

# Datation radiocarbone des alliages ferreux anciens

## Radiocarbon dating of ancient iron alloys

Stéphanie Leroy<sup>1</sup>, Emmanuelle Delque-Kolic<sup>2</sup>, Jean-Pascal Dumoulin<sup>2</sup>, Christophe Moreau<sup>2</sup>, Philippe Dillmann<sup>1</sup>

1. Laboratoire Archéomatériaux et prévision de l'altération (LAPA), IRAMAT LMC UMR 5060 CNRS, et SIS2M UMR 3299 CEA / CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

2. Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14), UMS 2572 CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

**Responsable du projet :** Philippe Dillmann, philippe.dillmann@cea.fr

Projet sélectionné par le PNRCC en 2010

### Résumé

La datation des objets ferreux archéologiques est une donnée incontournable pour traiter les problématiques fondamentales pour l'histoire de la sidérurgie, des techniques et des sociétés anciennes. Néanmoins, les objets ne sont pas toujours trouvés dans des contextes datant. Une datation de l'artefact lui-même peut alors s'avérer très intéressante. Puisque le charbon de bois était utilisé pour réduire le minerai en métal et qu'une partie du carbone qu'il contient passe dans le métal lors de cette opération, il est envisageable, en utilisant les techniques de spectrométrie de masse par accélérateur, de dater de manière absolue ces objets. Ainsi, ce projet a permis des avancées méthodologiques importantes pour atteindre une datation radiocarbone fiable des matériaux ferreux archéologiques. Nous avons développé une stratégie spécifique de prélèvement sur l'alliage ferreux et testé l'ensemble des outils et paramètres que nous avons choisis d'appliquer à la fois pour les techniques d'extraction et de combustion. L'ensemble du protocole opératoire a été validé grâce à la datation radiocarbone d'objets bien situés chronologiquement. De manière complémentaire, nous avons pu lever le doute sur une éventuelle contamination apportée par le carbone géologique des minerais carbonatés ( $\text{FeCO}_3$ ). Par ces résultats, ce programme de recherche dote la communauté française d'une compétence nouvelle.

**Mots clés :** datation radiocarbone, acier, extraction

### Abstract

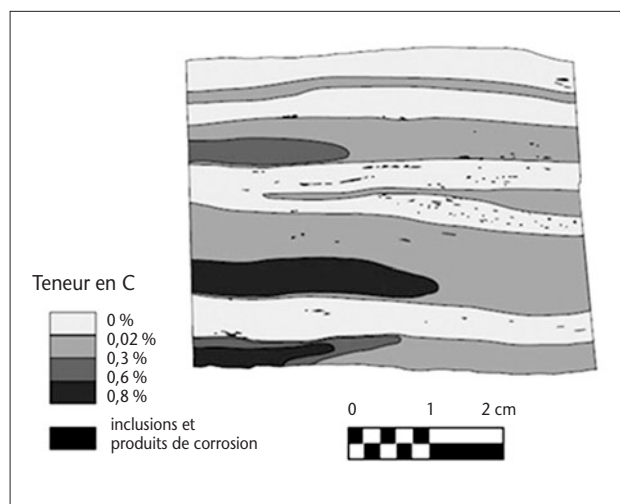
*The dating of archaeological iron objects is crucial to address issues fundamental for the history of techniques and ancient societies. However, objects are not always discovered in dating environments. A dating of the artefact itself can therefore be very interesting. Because charcoal was used to reduce the ore into metal, part of the carbon it contains is entrapped in the metal during the smelting. Thus, it is possible using the techniques of accelerator mass spectrometry to propose an absolute dating of the objects. This project has enabled the development of advanced methodologies to achieve reliable radiocarbon dating of archaeological ferrous materials. We developed a specific strategy for sampling the ferrous alloy and we tested a set of tools and settings that we chose to apply both for the carbon extraction and the combustion. The entire test procedure has been validated through radiocarbon dating of well known objects. In a complementary manner, we raised the question of a possible contamination introduced by the geological carbon from carbonated ores ( $\text{FeCO}_3$ ). This research program equips the French community of a new skill.*

