Historiographie et perspectives de la discrimination archéométrique des filières en paléosidérurgie

Philippe DILLMANN(1), Alexandre DISSER(1),
Maxime L'HÉRITIER(2), Enrique VEGA(1),
Danielle ARRIBET-DEROIN(3)

(1) IRAMAT-LAPA UMR7065 CNRS et NIMBE UMR3685 CEA/CNRS
(2) Université Paris 8
(3) Université Paris I – Panthéon Sorbonne

DOI : https ://doi.org/10.17184/eac.9890

Résumé : Une brève revue bibliographique montre que le concept de la discrimination des filières directe et indirecte en sidérurgie ancienne par l'analyse physico-chimique des inclusions non métalliques de scorie piégées dans le métal a été exprimé par différents acteurs de la communauté internationale de manière relativement concomitante. Seule cependant la méthodologie proposée par l'IRAMAT, en combinant plusieurs aspects et notamment l'utilisation d'un corpus de référence large et diachronique ainsi que plusieurs approches statistiques semble aujourd'hui efficiente. Par ailleurs, une étude prospective présentée ici montre que les limites de la méthodologie actuelle utilisant uniquement les éléments majeurs pourraient être levées si on considère les éléments traces lithophiles.

Abstract: A brief review of the literature shows that the concept of discriminating between direct and indirect processes in ancient ironmaking by physico-chemical analysis of non-metallic inclusions trapped in the metal has been expressed by the international community relatively concomitantly. However, only the methodology proposed by IRAMAT, combining several aspects and in particular the use of a large and diachronic reference corpus as well as the combination of several statistical approaches is efficient today. In addition, a prospective study presented here shows that the limitations of the current methodology using only major elements could be overcome if lithophile trace elements are considered.

1 Introduction

L'évolution des procédés sidérurgiques a connu une transition majeure en Europe à partir du XIV^e^ siècle et peut-être dès la seconde moitié du XIII^e^ siècle : celle du passage de la réduction du minerai de fer à l'état solide pour le métal à des procédés où ce dernier atteint son point de fusion. Cette différence oppose le procédé dit « direct » en bas fourneau et le procédé indirect qui associe une première étape de réduction au cours de laquelle le métal est obtenu à l'état liquide sous la forme de fonte à une seconde phase destinée à affiner cette fonte en lui retirant par oxydation certains de ses éléments comme le carbone, le silicium et le phosphore. Cette seconde étape a lieu au-dessous de la température de fusion du produit final, le fer (1535 °C), bien moins chargé en carbone que la fonte qui fond dès 1150 °C à la composition eutectique. En Europe, l'apparition de ce procédé est portée par l'usage de l'énergie hydraulique pour la ventilation dans le fourneau. Nous ne reprendrons pas ici l'historiographie de l'apparition et de la diffusion du procédé indirect en Europe à la fin du Moyen Âge et dans les périodes qui suivent. On pourra se référer à la synthèse publiée dans la revue Artefact (Dillmann & L'Héritier 2016). Nous ne détaillerons pas non plus ici les différentes variantes de chacun des procédés qui peuvent se distinguer par la nature des fourneaux et les modes de réduction en fonction des époques et des aires géographiques depuis la fin du Moyen Âge (Belhoste 2001) ni celle des pratiques d'affinage mettant en œuvre un seul (procédé comtois) ou plusieurs foyers, d'affinage et de chaufferie (procédé wallon), et plus tardivement utilisant des appareils permettant de séparer le combustible du métal en cours de traitement (procédé de puddlage à la fin du XVIII^e^ siècle et dans le courant du XIX^e^ siècle). Enfin, nous laisserons de côté les procédés d'affinage de la fonte à l'état liquide apparaissant dans la seconde moitié du XIX^e^ siècle (Bessemer, Thomas…) et produisant un matériau de nature très différente des procédés précédents, tant du point de vue de la répartition du carbone que du nombre, de la nature et de la taille des inclusions et précipités qu'ils contiennent. Toujours est-il que la confrontation entre le maintien de l'usage du procédé direct dans certaines régions de l'Europe (voire de la planète) avec l'arrivée et la diffusion du nouveau procédé, ont offert depuis quelques décennies aux chercheurs un élément de débat pour discuter des concepts d'innovation et de circulation des savoirs techniques (Perez & Verna 2009, Verna 2001), des conditions favorisant la mutation et l'apparition de nouveaux systèmes techniques tels que définis par Bertrand Gille (Verna 2008). Cette confrontation a donné lieu à des débats parfois intenses sur les chronologies d'apparition et de diffusion de ces procédés, mais également sur la notion d'innovation technique, convoquant différents types de sources, qu'elles soient écrites ou archéologiques, chacune ayant leurs spécificités, avantages et limites. Par exemple, les indices au sujet de l'apparition des premiers hauts fourneaux et forges d'affineries, dans les sources écrites, reposent parfois sur le seul patronyme des preneurs de bail (Braunstein 1998) ou la mention équivoque de l'utilisation de l'énergie hydraulique qui ne peut être associée exclusivement au procédé indirect (c'est-à-dire à la production de fonte) (Verna 2008). De même pour l'archéologie, un fond de four de scorie issue d'un bas fourneau ou d'un foyer d'affinage ne peuvent pas toujours être distingués de façon certaine par la typo morphologie. Enfin, les structures de production, dont la fouille au demeurant reste rare pour le procédé indirect, sont

