



Soutenance de Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

**Stéphanie LEROY**

*Mercredi 7 Avril 2010 à 14h30*

*Synchrotron SOLEIL – grand amphithéâtre du Bâtiment Central  
L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, 91192 GIF-SUR-YVETTE*

**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**

**RÉSUMÉ :**

Cette étude de provenance porte sur la compréhension de la circulation et le commerce, au Moyen Âge, de matériaux ferreux archéologiques issus de filières spécifiques liées à l'usage de minerais manganésifères. Cette recherche s'intéresse particulièrement aux cas des Pyrénées ariégeoises et de la Lombardie, deux zones de production sidérurgiques qui occupaient une place majeure dans l'économie médiévale de leur région. Trois problématiques historiques spécifiques ont été abordées. D'une part, l'étude de la circulation des produits sidérurgiques, aux XIII<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles, en Ariège, et à proximité, dans le but de contribuer à la compréhension de l'organisation du marché du fer au sein de ce bassin sidérurgique. D'autre part, l'identification des sources d'approvisionnement dans la construction du Palais des Papes d'Avignon (XIV<sup>e</sup> siècle) situé à la confluence des zones d'exportations des produits lombards et ariégeois. Enfin, la vérification d'une hypothèse de provenance lombarde attribuée par les études stylistiques et techniques à des pièces d'armures de la Wallace Collection.

L'origine géographique d'un objet archéologique ferreux issu du procédé d'élaboration direct peut être déterminée en reliant la signature chimique des inclusions non métalliques piégées au sein de sa matrice métallique à celle des produits, scories et minerais issus d'une zone de production sidérurgique spécifique. Celle-ci est étudiée à l'aide d'une approche combinant l'apport des éléments majeurs et de ceux présents à l'état de traces. Le premier axe de ce travail a donc consisté à déterminer la composition des minerais et des scories, issus des espaces ariégeois et lombard, à l'échelle macroscopique, et des inclusions des objets à l'échelle microscopique à l'aide d'un croisement de techniques (EDS, ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS,  $\mu$ XRF confocale). L'accent a été mis sur les techniques de caractérisation microscopique des inclusions dans l'objet, en particulier la microfluorescence des rayons X en géométrie confocale sous rayonnement synchrotron pour les très petites inclusions (<30 $\mu$ m).

Le nombre conséquent de données analytiques ainsi acquises a requis la mise en place d'une méthodologie basée sur l'analyse multivariée. Elle consiste, dans une première étape, à sélectionner les éléments discriminants puis à appliquer une transformation logarithmique aux rapports de concentration des éléments chimiques. Dans une deuxième étape, la méthodologie s'appuie sur l'analyse discriminante linéaire appliquée aux logarithmes des rapports définissant les espaces sidérurgiques et les objets d'origine inconnue.

L'outil méthodologique développé a été appliqué aux éléments retenus pour l'étude du marché ariégeois et des fournitures des fers d'œuvre du Palais des Papes au Moyen Âge. Les résultats illustrent la complexité du marché du fer au sein de l'espace sidérurgique ariégeois aux XIII<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles. La présence du « fer de Foix » dans la collégiale St-Etienne à Capetang a également été mise en évidence. Pour le Palais des Papes, six sources d'approvisionnement au minimum peuvent être différenciées pour quatre chantiers du palais neuf, révélant par ailleurs des fournitures qui demeuraient à ce jour inconnues : le « fer de Foix » et éventuellement celle du Dauphiné. L'étude sur les échantillons d'armures, telle qu'elle a pu être réalisée avec la méthode d'analyse mise en jeu, a conduit à remettre en question la provenance lombarde attribuée à certains morions.

**Mots-clés :** Archéométrie, Provenance, Objets ferreux, Minerais manganésifères, Analyse multivariée, Procédé direct, Inclusions, Analyses microscopiques.

**Jury :**

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

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



Defense of the Phd thesis in Materials Sciences (UTBM)

**Stéphanie LEROY**

*Wednesday, April the 7<sup>th</sup>, 2010 at 14:30 pm  
Synchrotron SOLEIL – grand amphithéâtre in the Central Building  
L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, 91192 GIF-SUR-YVETTE*

**Circulation in the Middle Ages of ferrous artefacts  
originally from the Ariège Pyrenees and Lombardy areas.**

**Contribution of the coupling of trace element and multivariate analyses**

**ABSTRACT :**

This provenance study concerns the trade understanding in the Middle Ages of iron objects originally from specific iron-making processes linked to the use of manganese-rich ores. We were particularly interested in the case studies of the Ariège (French Pyrenees) and the Lombardy (Italian Alps) areas, two separate geographic areas that held a major place in the medieval economy of their region. This work deals with three specific historical questions. The first part is to clarify the trade routes and diffusion of ferrous materials within the iron production Ariège area, and nearby, during the 13<sup>th</sup>-15<sup>th</sup> centuries. The aim is thereby to contribute to the comprehension of its iron market's organisation. A second aim is to determine the supply of ferrous reinforcements used in one of the most important medieval Gothic buildings in Europe, the Popes' Palace of Avignon (14<sup>th</sup> c.) (Provence), localized at the confluence of the exporting areas of products from Lombardy and Ariège. Finally, it is to verify the hypothetical Lombard origin accredited by stylistic and technical analyses to pieces of armour provided by the Wallace Collection.