**Keywords:** radiocarbon dating, steel, extraction

## Introduction

Les métaux ferreux peuvent être datés de manière indirecte et archéologique dans certains contextes (datation d'éléments ou de stratigraphies associés). Cependant, dans un nombre de cas non négligeable, les objets métalliques sont trouvés sans lien évident avec un quelconque élément datant, ou dans des contextes pour lesquels la chronologie est sujette à caution. Il est alors d'un intérêt crucial de trouver des méthodes physico-chimiques permettant de préciser cette datation. Dès l'âge du fer, la réduction du minerai (oxydes et oxyhydroxydes, carbonates de fer) se déroule dans un bas fourneau au-dessous de la température de fusion du métal (1 535 °C). Il s'agit du procédé direct. Il nécessite la présence de composés réducteurs, notamment le carbone (C) et le monoxyde de carbone (CO), fournis par le charbon de bois, le coke (carbone géologique) et le calcaire, exclusivement utilisé au moins jusqu'au Moyen Âge. Pendant cette opération, à température élevée (au-dessus de 1 350 °C quel que soit le procédé), une partie du carbone du charbon de bois diffuse dans le métal et se retrouve incorporé dans le métal sous forme de cémentite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). En raison de l'hétérogénéité des conditions thermodynamiques qui règnent dans le fourneau, la distribution en carbone est hétérogène dans le produit de la réduction. Les teneurs peuvent varier, sur des distances millimétriques, de celles d'un fer doux ( $< 0,05\% \text{ C}$ ), à celles des aciers très carburés ( $0,8$  à  $2\% \text{ C}$ ), voire, localement, de la fonte ( $> 2\% \text{ C}$ ). Dans la mesure où le charbon était habituellement produit à partir du bois fraîchement coupé [1], il semble possible de dater les matériaux ferreux par la mesure isotopique du carbone de la matrice métallique grâce à la spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) [2].

L'idée de dater ces alliages par radiocarbone a été émise dès les années soixante. Néanmoins, notons qu'une centaine d'objets en fer tout au plus ont été datés par cette méthode [3 à 5], ce qui est relativement peu. Dans tous ces travaux, les échantillons sont considérés de manière macroscopique. Ils sont nettoyés chimiquement à l'acide nitrique ou mécaniquement par abrasion avant d'être coupés ou broyés [6 à 8]. Ces études ont montré que les résultats de datation, avec cette approche macroscopique, n'étaient pas toujours fiables, soulignant leurs limites, l'une des principales étant liée à la très faible teneur moyenne en carbone des fers et des aciers anciens (souvent  $< 0,5\%$ ). En effet, nous avons vu que la distribution de cet élément dans les aciers issus du procédé direct est très hétérogène, et les teneurs en carbone les plus élevées sont très localisées dans la matrice métallique (figure 1). À cela peuvent s'ajouter les sources éventuelles de pollution directement liées à la chaîne de production du fer (utilisation d'autres sources de carbone dans les opérations de post-réduction telles que la forge ou la cémentation, recyclage). L'usage de carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ) comme ajouts éventuels dans le fourneau et de la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) comme minerai a également été souvent mentionné comme sources de pollution potentielles. Ce cas de contamination n'a pour



▲ Figure 1. Distribution hétérogène du carbone dans un acier du procédé direct. Exemple d'une attache de statue provenant de la façade de la cathédrale de Rouen [9].

autant jamais été prouvé. Enfin, toutes les procédures de préparation appliquées jusqu'ici macroscopiquement ne permettent pas de s'affranchir des phénomènes de pollution directement liés aux produits de corrosion du fer, très poreux, qui peuvent intégrer du carbone exogène (calcite) [4, 7, 12]. Les limites que nous venons de citer sont nombreuses et soulignent ainsi la difficulté d'atteindre une date fiable pour ce type de matériau, et la nécessité de mettre au point une méthodologie analytique adaptée. C'était l'objectif de ce projet, mené en collaboration avec le Laboratoire Archéomatériaux et prévision de l'altération (LAPA) et le Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14) qui nous a permis de lever les interrogations qui persistaient encore sur la potentialité de la méthode radiocarbone appliquée aux objets ferreux anciens.

