HAL
open science

L'analyse chimique des déchets sidérurgiques sur le terrain par pXRF. Un jeu d'échelle sous contraintes

Enrique Vega, Stéphanie Leroy, Philippe Dillmann, Gaspard Pagès, Mitch Hendrickson, Florian Téreygeol

To cite this version:

Enrique Vega, Stéphanie Leroy, Philippe Dillmann, Gaspard Pagès, Mitch Hendrickson, et al.. L'analyse chimique des déchets sidérurgiques sur le terrain par pXRF. Un jeu d'échelle sous contraintes. Benech, Christophe; Cantin, Nadia; Languille, Marie-Angelique; Mazuy, Arnaud; Robinet, Laurianne; Zazzo, Antoine. Instrumentation portable. Quels enjeux pour l'archeometrie?, Editions des Archives Contemporaines, pp.213-229, 2019, 9782813003294. cea-02421495

HAL Id: cea-02421495

https://cea.hal.science/cea-02421495v1

Submitted on 20 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'analyse chimique des déchets sidérurgiques sur le terrain par pXRF

Un jeu d'échelle sous contraintes

Enrique Vega[1], Stéphanie Leroy[1], Philippe Dillmann[1], Gaspard Pagès[2], Mitch Hendrickson[3], Florian Téreygeol[1]

[1] LAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, France

[2] ArScAn – Archéologies et sciences de l'Antiquité, France

[3] University of Illinois, Chicago, IL, USA

Introduction

En archéologie la fluorescence X portable (pXRF) est utilisée depuis quelques années pour les analyses de sédiments, de verres, de matériel lithique (surtout obsidienne) et pour les études de provenance concernant les céramiques [1-5]. Toutefois, cette technique n'est à ce jour que peu exploitée dans le cadre de l'étude des déchets métallurgiques, d'autant que les méthodologies véritablement liées au travail de terrain ne sont pas si nombreuses à être développées [6,7]. Dans les rares cas, l'utilisation de la pXRF est justifiée par des contraintes liées à une législation qui rend difficile l'exportation des échantillons archéologiques. Ainsi, à notre connaissance, il n'existe qu'une seule étude publiée concernant l'analyse sur le terrain des scories d'un site de production sidérurgique [8]. Elle a pour objectif d'établir des correspondances entre la composition de ces scories et les gisements locaux. Ces recherches de provenance s'appuient sur une série d'analyses menées dans un premier temps en laboratoire qui permettent de déterminer une signature chimique basée sur un ensemble d'éléments majeurs discriminants (comme peuvent l'être le titane, le vanadium ou le zirconium). Cette étude comporte à notre sens plusieurs limites méthodologiques : (i) les faibles possibilités d'une filiation scorie-minerai qui repose uniquement sur les teneurs d'une sélection d'éléments chimiques majeurs et pas forcément discriminants ; (ii) la pXRF

est uniquement appliquée dans un contexte de post fouilles (avec l'absence d'interaction avec les archéologues que cela sous-entend) ; (iii) la question de la composition chimique de la scorie n'est pas abordée de manière diachronique, mais en considérant la période d'activité du site dans sa globalité (soit près de sept siècles). Nous pensons cependant que, et c'est ce que nous espérons démontrer dans ce chapitre, si la pXRF reste d'un potentiel limité pour des études de provenance, puisque ces dernières nécessitent souvent de convoquer une analyse des éléments à l'état de trace et en particulier des terres rares [9], une approche basée sur l'analyse de la composition en éléments majeurs des scories peut potentiellement procurer d'autres types d'information sur les pratiques sidérurgiques. Ceci nécessite cependant de quantifier des éléments chimiques de masse atomique relativement faible (dits « éléments légers ») tels que le silicium (Si) ou l'aluminium (Al), ce qui n'est pas sans présenter certaines difficultés pour cette méthode d'analyse. Ajoutons enfin que, dans ce cadre, une approche à valeur statistique est nécessaire pour que les interprétations des résultats obtenus aient un sens.

Nous avons utilisé la pXRF sur un certain nombre de sites de production sidérurgiques allant de la période antique jusqu'aux périodes médiévale et moderne, que ce soit dans le cadre de prospections ou de fouilles archéologiques. Nos questionnements liés à l'approche de terrain ont pu suivre un cheminement initié d'abord à l'occasion des premiers tests d'analyses *in situ* pendant la fouille programmée du site médiéval de Castel-Minier (Ariège) en 2012 et 2013 (dir. F. Téreygeol), puis poursuivi en 2015 et 2016 avec les prospections dans le massif du Canigou (Pyrénées-Orientales) (projet FERMAPYR [1], dir. G. Pagès), et ensuite en 2016 avec l'approche systématique de prospection entreprise autour du massif métallifère du Phnom Dek (Preah Vihear, Cambodge) (projet IRANGKOR [2], dir. S. Leroy et projet INDAP [3], dir. M. Hendrickson). À travers ces ensembles d'investigation nous allons aborder certains aspects qui nous semblent essentiels pour appréhender au mieux l'analyse chimique, tels que l'incidence sur la lecture des données des différentes échelles d'observation ou encore l'importance du paramètre statistique, dans le cadre de l'étude sur site de productions sidérurgiques.

1 Le contexte des études

La composition chimique des scories issues de la réduction de minerais de fer (ainsi que leur morphologie) est directement liée aux conditions thermodynamiques et cinétiques qui ont présidées à la fabrication du métal dans un système de réduction donné [4]. Ces conditions dépendent de nombreux paramètres, parmi lesquels la pression partielle, la température, et plus généralement la conduite de l'opération. Ainsi la chimie d'une scorie doit potentiellement pouvoir renseigner sur tout ou partie du système de réduction. L'analyse chimique en éléments majeurs (c'est-à-dire présents

1. L'industrie du fer dans le massif des Pyrénées (du Canigou au Couserans / Antiquité – milieu XVIIe s).

2. Le fer à Angkor : production, circulation, consommation du métal et expansion de l'empire Khmer, Cambodge (IXe-XVe siècles), une approche multidisciplinaire et intégrée.

3. *Industries of Angor Project.*

4. Un système de réduction est défini par le minerai, le fourneau, le combustible, les éventuels ajouts et les gestes techniques liés à la conduite de l'opération de réduction.

à des teneurs supérieures à 0,5 $\%_{mass}$) des scories de réduction permet d'apprécier en premier lieu la variabilité des compositions chimiques que l'on peut trouver sur des scories associées à une réduction, ou au moins à une séquence de production (comportant pratiquement plusieurs réductions dans des conditions très comparables) pour une phase chronologique donnée. L'identification d'une composition chimique liée à un atelier de production (on pourrait presque dire « signant » un atelier de production), ou une séquence de production, offre la possibilité de mettre en évidence et de comparer différentes séquences à l'intérieur d'une même accumulation de déchets de réduction trouvée archéologiquement (ferrier) et qui peut être fouillée de manière stratigraphique, mais aussi entre des ateliers chronologiquement ou encore géographiquement séparés.