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984

parfois évidentes à saisir du point de vue de la nature du procédé comme sur le site de Glinet dans la Normandie de la fin du XV^e^ et du XVI^e^ siècles (Arribet 2001), mais il arrive que l'attribution à l'une ou l'autre des filières soit difficile et sujette à discussion. On citera par exemple les travaux autour du site de Lappythan en Suède qui représente potentiellement une des occurrences les plus anciennes du procédé indirect (Björkenstam & Fornander 1985). On trouvera trace de ces débats et interrogations dans différents ouvrages et colloques (Verna 2001, Braunstein 1998, Beck 1998, Magnusson 1995). En outre, si l'histoire et l'archéologie des sites de production livrent des données sur l'apparition et la diffusion de ces nouvelles techniques de production, seule l'étude sur les objets produits permet de rendre compte dans un espace et à un temps donné de l'importance économique prise par chacun des procédés sur les marchés du fer (Dillmann & L'Héritier 2016).

C'est dans ce contexte, qu'en France et sur l'initiative de Philippe Fluzin, a émergé l'idée de s'intéresser à une potentielle source nouvelle permettant de distinguer les procédés direct et indirect par l'analyse des objets archéologiques en fer, et notamment par l'étude mettant en œuvre des méthodes d'analyse physico chimique de la structure et de la composition des inclusions non métalliques de scories piégées en leur sein lors des différentes étapes de la production du métal (notamment la réduction pour le procédé direct et la phase d'affinage pour le procédé indirect). Cette initiative apporte une dimension archéométrique à la problématique de la transition entre les procédés. C'est ainsi que fut lancée en 1994 la thèse de Philippe Dillmann qui a permis de dégager de premières interprétations discriminantes entre les procédés et que dans les années qui ont suivi, avec la poursuite de travaux au sein d'autres doctorats (notamment ceux de Maxime L'Héritier et d'Alexandre Disser) une méthodologie a été proposée à la communauté scientifique et progressivement améliorée. Le but de ce chapitre est de faire une courte revue historiographique des recherches internationales liées à cette approche de distinction des procédés qui constitue aujourd'hui une étape indispensable dans la chaîne opératoire d'étude des objets archéologiques ferreux, et d'en dégager de nouvelles perspectives pour les années futures à partir des résultats d'une petite étude prospective.

2 Historiographie de la recherche

Nous ne considérerons ici que la distinction entre le groupe des procédés qui produisent directement du fer ou de l'acier en sortie de fourneau et ceux passant par l'étape d'obtention de la fonte sortant à l'état liquide du fourneau suivie d'une étape d'affinage permettant de retirer une partie de ce carbone par un processus d'oxydation. Ce processus d'oxydation peut soit se faire au contact de l'air soufflé par la tuyère d'un foyer ouvert soit par l'interaction avec une scorie riche en oxyde de fer. Cette opération d'affinage pouvant se dérouler au contact du carburant (charbon de bois) dont la combustion apporte la température nécessaire à l'opération (procédés wallon, comtois, etc.) ou au contraire dans un four permettant leur séparation (puddlage). Ce sont uniquement les ruptures techniques amenant des processus différents de formation des inclusions non métalliques qui peuvent être pistées par l'analyse des matériaux. En effet, lors de la coulée de la fonte, les impuretés non métalliques issues du minerai qui flottent à la surface du bain sont éliminées du processus dans le procédé indirect