## Protocole opératoire

Très peu d'études sur la datation d'objets ferreux archéologiques ont été mises en œuvre dans un contexte historique et archéologique bien balisé et avec des connaissances précises de la chaîne opératoire potentielle. Il nous a semblé indispensable, avant toute analyse radiocarbone d'un objet ferreux, de procéder à une étude complète de sa structure métallographique suivant les méthodes couramment appliquées dans les laboratoires d'archéométrie.

## Préparation de l'échantillon et prélèvement

La principale particularité de notre approche consiste à réaliser une coupe transversale de l'objet pour exposer à la fois la matrice métallique et ses hétérogénéités (teneur en carbone, particules de seconde phase). Cette étape permet dans un premier temps de réaliser une étude inclusionnaire et dans un second temps de repérer les zones les plus carburées. En effet, le métal des objets issus du procédé direct contient un grand nombre d'impuretés piégées sous la forme d'inclusions de scories formées par les composés non réduits

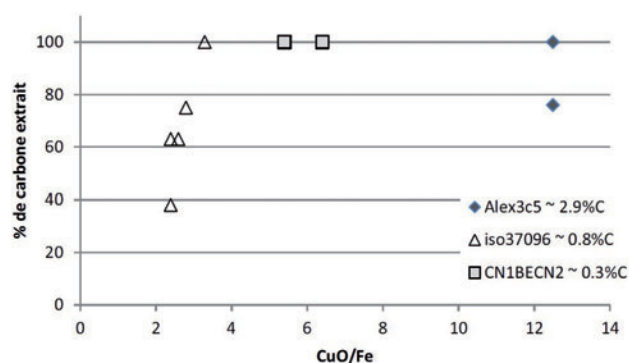
provenant du système de réduction : minerai, cendres de charbon de bois, parois du fourneau, ajouts éventuels. Ces dernières années, l'équipe du LAPA a montré que ces inclusions contiennent des informations cruciales sur la facture de l'objet [10] et [11]. Les caractériser d'un point de vue chimique permet en effet de distinguer un atelier et ses pratiques, et donc de caractériser en partie les techniques de fabrication de l'objet étudié, en particulier son procédé de fabrication [10]. Nous proposons donc, avant toute mesure radiocarbone, d'appliquer cette approche d'analyse inclusionnaire pour déterminer le procédé de fabrication du métal si besoin (direct ou plus tardif) et de détecter les cas de recyclage de métal plus ancien et les ajouts éventuellement utilisés pendant l'opération de réduction. La démarche consiste ensuite à attaquer chimiquement les sections au réactif Nital 4 % (HNO<sub>3</sub>) pour permettre l'étude métallographique. Par la même occasion, cette attaque à l'acide nitrique assure le nettoyage de la surface exposée en découpant la couche externe, éliminant ainsi toute source de pollution carbonée éventuellement apportée par la coupe de l'objet ou le polissage. Cette approche permet de directement sélectionner, sur les coupes métallographiques transversales, les zones les plus carburées et de les prélever localement en utilisant des forets de diamètre millimétrique (Ø 2 mm, Ø 3,5 mm, Ø 4 mm). Nous avons utilisé trois types de foret : foret en céramique, non aciéré, et foret en acier avec un revêtement TiN (nitrure de titane) ou CoB (cobalt-bore), afin d'éviter toute pollution en carbone. Avec cette approche, nous avons pu travailler sur des teneurs en carbone locales significativement plus importantes que la teneur moyenne de l'objet étudié. Prélever au sein de la matrice garantit également l'élimination de la rouille et des contaminations du terrain dans lequel a séjourné l'échantillon. Enfin, cette étape a l'avantage de restituer la manufacture de l'objet en révélant les lignes de soudure ainsi que les parties éventuellement constituées de matériaux d'origines différentes. (Pour le détail des paramètres et conditions expérimentales appliqués au cours de ces différentes étapes, cf. [13].)