À ce stade, deux cas de figures se présentent avec des objectifs à court terme assez différents :

- constituer le « paysage chimique » d'un espace de production dans lequel ont été répertoriés plusieurs lieux de production (cas des campagnes de prospections au Canigou et au Phnom Dek) ;
- examiner les variations de composition chimique d'un seul lieu de production en inscrivant celles-ci dans le temps à travers l'analyse chronostratigraphique des déchets produits (cas des fouilles de Castel-Minier).

Ces deux aspects nécessitent d'appréhender correctement les variabilités des compositions chimiques des scories. Ces variations peuvent définir des groupes de compositions qui témoigneraient de modifications techniques [10]. Mais des exemples tel que l'étude des scories du site de production de Llwyn Du (Pays de Galles) montrent qu'il est parfois difficile de mettre en évidence des variations de composition, notamment en terme d'efficacité de réduction [5], entre deux types de systèmes de réduction pourtant bien différents [11]. La bonne appréhension de ces variations est sensible au nombre d'échantillons considérés et à l'homogénéité de leur composition puisqu'elle dépend de la capacité à estimer une composition moyenne (exprimée en teneurs élémentaires) et sa dispersion pour une phase chronologique donnée (unité stratigraphique) et/ou une unité de production [6]. Un autre type d'approche consiste à déceler les transformations du système de réduction à travers l'estimation des rendements de production [12]. La fiabilité des valeurs de rendement calculées à partir des bilans chimiques (incluant les scories, et plus globalement tout ce qui compose le système de réduction) est là encore subordonnée à une estimation correcte d'une composition moyenne.

On perçoit alors l'importance d'une approche statistique, et de surcroît celle de l'échantillonnage. C'est pourquoi la pXRF peut être un outil adéquat puisqu'il permet d'envisager l'analyse d'un grand nombre d'artefacts tout en permettant de s'abstraire de nombreuses contraintes logistiques [7]. Cependant la nécessité d'une justesse et d'une reproductibilité des mesures au cours d'une même campagne d'analyse et entre dif-

5. Une manière d'évaluer l'efficacité de réduction est de considérer le rapport fayalite (Fe_2SiO_4) / wüstite (FeO) dans la scorie à partir du calcul d'un indice de réduction du fer RII=2.39xSiO_2/(FeO+MnO) [10].

6. Ainsi le nombre trop limité d'analyses (une dizaine d'échantillons pour chacun des deux sites étudiés par Young *et al.*) est sans doute l'une des raisons pour laquelle l'étude ne s'est pas révélée concluante.

7. Voire administratives comme cela a été évoqué.

férentes campagnes est essentielle. Pour cette raison il nous semble important, avant d'aborder spécifiquement les aspects liés aux données chimiques et leur traitement, d'évoquer quelques aspects techniques en rapport avec les paramètres d'analyse et l'échantillonnage.

2 Paramètres analytiques et calibration

Il n'est pas question ici d'explorer en détail les aspects théoriques de la fluorescence X (production du signal de fluorescence, traitement des spectres, paramètres fondamentaux, procédures de quantification, etc.) pour lesquels il conviendra de consulter la littérature [13], ni les caractéristiques techniques des appareils employés. Nous nous limiterons ici à quelques éléments qui peuvent influencer de manière déterminante la structure des données acquises par cette technique.

En premier lieu nous pouvons évoquer un biais analytique lié à l'utilisation de plusieurs générations d'appareils portables sur des sites qui font l'objet de campagnes sur le long terme (campagnes pluriannuelles). En effet, une partie de nos analyses ont été réalisées avec deux générations d'appareils dont le moins récent comportait un système d'adjonction d'hélium (He) pour permettre la détection des éléments chimiques de masse atomique faible (Al, Si, K). Pour ces éléments cet appareil engendrait des variations non négligeables des limites de détection dues principalement à l'instabilité du flux de gaz. Les fluctuations ont été parfois observées entre deux contrôles de mesure de références à des temps très rapprochés. La calibration de ces analyses de terrain s'est donc révélée fastidieuse. Dans ces conditions, l'inter comparaison est difficile avec les données obtenues ensuite à partir d'un appareil dont la sensibilité accrue du détecteur (du type *Silicon Drift Detector* à surface élargie) ne nécessite plus l'environnement d'He.

Par ailleurs, les paramètres fondamentaux fixés par le concepteur de l'instrument portable pour différentes natures de matrices chimiques [8] ne sont pas suffisamment représentatifs de la nature spécifique des matériaux qui font l'objet de nos études (scories archéologiques) ce qui peut conduire à des erreurs systématiques de quantification rendant compliquée l'inter comparaison des jeux de données [14]. Par conséquent nous avons effectué une calibration empirique avec des minéraux présentant des compositions structurale et élémentaire très proches du corpus étudié sur le terrain, en l'occurrence des scories de fer (silicates de fer). Ainsi un *corpus* d'échantillons de scories de référence a été préalablement analysé par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES) et employé par la suite pour construire des droites de régressions associées à chaque élément chimique sélectionné, et pour déterminer les coefficients de calibration (Figure 1). Notons que la régression linéaire n'est qu'une approximation. Mais elle est largement satisfaisante pour la gamme de concentrations des éléments choisie, le problème se posant plutôt pour les concentrations très faibles (en-dessous de 100 ppm) où cette régression linéaire devient trop approximative. Si les analyses en laboratoire sur les échantillons de référence permettent d'effectuer la calibration, les analyses répétées de ces références sur le terrain permettent d'évaluer les erreurs

8. La plupart des appareils proposent plusieurs modes associés à des familles de matériaux : minerais, sol, alliage métallique, etc.

relatives de quantification, pour un même élément, liées à l'analyse dans des contextes différents (Figure 2). Un élément chimique peut être spécifique à un terrain et peut en conséquence faire l'objet d'une attention particulière au cours de l'analyse *in situ*.