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984

alors qu'elles sont à l'origine de la formation des inclusions non métalliques dans le métal et les objets issus du procédé direct. Le métal obtenu par le procédé indirect comprend également des inclusions, mais celles-ci sont issues de la phase d'affinage et proviennent de l'oxydation d'éléments de la fonte (Fe, Si, P, etc.) et d'éventuels ajouts dans le foyer d'affinage (scorie des opérations précédentes par exemple). Ainsi, une hypothèse forte que nous reprendrons dans la suite est que les différences chimiques pistées entre les procédés sont causées par l'existence ou non d'une étape de fusion du métal lors de la réduction.

Le pendant des inclusions de scories piégées dans le métal est constitué par les scories macroscopiques trouvées sur les sites de production. Celles-ci sont issues de la réduction du minerai sur les sites du direct et de l'étape d'affinage sur les sites de l'indirect. Leur étude physico-chimique et leur intercomparaison revêtent donc un intérêt pour la distinction des procédés et la compréhension de la nature des inclusions de scorie qui en découlent. Depuis les années 1960 on ne trouve dans la littérature internationale que de rares études portant sur la microstructure des scories liées à l'affinage (Morton & Wingrove 1969, Gordon 1997), certaines associées à des procédés spécifiques : puddlage « sec » (Killick & Gordon 1987), affinage wallon (Dillmann *et al.* 2003, Fluzin 2000). Les analyses étaient principalement des observations sous microscope pétrographique ou métallographique permettant de déterminer les phases minérales. À partir de la fin des années 1980, s'y est ajoutée l'utilisation de microsondes électroniques (EPMA ou microsonde de Castaing) ou de la spectrométrie EDX couplée au MEB, permettant toutes deux d'accéder à des compositions. D'après Gordon (Gordon 1997), comme les scories issues du procédé direct, les scories d'affinage sont majoritairement constituées de fayalite (Fe_2SiO_4), de wüstite (FeO) et d'une phase vitreuse. D'autres types de phases présentes dans les scories du procédé direct seraient toutefois bien plus rares dans les scories d'affinage. Les scories générées par les opérations de puddlage, outre la fayalite, la wustite et les phases vitreuses, contiendraient également des sulfures en quantités non négligeables ainsi que parfois de la magnétite (dont la formation serait favorisée par des conditions oxydantes lors de l'écoulement de la scorie). Le cas particulier du puddlage sec (Killick & Gordon 1997), le premier à être utilisé, réalisé sur une sole constituée de sable, favoriserait la présence de silice pure dans les scories de cette famille de puddlage. Malheureusement ces tendances sont à relativiser, car provenant de scories d'au maximum une dizaine de sites pratiquant majoritairement le puddlage. Plus récemment les études sur des culots issus du procédé wallon provenant de la forge de Montagney (Fluzin 2000) et du site de Glinet (Dillmann *et al.* 2003), ont montré que ces culots, s'ils étaient majoritairement constitués de fayalite et de wüstite, pouvaient contenir du métal totalement décarburé (ferrite) sous forme fragmentée ou filamenteuse. Une des questions qui se posent pour le procédé wallon est de savoir si les culots retrouvés sont issus de la phase d'affinage proprement dite ou de phases de réchauffage/martelage dans le second foyer de ce procédé. Fluzin penche pour la seconde hypothèse à Montagney du fait de la décarburation poussée du métal interne. Tandis qu'à Glinet on a affaire à des culots d'affinage comme l'indique la présence de fantômes de lamelles de graphites au sein du métal et l'analyse typo-morphologique. À Glinet, il est à noter la présence de phosphates de fer et de calcium en plus de la fayalite et de la wüstite. La présence

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984

de ces phosphates étant compatible avec l'affinage des fontes phosphoreuses trouvées sur le site[1].