The geographical origin of an ancient ferrous artefact, made by the bloomery process, can be traced by relating the chemical signature of the non metallic slag inclusions (SI) remaining in its metallic matrix and that of iron products, slag samples and ores from a given supplying iron production area. To this aim, a method using major and trace elements compositional analyses is necessary. In the first stage, the ores and slag samples composition, from the Ariège and Lombardy areas, on a macroscopic scale and the SI composition on a microscopic scale have been extensively determined (EDS, ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS, confocal SR- $\mu$ XRF). In particular, compositional micro-analysis has been used to quantify trace elements in SI, especially confocal microscopic X-ray fluorescence under synchrotron radiation for SI smaller than 30 $\mu$ m.

Due to the complexity of the high dimensional data set acquired, an ad-hoc multivariate statistical method was developed. In a first stage, the method consists in selecting discriminant elements and then, in applying a specific logarithmic transformation to the raw data. In a second stage, the methodology refers on the linear discriminant analysis applied to the log ratios that define the iron-making areas and objects of unknown origin.

This procedure was subsequently applied for the study of the iron market in Ariège and the supply of ferrous artefacts in the Popes Palace medieval building. The obtained results emphasize the complexity of the iron market in Ariège in the 13<sup>th</sup>-15<sup>th</sup> centuries. Moreover, the presence of iron from Ariège in the St-Etienne's collegiate church building in Capestang has been demonstrated. Results highlighted at the minimum six supply origins for the construction iron used in the Pope's Palace. The most probable supplies which have remained unknown to date seem to be iron from Ariège and possibly from the Dauphine Alps. The analyses led on armour samples permit to reconsider the historical hypothesis of a Lombard provenance of some "Spanish morions".

**Keywords:** *Archaeometry, Provenance, Iron objects, Manganese-rich ores, Multivariate analysis, Bloomery process, Slag inclusions, Microscopic analyses.*

**Jury :**

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

Emeritus professor, Université Paris 11, President  
CNRS Researcher, IRAMAT, PdD supervisor  
Researcher, Synchrotron SOLEIL, Supervisor  
CNRS Research Director, IRAMAT, Supervisor  
Professor, Université Toulouse 3, Reader  
Professor, Université Paris 12, Reader  
Professor, University College London (G.-B.), Examiner  
Professor, Université de Paris 8, Examiner

**Adresse postale**  
Société civile Synchrotron SOLEIL  
L'Orme des Merisiers  
Saint-Aubin - BP 48  
91192 GIF-sur-YVETTE CEDEX

## Accès en transports en commun :

### • Depuis PARIS

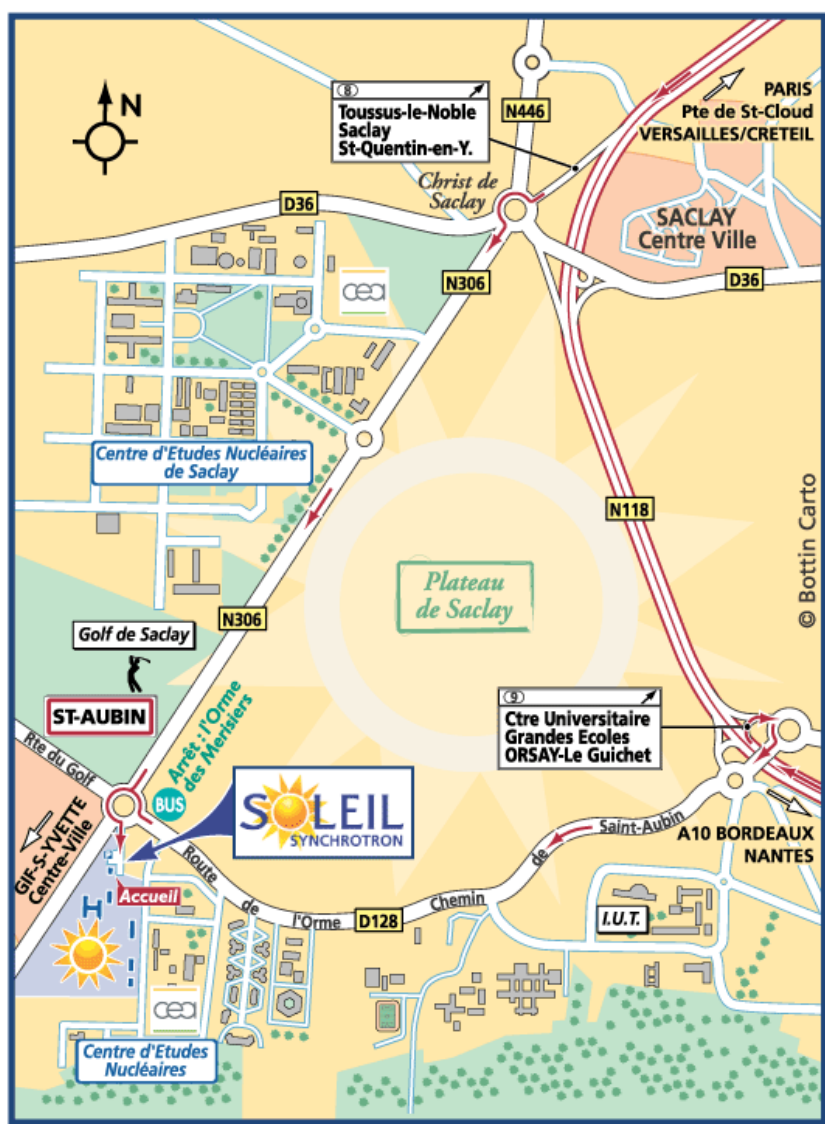
- RER B direction SAINT-RÉMY-LÈS-CHEVREUSE jusqu'à la station "LE GUICHET" puis rejoindre la gare routière. Prendre le bus n°269-02, direction SACLAY, arrêt "L'ORME DES MERISIERS".

