Entre bas et haut fourneau. L'utilisation de la minette de Lorraine au Moyen Age : une parfaite adéquation avec la technique du bas fourneau

Marc Leroy, Cécile Le Carlier de Veslud, Paul Merluzzo

▶ **To cite this version:**

Marc Leroy, Cécile Le Carlier de Veslud, Paul Merluzzo. Entre bas et haut fourneau. L'utilisation de la minette de Lorraine au Moyen Age : une parfaite adéquation avec la technique du bas fourneau. Congrès International d'Archéologie Médiévale et Moderne, 2007, Paris, France. hal-02359362

HAL Id: hal-02359362

https://univ-rennes.hal.science/hal-02359362

Submitted on 26 Apr 2020

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.

Entre bas et haut fourneau. L'utilisation de la minette de Lorraine au Moyen Age : une parfaite adéquation avec la technique du bas fourneau

Marc Leroy, Cécile Le Carlier, Paul Merluzzo, Laboratoire de Métallurgies et Cultures, IRAMAT – UMR 5060

L'affirmation que la production du fer repose, jusqu'à une période relativement récente située aux prémices de la Révolution Industrielle, sur l'utilisation de minerais riches en fer est une constante dans la littérature historique et technique. Cette perception du progrès technique est particulièrement ancrée en Lorraine. Elle est liée à la découverte au milieu du XIXe s. du volumineux gisement de minerai de fer sédimentaire des côtes de Moselle [1], dont l'exploitation à grande échelle à partir des années 1870-1880 a généré le développement tout au long du XX^{e} s. d'une puissante industrie sidérurgique, d'une toute autre dimension que ce qui avait pu exister auparavant [2]. C'est justement cette différence d'échelle qui a longtemps entretenu l'image d'une coupure nette entre deux temps radicalement distincts du développement de la sidérurgie lorraine. La phase industrielle récente de l'exploitation de la minette était opposée à une sidérurgie plus archaïque, celle de l'utilisation des minerais de surface, comme *le fer-fort* du Pays-Haut [3], dans les bas fourneaux primitifs et dans des hauts fourneaux au bois jusqu'au milieu du XIX^{e} s. Cette croyance était d'autant plus répandue que des éléments techniques semblaient rendre l'utilisation ancienne de la minette improbable :

- en premier lieu, sa teneur très moyenne en fer (inférieure à 40%), du fait d'une gangue très riche en chaux (jusqu'à 15-20%), en silice et en alumine, ne soutenait pas la comparaison avec des minerais de surface beaucoup plus riches et d'accessibilité *a priori* plus facile ;

- en second lieu, la forte teneur en phosphore (pouvant atteindre 2 à 3%), qui posait des difficultés en sidérurgie indirecte en rendant la fonte de moulage trop cassante, était considérée comme un problème rédhibitoire pour les époques les plus anciennes. Ces problèmes techniques étaient encore accrus au milieu du XIX^{e} s., le phosphore contenu dans la fonte agressant fortement les parois des convertisseurs ; ils ne trouveront leur solution qu'au début de la décennie 1880 par la mise au point de nouveaux procédés d'élimination du phosphore (procédé Gilchrist-Thomas).

Aussi, il était facile de conclure que les métallurgistes des époques plus anciennes confrontés à des problèmes insurmontables pour eux n'avaient pu en tirer au plus qu'un fer de médiocre qualité (Histoire du fer 1977).

Pourtant, la découverte et l'étude, en 1984, d'un imposant centre de production du fer datés des VIII^{e}-X^{e} s., à proximité de Nancy, révélait pour la première fois, avec certitude, l'utilisation de *la*

---

[1] Minerai d'origine sédimentaire marine mis en place à la transition entre Jurassique inférieur et moyen, il y a environ 180 MA, en bordure continentale. Une couche de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur s'étend en affleurements continus sur plus d'une centaine de kilomètres, du nord au sud de la région, le long de la cuesta bajocienne (les côtes de Moselle). Il est qualifié péjorativement de *minette* en raison d'une teneur en fer très moyenne (30 à 40% en moyenne). Les oxydes de fer sont contenus dans un ciment calcaire, riche en phosphore, provenant des organismes marins fossilisés au moment du dépôt.

[2] Le gisement a été considéré comme l'un des plus vastes du monde et les réserves estimées encore en 1960 à 6 milliards de tonnes (Histoire du Fer 1977 : 20) ; en 1914, la production lorraine de minerai de fer atteint 20 à 25% de la production mondiale, au deuxième rang derrière les Etats-Unis.

[3] Ce minerai de nature différente se rencontre en larges gîtes en surface des mêmes plateaux calcaires. Il remplit de grandes poches en forme d'entonnoir, prolongées par un réseau de cavités karstiques, qu'il a vraisemblablement comblé au cours de l'ère tertiaire. Ces gîtes sont facilement accessibles par travaux de surface. Il se présente en grains et rognons, parfois en blocs de plusieurs kg, emballés dans des argiles rouges ou jaunes. Il présente une composition essentiellement silico-alumineuse, avec moins de 1% de chaux, et nettement plus riche en fer, en moyenne entre 50 et 60 %. Il ne contient pas de phosphore. Pour ces raisons, le minerai de fer-fort a toujours été considéré comme plus attractif pour la sidérurgie ancienne, d'autant que son exploitation est assurée par des textes au moins à partir du XVI^{e} s.

minette à une époque aussi ancienne. Les analyses chimiques et les observations microscopiques d'un lot d'une quinzaine de scories permettaient d'identifier avec certitude que le minerai utilisé provenait bien de la couche de *minette* située au flanc de la plate-forme calcaire, au pied de laquelle était situé l'atelier (Leroy, Forrières, Ploquin 1990). Ainsi aux alentours de l'époque carolingienne, on n'hésitait pas à utiliser un minerai pauvre, à gangue calcique et de surcroît très phosphoreux. Or dans cette aire géographique, le choix de minerais était possible, puisque de petits gisements de surface sont encore signalés au milieu du XIX^{e} s. Il devenait donc intéressant de savoir si cet atelier représentait un cas isolé ou au contraire s'il s'inscrivait dans une pratique plus générale, et dans ce cas de déterminer les raisons *a priori* étonnantes du choix de ce type de minerai.

Le recours à une base de données d'analyses chimiques pour résoudre un questionnement technique : la mise en évidence de l'utilisation préférentielle de la minette avant l'époque moderne

Un programme de recherche pluridisciplinaire [4] a donc été développé à partir de 1989 avec pour objectif de cerner l'évolution chronologique et de définir les conditions techniques de l'utilisation du minerai oolithique en sidérurgie ancienne (méthode de réduction directe en bas fourneau pour les époques antérieures au XVI^{e} s.). Une recherche systématique des vestiges de sites archéologiques miniers et métallurgiques a été conduite le long des plateaux qui constituent la cuesta bajocienne où sont associés géographiquement *minette* et *fer-fort*. L'inventaire et la cartographie des sites ont porté plus particulièrement : sur le Pays-Haut, entre la vallée de l'Orne et les frontières belge et luxembourgeoise, et sur le Plateau de Haye en Lorraine centrale (fig.1). Ces travaux ont été couplés à un programme d'analyses chimiques et minéralogiques des déchets métallurgiques échantillonnés sur les sites. Un choix raisonné d'échantillons de déchets de production prélevés sur les sites archéologiques alimente la constitution d'un fichier d'analyses chimiques qui permet en première approche de déterminer le type de minerai utilisé, puis de qualifier plus précisément la nature des produits échantillonnés. Un corpus de 450 analyses a ainsi été constitué en une quinzaine d'années. Cette procédure systématisée a permis d'identifier quel était le type de minerai utilisé dans ces anciens ateliers et de qualifier plus précisément les particularités des techniques mises en œuvre (Leroy et Ploquin 1994 ; Leroy 1997).