Fort de ces observations sur les scories macroscopiques nous pouvons maintenant nous intéresser aux inclusions non métalliques piégées dans les objets, issues des mêmes processus de formation que les scories macroscopiques. A notre connaissance, l'article le plus ancien présentant une étude systématique d'inclusions est celui de Rostoker et Dvorak (Rostoker, W. & Dvorak 1990). La variation de la composition des inclusions analysées par spectrométrie EDS (10 inclusions par objet), une technique alors à ses débuts, est étudiée de manière statistique (distribution de Weibull). En préambule, le comportement des éléments majeurs constituant les inclusions et susceptibles d'être différents en fonction des procédés est discuté afin de distinguer procédé direct, procédé indirect en foyer d'affinage, et puddlage. Malgré le fait que trop peu d'objets soient considérés, cette étude est intéressante, car elle souligne la nécessité d'aborder la problématique de manière statistique, et ce dès la procédure d'analyse des inclusions dans l'objet. Par ailleurs, les auteurs supposent que les procédés (direct, indirect, puddlage) pourraient être distingués par des teneurs limites dans les moyennes des compositions des inclusions. Ils suggèrent en particulier que le procédé direct est caractérisé par des teneurs plus élevées en SiO_2, Al_2O_3 et CaO, ces oxydes provenant directement du minerai. Leur teneur est supposée être moindre dans les scories de l'affinage et du puddlage du fait de l'élimination du laitier contenant ces oxydes lors de l'élaboration de la fonte. Le puddlage se distinguerait également par de plus faibles teneurs en K_2O et de manière générale en alcalins (ces éléments étant amenés par le charbon de bois, absent du système dans le puddlage).

L'étude de Gordon, (Gordon 1997) s'intéresse également aux phases observées par microscopie optique et pétrographique dans les inclusions non métalliques. Elle observe que la wüstite et la fayalite sont les principaux constituants des inclusions pour tous les procédés. Les sulfures sont toujours identifiés dans les inclusions issues du puddlage, mais peuvent être également présents dans les inclusions du procédé direct ou de l'affinage. La présence de spinelles (magnétite ou hercynite) ou de phosphates de calcium et l'absence de sulfures sont considérées comme caractéristiques du procédé direct.

Les travaux de Buchwald et Wivel (Buchwald & Wivel 1998) utilisent la spectroscopie EDS couplée au MEB pour étudier un corpus d'objets scandinaves. S'ils s'intéressent surtout à la discrimination des provenances sur l'aire géographique scandinave pour des objets du procédé direct, ils considèrent cependant également la composition des inclusions d'une dizaine d'objets issus sans ambiguïté du procédé indirect avec affinage. Ils observent, que comparés aux inclusions des autres objets de ce contexte, les rapports SiO_2/Al_2O_3 sont plus élevés et les rapports Al_2O_3/CaO et K_2O/MgO moins élevés dans les inclusions issues de l'affinage. Les auteurs constatent également des teneurs en V_2O_5 et Cr_2O_3 qui sont au-dessus de la limite de détection et de quantification de l'EDS pour les inclusions issues de l'affinage. Ces teneurs plus importantes sont également constatées spécifiquement dans les inclusions du puddlage avec des

[1] La monographie du site est en cours de publication.

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984

teneurs en soufre plus élevées. De plus CaO, K_2O, Al_2O_3 et MgO sont pratiquement absents des inclusions issues du puddlage.

Une étude importante est celle de David Starley (Starley 1999) qui considère la composition moyenne d'inclusions provenant d'objets bien datés (souvent portant des estampilles de dates) entre 1200 et 1891. Plusieurs conclusions en ressortent. Il est constaté notamment que si la plus faible teneur en alcalins est avérée pour les inclusions issues du puddlage, des objets produits avant cette période peuvent toutefois contenir des alcalins en quantités non négligeables. Cette observation ne semble donc pas totalement discriminante. Pour les teneurs en soufre, les auteurs indiquent qu'elles sont souvent considérées comme plus élevées dans les inclusions produites par le puddlage, du fait de l'utilisation de coke et non de charbon de bois (et ce malgré la séparation entre carburant et métal dans ce procédé). S'ils observent bien une tendance vers l'augmentation des teneurs en soufre au tournant du XIX^{e} siècle avec des valeurs exceptionnellement élevées pour certains échantillons de la fin du siècle, ils précisent que malgré cette tendance, aucune limite absolue ne peut être donnée pour la discrimination entre les carburants utilisés.