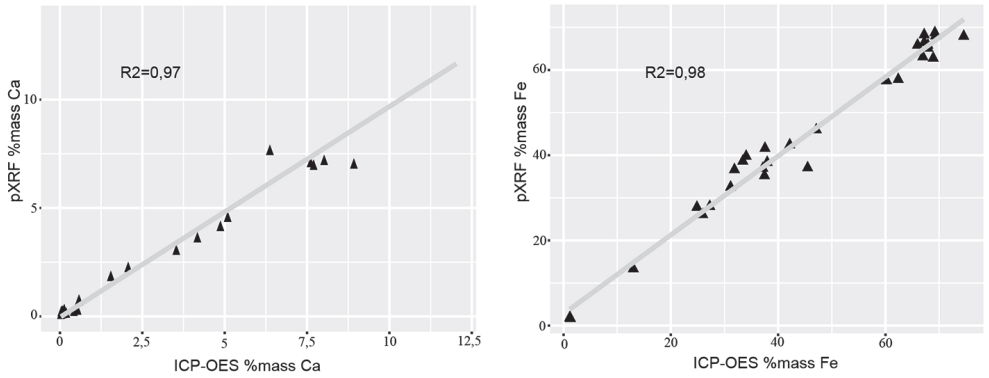

Figure 1 – Droites de régression linéaire issues des analyses des références pour le Fe et le Ca (analyses par pXRF exprimées en fonction des analyses par ICP-OES).

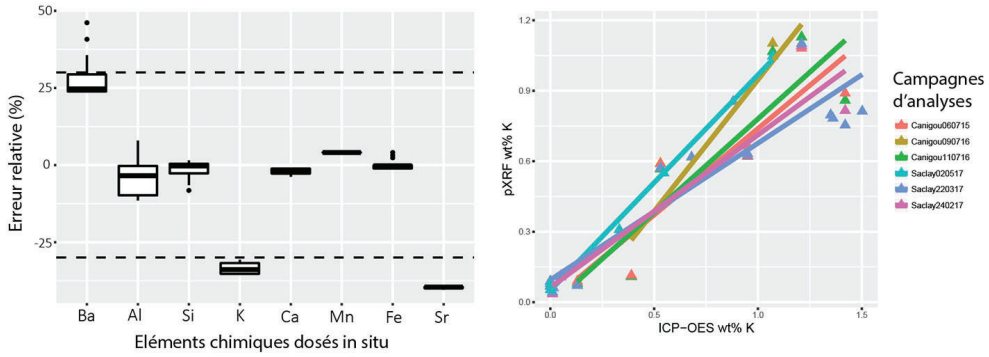

Figure 2 – Analyses par pXRF des références au cours des différents terrains pour évaluer la précision de la calibration (exprimée % erreur relative), les diverses sessions de mesures ont été détaillées pour le potassium à titre d'exemple (figure de droite).

3 Échantillonnage et préparation

Comme nous l'avons évoqué précédemment, au vu du caractère hétérogène des compositions chimiques des scories, l'échantillonnage (en termes qualitatif et quantitatif) est un paramètre décisif dans la perspective du traitement statistique. Dès les premières campagnes à Castel-Minier (et ensuite dans le contexte des prospections) nous avons mis au point un mode d'échantillonnage dans les ferriers qui, rappelons-le, sont le produit de l'accumulation a priori chronologiquement ordonnée des déchets issus de la réduction du minerai de fer (Figure 3). Ce mode d'échantillonnage consiste à effectuer un prélèvement par séquence chronologique déterminée de manière archéologique (unité stratigraphie - US) d'environ une vingtaine d'échantillons, ce qui au fil

des campagnes s'est révélé être un minimum au regard des hétérogénéités de composition. Ce nombre peut être revu à la hausse en fonction des résultats obtenus sur le terrain.

Figure 3 – Exemple de ferrier avec vue en coupe et découpage stratigraphique (site de Tonlé Bak, près du Phnom Dek, Cambodge).

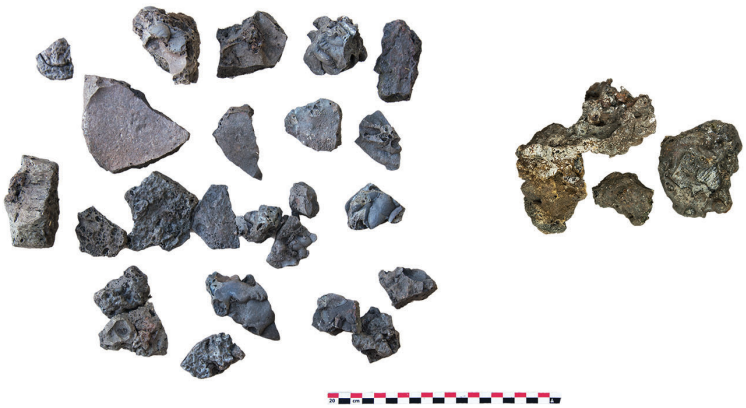

Figure 4 – Lot de fragments de scories coulées denses prélevées dans le ferrier de l'Oratori (Canigou, Pyrénées-Orientales) (photographie de gauche) et scories de forge (Castel-Minier, Ariège) (photographie de droite).

Par ailleurs nous avons resserré le tri typo-morphologique en ne sélectionnant que les déchets directement liés au processus de réduction : les scories sont denses et d'aspect coulé (plaques ou cordons plus ou moins bien dessinés) (Figure 4). Ces scories sont bien différenciables d'un point de vue morphologique lorsqu'on les compare par exemple à des scories de forge qui en revanche ne comportent pas les informations inhérentes à l'étape de réduction (Figure 4).

L'établissement d'un « laboratoire de terrain » a permis d'optimiser la qualité de la sélection des échantillons (Figure 5). La procédure consiste d'abord à obtenir des coupes transversales à partir des scories échantillonnées (tronçonnage avec un disque diamanté), puis à les nettoyer (lavage à l'eau puis rinçage à l'éthanol). Il s'agit ensuite d'effectuer un polissage manuel (papier abrasif type SiC, granulométrie 280) conduisant ainsi à une surface centimétrique plane exempte de produits d'altération et de contamination. L'échantillon est ensuite analysé après un rinçage à l'éthanol.

Figure 5 – Découpe, polissage et mesure des échantillons avec pilotage déporté de la pXRF (Phnom Dek, Cambodge).

4 La donnée chimique au jour le jour : jeux d'échelles et stratégies de terrain

Avant d'aborder plus en détail nos recherches dans les différents espaces métallurgiques, et bien qu'elles aient en commun l'enjeu global d'accéder à des éléments de compréhension d'une organisation technique à travers les processus de fabrication, nous devons spécifier qu'elles s'inscrivent dans des perspectives distinctes notamment parce qu'elles sont attachées à des angles de questionnements différents. La prospection dans le massif du Canigou est menée pour comprendre la structure de la production sidérurgique à une période de changements de grande ampleur (notamment culturels et politiques) liés à la colonisation romaine. Il s'agit de chercher des variations dans les déchets sidérurgiques liés à un large ensemble de sites de production et de savoir ce que ces variations (ou éventuellement ces absences de variations) peuvent dire sur le processus de production en termes, par exemple, d'unité de savoir-faire ou d'approvisionnement en matières premières. Il s'agit d'une approche extensive et non systématique puisque ce sont des tendances que l'on recherche. Cette approche se prête aux changements d'échelles dans le cadre d'une exploration de proche en proche. En revanche le contexte de nos travaux dans les proximités du massif métallifère du Phnom Dek a exigé une approche systématique. En effet, les prospections des sites de production doivent être appréhendées dans le cadre plus large de l'étude

de la circulation des objets en alliages ferreux dans l'empire Khmer avec en filigrane les questions liées aux déterminations de provenance. Il s'agit donc de décrire le plus finement possible un espace de production constitué de plusieurs sites archéologiques pour à terme (en association avec d'autres techniques d'analyse) caractériser une (ou plusieurs) signature(s) chimique(s). D'où la nécessité de mener un travail intensif et systématique [9].