La nette différence de composition chimique entre ces deux types de minerais, qui concerne en particulier les teneurs en calcium et en phosphore, permet d'identifier clairement la signature très particulière de la minette dans la composition des scories elles-mêmes. *A contrario*, un défaut de teneur dans ces éléments identifie une filiation avec un minerai d'altération comme le fer-fort. Ainsi, les minerais étudiés et les scories qui leur sont associées, sont bien différenciés sur les diagrammes chimiques utilisés : les scories de réduction de *la minette* à tendance calcique s'opposent aux scories de réduction du minerai de *fer-fort* à tendance plus siliceuse et alumineuse (fig.2). Cette différenciation est également bien marquée pour certains éléments présents en plus faibles quantités (éléments traces), comme le vanadium, le bérylium, le strontium ou l'yttrium. Aucune ambiguïté n'est possible.

Plus de 200 vestiges ou indices de sites miniers et sidérurgiques anciens, antérieurs à la guerre de Trente Ans, ont été répertoriés sur ces espaces géographiques. Dans près de 90% des cas, le minerai utilisé dans les ateliers de réduction directe est *la minette*, et ce même lorsqu'ils ne sont pas implantés directement à proximité des affleurements (fig.1). Bien qu'installés dans l'environnement immédiat de gîtes de minerai de surface, pourtant facilement identifiables lors des prospections pédestres, de nombreux ateliers des plateaux entre Orne et Fensch n'en privilégient pas moins les affleurements de *minette*, distants de quelques kilomètres, impliquant un transport le long de vallons étroits et encaissés. Le transport de minerai oolithique sur de plus grandes distances n'est d'ailleurs pas rare : des ateliers, principalement d'époque médiévale, peuvent en effet être implantés jusqu'à 10 ou 15 km des zones d'affleurement les proches, sur lesquelles ils s'alimentent à l'évidence. Les sources écrites révèlent, du reste, que certaines des abbayes lorraines qui obtiennent des droits

[4] Laboratoire d'Archéologie des Métaux (CCSTI du Fer et de la Métallurgie, Nancy), Ministère de la Culture (Service régional de l'archéologie), UPR A0423 du CNRS, puis UMR 5060, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques du CNRS (Nancy), avec le soutien financier de la Région Lorraine et des Départements de Meurthe-et-Moselle et de Moselle.

d'extraction minière dans le ban de Chaligny, au sud de Nancy, au cours des XII^{e} et XIII^{e} s., peuvent procéder au transport du minerai extrait ; parmi elles, l'abbaye de Mureau est située à plus de 80 km (Girardot 1970).

Au total, le nombre d'ateliers exploitant un minerai de surface ne dépasse pas, en l'état actuel, une dizaine d'unités ; ils sont surtout représentés dans le nord du Pays-Haut autour des grands gisements *de fer-fort* du plateau d'Hussigny et de la Borne de fer. Deux explications sont possibles :

- soit les gîtes de surface n'ont pas tous été clairement identifiés aux époques anciennes (mais leur utilisation est aussi attestée autour des IV^{e}-VI^{e} s. sur le Plateau d'Hussigny) ;

- soit les anciens forgerons ont opéré un choix conscient en faveur de *la minette*, dont il importe d'identifier les raisons (accessibilité, abondance, fusibilité, réductibilité, rendement…).

L'image du développement chronologique de la sidérurgie du bas fourneau en Lorraine a ainsi été considérablement modifiée. Si aucun amas de scories n'a été clairement daté de la période pré-romaine, environ une douzaine d'autres pourrait être rattachés à la période romaine. Le nombre de sites s'accroît nettement dès le Haut Moyen Âge (V^{e}-X^{e} s.) et certains amas de scories sont de volume considérable, à l'image de celui de Ludres qui atteint peut-être 10.000 m^{3}. Le nombre d'ateliers datés appartenant au Moyen Âge classique (XI^{e}-XV^{e} s.) dépasse largement la trentaine ; l'emplacement des « forges forestières » des comtes de Bar (XII^{e}-XIV^{e} s.) en forêt de Moyeuvre, au nord de Metz, ainsi que celles du *Ban de Chaligny* dans la région de Nancy, appartenant au Comté de Vaudémont, ont été précisément localisées. Un des acquis parmi les plus nouveaux est celui de la mise en évidence de la continuité du fonctionnement d'ateliers de réduction directe utilisant *la minette* jusqu'au milieu du XVII^{e} s. (Leroy 1998).

Une investigation archéométallurgique pour comprendre et restituer les conditions techniques présidant à l'utilisation de *la minette*

Méthodologie : une étroite liaison archéologie et archéométrie

Sur les ateliers étudiés, une stratégie de prélèvement permet d'obtenir une représentation statistique des différentes catégories de déchets de réduction. Le matériel archéologique est prélevé sans choix dans plusieurs zones délimitées à l'intérieur des amas de scories. Un tri, après lavage, séparant les différentes catégories de matériaux permet de déterminer leur proportion en poids et en volume. Le matériel retrouvé dans le remplissage des cuves fait l'objet d'un traitement plus spécifique aboutissant au prélèvement de la totalité ou d'une moitié du dépôt en fonction des données fournies par la stratigraphie et du volume de l'unité stratigraphique (reliquats de fonctionnement bien en place ou plus nettement perturbés ; couche de remblai ou d'effondrement).

L'observation morphologique des scories récoltées dans l'ensemble des prélèvements permet de classer ces déchets selon un certain nombre de catégories : scories internes refroidies à l'intérieur de la cuve, blocs-source des écoulements, scories écoulées hors du four. Dans chacun de ces groupes, les échantillons sont encore rassemblés en sous-groupes selon leur aspect macroscopique : scorie vitreuse ou cristallisée, matériau dense ou vacuolaire, coulures individualisées ou accumulations d'écoulements plus ou moins épaisses…

Une ou deux dizaines d'échantillons de chaque sous-groupe sont ensuite sélectionnées pour une étude plus détaillée. Après une description morphologique précise, les échantillons sont sciés en deux et polis de manière à pouvoir en observer une section complète au microscope à réflexion. Il s'agit de reconnaître les assemblages minéralogiques et de déterminer leur variabilité.

Des échantillons représentatifs de chaque sous-groupe sont ensuite sélectionnés pour des analyses chimiques globales destinées à caractériser les compositions de chaque catégorie d'échantillons. Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, et P) sont analysés par spectrométrie d'émission atomique couplée à une induction plasma (ICP-AES), tandis que les éléments en traces sont déterminés par spectrométrie de masse couplée à une induction plasma (ICP-MS)[5].

[5] Les appareils utilisés sont un Jobin-Yvon 70 T II pour l'ICP-AES et un Perkin Elmer élan 5000 pour l'ICP-MS (CRPG, Nancy).