De manière parallèle à ces différentes tentatives, les études initiées par Philippe Fluzin et qui ont débuté avec la thèse de P. Dillmann (Dillmann 1998, Dillmann *et al.* 2002) se sont poursuivies sur la décennie 2000 permettant d'affiner progressivement une méthodologie adéquate basée sur plusieurs points (Dillmann & L'Héritier 2007, Disser *et al.* 2014) :

- La mise en place d'un corpus de référence constitué de 144 objets issus des procédés direct et indirect et dont les inclusions sont à la fois analysées par micro diffraction (sous rayonnement synchrotron) pour en déterminer la microstructure et EDS couplée au MEB pour la teneur en éléments majeurs.
- L'analyse de la composition de centaines d'inclusions par objets permettant de distinguer par inférence statistique celles issues de la réduction/affinage de celles ajoutées pendant l'étape de forge (ajouts). On pourra consulter plus précisément Disser et al (Disser *et al.* 2020) à ce sujet.
- La mise en évidence de certaines phases angulaires contenant du chrome et du vanadium uniquement dans les scories d'affinage et probablement liées à l'oxydation de carbonitrures initialement présent dans la fonte. Ce type de phase a été obtenu expérimentalement lors d'une restitution d'affinage wallon (Dillmann *et al.* 2012).
- Pour chaque objet, le calcul d'une teneur moyennée par la surface des inclusions. Lors de cette démarche, la distribution des teneurs des différents oxydes a pu être comparée pour la totalité des objets du corpus et en fonction des procédés. Les déductions suivantes ont pu être faites : les teneurs en K_2O, SiO_2, Al_2O_3 sont significativement plus faibles pour les inclusions du procédé indirect alors que la teneur en P_2O_5 est plus élevée.
- Une comparaison par l'intermédiaire d'abaque ou d'approche statistique spécifique par régression logistique a été réalisée. Les deux approches mettent en évidence la possibilité de discriminer avec une bonne probabilité des domaines

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984

de compositions propres au procédé direct et indirect. Il reste cependant une zone indéterminée de taille assez importante pour lesquelles les compositions des inclusions ne permettent pas de trancher en faveur d'un procédé ou d'un autre.

3 Utilisation des éléments traces : une étude prospective

Une des perspectives afin de tenter de réduire la zone indéterminée entre les deux procédés est d'élargir le spectre des éléments considérés. En effet, jusqu'à présent, seuls les éléments majeurs ont été utilisés pour distinguer les procédés. Rendue usuelle par les études de provenance des objets ferreux qui se sont développées ces dernières années, la composition des inclusions en éléments traces et tout particulièrement en terres rares lithophiles est relativement bien accessible maintenant à l'aide de méthodes telles que la LA-ICP-MS (Dillmann *et al.* 2017, Leroy *et al.* 2014, Disser *et al.* 2016, Desaulty *et al.* 2009). Or si on postule que les oxydes de ces éléments, initialement présents dans le minerai, ne sont pas réduits dans les conditions thermodynamiques du haut fourneau, ceux-ci passent dans le laitier et sont éliminés du système lors de la phase de réduction[2]. Les scories produites lors de l'affinage devraient contenir des teneurs en éléments traces significativement plus basses en ce qui concerne les éléments lithophiles issus du minerai.

Nous présentons ici les résultats d'une étude prospective effectuée sur les agrafes de la tour de Mutte de la cathédrale de Metz dont la construction s'échelonne du XIII^{e} siècle à l'époque moderne. Celles-ci ont été datées par des méthodes radiocarbone (Disser *et al.* 2014) et étudiées par l'analyse des éléments traces (Disser *et al.* 2016) pour déterminer leur provenance. Quant à l'analyse des éléments majeurs, elle a permis de les distinguer suivant qu'elles proviennent de la filière directe ou indirecte (Disser *et al.* 2014). En ce qui concerne les éléments traces, on remarque par exemple sur la Figure 1 que, les teneurs en Yb, Y, La et Sm sont systématiquement et significativement plus élevées pour les agrafes attribuées au procédé direct que pour les agrafes du procédé indirect. Ceci a été vérifié pour les éléments La, Eu, Gd, Ce, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, U, Y, Yb, Sr et Ba. De plus si on considère les compositions des inclusions de ces deux groupes de manière multivariée, il est possible de les séparer sans zone de recouvrement. La Figure 2 donne un exemple de représentation en deux dimensions des compositions considérées de manière multivariée (ensemble des éléments traces cités). Les inclusions des objets issus du procédé indirect sont toutes parfaitement séparées de celles issues de l'indirect. Cette observation ouvre des perspectives de premier plan pour la distinction des procédés de réduction du fer.