Ainsi, ce n'est qu'à la suite de ces analyses inclusionnaire et métallographique que les zones les plus pertinentes pour le prélèvement seront déterminées afin de réaliser la mesure radiocarbone. Toute datation sans cette étude préalable s'avérera des plus hasardeuses.

### Extraction du carbone par combustion

Le carbone présent dans l'échantillon métallique prélevé est extrait par combustion. Entre 50 et 300 mg de métal sont scellés dans un tube en quartz avec un excès d'oxyde de cuivre (CuO) en grains jouant le rôle d'oxydant et un fil d'argent (Ag) qui sert à piéger des éléments tels que les halogènes susceptibles d'empoisonner la réaction suivante de graphitisation (transformation du CO<sub>2</sub> en graphite pur). Le CuO et l'Ag sont préalablement débarrassés de toute trace de carbone en étant placés sous flux d'oxygène, pendant 4 heures à 815 °C avant utilisation. Le tube contenant

l'échantillon est porté à 850 °C pendant 5 heures et le CO<sub>2</sub> produit est collecté dans une ampoule en verre après avoir été déshydraté sur un piège carboglace/alcool à - 80 °C. L'efficacité de l'extraction du carbone en fonction de l'excès d'oxygène fourni par le CuO dans le tube a été testée sur des aciers et des échantillons de fonte (de 0,2 % à 3 % C). En effet, certains prélèvements étant pauvres en carbone ou de faible masse, il est indispensable que l'étape de combustion permette d'extraire le plus complètement possible le carbone présent dans l'échantillon. Les résultats ont montré que l'extraction du carbone était complète lorsque la combustion des échantillons est réalisée avec un excès d'oxygène tel que CuO/Fe = 5 (figure 2) [7, 13].



▲ Figure 2. Pourcentage de carbone extrait en fonction de la valeur du rapport oxyde de cuivre / fer (CuO/Fe) pour des échantillons faiblement (0,3 %) à fortement (2,9 %) aciérés.

Finalement, les échantillons de CO<sub>2</sub> sont réduits en graphite et mesurés par SMA au LMC14 [14]. Les dates radiocarbone obtenues sont transformées en âges calendaires grâce au logiciel Oxcal 4.1 [15] qui utilise la courbe de calibration IntCal 09 [16].

### Principaux résultats : validation sur des objets d'âge connu

Afin de valider l'ensemble de notre protocole expérimental, des objets archéologiques bien situés chronologiquement ont été préparés et mesurés dans les conditions préalablement décrites. Nous avons sélectionné trois échantillons de référence à teneurs en carbone variables (de 0,1 à 2 %) (tableau 1) : un clou de charpente du site archéologique de Castel-Minier (Ariège) [17], une barre des Saintes-Maries-de-la-Mer [18] et des fers provenant du triforium de la cathédrale de Bourges [19]. Plusieurs prélèvements ont été réalisés pour le clou (iso37096) et la barre (SM2.1/1). Après avoir vérifié que l'ensemble des mesures associées à chacun de ces objets était statistiquement cohérent en tant que groupe datant un même événement (test du  $\chi^2$ ), nous avons combiné les résultats afin d'obtenir une densité d'âge par objet [13]. Le tableau 2 rassemble les données relatives à la masse de carbone extraite, les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  (facteur de correction qui tient compte des effets de fractionnement isotopique), les âges calibrés et les âges combinés pour l'ensemble des échantillons.

Site	Nom de l'échantillon	Description	Âge archéologique
Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France)	SM2.1/1	lingot	fin I <sup>er</sup> s. BC. – I <sup>er</sup> s. AD
Castel-Minier (Ariège, France)	iso37096	clou de charpente	1500 AD–1580 AD
Cathédrale de Bourges (Cher, France)	BOU CH 5S95	chaînon du triforium	1195 AD–1214 AD
	BOU CH 2N33		
	BOU CH 5N10W		
	BOU CH 6N1		
	BOU CH 4N15		
	BOU CH 4N13E		

▲ **Tableau 1.** Liste des échantillons de référence sélectionnés pour tester le protocole expérimental mis en place.