À partir de la connaissance de la composition chimique ponctuelle ou globale, il est possible d'obtenir des renseignements concernant la température atteinte pour la formation des scories, ainsi que leur viscosité. La température de cristallisation des phases minéralogiques est fonction de la nature de la phase et donc de sa composition chimique. L'utilisation de la microsonde électronique permet d'obtenir cette composition chimique locale. Ces données sont ensuite placées dans des diagrammes physico-chimiques dans lesquels sont délimités les domaines de stabilité (nature de la phase minéralogique qui devrait se former) et la température minimale de cristallisation de la phase minéralogique concernée. Pour une lecture la plus fiable possible, avec le moins d'incertitude, il faut que la composition chimique du diagramme utilisé corresponde parfaitement à la composition chimique de la phase minéralogique concernée.

La composition chimique globale de la scorie permet également de connaître la température *liquidus*, c'est-à-dire la température minimale que la scorie doit atteindre pour qu'elle soit entièrement fondue (température minimale de fonctionnement du four). Les points représentatifs des analyses chimiques sont insérés dans un modèle 3D (logiciel gOcad) d'interpolation de températures, dont les données de base ont été obtenues grâce aux diagrammes de phases 2D situées dans le système SiO_2-Al_2O_3-FeO-CaO [6].

La viscosité a été estimée à partir des rares diagrammes existants (diagrammes SiO_2-CaO-FeO à 5% et 10 % Al_2O_3, pour lesquels les courbes d'iso-viscosité sont données pour une température de 1300°C). Les variations de composition chimique et de température correspondent assez bien aux échantillons de notre étude.

Les caractéristiques morphologiques, chimiques et minéralogiques des scories issues de la réduction de la minette

Morphologie

Les scories de réduction provenant de la réduction de *la minette* présentent des aspects morphologiques variables, mais assez différents de ceux que montrent les scories issues de la réduction de minerais riches à gangue siliceuse. On peut les regrouper en deux catégories principales : les scories compactes et les scories bulleuses. Dans les deux cas, elles peuvent être soit majoritairement vitreuses, soit majoritairement cristallisées (fig.3).

Les scories compactes se présentent rarement sous la forme d'une accumulation de coulures en petits cordons bien individualisées. Le plus souvent, les écoulements, dont la largeur dépasse le centimètre, sont d'aspect boudiné et ont une surface plissée ou perforée par des cratères de bulles. Il ne paraît pas exister d'accumulation d'écoulements large et épaisse. Une autre catégorie de scories compactes est formée par des coulures en cordons vitreux individualisés.

Les scories bulleuses présentent plusieurs morphologies. Il peut s'agir d'accumulations de coulures en cordons très bulleuses de section assez importante (4-5 cm). Certaines scories semblent être formées par un seul écoulement de section encore plus large (environ une dizaine de cm). Il existe aussi des scories très bulleuses et boursouflées qui ressemblent à des éponges ou à des laves spongieuses (scories bulbeuses).

La porosité : une influence de la composition calcique du minerai

La typologie des pores indique que ce sont essentiellement des gaz dissous dans la scorie liquide qui sont responsables de ces variations de porosité. Au cours du refroidissement des scories

---

[6] Les diagrammes existants en 2D donnent les limites de stabilité de chaque phase minérale et fournissent également des courbes d'isotempérature du *liquidus*. Les diagrammes utilisés pour la construction du modèle sont les suivants : CaO-FeO-SiO_2, Gehlénite-2CaO.SiO_2-FeO, CaO-Al_2O_3-SiO_2, Anorthite-FeO-CaO.SiO_2, SiO_2-FeO-Al_2O_3, Gehlénite-CaO.SiO_2-FeO, FeO-Gehlénite-Anorthite, Anorthite-Gehlénite-CaO.6Al_2O_3, FeO-SiO_2-Anorthite (Gehlénite = 2CaO.Al_2O_3.SiO_2, Al_2O3-FeO-Anorthite, Anorthite = CaO.Al_2O_3.2SiO_2). Chaque diagramme 2D est entièrement numérisé, notamment les courbes de température qui y sont incluses, et les coordonnées de tous ces points sont recalculés et replacés dans l'espace à l'intérieur du tétraèdre. Cela correspond à un total d'environ 1000 points de données : à chaque point est attribué une propriété « température », c'est-à-dire la valeur de la température. Le logiciel permet d'interpoler par calcul la température à chaque sommet des tétraèdres unité, à partir des points de données entrés. La température est alors connue en tout point de la pyramide.

écoulées hors du four, celles-ci subissent un dégazage plus ou moins intense. L'intensité de celui-ci dépend de la quantité de gaz encore dissous dans le liquide et de la vitesse de refroidissement (figeage) de la scorie. D'après nos reconstitutions expérimentales, les scories les plus compactes semblent être les premières à sortir du four, les scories les plus bulleuses pourraient correspondre aux derniers écoulements. Cependant, si ces scories sont aussi bulleuses, c'est surtout à cause de la nature du minerai employé. En effet, il s'agit d'un minerai dans lequel les oxydes de fer sont intimement liés à la gangue argilo-calcaire. Les minéraux calciques de la gangue, sous l'effet de la chaleur, se déstructurent et libèrent leur radical carbonaté qui se transforme en gaz.

Des faciès minéralogiques très spécifiques

Les faciès minéralogiques sont établis sur la base de l'ordre de cristallisation des familles de minéraux les plus représentés : les oxydes de fer (essentiellement la wüstite), les spinelles (oxydes mixtes fer/aluminium), les silicates (principalement les mélilites). Les cristaux d'apatite sont présents en plus ou moins grande quantité : ce sont les premiers minéraux à se former. Quatre grands types de phases se forment en premier, qui définissent les faciès minéralogiques suivants :

- faciès essentiellement vitreux, riche en constellation de billes de fer ; des minéraux isolés peuvent être présents : apatite, spinelle ou mélilite.
- faciès à cristaux de mélilite précoces, subdivisé en trois sous-types : 1) la matrice entre les mélilites est entièrement vitreuse ; 2) la matrice vitreuse contient des baguettes de spinelle ; 3) la matrice vitreuse contient des baguettes de spinelle et de très fines dendrites de wüstite.
- faciès à cristaux de spinelle précoces automorphes, sous forme de gros cristaux trapus et anguleux, sudivisé en quatre sous-types : 1) la matrice est entièrement vitreuse ; 2) la matrice vitreuse contient des cristaux de spinelle en aiguille ; 3) la matrice, qui peut être vitreuse ou cristallisée (olivine), contient de fines dendrites de wüstite sur lesquelles poussent des cristaux de spinelle en aiguille; 4) la matrice contient de grande quantité de dendrites de wüstite bien développées.
- faciès à wüstite précoce, subdivisé en deux sous-types : 1) le réseau de dendrites de wüstite est seul dans une matrice vitreuse ou cristallisée (olivine) ; 2) la matrice vitreuse ou cristallisée contient aussi des cristaux de spinels.

Les diagrammes de la figure 4 synthétisent les corrélations existant entre catégories morphologiques et faciès minéralogiques. Les scories compactes cordées sont très majoritairement composées du faciès à wüstite précoce (80%) et pour les 20% restant du faciès à spinelle précoce (le faciès à mélilité précoce y est presque inexistant). À l'inverse, les écoulements en cordons individualisés sont composés au deux tiers du faciès vitreux ou à mélilite précoce et pour l'autre tiers du faciès à spinelle précoce (le faciès à wustite précoce y est presque inexistant). Par contre dans les scories bulleuses, si le faciès à wustite précoce est dominant (55%), les deux autres sont aussi bien représentés (faciès vitreux ou à mélilite précoce : 35% ; faciès à spinelle précoce : 10%). Il y a donc un lien entre l'aspect morphologique des scories et leur composition minéralogique.