4.1 Les premiers éléments d'une physionomie de l'espace de production

Les Pyrénées, notamment dans les parties qui correspondent aux ensembles départementaux actuels de l'Ariège et des Pyrénées Orientales, attestent d'une importante activité sidérurgique ancienne dont témoigne le recensement de nombreux vestiges de production [15–17]. Si pour l'ensemble des périodes historiques observées l'analyse des processus techniques s'inscrit dans le cadre général d'une réflexion articulant réseaux d'approvisionnement et commercialisation, pour les périodes plus récentes il s'agit de pister le développement de la force hydraulique éventuellement employée pour le martelage et/ou pour la ventilation (cas des moulines et des forges à la catalane). La chronologie des sites que nous avons étudiés s'échelonne depuis les débuts de la colonisation romaine de la Gaule (massif du Canigou dans les Pyrénées-Orientales) jusqu'au début de la période moderne (massif du Canigou et site de Castel-Minier à Aulus-les-Bains en Ariège).

Un premier « paysage chimique » peut être esquissé, dans le cadre d'une approche globale diachronique à l'échelle des départements sur une surface totale d'environ 300 km^2, en considérant les quelques 1 120 analyses par pXRF menées à l'occasion des fouilles de Castel-Minier et pendant les prospections dans les régions plus orientales du massif du Canigou, de Puymorens et du Fenouillèdes (Figure 6).

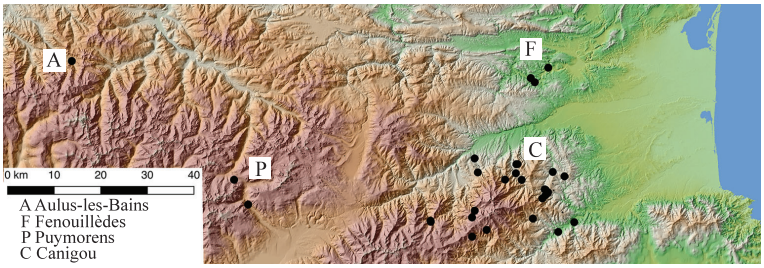

Figure 6 – Zones prospectées et/ou fouillées dans les départements de l'Ariège et des Pyrénées-Orientales (Aulus-les-Bains [A], Puymorens [P], massif du Canigou [C] et Fenouillèdes [F]) et les vingt sites sidérurgiques anciens associés.

L'exploration du jeu de données par une analyse en composantes principales (ACP) [10], après mise en forme des données chimiques selon le modèle des rapports logarithmiques [11], montre que ces différents espaces géographiques se distinguent nettement

9. Avec de manière implicite les contraintes spécifiques liées au terrain et aux aspects administratifs.

10. L'analyse du jeu de données a été menée avec le logiciel R dédié aux statistiques (incluant notamment les *packages* FactoMineR, Stats, MASS et mclust).

11. Cette transformation des données permet de considérer dans le traitement statistique toutes les variables indépendamment de leur échelle de variation [24].

(Figure 7). La représentation graphique de l'ACP indique l'influence d'une part du manganèse, d'autre part du potassium, de l'aluminium et du silicium, dans la formation de ces groupes. La nature du minerai de fer est probablement à l'origine de la variabilité des teneurs en manganèse des scories puisque nulle autre partie du système de réduction (comme par exemple les parois du four, les tuyères en argile ou de potentiels ajouts au cours de l'opération) n'est susceptible de comporter cet élément (sous forme d'oxyde MnO) à des teneurs variant entre 0 et 14 $\%_{\text{mass}}$ [18]. Ainsi, à cette échelle d'observation, les variations liées à la nature du minerai sont décelables et contribuent de manière importante à la définition des familles de composition parmi les déchets métallurgiques produits.

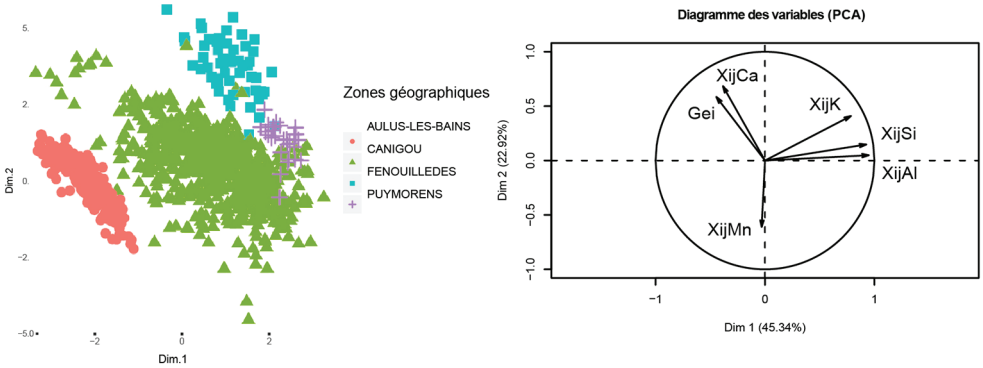

Figure 7 – Graphiques issus de l'« analyse en composantes principales » (ACP) sur les éléments Al, Si, K, Ca, Mn et Gei [12] mesurés sur l'ensemble du corpus pyrénéen de scories de réduction au cours des diverses campagnes de fouilles et de prospections (diagrammes des observations et des variables transformées Xij [19]).

Il est toutefois instructif d'accéder à une lecture plus locale des données chimiques en abordant ces différents espaces de manière individuelle. En ce qui concerne le site de Castel-Minier, les scories de réduction sont issues de trois concentrations de déchets (ferriers 1, 2 et 3) associées à des fours de réduction actifs du XIIIe au XVIe siècle [20]. La dernière période atteste la présence d'une mouline [13] active durant le XVIe siècle [21]. Les analyses par pXRF ont été effectuées à l'occasion de plusieurs campagnes de fouilles. Les trois ferriers ont par conséquent été échantillonnés par US au fur et à mesure de l'avancée du chantier (Figure 8).

