Science. 34(11), 1810-1823, 2007.

[17] M. Charlton, E. Blakelock, M. Martinón-Torres, T. Young, Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate methods. Journal of Archaeological Science. 39, 2280, 2012.

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

[19] S. Bauvais, « Évolution de l'organisation des activités de forge dans le nord du Bassin parisien au second Âge du Fer. Études pluridisciplinaires de la chaîne opératoire en métallurgie du fer », thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2007.

[20] S. Leroy, S.X. Cohen, C. Verna, B. Gratuze, F. Téreygeol, Ph. Fluzin, L. Bertrand, Ph. Dillmann, The medieval iron market in Ariège (France). Multidisciplinary analytical approach and multivariate analyses. Journal of Archaeological Science. 39(4), 1080-1093, 2012.

[21] A.M. Desaulty, « 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 », thèse de doctorat de l'Université Technologique de Belfort-Montbéliard, 2008.

[22] M.P. Coustures, D. Béziat, F. Tollon, The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar iron links : examples from two galloroman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret). Archaeometry. 45(4), 599-613, 2003.

[23] M.P. Coustures, C. Rico, D. Béziat, D. Djaoui, L. Long, C. Domergue, F. Tollon, La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône). Étude archéologique et archéométrique. Gallia. 63, 243-261, 2006.

[24] J. Aitchison, The statistical analysis of compositional data, Éditions Chapman & Hall, London, 416 pages, 1986.

[25] S. 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 », thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 2010.

[26] W. Devos, M. Senn-Luder, C. Moor, C. Salter, 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, 873-880, 2000.

[27] D. Grolimund, M. Senn-Luder, M. Trottmann, M. Janoush, I. Bonhoure, A.M. Scheidegger, M. Marcus, Shedding new light on historical metal samples using micro focused synchrotron X ray fluorescence and spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B. 59, 1627-1635, 2004.

[28] R.F. Tylecote, Oxidation enrichment bands in wrought iron. Journal of the Historical Metallurgy Society. 24(1), 33-38, 1990.

[29] M. L'Héritier, S. Leroy, B. Gratuze, « Characterisation of slag inclusion in iron objects » dans Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology, eds. L. Dussubieux, M. Golitko, Springer, New York, In press.

[30] S. Leroy, R. Simon, L. Bertrand, E. Foy, A. Williams, P. Dillmann, First examination of slag inclusions in medieval armours by confocal SR-µ-XRF and LA-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 26(5), 1078-1087, 2011.

[31] M. Brilli, G. Cavazzini, B. Turi, New data of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in classical marble : an initial database for marble provenance determination. Journal of Archaeological Science. 32, 1543-51, 2005.

[32] K.H. Wedepohl, A. Baumann, The use of marine molluskan shells for Roman glass and local raw glass production in the Eifel area (western Germany). Naturwissenschaften. 87, 129-32, 2000.

[33] I.C. Freestone, K.A. Leslie, M. Thirlwall, Y. Gorin-Rosen, Strontium isotopes in the investigation of early glass production : Byzantine and early Islamic glass from the Near East. Archaeometry. 45, 19-32, 2003.

[34] P. Degryse, J. Schneider, U. Haack, V. Lauwers, J. Poblome, M. Waelkens, Ph. Muchez, Evidence for glass « recycling » using Pb and Sr isotopic ratios and Sr-mixing lines : the case of early Byzantine Sagalassos. Journal of Archaeological Science. 33, 494–501, 2006.

[35] K.A. Yener, E.V. Sayre, E.C. Joel, H. Özbal, I.L. Barnes, R.H. Brill, Stable lead isotope studies of central Taurus ore sources and related artefacts from eastern Mediterranean Chalcolithic and Bronze Age sites. Journal of Archaeological Science. 18, 541-77, 1991.

[36] N.H. Gale, H.G. Bachmann, B. Rothenberg, Z.A. Stos-Gale, R.F. Tylecote, « The adventitious production of iron in the smelting of copper » dans The ancient metallurgy of copper : archaeology–experiment–theory, eds. B. Rothenberg, H.G. Bachmann, Institute for Archaeo-Metallurgical Studies, London. p. 182-191, 1990.

[37] R. Schwab, D. Heger, B. Höppner, E. Pernicka, The provenance of iron artefacts from Manching : a multi-technique approach. Archaeometry. 48(3), 433-452, 2006.

[38] P. Degryse, J. Schneider, N. Kellens, M. Waelkens, Ph. Muchez, 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), 75-86, 2007.

[39] M. Brauns, R. Schwab, G. Gassmann, G. Wieland, E. Pernicka, Provenance of Iron Age iron in southern Germany : a new approach. Journal of Archaeological Science. 40 (2), 841-849, 2013.

[40] M. Brauns, A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological samples. Chemical Geology. 176, 379-384, 2001.