Le faciès à wüstite précoce et le faciès vitreux ou à mélilite précoce se situent dans deux zones bien différenciées dans le diagramme FeO / SiO_2. Le premier est celui qui présente une plus grande richesse en fer et de plus faibles teneurs en silice. Inversement, le second présente les teneurs les plus fortes en silice et les plus faibles en fer. Le faciès à spinelle précoce se situe en position intermédiaire entre ces deux groupes.

Ainsi, les petits cordons individualisés qui présentent essentiellement une association de type « vitreux/mélilite précoce » et dans une moindre proportion de type « spinelle précoce », possèdent les teneurs les plus faibles en fer et les plus fortes en silice. Toutes les scories compactes analysées se situent dans la zone la plus riche en fer. Les scories bulleuses qui présentent une plus grande diversité de faciès minéralogiques se dispersent sur l'ensemble des deux zones (fig.5).

Hormis pour les écoulements individualisés qui sont constitués d'un seul type de texture, les autres types de scories, compactes et bulleuses, se rencontrent au sein des mêmes écoulements. La variabilité de l'aspect morphologique et de la composition chimique et minéralogique des scories ne provient donc pas de fonctionnements différents des fours au cours de différentes opérations.

L'origine des scories vitreuses pauvres en fer : une extraction métallique plus importante

L'étude des teneurs en vanadium (V) dans les scories de réduction permet de corréler la pauvreté en fer des scories vitreuses avec des rendements optimaux dans l'extraction du fer au cours du processus de réduction. En effet, cet élément qui est principalement lié aux oxydes de fer dans le minerai n'est pas réduit avec le fer, mais passe intégralement dans la scorie. Or les teneurs dans cet élément sont sensiblement les mêmes dans les scories à faciès vitreux ou à mélilite précoce, ainsi que dans celles à faciès à wustite précoce. Par conséquent, les scories pauvres en fer ne sont pas produites à partir de charges de minerai moins riche en fer, dans lesquelles V serait moins abondant. Les variations de faciès minéralogique et de composition chimique résultent donc d'une extraction plus importante du fer sous forme métallique lors du processus de réduction.

Le rôle de la température et de la composition de la charge

En première approximation, il est possible de penser que la température est le paramètre le plus important pour obtenir un meilleur rendement. Afin de tester cette hypothèse, nous avons calculé les températures du *liquidus* (température minimale atteinte pour que la scorie passe totalement par un état solide) des différents types de scories. Or le résultat de ce calcul présenté sur la figure suivante montre que ce n'est pas le cas (fig.6). Si les scories les moins riches en fer présentent les températures *liquidus* les plus hautes (au-delà de 1350°C), pour moins de 10% FeO, la majorité des scories présentent une température *liquidus* variant de 1250 à 1300-1350°C. La relation entre la température et la composition chimique n'est donc pas linéaire. Dans ce domaine, les scories présentant les plus fortes températures sont celles qui possèdent les plus fortes teneurs en FeO et CaO par rapport à SiO_2 et Al_2O_3. Ceci implique donc que ces scories riches en fer ont également subi une température assez importante, et pourtant leur teneur en fer n'a pas diminué. La température atteinte dans le four n'est donc pas le seul facteur responsable d'un meilleur rendement. La composition chimique de la charge semble, par conséquent, avoir une importance capitale.

En effet, une fois qu'une partie des atomes de fer a été réduit à l'état métallique, il est nécessaire que le reste de la charge fonde et se transforme en scorie. Si le reste de la charge n'est composé principalement que de silice et d'alumine, la température de fusion de cet ensemble est très élevée (>1500°C). La scorie formée sera beaucoup trop visqueuse : elle ne s'écoulera pas en dehors du foyer et pourra même empêcher le métal de se rassembler en une masse. La silice et l'alumine vont alors naturellement s'associer avec des atomes de fer pour fondre à un point de fusion plus bas (1100-1200°C). Ceci implique que si la charge du four n'est composée principalement que de ces trois éléments, il est obligatoire de perdre du fer dans les scories[7].

Par contre si dans le reste de la charge, il existe un autre élément chimique capable de se substituer au fer dans la scorie, le taux de fer perdu dans celle-ci peut chuter fortement. Or c'est précisément le cas de *la minette* avec le calcium. Les atomes du liquide silicaté vont s'organiser selon une autre phase minéralogique : la géhlénite (i.e. mélilite). Néanmoins, ceci ne peut pas être obtenu à basse température, il faut obligatoirement dépasser 1300°C pour des Fe-géhlénite et 1500°C pour un réseau de type géhlénite. Pour que des phases minéralogiques plus pauvres en fer puissent se former, il faut donc que la température de fonctionnement du four soit assez élevée.

De plus, il est nécessaire d'atteindre de fortes températures pour que ces scories puissent s'écouler hors du four sans difficulté. Deux paramètres influent fortement sur la viscosité des scories liquides : la composition chimique et la température. La présence de calcium dans les scories les rend beaucoup plus visqueuses que les scories de type fayalitique ne contenant que du fer et de la silice. D'après les quelques diagrammes de viscosité disponibles, il faut que la température du liquide silicaté formé dans le four soit nettement supérieure à 1300°C pour qu'il puisse s'écouler.

---

[7] Selon la température atteinte dans le four, la quantité de fer obligatoirement perdue ne sera pas la même : pour 1100-1200°C on perdra 70% FeO environ (formation d'une scorie de type fayalitique), au-delà de cette gamme de température, les atomes pourront s'organiser autrement : de type Fe-mélilite vers 1300-1400°C : pour une perte maximale de 25-30% FeO environ. Il n'est pas possible dans ce système de composition chimique de perdre moins de fer, à moins d'atteindre de très fortes températures, supérieures à 1500°C et de permettre l'organisation selon des structures de type « silicates d'alumine ».

L'évaluation de la température par cette méthode corrobore celle obtenue pour la température de cristallisation des phases silicatées. Ainsi, les mélilites que l'on rencontre dans les cordons individualisés cristallisent aux alentours de 1500°C. Les mélilites d'allure dendritique cristallisent aux environs de 1250-1300°C. Les kirschténéites (minéraux présents dans les scories compactes riches en fer) cristallisent vers 1250°C.

Implication de ces paramètres sur les processus de formation du fer

Dans tous les fours sidérurgiques, les premiers stades de transformation des minerais sont de même nature : déshydratation du minerai puis réduction à l'état solide par passage des gaz réducteurs (goethite en hématite, hématite en magnétite, magnétite en wustite, wustite en fer). Nos observations sur les minerais en cours de réduction semblent indiquer que le fer métallique apparaît directement à partir de la réduction de la magnétite (Leroy et Merluzzo 2000). Ce phénomène est accompagné par un ramollissement et même une fusion de la matrice environnante, empêchant alors le passage des gaz réducteurs. Ces oxydes de fer sont alors « perdus » dans la scorie. Si la température est élevée, ils finiront par se dissoudre dans la scorie liquide. Ce processus conduit à produire des scories à forte teneur en FeO.