Ou

- Aller jusqu'à Massy-Palaiseau. Prendre le bus n°91-06 direction SAINT-QUENTIN GARE, arrêt "L'ORME DES MERISIERS".

### • Depuis aéroport d'Orly

Prendre l'ORLYVAL, descendre à ANTONY, prendre le RER B (puis voir ci-dessus).

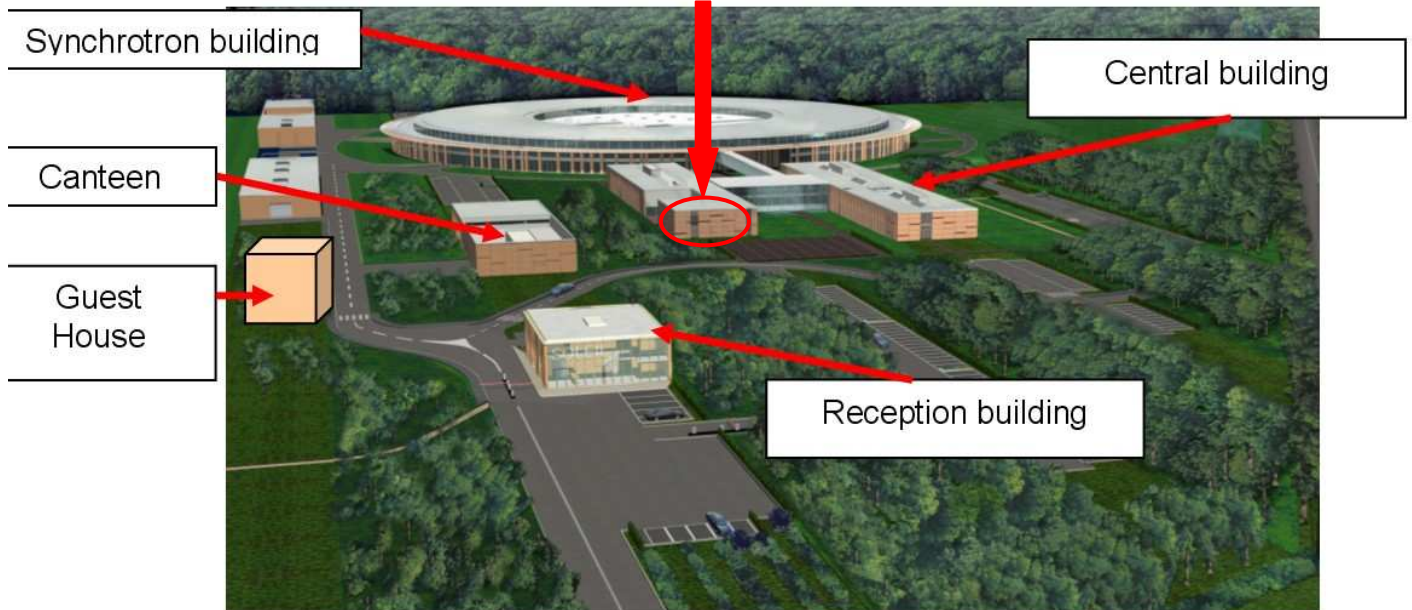


## Accès en voiture :



## Situation des bâtiments :

**Grand Amphi.**



## Formalités d'entrée

Merci de vous munir d'une pièce d'identité, à échanger à l'accueil contre un badge d'accès.