Ces analyses ont montré de fortes hétérogénéités de composition dans le plus volumineux des ferriers, le ferrier F1 datant de la période intermédiaire d'activité du site. Il apparaît que le traitement statistique des données chimiques ne permet pas de définir clairement des groupes de composition cohérents stratigraphiquement (Figure 9).

Cette dispersion des données s'accorde avec l'expertise archéologique suggérant que le ferrier 1 résulte de plusieurs séquences de remobilisations liées aux nombreuses restructurations du site (déplacement des ateliers, réorganisation générale du site,

12. La variable Gei correspond à la moyenne géométrique des éléments chimiques qui ne sont jamais réduits dans le métal, il peut être indicatif de l'efficacité de réduction.

13. Une des principales caractéristiques techniques de la mouline est l'emploi de la force hydraulique pour le martelage et la soufflerie [25].

Figure 8 – État de fouille du site de Castel-Minier en 2017, le ferrier F1 est daté XVe-XVIe siècle, le ferrier F2 est daté XIVe siècle et le ferrier F3 est daté XVIe siècle (dessin Oksana Vingoltc et Jean-Charles Méaudre).

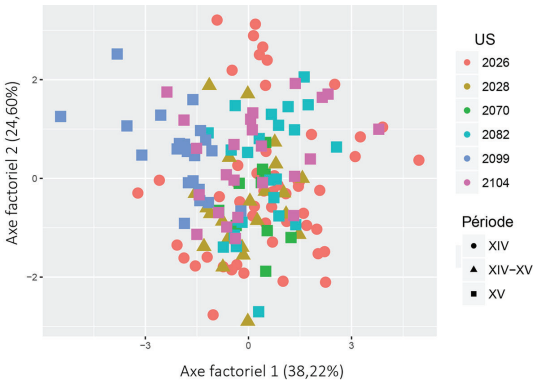

Figure 9 – Graphique des observations issu de l'analyse en composantes principales (ACP) sur les éléments Al, Si, K, Ca, Sr, Mn (après transformation en Xij) mesurés sur l'ensemble des échantillons de scories prélevés dans le ferrier 1.

modifications techniques) et même un échantillonnage poussé n'a pas permis de révéler des structures dans les données chimiques. Pour le ferrier 3 daté de la dernière période de production les résultats obtenus sont différents. Les analyses ont en effet permis

de différencier chimiquement les US 2249 et 2297 des US 2265 et 2343 (plus récentes) en observant simplement les rapports K/Ca et Sr/Ca (Figure 10).

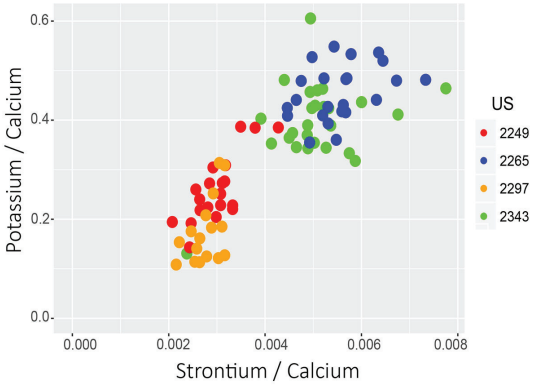

Figure 10 – Représentation graphique du rapport K/Ca en fonction du rapport Sr/Ca pour les scories appartenant au ferrier 3 du site de Castel-Minier.

La mise en évidence de variations significatives de composition chimique a donc bénéficié du fait que la période d'activité est peu étendue, ce qui implique de faibles volumes de déchets bien circonscrits dans l'espace. On peut noter des différences en termes de teneurs (en particulier en ce qui concerne les teneurs en calcium variant de 5 à 8 $\%_{\text{mass}}$ environ) et d'homogénéité des rapports. Ainsi les US 2249 et 2297 présentent une dispersion sensiblement plus importante. À cette échelle temporelle d'observation, relativement courte puisqu'elle concerne seulement une cinquantaine d'années, il apparaît que les séquences de production qui correspondent à ces deux ensembles stratigraphiques doivent être associées à des systèmes de réduction différents. Par ailleurs, les US présentant les dispersions plus prononcées correspondent aux niveaux les plus récents, c'est-à-dire à la dernière phase d'activité du site.

On retrouve le même type de dispersion des données en ce qui concerne les investigations dans le massif du Canigou, mais cette fois dans le cadre de prospections de surface (on observe donc les phases terminales des d'activités métallurgiques). A priori une trop grande variabilité intra-site peut empêcher de déceler des groupes de composition surtout lorsque les scories sont issues de sites géographiquement et chronologiquement très proches. Le traitement statistique de l'ensemble du corpus qui réunit tous les sites prospectés dans la zone du Canigou offre une nouvelle lisibilité lorsqu'on intègre la chronologie. La représentation graphique issue de l'ACP montre une corrélation entre la chronologie et la composition des scories (Figure 11). On peut observer en première approximation que les sites romains d'une part, et les sites modernes d'autres part, sont distinguables.

Le diagramme des variables indique que le calcium est l'un des éléments qui contribue le plus à la séparation en deux ensembles chimiques. Lorsqu'on opère un changement d'échelle en se limitant au massif du Canigou, l'influence du manganèse dans la distinction des groupes de composition chimique que l'on avait observé en considérant tous les espaces géographiques à l'échelle des deux départements, cède donc la

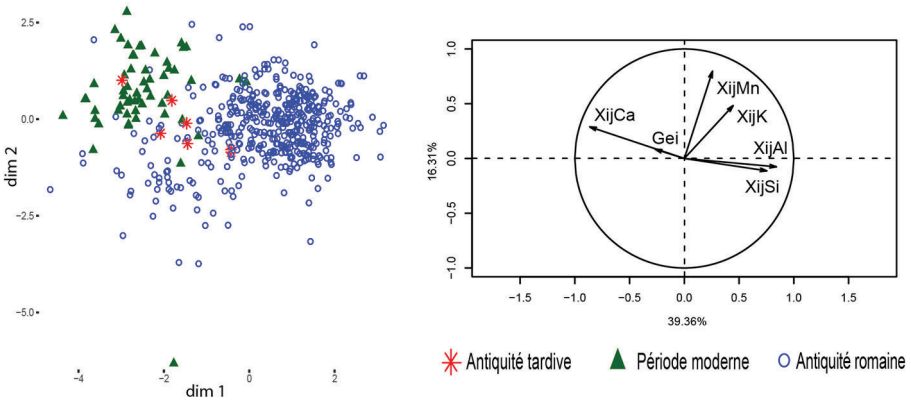

Figure 11 – Graphiques issus de l'« analyse en composantes principales » (ACP) sur les éléments Al, Si, K, Ca, Mn et Gei mesurés sur le corpus du Canigou (diagrammes des observations et des variables transformées Xij).

place à d'autres éléments. Nous savons que les teneurs en calcium (présent sous forme d'oxyde) sont sensibles aux variations que peuvent présenter certaines composantes du système de réduction. En particulier rappelons que les variations de teneurs présentes dans les déchets peuvent être liées à des gestes techniques comme par exemple ceux concernant les ajouts éventuels de type fondants. Mais ce sont là des modalités de pratiques qu'il n'est pas possible, à ce stade, d'établir avec certitude [14].