Les températures déterminées de fonctionnement du four sont suffisantes pour que d'autres phénomènes physiques puissent avoir eu lieu : la cristallisation ou la démixtion du fer métallique à partir d'un liquide silicaté. Le fer métallique peut apparaître par démixtion à partir de 1550°C ($PO_2=10^{-10}$ atm) dans un liquide très riche en FeO. Les liaisons entre les atomes de fer et les atomes d'oxygène sont rompues. Les atomes de fer métallique se rassemblent alors à la manière d'une coalescence. Il se forme des billes (état d'équilibre d'un liquide dans un autre liquide) qui vont devenir de plus en plus grosses au fur et à mesure du déroulement du processus. L'aspect général donnera l'impression d'une myriade de billes de toutes tailles dispersées dans la matrice souvent vitreuse. Les observations pétrographiques réalisées sur les scories les plus pauvres en fer semblent nous indiquer que ces phénomènes ont du avoir lieu.

Essai de calcul des rendements et du bilan matière de la réduction

La position des points représentant la composition chimique des échantillons étudiés sur les diagrammes ternaires de phases montre une parfaite filiation linéaire entre le minerai utilisé et les scories obtenues. Cette constatation autorise à calculer un bilan chimique, qui permet d'avoir une idée du rendement en fer de la réduction. La conservation du rapport silice / alumine du minerai aux scories permet d'estimer qu'il faut environ 1,75 à 2 kg de minerai non déshydraté pour obtenir 1 kg de scorie (fig.7 et 8). Ce bilan montre que, globalement, la moitié du fer contenu dans le minerai est réduit durant l'opération, ce qui représente un rendement assez élevé dans ce système. Au contraire, seul environ un cinquième de la teneur en phosphore contenue initialement dans le minerai ne se retrouve pas, en final, dans la scorie. Cette quantité est passée dans le fer-métal, en solution ou sous forme d'eutectiques dans les structures aciérées, comme le montrent les observations métallographiques réalisées. Mais cette quantité reste faible et globalement l'élément est donc loin d'entrer massivement en alliage avec le métal comme c'est le cas en réduction indirecte. Cela ne peut donc représenter un véritable inconvénient pour le travail du métal obtenu.

Ce bilan montre aussi que la paroi n'a que très peu réagi avec la charge. Il n'existe pas, en effet, de déséquilibre entre le rapport chaux/alumine du minerai (moyenne 2,62) et celui des scories (moyenne 2,68), alors qu'il est nettement différent dans la paroi (0,28). Un apport, même limité, de la paroi aurait affecté ce rapport dans les scories. On peut en déduire que le revêtement argileux de la cuve reste donc relativement stable durant toute l'opération.

La réduction du minerai en bas fourneau, un fonctionnement proche de celui des premiers hauts fourneaux

Les ateliers de production du fer de Lorraine utilisant *la minette* en bas fourneau, durant l'époque médiévale et le début des Temps Modernes, sont caractérisés par la production d'une part très importante de scories très bulleuses et relativement pauvres en fer. La porosité peut être

directement reliée à la composition calcique du minerai, dont les carbonates vont produire d'avantage de gaz que les autres types de minerai de fer généralement utilisés.

La faible teneur en fer d'une grande partie des scories produites lors du processus de réduction, synonyme d'un rendement en fer assez élevé, s'explique aussi par la présence abondante de calcium dans le minerai, qui se substitue au fer dans le liquide silicaté qui se forme, libérant donc de plus grande quantité de ce dernier. Cette substitution est importante si la température de fonctionnement des fours est élevée. Celle-ci doit être suffisamment haute, au-dessus de 1400°C (et même localement autour de 1500°C) pour permettre au liquide silicaté de s'écouler hors de la cuve. À des températures moindres, ce liquide serait trop visqueux pour s'écouler sans difficulté. La morphologie boudinée de nombreux écoulements témoigne de ce phénomène et du fonctionnement des bas fourneaux à ces seuils limites.

Les hauts niveaux de températures atteints signifient aussi que des processus physiques de formation du fer, non observés habituellement dans les scories de bas fourneaux, se développent : cristallisation et démixtion du fer à partir du liquide silicaté. Ces processus sont typiquement ceux que l'on observe dans les scories (laitiers) des hauts fourneaux les plus anciens. Les scories les plus pauvres en fer des bas fourneaux de Lorraine fonctionnant avec de *la minette* peuvent donc être qualifiés de « quasi-laitiers ». Il est donc possible d'avancer que plusieurs siècles avant l'émergence du procédé indirect et des hauts fourneaux, les métallurgistes médiévaux (et ce dès le Haut Moyen Age) étaient capables de contrôler efficacement le fonctionnement des fourneaux (en termes de températures et de composition de la charge), pour obtenir des rendements de qualité, malgré l'utilisation d'un minerai pauvre. Ce point expliquerait non seulement la prédominance de son utilisation par les sidérurgistes antiques et médiévaux, mais aussi sa "perduration" dans certaines zones géographiques au début de l'Epoque Moderne, vraisemblablement jusqu'au milieu du XVII^{e} s.

Toutefois, l'effacement progressif au cours des XVI^{e} et XVII^{e} s. des zones de production où dominait antérieurement l'utilisation de la minette, au profit d'autres secteurs développés sur l'utilisation du minerai *de fer-fort*, se fait parallèlement au développement de la sidérurgie du haut fourneau et de l'affinerie (fig.9). On peut penser que, dans le cadre de cette nouvelle filière technologique, le minerai siliceux est désormais mieux adapté, sa richesse en fer permettant d'obtenir de meilleur rendement en phase liquide. Ainsi s'explique qu'aux périodes de généralisation définitive du procédé indirect (deuxième moitié du XVII^{e} s., XVIII^{e} et première moitié du XIX^{e} s.), les secteurs géographiques où abondent les affleurements de *minette* ne connaissent qu'une activité sidérurgique faible, voire inexistante (c'est le cas de la Lorraine centrale).

Références

Girardot A., Forges princières et forges monastiques, coup d'oeil sur la sidérurgie lorraine aux XIIe et XIIIe siècles, *Rev. hist. mines et métall.*, II, 1, Nancy, 1970, p. 3-20.

Histoire du Fer, Guide illustré du Musée du Fer, 1977, 2e édition, Nancy, 233 p.

Leroy M., Forrières Cl., Ploquin A., Un atelier sidérurgique du haut Moyen-Age à Ludres (Meurthe-et-Moselle), *Archéologie médiévale* , XX, Caen : CNRS, 1990, p 141-179.

Leroy M., Ploquin A., Approche archéométrique de la proto-industrie du fer : les conditions de réduction des minerais de fer de Lorraine et la chaîne opératoire dans la sidérurgie antérieure à l'apparition du haut fourneau, *Revue d'Archéométrie,* 18, GMPCA, 1994, p. 53-64.

Leroy M. et coll., *La sidérurgie en Lorraine avant le haut fourneau. L'utilisation du minerai oolithique en réduction directe,* Monographie du CRA, 18, Paris : CNRS Editions, 1997, 310 p.

Leroy M., en collaboration avec Casarotto J.-Th. et Hamon B., Autour de la minette, la perduration de la production du fer en bas fourneau en Lorraine à la fin du Moyen Age, *in : BECK P. (dir.) L'innovation technique au Moyen Age,* actes du VIème congrés International de la Société d'Archéologie Médiévale (Dijon, octobre 1996), Paris, Errance, 1998, p.145-150.