[2]Cette hypothèse est vérifiée dans la quasi totalité des cas, sauf éventuellement si des scories du procédé direct sont utilisées pour l'affinage afin d'apporter des oxydes de fer (puddlage). Cette dernière hypothèse nous semblant très peu probable.

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984

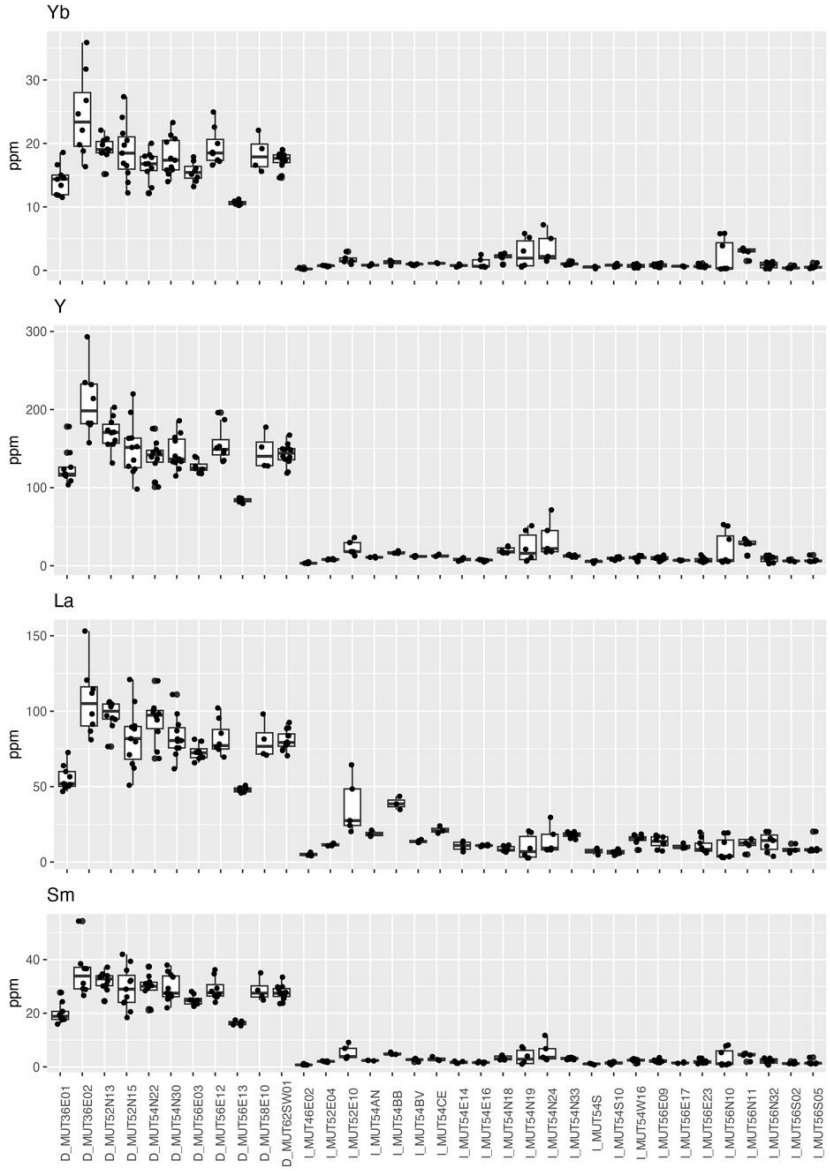


Fig. 1 : teneurs en éléments traces lithophiles des agrafes de la tour de Mutte de la cathédrale de Metz D – procédé direct, I- procédé indirect d'après (Disser *et al.* 2016 et Disser *et al.* 2014).