4.2 Vers la caractérisation chimique d'un espace de production

La région du Phnom Dek au Cambodge, à 130 km à l'est d'Angkor, a été le témoin d'une intense activité de production métallurgique du fer du IXe au XIXe siècle [22]. Deux projets en cours que nous avons évoqué précédemment (IRANGKOR et INDAP) cherchent à étudier d'un point de vue archéologique, technologique et chronologique les activités de production au sein de cette région afin de fournir des éléments de compréhension sur les réseaux de production et de distribution du fer au sein de l'empire Khmer. C'est dans le cadre de cette recherche qu'une démarche de prospections archéologique et chimique a été mise en place en 2016 pour répondre à plusieurs objectifs. Il s'agissait dans un premier temps de localiser avec précision l'étendue des unités de production angkoriennes au sein d'un espace géographique délimité grâce au repérage sur le terrain les années précédentes de quelques amas de déchets métallurgiques. L'idée était ensuite de caractériser les signatures chimiques par analyse pXRF des déchets pour une étude des pratiques techniques mises en œuvre à l'époque angkorienne et de leur variation éventuelle. Enfin, les résultats issus de l'analyse chimique devaient permettre *in fine* de sélectionner un nombre plus limité d'échantillons, représentatifs de cette diversité, destinés à être exportés en France pour une étude de provenance plus complète et réalisable uniquement en laboratoire spécialisé.

14. Les tendances observées doivent être affinées en augmentant l'échantillonnage des ferriers pour les espaces dont la différenciation statistique est trop faible. Il est indéniable que d'autres approches doivent être convoquées, notamment la datation radiocarbone (à partir des charbons de bois récoltés lors des prospections) pour confirmer ces tendances.

Ainsi les caractéristiques de cette étude, liées à la fois à l'étendue de l'aire d'étude (384 km^2, Figure 12), la contrainte de temps (une seule mission de prospection possible), et aux conditions pratiques de terrain, nous ont conduits à développer une stratégie de terrain intégrée. Pour la mener à bien, les deux types de prospections, archéologique et archéométrique, ont été menées en parallèle, autant que possible, permettant une confrontation au quotidien des observations archéologiques et chimiques. Le traitement quasiment simultané des données (il s'agit la plupart du temps d'un dépouillement le soir même suivant la séquence de prélèvements) permet alors d'impacter la stratégie de prospection sur le terrain qui peut évoluer à tout moment en fonction des résultats. Ainsi, la démarche a consisté à découvrir de nouveaux sites à partir des amas déjà bien identifiés au sein du terrain d'étude et d'en caractériser de manière progressive toute la diversité chimique possible, qu'elle soit reliée à une chronologie, des pratiques techniques ou l'utilisation de matières premières différentes. Si des sites proches sont caractérisés par des compositions indifférenciées révélant une cohérence dans les pratiques « techniques » mises en œuvre, alors la prospection (archéologique et chimique) est étendue à un secteur plus éloigné géographiquement mais toujours situé dans la même zone (trois zones d'étude ont été ciblées, Figure 12). Le changement de zone est effectué lorsque les signatures des différents ensembles « techniques » ont été caractérisées [15].

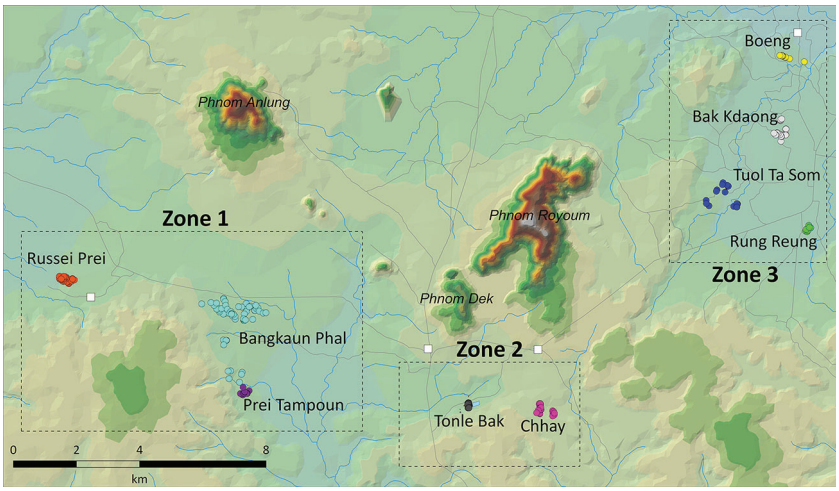

Figure 12 – Zones et sites sidérurgiques anciens prospectés dans la région du Phnom Dek. Trois zones géographiques (zone 1 = zone sud-ouest ; zone 2 = zone sud ; zone 3 = zone nord-est) ont été délimitées sur le terrain.

À titre d'exemple, une première prospection dans la zone 1 a permis de découvrir de nouveaux sites à Russei Prei (Figure 12), et de caractériser les compositions des différents amas de scories. À l'exception de deux amas de scories (SRP06 et SRP08), les scories sélectionnées ne montrant pas d'hétérogénéité perceptible par la chimie, la prospection archéologique a été élargie aux sites de Bangkaun Phal. Ces derniers

15. Cependant il faut évoquer les difficultés résultant de l'acquisition d'un grand nombre de données qui demande un temps de traitement conséquent. Il peut parfois s'en suivre un décalage temporel avec le processus archéologique qui peut porter préjudice à l'interactivité.

sont en effet sensiblement similaires à ceux de Russei Prei du point de vue de la typologie des scories, de la morphologie des ferriers ainsi que de la taille des tuyères caractéristique de la période angkorienne. En revanche ces sites sont plus éloignés géographiquement. Des hétérogénéités de composition sont alors mises en évidence pour une partie des nouveaux sites (Figure 13). Certaines hétérogénéités sont liées à des rapports élémentaires (et donc plus indirectement à des teneurs) en Sr et Ca qui se différencient du groupe de composition précédent. Ces différences pourraient être liées tant à des modifications du processus technique, et donc des pratiques, mais aussi à l'utilisation d'un minerai différent. Afin de confirmer ces tendances, il a été décidé d'une part d'augmenter l'échantillonnage au sein de cette zone et, d'autre part, d'étendre la zone de prospection aux sites voisins de Prei Tampoun dans l'objectif de caractériser le plus largement possible la diversité de sites et des pratiques techniques mises en œuvre. Ces observations nous ont finalement poussés à prospecter à l'échelle des deux autres zones (zone sud [zone 2] et zone nord-est [zone 3]) plus éloignées du gisement du Phnom Dek.