Leroy M., Merluzzo P., Les mécanismes de réduction des minerais de fer en réduction directe : l'exemple des minerais de fer oolithiques de Lorraine-France, *in : CUCINI-TIZZONI C. e TIZZONI M. : Il ferro nelle Alpi, iron in the Alps,* atti del convegno, proceedings of the conference, Bienno, octobre 1998, Commune di Bienno, Breno, 2000, p.58-65.

Leroy M., Merluzzo P., Fluzin Ph., Leclère D., Aubert M., Ploquin A., La restitution des savoir-faire pour comprendre un procédé technique : l'apport de l'expérimentation en archéologie du fer, in : PETREQUIN P., FLUEZIN Ph., THIRIOT J., BENOIT P., Arts du feu et production artisanales, XXe Rencontres internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes, Editions APDCA, Antibes, 2000, p.37-51.

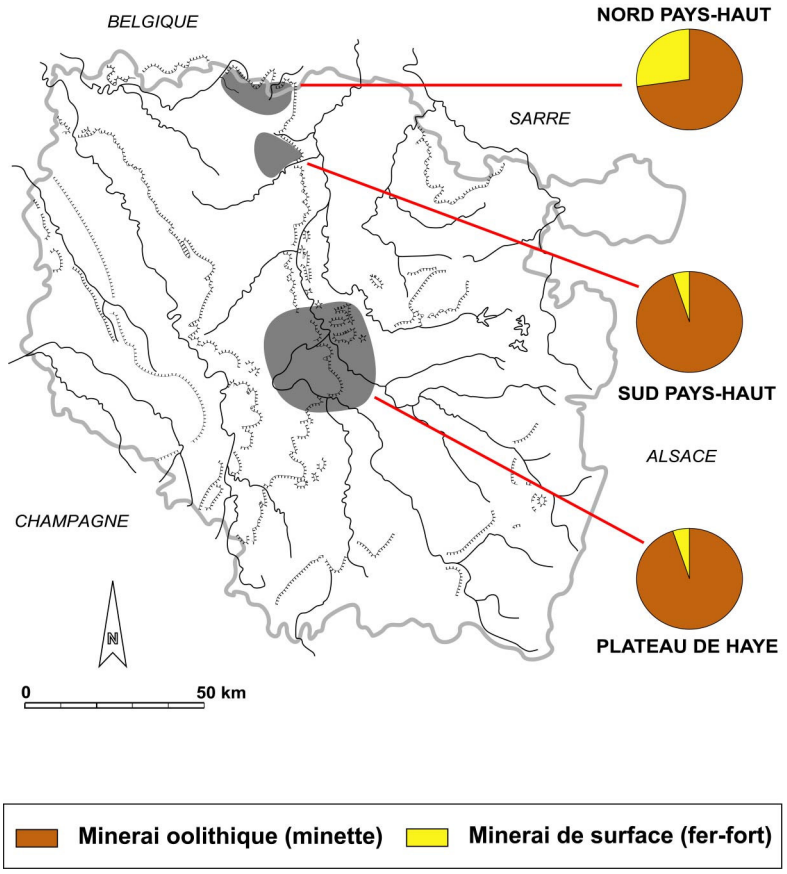


Figure 1. Localisation des zones d'ateliers de réduction directe en Lorraine centrale et identification des minerais de fer utilisés (M. Leroy).

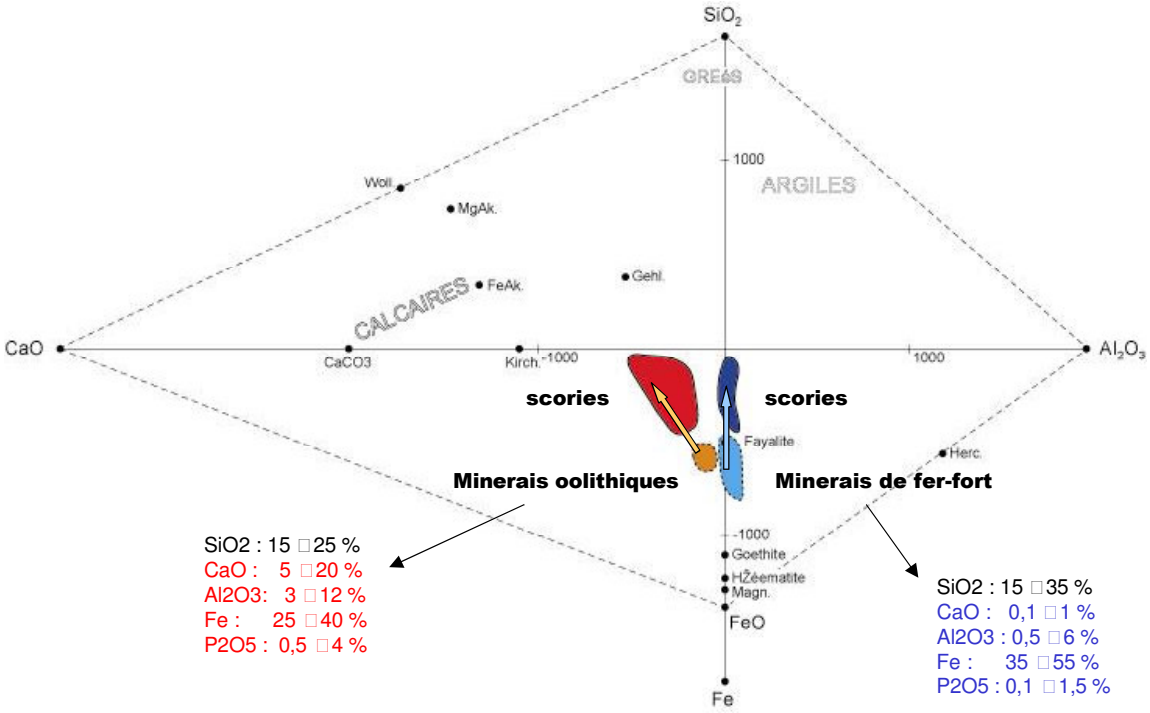


Figure 2. Composition chimique différenciées des deux types de minerais de fer disponibles en Lorraine centrale et des deux populations de scories qui leur sont associés : les scories de réduction de *la minette* à tendance calcique, à gauche et les scories de réduction du *fer-fort* à droite (M. Leroy, A. Ploquin, Palsid, CRPG).

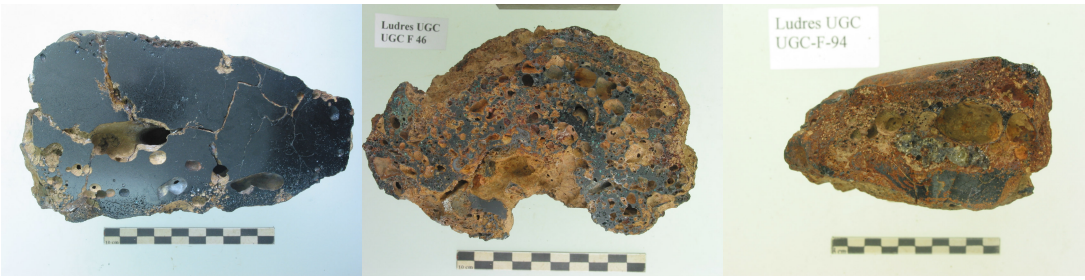


Figure 3. Faciès morphologiques des scories issues de la réduction de la minette : (de gauche à droite) scorie écoulée cordée dense, scorie écoulée boursouflée bulleuse, scorie écoulée cordée vitreuse (P. Merluzzo).