Échantillon	Code Lab. SacA	%C	Masse de carbone extraite (mg)	δ <sup>13</sup> C (‰)	Âge radiocarbone BP	Âge calibré	Âge archéologique
SM2.1.1-0	19725	0,7–0,8	1,2	-27,3	1961 ± 25	43 BC – 22 AD*	fin I <sup>er</sup> s. BC. – I <sup>er</sup> s. AD
SM2.1.1-a	26489		1,15	-26,2	2051 ± 23		
SM2.1.1-b	26490		0,79	-25,6	1997 ± 24		
SM2.1.1-c	26491		1,4	-26,9	2006 ± 21		
SM2.1.1-d	26492		1,03	-30	2042 ± 24		
SM2.1.1-f	26494		1,27	-30,9	1993 ± 24		
SM2.1.1-g	26495		1,28	-23	2006 ± 25		
SM2.1.1-h	26496		0,89	-31	1969 ± 23		
SM2.1.1-i	26497		1,07	-25,2	1995 ± 24		
SM2.1.1-j	26498		1,42	-23,9	2001 ± 27		
SM2.1.1-k	26499		1,46	-24,8	2011 ± 28		
SM2.1.1-l	26500		0,84	-21,8	2080 ± 27		
iso37096-i 1	23176	0,8	0,56	-14,9	391 ± 20	1456–1512 AD**	1500–1580 AD
iso37096-i 3	23178		1	-24,7	356 ± 25		
iso37096-i 4	23179		0,98	-26,0	381 ± 20		
iso37096-i 5	23180		0,84	-24,9	365 ± 20		
iso37096-i 7	23182		1,32	-24,4	359 ± 25		
iso37096-i 10	23185		<0,05	0,24	-4,2		
BOU CH 5S95	24855	0,2–0,3	1,08	-20,8	995 ± 25	1015–1155 AD	1195–1214 AD
BOU CH 2N33	24856	0,92	-27,9	900 ± 30	1046–1220 AD		
BOU CH 5N10W	24857	0,4–0,8	0,39	-21,8	1085 ± 30	895–1020 AD	
BOU CH 6N1	24859	0–0,4	0,2	-28,3	930 ± 35	1027–1179 AD	
BOU CH 4N15	24860	0,2–0,3	0,49	-26,2	905 ± 30	1042–1218 AD	
BOU CH 4N13E	24861	0,52	-23,1	855 ± 30	1161–1260 AD		

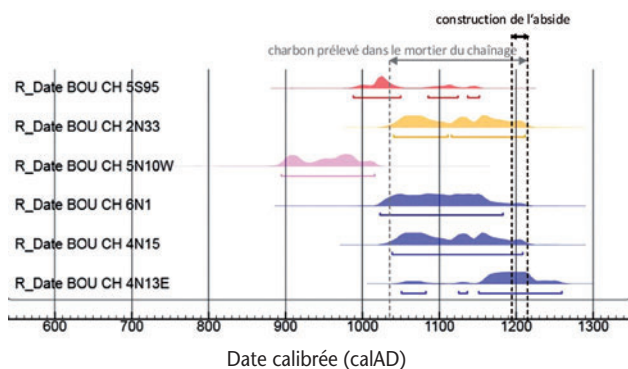
\*Résultats issus de la combinaison statistique des 12 mesures obtenues sur SM2.1/1.

\*\*Résultats issus de la combinaison statistique des 6 mesures obtenues sur iso37096.