Il s'agit ainsi de l'étude d'un corpus total de 2 000 échantillons analysés qui a aidé à orienter la stratégie des prospections archéologique et chimique. Le résultat final a été la définition sur le terrain de trois grands groupes de compositions relatifs, à quelques exceptions près, aux trois zones géographiques étudiées. Une partie des déchets de production de la zone 2 (vert dans la Figure 14 : graphique des observations issues de l'analyse discriminante linéaire (LDA) sur les transformées de données élémentaires mesurées sur l'ensemble des échantillons de scories des sites répertoriés dans les trois zones) se distingue par des teneurs différentes en plusieurs éléments (ex. K, Mn et Sr), indiquant l'utilisation d'un système de réduction spécifique. Les scories de la zone 3 (rose dans la Figure 14) se différencient quant à elles par des teneurs moins importantes en Mn liées à un approvisionnement en un minerai différent de celui utilisé dans les zones 1 et 2. Il a alors été possible de constituer, au sein de ces hétérogénéités, un échantillonnage plus réduit (20 échantillons par groupe de compositions) destiné à être exporté en France pour les études de provenance à réaliser en laboratoire spécialisé.

Conclusion

L'accès à un grand nombre d'analyses, associé à la possibilité d'agir sur le corpus en opérant des retours ponctuels sur les sites au cours d'une campagne d'analyse (que ce soit en contexte de fouille ou de prospection), est de notre point de vue l'un des intérêts majeurs de la mesure par fluorescence X portable que l'on peut mener sur le terrain ou en tout cas à proximité. Cette technique d'analyse permet aussi de révéler des tendances en terme de « paysage chimique » dans le cadre d'une approche exploratoire qui doit éventuellement être poursuivie par des analyses en laboratoire plus fines en termes d'échelle d'analyse (microscopique) et de seuil de détection (gammes d'éléments chimiques observables).

Nous avons vu que les différentes approches de terrain que représentent d'une part la prospection et d'autre part la fouille archéologique (avec la diachronie qu'elle sous-tend), génèrent des jeux de données avec des structures différentes. L'enjeu concerne le

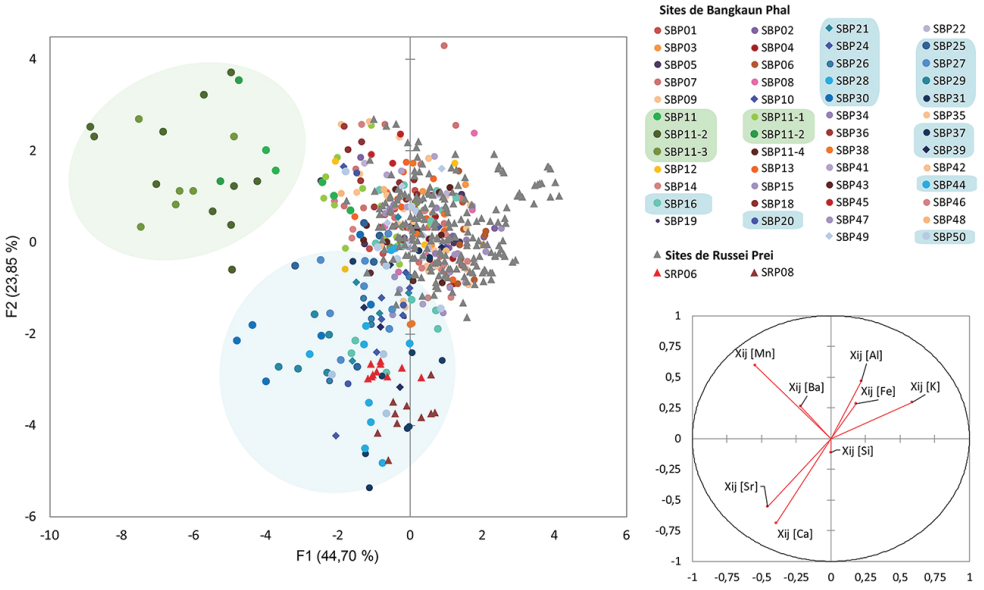

FIGURE 13 – Graphique des observations issues de l'« analyse discriminante linéaire » sur les transformées de données élémentaires mesurées sur les échantillons de scories des sites de Russei Prei (noté SRP) et de Bangkaun Phal (noté SBP) répertoriés dans la zone 1. Les deux ellipses de couleur sur le graphique des observations matérialisent les deux ensembles de compositions qui se distinguent particulièrement dans l'ensemble du corpus (ces couleurs ont été reportées sur les dénominations des sites correspondant à ces ensembles).

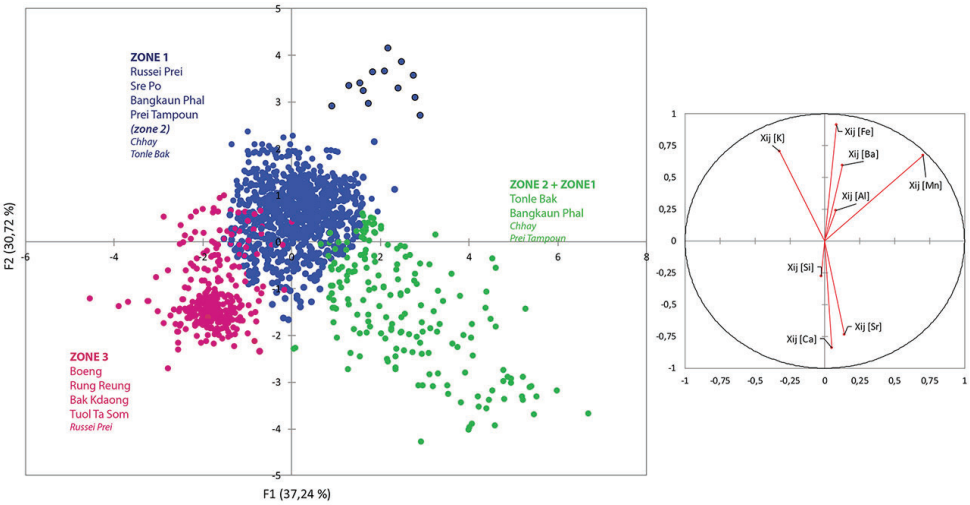

FIGURE 14 – Graphique des observations issues de l'analyse discriminante linéaire (LDA) sur les transformées de données élémentaires mesurées sur l'ensemble des échantillons de scories des sites répertoriés dans les trois zones.