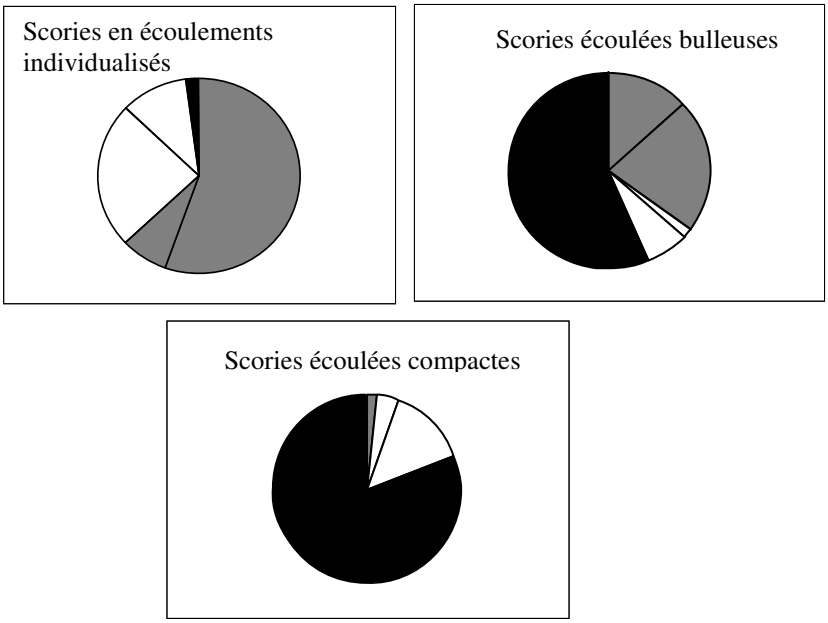


Figure 4. Proportion de chaque faciès minéralogiques à l'intérieur des trois grandes catégories morphologiques de scories: en noir faciès à wustite précoce; en blanc, faciès à spinelle précoce; en gris, faciès vitreux ou à mélilite précoce (C. LeCarlier).

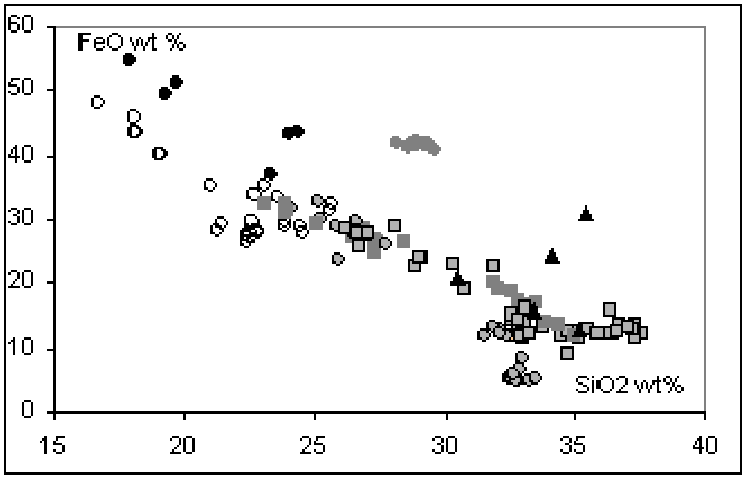


Figure 5. Répartition différenciée des différents faciès minéralogiques des scories de réduction de *la minette* corrélée aux teneurs en FeO (ordonnées) et en SiO_2 (abscisses) : faciès à wustite précoce (cercles blancs et noirs), faciès à spinelle précoce (carrés blancs et noirs), faciès vitreux ou à mélilite précoce (triangles blancs et noirs) (C. le Carlier).

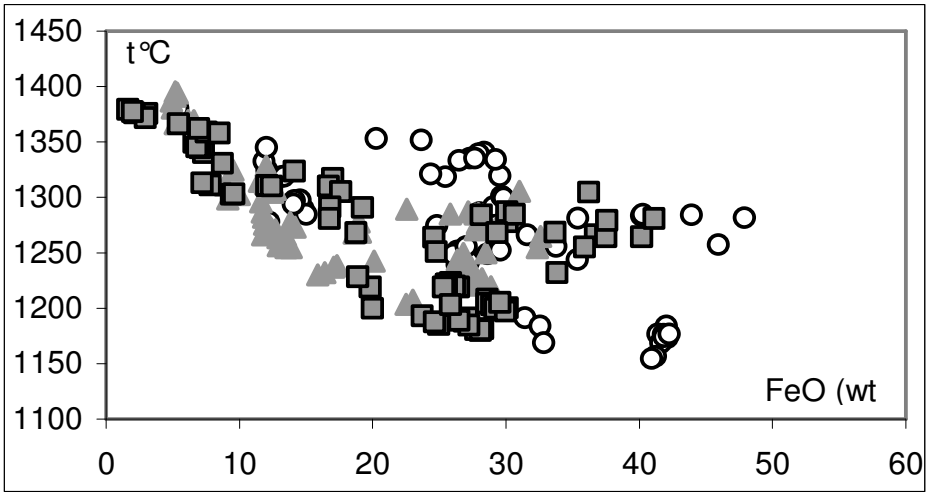
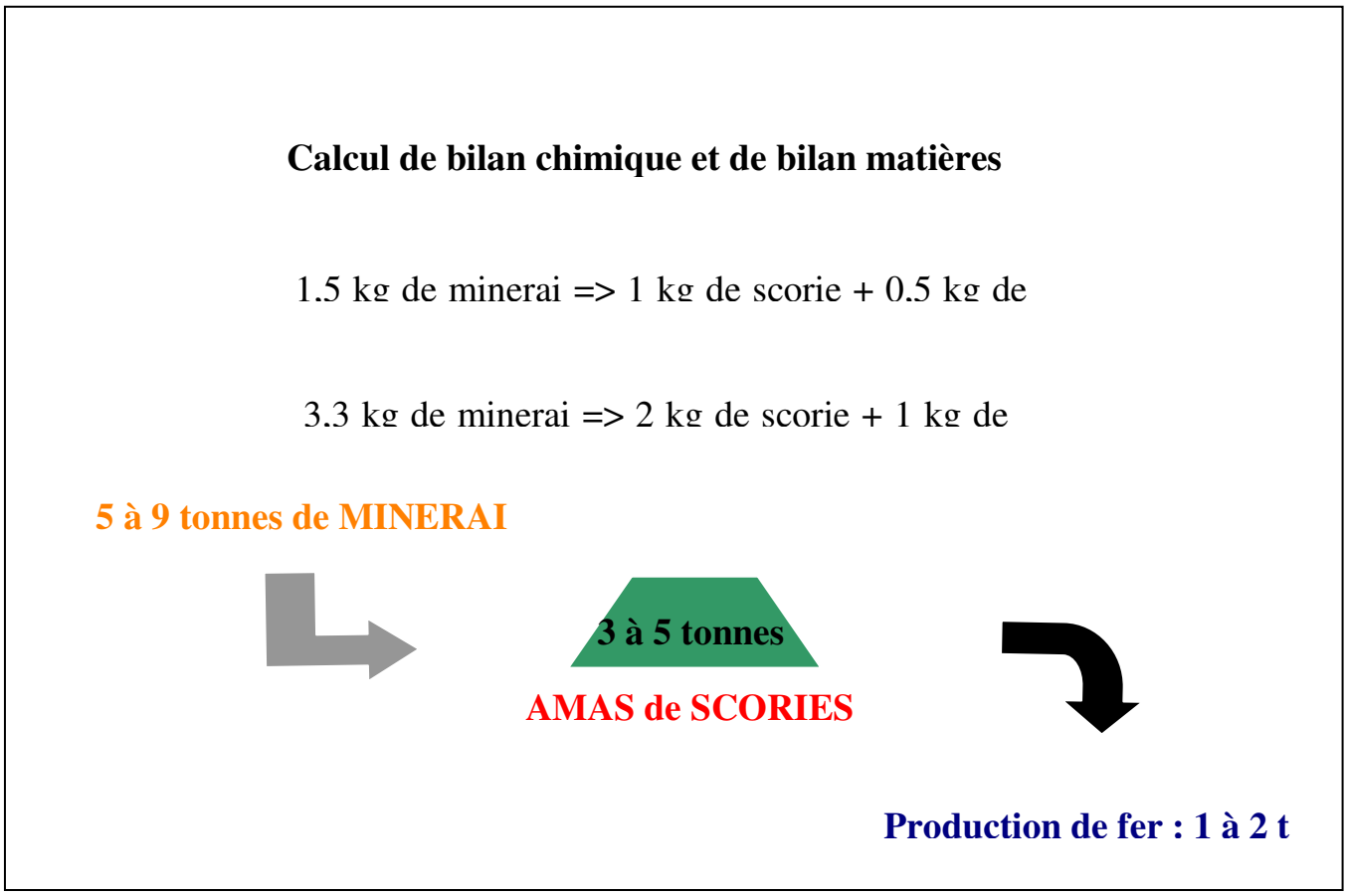