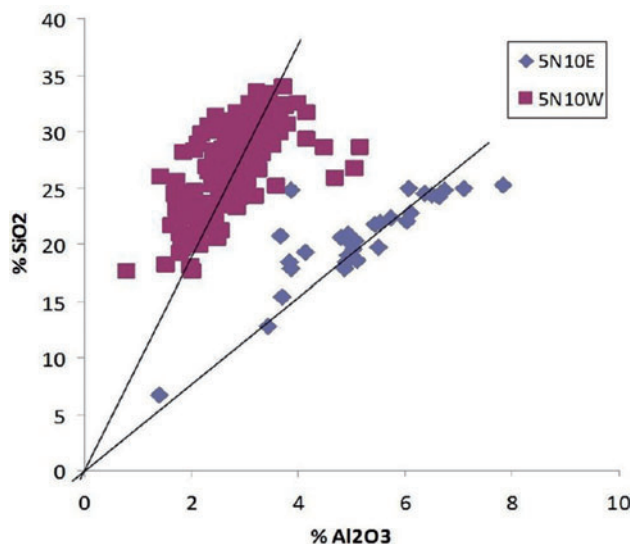
▲ **Tableau 2.** Résultats des datations réalisées au Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14), sur les échantillons bien situés chronologiquement.

Pour chacun des deux objets iso37096 (clou) et SM2.1/1 (barre), les dates archéologiques et radiocarbones se recoupent. Aucune contamination n'a donc été apportée par les étapes de préparation et de combustion. Quant aux âges obtenus sur les chaînon de la cathédrale de Bourges (figure 3), ils sont contemporains et s'étalent sur une période allant de 1015 calAD (date calibrée) à 1260 calAD, à l'exception de l'échantillon BOU CH N10W qui est significativement plus ancien (de 895 à 1020 calAD) (en gris dans le tableau 2). Si l'on exclut dans un premier temps ce dernier échantillon, trois dates recoupent la fourchette chronologique de la construction de l'abside, tandis que deux dates sont un peu plus anciennes, de 15 ans (pour l'échantillon CH 6N1) à 40 ans (pour l'échantillon CH 5S95). Ce décalage de quelques dizaines d'années vers des dates plus

anciennes peut être expliqué par un effet « vieux bois ». Cette interprétation paraît d'autant plus acceptable qu'elle est confirmée par la datation obtenue sur un charbon prélevé dans le mortier du chaînage (daté de 1033 à 1212 calAD), contemporaine des âges mesurés pour les chaînon [19]. Les murs n'étant pas construits avant 1195, le mortier n'était donc pas encore posé à cette date. Enfin, concernant l'échantillon BOU CH N10W, plus ancien, il fait partie des cas de recyclage mis en évidence d'une part, par la présence d'une ligne de soudure dans l'échantillon et, d'autre part, par l'analyse chimique des inclusions montrant une origine différente pour chacune des deux parties séparées par la soudure (figure 4). La date obtenue reste donc tout à fait compatible avec l'utilisation d'un fer d'une époque plus ancienne.



▲ **Figure 3.** Âge mesuré sur les chaînons du chaînage du triforium de la cathédrale de Bourges. La couleur est relative à la provenance de l'échantillon.



▲ **Figure 4.** Composition des inclusions dans les deux parties de l'échantillon BOU CH N10W (chaînon du triforium de la cathédrale de Bourges). Mise en évidence de deux rapports chimiques distincts caractérisant les cas de recyclage [19].

▼ **Tableau 3.** Résultats des activités mesurées au Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14) sur la fonte GL03-24 du site de Glinet (Seine-Maritime) et sur la loupe expérimentale (RED2) issue de la réduction avec de la sidérite non grillée et du charbon de bois de moins de 10 ans.