décryptage de données au caractère assez hétérogène (même au niveau de la composition chimique issue d'une seule séquence de production). Il ressort de notre expérience que le phasage chronologique (inter et intra sites) ainsi que la lecture spatiale des unités de production sont des éléments clé pour permettre de déceler et d'interpréter les éventuelles différences de composition chimique qui sont autant d'indices contribuant à la caractérisation d'un système de réduction. Le retour d'expérience constitué par nos nombreuses campagnes d'analyses sur le terrain intimement liées à l'expertise archéologique, a alimenté un constant va-et-vient (qui raisonne avec le travail de construction interdisciplinaire inhérent à l'archéométrie telle qu'elle peut se définir aujourd'hui [23]) entre la question de la signification de ces indices et la question de l'accès à ces indices (c'est-à-dire le choix de la technique d'analyse et les modalités d'utilisation de cette technique). On comprend l'importance de maîtriser les approximations relevant aussi bien des incertitudes liées à la nature hétérogène et complexe des matériaux prélevés dans les ferriers (parois de four, minerais, battitures, etc.) et en particulier de la scorie de réduction, que de la pXRF elle-même.

Références

[1] S. Campbell, E. Healey, Multiple sources : The pXRF analysis of obsidian from Kenan Tepe, S.E. Turkey. Journal of Archaeological Science Reports. 10, 377-389, 2016.

[2] E. Frahm, Characterizing obsidian sources with portable XRF : accuracy, reproducibility, and field relationships in a case study from Armenia. Journal of Archaeological Science. 49, 105-125, 2014.

[3] D. Ioannides, V. Kassianidou, O. Bonnerot, A. Charalambous, A preliminary study of the metallurgical ceramics from Kition, Cyprus with the application of pXRF. Journal of Archaeological Science Reports. 7, 554-565, 2016.

[4] J. Johnson, Accurate Measurements of Low Z Elements in Sediments and Archaeological Ceramics Using Portable X-ray Fluorescence (PXRF). Journal of Archaeological Method and Theory. 21, 563-588, 2014.

[5] F. Licenziati, T. Calligaro, Study of mosaic glass tesserae from Delos, Greece using a combination of portable μ-Raman and X-ray fluorescence spectrometry. Journal of Archaeological Science Reports. 7, 640-648, 2016.

[6] E. Frahm, R.C.P. Doonan, The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology. Journal of Archaeological Science. 40, 1425-1434, 2013.

[7] F. Téreygeol, A. Arles, E. Foy, N. Florsch, M. Llubes, Dosages par fluorescence X portable d'ateliers médiévaux de production des métaux non-ferreux : les exemples de Castel-Minier et d'Agnesserre (Aulus-les-bains, 09). ArchéoSciences, Revue d'Archéométrie. 34, 253-267, 2010.

[8] R.B. Scott, K. Eekelers, P. Degryse, Quantitative Chemical Analysis of Archaeological Slag Material Using Handheld X-ray Fluorescence Spectrometry. Applied Spectroscopy. 70, 94-109, 2016.

[9] S. Leroy, P. Dillmann, A. Disser, M. L'Héritier, S. Bauvais, P. Fluzin, « Provenance et circulation des alliages ferreux » dans Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, eds. P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, Collection Sciences Archéologiques, Editions des Archives Contemporaines, Paris. p. 79-108, 2014.

[10] M.F. Charlton, P. Crew, T. Rehren, S.J. Shennan, Explaining the evolution of ironmaking recipes - An example from northwest Wales. Journal of Anthropological Archaeology. 29, 352-367, 2010.

[11] T. Young, D. Poyner, V. Bryant, A. Clapham, Two medieval bloomery sites in Shropshire : the adoption of water power for iron smelting. Journal of Historical Metallurgy Society. 46, 78-97, 2012.

[12] V. Serneels, « Apport des analyses chimiques à l'étude des vestiges sidérurgiques », Proc. 6e Curs d'Arqueologia d'Andorra 2000. L'obtencio del ferro pel procediment directe entre els segles IV i XIX, eds. O.C. Antoni Vila, J. M. Bosch Casadevall, Govern d'Andorra, Ministeri de Cultura, Andorra, p.268-288, 2000.

[13] A.N. Shugar, J.L. Mass, Handheld XRF for Art and Archaeology. Leuven University Press, Leuven, 473 pages, 2012.

[14] A. Heginbotham, J. Bassett, D. Bourgarit, C. Eveleigh, L. Glinsman, D. Hook, D. Smith, R. Speakman, A. Shugar, R. Van Langh, The Copper CHARM Set : A New Set of Certified Reference Materials for the Standardization of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis of Heritage Copper Alloys. Archaeometry. 57, 856-868, 2014.

[15] G. Pagès, « Le fer antique et médiéval du massif du Canigou », Bilan scientifique de la région Languedoc-Roussillon 2015, ed. Ministère de la culture et de la communication, Direction de l'architecture et du patrimoine, Sous-direction de l'archéologie, Montpellier, p. 223-224, 2016.

[16] C. Verna, Le temps des Moulines. Fer, technique et société dans les Pyrénées centrales (XIIIe - XVIe siècles), Publications de la Sorbonne, Paris, 425 pages, 2002.

[17] J. Cantelaube, La forge à la catalane dans les Pyrénées ariégeoises, une industrie à la montagne (XVIIe - XIXe siècle), CNRS/Université de Toulouse - Le Mirail, Toulouse, 805 pages, 2005.

[18] P. Crew, « The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags », Proc. Ferro Nelle Alpi, Atti Del Convegno/Iron Alps, eds. C.C. Tizzoni, M. Tizzoni, 38-48, 2000.

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

[20] F. Téreygeol, Le Castel-Minier (Aulus-les-Bains). Rapport final, eds. SRA Midi-Pyrénées, 216 pages, 2009.

[21] F. Téreygeol, « L'apogée de la mouline : Castel-Minier au XVIe siècle », Proc. Les Chemins Du Fer En Belledonne, ed. M.-C. Bailly-Maitre, Editions d'Arbarétan, Collection Edytem, Saint-Alban-d'Hurtières, 105-112, 2013.

[22] M. Hendrickson, S. Leroy, H. Quan, K. Phon, V. Voeun, Smelting in the Shadow of the Iron Mountain : Preliminary field investigation of the industrial landscape around Phnom Dek, Cambodia (9th to 20th centuries CE). Asian Perspective. 56, 55-91, 2017.

[23] L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, L'archéométrie une discipline du passé ou un enjeu interdisciplinaire pour l'avenir ? ArcheoSciences, 42, 77-83, 2018.

[24] 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.

[25] J. Lartigaut, Les campagnes du Quercy après la guerre de Cent Ans (vers 1440-vers 1500), Publications de l'Université Toulouse - Le Mirail, Toulouse, 606 pages, 1978.