Figure 6. Températures liquidus calculée d'après le modèle GOCAD 3D en fonction de la teneur en FeO pour les différents faciès minéralogiques de scories de réduction de *la minette*: faciès à wustite précoce (cercles blancs), faciès à spinelle précoce (triangle gris, faciès vitreux ou à mélilite précoce (carrés gris) (C. le Carlier).

	APPORT			DÉPART
	MINERAI	PAROI	CHARBON	MÉTAL **GAZ**
Fe				55%
Si	93%	6%	1%	
Al	98%	2%		
Ca	64%	0%	36%	
Mn				-12%
Mg	90%	1%	9%	
P				53%
K				
Ti				? -7%
Na	83%	11%	6%	
Ba				
Be				
Co				-50%
Cr	69%	1%	31%	
Cu				-50%
Ga				
Nb				
Ni				-63%
Rb				
Sc				
Sr	60%	1%	39%	
Th				
V				-30%
Y				
Zn				
Zr				

Figure 7. Bilan chimique du processus de réduction de *la minette*: contribution calculée d'après les analyses chimiques du minerai, de la paroi et du charbon à la composition chimique des scories (M. Leroy).

Figure 8. Bilan matières calculé d'après les analyses chimiques et la quantitfication des déchets, de la réduction du minerai oolithique de Lorraine (*minette*) (M. Leroy).



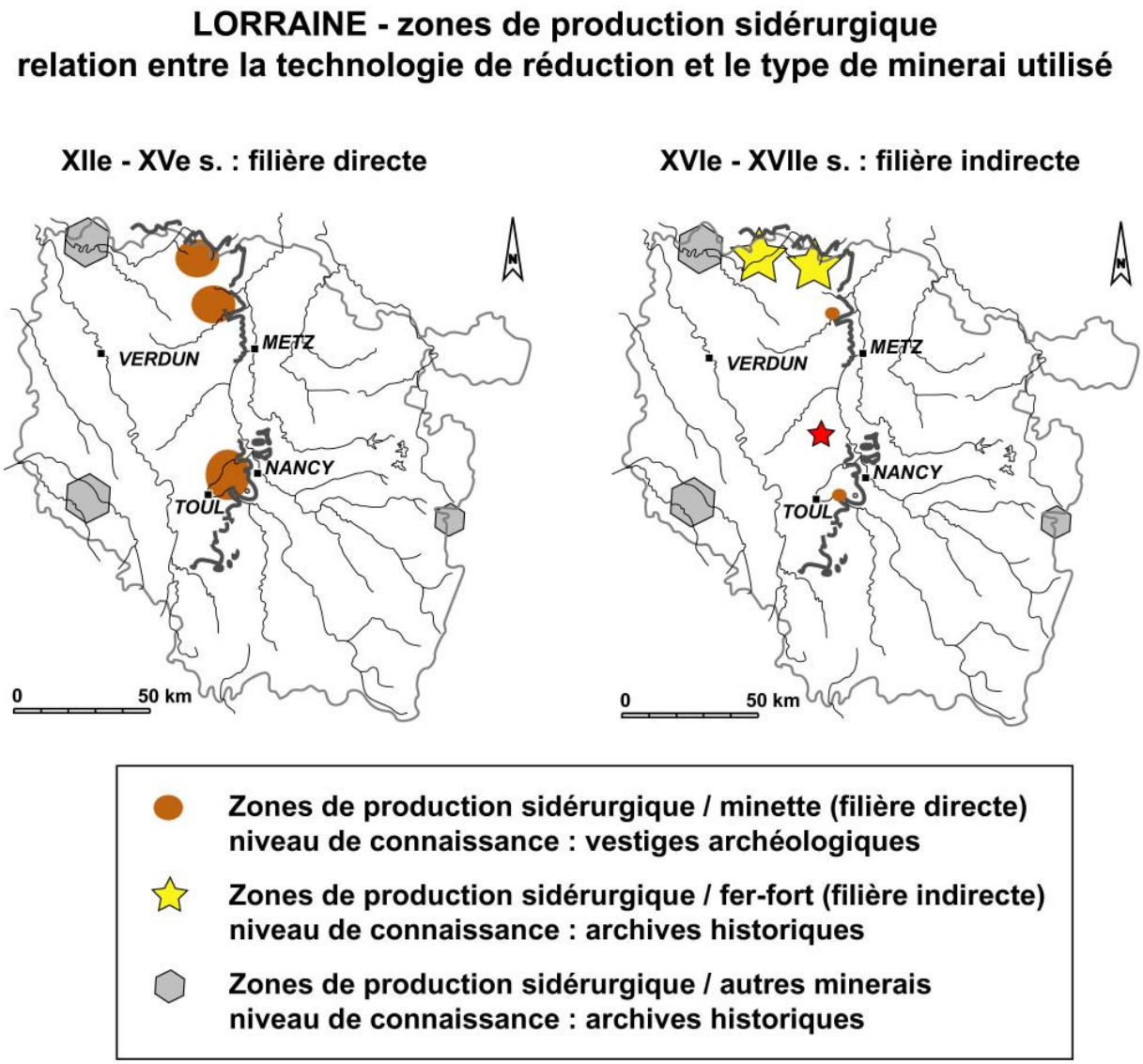


Figure 9. Corrélation entre l'utilisation du gisement de minerai oolithique (minette) et la période de la réduction directe d'une part, et les gisements de minerai riches et la période de la réduction indirecte d'autre part, en Lorraine du Moyen Age à la Guerre de trente ans (M. Leroy).