Échantillon	Code Lab.	Masse de carbone extraite (mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Âge radiocarbone BP	Âge calibré
GL03-24-1	26699	0,85	-30,3	394 ± 29	1440-1626 AD
GL03-24-2	26700	0,48	-27	367 ± 28	1449-1633 AD
GL03-24-3	26701	0,67	-29,4	298 ± 29	1490-1655 AD
GL03-24-4	26702	0,76	-26,3	324 ± 28	1481-1644 AD
GL03-24-5	26703	0,54	-18,1	324 ± 34	1474-1645 AD
RED2-2	28465	0,36	-17,8	postérieur à 2003	
RED2-3	28466		Pas suffisamment de carbone pour être mesuré		
RED2-4	28979	0,23	-26,3	postérieur à 2004	

En révélant une cohérence avec les âges archéologiques déterminés par d'autres approches, les résultats de datation démontrent ici la robustesse de notre approche méthodologique. À travers ces exemples, nous montrons également qu'il est indispensable que la datation radiocarbone d'alliages ferreux soit combinée à une démarche intégrant une étude complète de la structure métallographique de l'objet (détermination des hétérogénéités de distribution du carbone) et une analyse des inclusions (identification de recyclages d'aciers anciens) telle qu'elle est développée au LAPA, afin de déterminer les hétérogénéités de distribution du carbone et d'obtenir des éléments d'information sur la façon dont l'objet a été réalisé (origine, recyclage, cémentation, etc.). Ce n'est qu'en appliquant ce protocole qu'il sera possible d'atteindre des résultats de datation fiables.

### Le cas des aciers produits à partir de minerai de fer carbonaté

Dans certaines régions, l'usage d'un minerai de fer carbonaté (sidérite  $\text{FeCO}_3$ ), contenant donc du carbone d'âge géologique, est possible. Plusieurs auteurs ont évoqué la possibilité d'un vieillissement de l'acier produit par ce

carbone géologique [1, 4, 8]. Pourtant, la température de dissociation thermique des carbonates de fer étant de 520 °C, le carbone géologique des carbonates serait éliminé très rapidement sous forme de  $\text{CO}_2$  sans participer au processus de réduction du métal qui a lieu à température plus élevée et plus tardivement dans le fourneau. Nous avons néanmoins trouvé crucial de vérifier ce point en réalisant la datation :

- d'une fonte archéologique (GL03-24) provenant d'un site de réduction ayant utilisé des minerais carbonatés et des ajouts de chaux ; il s'agit du site de Glinet (Seine-Maritime) dont les fouilles archéologiques ont livré de grandes quantités de fonte de la fin du XV<sup>e</sup> siècle [20] ;

- du métal issu d'une réduction expérimentale que nous avons réalisée dans un bas fourneau en utilisant du minerai carbonaté et du charbon de bois jeune de dix années.

Le tableau 3 présente les données relatives à chaque mesure réalisée pour les différents prélèvements. Les dates obtenues pour GL03-24 sont homogènes entre elles et contemporaines des phases d'activité du site de Glinet. Les dates concernant le métal de la loupe expérimentale produite en utilisant du minerai carbonaté sont, pour leur part, modernes et correspondent à ces dix dernières années, c'est-à-dire à l'âge du bois

utilisé pour la réduction. Dans ces deux cas, les datations sont donc cohérentes avec les âges attendus, ce qui nous permet d'exclure un effet de vieillissement de l'échantillon par du carbone géologique lors de la réduction de minerai carbonaté.

## Conclusion

Ce projet a permis de mettre au point un cadre analytique rigoureux pour la datation radiocarbone des alliages ferreux. Nous avons montré qu'un examen métallographique et une analyse inclusionnaire des objets à dater sont indispensables pour déterminer les zones de prélèvement les plus pertinentes pour l'analyse par carbone 14 et pour établir la fiabilité des résultats de datation. Les outils

et paramètres que nous avons choisi d'appliquer, à la fois pour le prélèvement et l'extraction du carbone par combustion, ont été testés afin de valider l'ensemble du protocole opératoire. La datation radiocarbone d'objets bien situés chronologiquement a permis de vérifier de façon statistique la fiabilité des résultats radiocarbone ainsi obtenus. De plus, il a été possible de montrer que l'éventuel vieillissement par du carbone géologique dans le cas d'une réduction réalisée avec un minerai carbonaté est très peu probable. L'application de cette méthode et le croisement de ses résultats avec les données de l'archéologie ouvrent, ainsi, des perspectives inédites pour les études archéologiques et historiques. ▼