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984

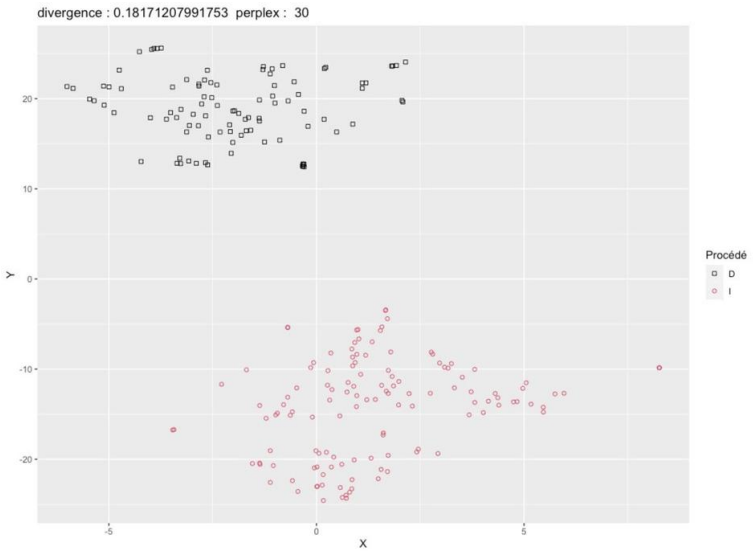


Fig. 2 : Représentation en deux dimensions (algorithme TSNE) de la composition brute en éléments traces des agrafes de la tour de Mutte de la cathédrale de Metz d'après (Disser *et al.* 2016 et Disser *et al.* 2014).

4 Conclusion

Une brève revue bibliographique a permis de replacer dans l'historiographie les recherches réalisées à l'IRAMAT pour distinguer le procédé direct du procédé indirect par l'analyse chimique des inclusions. Elle montre que si le potentiel de l'approche avait été identifié pour les éléments majeurs par différents acteurs de la communauté internationale à peu près au même moment que les recherches initiées à l'IRAMAT, aucune de ces études internationales n'avait combiné l'ensemble des facteurs suivants : réalisation d'un corpus large de référence, analyse d'un grand nombre d'inclusions par objet afin d'en distinguer les familles d'origine (réduction, affinage ou forge) et traitement statistique supervisé des résultats. Cette approche globale et statistique est peut-être la raison pour laquelle cette démarche portée par l'IRAMAT depuis maintenant près de 20 ans fait référence. L'approche par les éléments majeurs présente néanmoins des limites avec notamment un recouvrement des ensembles de référence « direct » et « indirect » qui rend dans certains cas le diagnostic difficile. L'étude prospective présentée ici et qui consiste à considérer les éléments traces lithophiles pour la distinction des procédés, ouvre de nouvelles perspectives et méritera d'être poursuivie sur le corpus de référence de l'IRAMAT afin de fournir à la communauté scientifique un outil encore plus efficace, car potentiellement plus discriminant, dans les prochaines années.

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984

Bibliographie

Arribet-Deroin, D., 2001. *Fondre le fer en gueuses au xvi^e siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. thèse de doctorat en art et archéologie, Paris I Sorbonne, France.

Arribet-Deroin, D., 2010. « Rythmes et pratiques de la métallurgie du fer aux XIV^e et XV^e siècles : les « bloomeries » de Tudeley (Kent) et de Byrkeknott (comté de Durham) », *Archéologie médiévale*, 40 : 147-168.

Beck, P.(dir.), 1998. *L'innovation technique au Moyen Âge, VI^e congrès international de la société d'archéologie médiévale*. Errance, Paris.

Belhoste, J.-F., 2001. Mutations techniques et filières marchandes dans la sidérurgie alpine entre le xiii^e et le XVI^e siècle. *In* P. BRAUNSTEIN (dir.). *La sidérurgie alpine en Italie, XII^e-XVII^e siècle*. École française de Rome, Rome : 516-592.

Björkenstam, N., Fornander, S., 1985. Metallurgy and technology at Lapphyttan. *In* N. BJÜRKENSTAM, S. FORNANDER (dir.). *Medieval Iron in Society*. Jernkontoret and Riksantikvarieämbetet, 184-225.

Braunstein, P., 1998. Savoir et savoir-faire. Les transferts techniques. *In* P. Beck (dir.). *L'innovation technique au Moyen Âge, Actes du VI^e Congrès international d'archéologie médiévale*. Errances, Paris : 303-309.

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

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

Dillmann, P., 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 indirects)*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France.

Dillmann, P., Fluzin, P., Chevallier, P., 2002. Determination of ironmaking processes using synchrotron microprobe. In J. E. ERZSÉBET, K. T. BIRÓ K.(dir). *Archaeometry 98 Proceedings of the 31st Symposium, Budapest, April 26 - May 3 1998*. Volumes I & II, British Archaeological Reports International Series, S1043 : 327-344.

Dillmann, P., Arribet-Deroin, D., Vega, E., Benoit, P., 2003. Early modern cast iron and iron at Glinet. actes du colloque *In Norberg-Nora, 700 Years of Iron Production* : 99-106.

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

Dillmann, P., Perez, A., Vega, E., Arribet-Deroin, D., Aranda, R., L'héritier, M., Neff, D, Bellot-Gurlet, L., 2012. Understanding the Walloon method of iron refining : archaeological and archaeometric experiments, phase 1. *The Journal of the Historical Metallurgy Society*, 46, (1) : 19-31.

Dillmann, P., L'héritier, M., 2016. Archéométrie et histoire des techniques : les procédés direct et indirect en sidérurgie (xiv^e-xvii^e siècle). *Artefact*, 4 : 63-81.

Dillmann, P., Schwab, R., Bauvais, S., Brauns, M., Disser, A., Leroy, S., Gassmann, G., Fluzin, P., 2017. Circulation of iron products in the North-Alpine area during the end of the first Iron Age (6^{th}-5^{th} c. BC) : A combination of chemical and isotopic approaches. *Journal of Archaeological Science*, 87 : 108-124.

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

Disser, A., Dillmann, P., Leroy, M., L'héritier, M., Bauvais, S., Fluzin, P., 2016. Iron Supply for the Building of Metz Cathedral : New Methodological Development for Provenance Studies and Historical Considerations. *Archaeometry*, 59 (3) : 493-510.

Disser, A., Bauvais, S., Dillmann, P., 2020. Transformations of the chemical signature of slag inclusions throughout experimental refining and first shaping of bloomery iron : New methodological developments. Journal of Archaeological Science : Reports, 34 (B) : 102653.

Fluzin, P., 2000. Etudes métallographiques préliminaires concernant les vestiges sidérurgiques du site de Montagney. *Minaria Helvetica*, 20b : 91-103

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984

Gordon, R. B., 1997. Process Deduced From Ironmaking Wastes and Artefacts. *Journal of Archaeological Science,* 24 : 9–18.

Killick, D. J., Gordon, R. B., 1987. Microstructures of puddling slags from Fontley, England and Roxbury, Connecticut, U.S.A. *Historical Metallurgy,* 21 (1) : 28–36.

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

Magnusson, G.(dir.), 1995. *The importance of ironmaking, technical innovation and social change (Actes du colloque de Norberg)*. CSA-UISPP, Jernkontorets Bergshistoriska Utskot, Oslo.

Magnusson, G., 1985. Lapphyttan. An example of medieval iron production. *In* N. Björkenstam, S. Fornander(dir.). *Medieval Iron in Society.* Jernkontoret and Riksantikvarieämbetet, 21-33.

Morton, G. R., Wingrove, J., 1969. Slag, cinder, and bear. *Bulletin of the Historical Metallurgy Group,* 3 (1) : 55–61.

Perez, L., Verna, C., 2009. La circulation des savoirs techniques du Moyen-âge à l'époque moderne. Nouvelles approches et enjeux méthodologiques. *Tracés. Revue de Sciences humaines*, 16 : 25-61.

Rostoker, W., Dvorak, J. R., 1990. Wrought irons : distinguishing between processes. *Archeomaterials*, 4 (2) : 153–166.

Starley, D., 1999. Determining the Technological Origins of Iron and Steel. *Journal of archaeological science*, 26 : 1127-1133.

Verna, C., 2001. *Le temps des moulines. Fer, technique et société dans les Pyrénées centrales (xiiie-xvie siècles)*. Paris, Publications de la Sorbonne, Paris.

Verna, C., 2008. Moulin à fer : l'héritage de Bertrand Gille. *In* A. DURAND (dir.). *Jeux d'eau. Moulins, meuniers et machines hydrauliques, XIe-XXe siècle. Études offertes à Georges Comet.* Publications de l'université de Provence, Aix-en-Provence : 273-286.

Published in : BERRANGER, Marion ; SARAH, Guillaume ; TÉREYGEOL, Florian (dir.), *Paléométallurgie, archéométrie et archéologie. Recueil en hommage à Philippe Fluzin*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813005984, doi : 10.17184/eac.9782813005984