## Bibliographie

1. Forbes R. J., 1964, *Studies in Ancient Technology* 9, Leiden, E. J. Brill, 295 p.
2. Cook A.C., et al., 2003, AMS Radiocarbon Dating of Rusty Iron, *Journal of Archaeological Science*, 30, 1, p. 95-101.
3. Van der Merwe N.J., Stuiver M., 1968, Dating Iron by the Carbon-14 Method, *Current Anthropology*, 9, 1, p. 48-53.
4. Cresswell R.G., 1992, Radiocarbon dating of iron artefacts, *Radiocarbon*, 34, 3, p. 898-905.
5. Beukens R.P., Pavlish L.A., Wilson G.C., Farquhar R.M., 1999, *Metals in Antiquity*, Young S.M.M., Pollard A.M., Budd P., Ixer R.A. (eds.), BAR International Series 792, Archaeopress, Oxford, 297 p.
6. Cook A. C., Southon, J. R., Wadsworth J., 2003, Using radiocarbon dating to establish the age of iron-based artifacts, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 55, p. 15-22.
7. Hüls C.M., et al., 2004, AMS radiocarbon dating of iron artefacts, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 223-224, p. 709-715.
8. Oinonen M., et al., 2009, Radiocarbon dating of iron: a northern contribution, *Radiocarbon*, 51, 2, p. 873-881.
9. L'Héritier M., 2007, L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen, Thèse d'archéologie de l'université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, Paris, 5 vol., 1 285 p.
10. 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, 11, p. 1810-1823.
11. 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, p. 1080-1093.
12. Scharf A., et al., 2005, Radiocarbon dating of iron artefacts at the Erlangen AMS-facility, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240, 1-2, p. 478-482.
13. Leroy S., Delque-Kolic E., L'Héritier M., Dumoulin J.-P., Dillmann P., Iron radiocarbon dating enlightens the master building strategy of Gothic cathedrals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, en préparation.
14. Cottureau E., Arnold M., Moreau C., Baqué D., Bavay D., Caffy I., Comby C., Dumoulin J.-P., Hain S., Perron M., Salomon J., Setti V., 2007, Artemis, the New 14C AMS at LMC14 in Saclay, France, *Radiocarbon*, 49, 2, p. 291-299.
15. Bronk Ramsey C., 2009, Bayesian analysis of radiocarbon dates, *Radiocarbon*, 51, 1, p. 337-360.
16. Reimer P. J., et al., 2009, IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP, *Radiocarbon*, 51, 4, p. 1111-1150.
17. Téreygeol F., (dir), 2009, Le Castel-Minier (Aulus-les-Bains). Rapport intermédiaire, tapuscrit, SRA Midi-Pyrénées, 91 p.
18. Pagès G., Dillmann P., Fluzin P., Long L., 2011, A study of the roman half-products of Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). A proposal for a comprehensive metallographic approach, *Journal of Archaeological Science*, 38, p. 1234-1252.
19. L'Héritier M., Leroy S., Gratuze B., sous presse, Characterisation of slag inclusion in iron objects, in Dussubieux L., Golitko M., Gratuze B., (eds.), *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*, Springer.
20. Desaulty A.-M., 2008, *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application aux études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*, UTBM, Belfort, 300 p.

## Remerciements

Nous tenons à remercier le ministère de la Culture et de la Communication pour le soutien financier apporté à ce projet. Nous remercions également les archéologues qui nous ont confié les échantillons : M. L'Héritier, F. Téreygeol, G. Pagès et D. Arribet Deroin. Remerciements à l'ensemble des membres du LMC14 qui ont participé à ce projet, notamment S. Hain.

Enfin, merci à C. Colliou (ARKEMINE), J.-C. Méaudre (UMR 5060 IRAMAT), Cl. L'Hyver et S. Pellequer pour la réalisation des réductions expérimentales, ainsi qu'à C. Oberlin (UMR 5138 CDRC Lyon) pour les mesures radiocarbones réalisées à Lyon.